



N° d'ordre: 3550

Université Mohammed V
Faculté des Sciences
Rabat

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par :

Kourra Mohammed Hamza

Discipline : **Physique**

Spécialité : **Physique Mathématique**

**Contributions à l'étude par simulation numérique de l'élasticité
linéaire et non linéaire et des propriétés thermiques des familles
de matériaux 2D composés**

Soutenue le 27 Novembre 2021, devant le jury :

Président :

Garoum Mohammed

PES, Ecole Normale Supérieure, Rabat

Examineurs :

Ahl Laamara Rachid

PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat

Feddi El Mustapha

PES, Ecole Normale Supérieure d'Arts et Métiers, Rabat

Harir Said

PH, Centre Régional des Métiers de l'Education et de la
Formation, Casablanca-Settat

Rtibi Ahmed

PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat

Saidi El Hassan

PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat

Directeur de thèse :

Drissi Lalla Btissam

PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat

Invités :

Lamrani Abdelmajid Fakhim

PA, Ecole Normale Supérieure, Rabat

Sadki Kawtar

Dr, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat

Remerciement

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse doctorale ont été réalisés au sein du laboratoire de physique des Hautes Énergies, Modélisation et Simulation (LPHE-MS) du département du physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, avec le concours de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques. Ce projet de thèse n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Madame **Lalla Btissam Drissi**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat. Je voudrais vous remercier Madame de m'avoir fait confiance en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, ça me fait vraiment un grand plaisir qu'une Professeur avec des telles grandes qualités supervise ma recherche de la thèse, j'ai vraiment appris beaucoup de choses de vous Professeur. Je vous remercie très chaleureusement Professeur pour votre soutien le long de tout mon parcours universitaire du master jusqu'à la finalisation de ma thèse. Grâce à votre motivation, votre enthousiasme, votre compréhension, votre patience, votre orientation, votre grande gentillesse, votre disponibilité, vos conseils et vos critiques constructives et plein d'autres qualités pédagogiques et scientifiques.

Je tiens particulièrement à remercier beaucoup Monsieur **Garoum Mohammed**, Professeur de l'enseignement supérieur à École Normale Supérieure de Rabat, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse, merci beaucoup Professeur.

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté de lire, d'évaluer ce travail et en être les examinateurs et rapporteurs de cette thèse.

Plus précisément, je tiens à remercier chaleureusement Monsieur **Rachid Ahl Laamara**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, je vous remercie Monsieur pour avoir mis à ma disposition vos connaissances scientifiques durant mes études en cycle de Master, pour vos qualités pédagogiques et scientifiques, vos conseils, votre soutien le long de mon parcours, votre disponibilité et votre gentillesse, merci beaucoup Professeur d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur.

Je remercie très sincèrement Monsieur **Feddi El Mustapha**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'Ecole Normale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat, d'examiner mon travail de recherche, merci beaucoup Professeur.

Je remercie très sincèrement Monsieur **Harir Said**, Professeur Habilité au Centre Régional de l'Education et de la Formation Casablanca-Settat, d'examiner ce travail en tant que rapporteur, je vous remercie aussi Professeur pour le déplacement ça compte beaucoup à moi.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **Rtibi Ahmed**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur, merci beaucoup Professeur.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **El Hassan SAIDI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui a accepté de m'accueillir au sein de son Laboratoire, en 2014 et qui présente un grand exemple pour moi.

Un grand merci Professeur, vous avez été une source d'encouragements comme d'inspirations à travers vos qualités pédagogiques et scientifiques ça me fait un grand plaisir d'être un de vos étudiants. Merci beaucoup Professeur pour votre grande gentillesse, votre disponibilité et vos conseils précieux, les critiques constructives et les fructueuses discussions tout le long de ma préparation de thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **Lamrani Abdelmajid Fakhim**, Professeur Assistant à École Normale Supérieure de Rabat d'accepter l'invitation à participer ma soutenance de thèse, votre présence professeur compte beaucoup à moi, merci beaucoup.

Je voudrais aussi remercier très chaleureusement Docteur **Sadki Kawtar** à la Faculté des Sciences de Rabat d'accepter l'invitation à participer ma soutenance de thèse et de m'avoir prodigué de nombreux conseils le long de mon parcours du master à la thèse. Merci beaucoup pour votre aide, votre gentillesse, votre disponibilité, vos conseils et vos discussions très intéressants.

Je voudrais rendre hommage et remercier vivement tous les enseignants qui ont contribué l'enrichissement de ma formation et tous ceux qui ont permis le bon déroulement de ce travail.

Mes plus profonds remerciements vont à mes parents qui ont été une source de motivation pendant toute ma vie et aussi le long de tout mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé, il n'y a aucun mot qui peut vraiment exprimer mon amour à vous, je vous dis merci du fond de mon cœur.

Et enfin tous mes remerciements à tous mes amis et aux membres du Laboratoire de Physique des Hautes Énergies-Modélisation et Simulation.

Résumé

Cette thèse est une contribution à l'étude par l'usage de la simulation numérique, de l'élasticité linéaire et non linéaire et les propriétés thermiques de familles de matériaux 2D composés. Nos calculs ont montré des résultats très intéressants, tels que toutes les familles de matériaux 2D traités sont caractérisées par une rigidité, un comportement d'adoucissement hyperélastique et une grande région élastique. Des caractéristiques qui sont très souhaitables dans les applications des batteries, et les industries automobiles et aéronautiques. Les propriétés thermiques investies à la base de l'équation de transport de Boltzmann BTE ont montré des résultats importants et diverses pour la conductivité thermique. En effet, le BN, SiC et GeC présentent des valeurs très élevées de la conductivité thermique ce qui les rendent de bons candidats dans les applications de management thermique dans les dispositifs électroniques. Cependant, le SnC et le AlP présentent des valeurs faibles de la conductivité thermique indiquant de potentiels candidats pour les dispositifs thermoélectriques. Par ailleurs, les matériaux 2D qui font l'objet de cette thèse, présentent un comportement de contraction thermique dû à un paramètre de Gruneisen de signe négatif. En outre, la fonctionnalisation chimique des matériaux hybrides à base du carbon par les atomes de l'hydrogène et le fluor module leur rigidité et leur conductivité thermique par rapport à leur analogues purs. Autres propriétés tel que la réponse piezoelectrique, la température de Debye, la diffusion des phonons et l'effet de la pression sur les propriétés élastiques linéaires sont également déterminées et traitées.

Mots-clefs: DFT, BTE, matériaux 2D hybrides, Elasticité non linéaire , Paramètre de Gruneisen , Fonctionnalisation chimique , Température de Debye.

Author : Mohammed Hamza Kourra

Supervisor : Prof. Lalla Btissam Drissi

Title : **contribution to the study by numerical simulation of linear and nonlinear elasticity and thermal properties of families of composite 2D materials**

Abstract

This thesis is a contribution to the study of linear and nonlinear elasticity and thermal properties of families of 2D materials composed through the use of numerical simulation. Our calculations have shown very interesting results, such that all the families of treated 2D materials are characterized by rigidity, hyperelastic softening behavior and a large elastic region. Features which are highly desirable in battery applications, automotive and aeronautics industries. The thermal properties were calculated using the Boltzmann BTE transport equation have shown important and diverse results for thermal conductivity. Indeed, BN, SiC and GeC exhibit very high values of thermal conductivity which make them good candidates in thermal management applications in electronic devices. However, SnC and AlP exhibit low values of thermal conductivity indicating potentials candidates in thermoelectric devices. In addition, the 2D materials which are the subject of this thesis, present a thermal contraction behavior due to a Gruneisen parameter of a negative sign. In addition, the chemical functionalization carbon-based hybrid materials by hydrogen and fluorine atoms modulates their rigidity and thermal conductivity compared to their pure analogues. Other properties such as piezoelectric response, Debye temperature, phonon scattering and the effect of pressure on linear elastic properties are also determined and processed.

Mots-clefs: DFT, BTE, Hybrid materials , Nonlinear elasticity , Gruneisen parameter , Functionalization , Debye temperature.

Table des matières

Introduction générale	1
I Généralités sur les méthodes de calculs numériques	7
I.1 Premières approximations	8
I.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer	9
I.1.2 Approximation de Hartree	9
I.1.3 Approximation de Hartree-Fock	10
I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	11
I.2.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	11
I.2.2 Equation de Kohn et Sham	12
I.2.3 Approximation de l'énergie d'échange et corrélation	13
I.3 Théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité DFPT	17
I.3.1 Réponse linéaire et dynamique du réseau	17
I.3.2 Matrice dynamique des constantes de force	19
I.3.3 Ondes planes - Pseudopotentiels	20
II Théorie de l'élasticité et conductivité thermique	23
II.1 Concepts de base	23
II.1.1 Configuration de référence et configuration actuelle	23
II.1.2 Déformation finie	24
II.1.3 Approximation des déformations infinitésimales	28
II.2 Déformations et symétries	29
II.2.1 Loi de Hooke	29
II.2.2 Notation de Voigt	30
II.2.3 Déformation plane	31
II.3 Elasticité linéaire	32
II.3.1 Comportement des matériaux	32
II.3.2 Module de Young	33
II.3.3 Coefficient de Poisson	34
II.4 Conductivité thermique	35
II.4.1 Modèle de Slack	35
II.4.2 Equation de transport de Boltzmann BTE	37
II.4.3 Outil de calcul de la conductivité thermique	39
III Nouveaux matériaux 2D	41
III.1 Les matériaux 2D à base de carbone	42
III.1.1 Les allotropes du carbone	42
III.1.2 Graphene	44
III.1.3 Dérivées du graphène	47

III.2 Matériaux à structure hexagone	53
III.2.1 Matériaux composés à base de carbone	53
III.2.2 Matériaux hybrides groupe III-V	54
III.2.3 Fonctionnalisation chimique du SiC et GeC	55
III.3 Elasticité non linéaire des matériaux 2D hexagonaux	57
III.3.1 Expérience de nanoindentation du graphène	58
III.3.2 Module effectif non linéaire	59
III.3.3 Constantes élastiques indépendantes	64
IV Contributions et résultats	67
IV.1 Réponse élastique des matériaux 2D	68
IV.1.1 Elasticité linéaire	68
IV.1.2 Elasticité non linéaire	71
IV.1.3 Utilité de l'élasticité non linéaire	73
IV.2 Propriétés thermiques des matériaux 2D	74
IV.2.1 Conductivité thermique	74
IV.2.2 Température de Debye	78
IV.2.3 Paramètre du Gruneisen	80
IV.2.4 Diffusion de phonon	82
IV.3 Contenu des contributions	85
IV.3.1 Contribution 1 :Mechanical response of SiC sheet under strain	85
IV.3.2 Contribution 2 : Strain-engineering of Janus SiC monolayer functionalized with H and F atoms	94
IV.3.3 Contribution 3 : Non linear and thermoelastic behaviors of group-IV hybrid 2D nanosheets	104
IV.3.4 Contribution 4 : Tailoring acoustoelastic, piezoelectric and thermal properties of Janus GeC sheets	112
IV.3.5 Contribution 5 :Mechanical response, thermal conductivity and phononic properties of group III-V 2D hexagonal compounds	121
Conclusion générale	131
Bibliographie	133

Introduction générale

La découverte du graphène a donné naissance à une nouvelle ère dans la branche de la physique des nouveaux matériaux, il s'agit de la physique des matériaux bidimensionnels. L'existence d'une structure bidimensionnelle a été impossible d'après Landeau (prix Nobel en 1962 en physique) compte tenu du théorème de Mermin-Wagner. Par conséquent l'isolation du monofeuille du graphène en 2004 par Geim et Novoselov a surpris le monde entier. L'isolation du graphène par la simple technique d'exfoliation mécanique à partir du graphite leur a valu le prix Nobel de physique en 2010. Depuis des recherches innovantes sur les propriétés du graphène plus particulièrement ses propriétés électroniques comme étant un conducteur électrique bidimensionnel (2D) exceptionnel et d'autres propriétés exceptionnelles ont donné un grand coup de plus à la nanotechnologie.

Parmi les propriétés inhabituelles du graphène on peut citer les observations de l'effet de champ ambipolaire du graphène, l'effet de Hall quantique à température ambiante [1], et même la toute première détection de l'adsorption d'une molécule unique. De plus, le graphène ce cristal d'une épaisseur de la taille d'un atome et le plus rigide matériaux jamais mesuré. Ses porteurs de charge présentent une mobilité intrinsèque géante, ils ont une masse effective nulle et peuvent parcourir des micromètres sans se disperser à température ambiante. Le graphène peut soutenir des densités de courant six ordre de grandeur supérieures à celle du cuivre, il montre un record en une conductivité thermique et en rigidité, il est imperméable aux gaz, et présente des qualités conflictuelles telles que la fragilité et la ductilité. Ces propriétés ont suscité un énorme intérêt pour la possibilité de la mise en oeuvre du graphène dans plusieurs applications incluant les générations de futurs dispositifs logiques de haute vitesse, les composites renforcés, les capteurs et les électrodes transparents pour les écrans et les cellules solaires, etc.

La découverte du graphène et son énorme impact a ouvert la voie à la recherche d'autres éléments bidimensionnels (2D), de structure en nid d'abeilles qui ont des propriétés potentiellement similaires tous en surpassant les handicaps du graphène tel que le gap nul et l'absence du magnétisme. De telles propriétés ont permis l'application de ces nouveaux matériaux dans de nouveaux dispositifs électroniques, y compris l'électronique ultrarapide, la spintronique, les capteurs et nouveaux concepts de dispositifs exploitant leurs propriétés topologiques.

En 2012, le silicène un membre de la famille 2D composé d'éléments du groupe IV a été synthétisé pour la première fois sous les conditions ultravides sur un monocristal d'argent (111) par faisceau moléculaire épitaxie de Si [2, 3]. Plus loin, la synthèse de silicène a lancé une recherche intensive d'autres matériaux élémentaires 2D synthétisés. La synthèse de germanène (germanium 2D) a été signalée en 2014 [4] alors que la synthèse de stanène a vu le jour en 2016 [5]. Ces matériaux 2D présentent des feuilles qui ne sont pas plates comme le cas du graphène, ils présentent tous un bouclage dont l'amplitude augmente en fonction de la masse atomique de l'élément chimique constituant le matériau. Comme le graphène, la famille des matériaux 2D du groupe IV

présente des propriétés intéressantes. Électroniquement, ils possèdent des fermions de Dirac sans masse. Mécaniquement, ils présentent des structures ayant des liaisons interatomiques rigides. Thermiquement, ils présentent une conductivité thermique faible comparé au graphène, plus précisément, le stanène présente la plus faible valeur ce qui le rend l'un des matériaux souhaitables pour les applications thermoélectriques. Cependant, comme leur rival le graphène, l'ouverture du gap s'impose pour ces matériaux 2D du groupe *IV*.

L'hybridation du graphène avec ses analogues de la colonne *IV* a conduit à une nouvelle classe de matériaux qui combine à la fois les propriétés du graphène avec autres nouvelles propriétés très souhaitables pour les applications nanotechnologiques. Les hybrides silicène-graphène (SiC), germanène-graphène (GeC) et stanène-graphène (SnC) présentent tous des structures hexagones planes stables [6–8]. À la différence du graphène, silicène et germanène, le SiC et le GeC sont des semi-conducteurs avec un gap direct [6, 7], tandis que la nanofeuille de SnC présente un gap indirect. Les nanofeuilles de SiC ont été fabriquées récemment en utilisant une exfoliation à base de solution [9, 10], et ils ont montré un grand potentiel pour des capteurs d'humidité, transport et applications de l'imagerie cellulaire. En addition de la présence d'un large gap, ces matériaux 2D hybrides présentent autres propriétés intéressantes, on peut citer les effets excitoniques importants dus au sous-réseau asymétrique, alors que mécaniquement, ils présentent une grande rigidité dans le plan [11, 12].

Une autre famille des matériaux 2D hybrides a connu un grand intérêt, il s'agit des matériaux 2D hybrides appartenant au groupe *III – V*. Le BN, BP et AlN présentent tous des structures stables, tandis que la structure AlP montre quelques fréquences de phonons imaginaires. Ces matériaux 2D hybrides de groupe *III – V* ont montré des propriétés extraordinaires qu'on peut citer parmi eux : le BN, BP, AlN et AlP présentent tous des nids d'abeilles à grande énergie de gap, directes dans les composés BN et BP, mais indirecte dans les semi-conducteurs AlN et AlP [13] ce qui agrandit le spectre de leurs applications potentielles. En effet, la monocouche de BN qui est intensivement étudiée, présente une surface spécifique très élevée ce qui est nécessaire pour un nettoyage efficace de l'eau [14], et peut résister à l'oxydation à des températures supérieures à 800°C, ce qui le rend adapté aux températures élevées demandées [15]. Le BN est également utilisé dans les composites polymères pour améliorer leurs propriétés thermiques et mécaniques [16]. Dans son rôle, le phosphore de bore (BP) a montré une forte absorption optique et une grande mobilité des transporteurs et avec de tels comportements magnifiques, BP présente un bon candidat pour les applications électroniques et optoélectroniques [17], et il est considéré comme un capteur supérieur [18]. Le BP a également montré une application potentielle dans les matériaux d'anode pour les batteries à base de métal [19]. Le phosphore d'aluminium (AlP) présente une structure semi-conducteur avec une capacité d'étirement élevée et une haute mécanosensibilité de ses caractéristiques électroniques et optiques [20]. L'aluminium le nitrure (AlN) est un matériau prometteur dans le domaine de l'optoélectronique et dans les applications de l'énergie d'ingénierie [21]. Il présente des propriétés des vitesses sonores réglables prometteuses pour des applications dans les nanoguides d'ondes et les capteurs d'ondes acoustiques surfaciques [22].

La fonctionnalisation chimique des matériaux 2D a été aussi bien étudiée. Les matériaux 2D Janus ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que des matériaux futurs pour les applications nanoélectromécaniques et l'enregistrement thermo-optique. La synthèse

des structures Janus (F,H) produit de nouvelles dérivées stoechiométriques stables [23]. Le Janus F,H-graphène, préparé avec succès à l'aide d'un processus de recuit, montre un comportement élastiquement isotrope [24, 25]. Le Janus de silicène, avec des radicaux tels que les groupements organiques moléculaires et la composition chimique des adatoms, possède des propriétés géométriques et électroniques très intéressantes [26, 27]. Un autre avantage de la co-décoration des surfaces du graphène et du silicène, est la brisure de symétrie d'inversion ce qui génère une réponse piézoélectrique dans ces matériaux.

L'expérience était et demeure le bon moyen pour étudier les propriétés physiques de la matière à condition que le coût ne soit pas très important. Récemment le développement des méthodes de simulation numérique a montré que cette dernière présente une grande fiabilité et qu'on peut l'utiliser comme une alternative de l'expérience [28]. Les avantages de la simulation numérique des matériaux sont divers. On peut citer que la simulation numérique des matériaux n'est pas coûteuse comme certains cas dans les expériences, et en plus on peut l'utiliser pour décrire des matériaux qui ne sont pas encore synthétisés.

En mécanique quantique, un système électronique est décrit par une fonction d'onde ψ , et à travers la résolution de l'équation de Schrödinger, on peut déduire les propriétés physiques des matériaux. La résolution de l'équation de Schrödinger souffre du problème électronique puisqu'il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système composé de M noyaux et N électrons. Par conséquent plusieurs approximations ont été élaborées afin de simplifier l'équation de Schrödinger, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree et l'approximation de Hartree-Fock. La théorie de la densité de la fonctionnelle DFT est aussi une alternative qui remplace l'utilisation de l'équation de Schrödinger et de la fonction d'onde complexe par la densité électronique grâce à laquelle le calcul de la structure électronique devient plus facile. La DFT est devenue une technique précise si la fonction d'échange et corrélation est connue. Ceci a fait introduire différentes approximations telles que les approximations de densité locale (LDA), les approximations de gradient généralisées (GGA), et les fonctionnelles hybrides.

Dans la quête de réduire la taille des appareils électroniques et systèmes intégrés nanoélectromécaniques, la gestion de la température dans les dispositifs nanométriques est devenue de plus en plus importante à mesure que la taille de l'appareil diminue. Par conséquent, la conduction thermique des matériaux nanométriques joue un rôle critique dans le contrôle de la performance et la stabilité des nanodispositifs. Ce paramètre est fondamentale pour presque toutes les technologies énergétiques. Les matériaux à haute et faible conductivité thermique sont cruciaux, car diverses applications doivent à la fois déplacer et bloquer la chaleur. Par exemple, de l'éclairage à semi-conducteurs aux transistors de puissance pour les infrastructures électriques, les dispositifs (opto)électroniques à hautes performances nécessitent des matériaux à haute conductivité thermique pour dissiper la chaleur des sources localisées de densité de puissance toujours croissante. Or, une gestion thermique est confrontée au domaine de croissance rapide du stockage d'énergie par batterie, des véhicules aux appareils grand public en passant par le stockage dans le bâtiment ou même à plus grande échelle. À l'extrême opposé, des matériaux à faible conductivité thermique sont également largement nécessaires. Par exemple, les revêtements de barrière thermique (TBC) sur les aubes des moteurs à turbine à gaz augmentent leur efficacité et leur puissance, ce qui

exige des matériaux multifonctionnels à faible conductivité thermique et thermomécanique pour protéger la lame à haute température. De plus, les dispositifs de conversion d'énergie à semi-conducteurs tels que les thermoélectriques nécessitent également des matériaux à faible conductivité thermique.

A la conductivité thermique s'ajoute aussi les propriétés élastiques des matériaux dont l'étude est d'une grande importance, puisqu'elle permet de déterminer la rigidité du matériau au déformation à travers le module de Young ou module d'élasticité qui caractérise le comportement des matériaux élastiques. Ceci est utile pour la sélection des matériaux pour la conception de l'appareil et le calcul de la contrainte dans un matériau. A travers l'élasticité on peut aussi déduire la déformation et contrainte ultime et le type de l'hyperélasticité afin de les utiliser dans des applications convenantes tels que les batteries, l'industrie du sport, les automobiles et l'aéronautique.

Cette thèse vise à contribuer à l'étude des propriétés élastiques et thermiques des nanomatériaux 2D hybrides du groupe *IV* et *III – V* ainsi que l'effet de la fonctionnalisation sur leurs propriétés par usage des méthodes de la simulation numérique. Le présent manuscrit est un fruit de cinq publications qui sont réalisées au sein du laboratoire de la physique des hautes énergie modélisation et simulation et qu'on peut les lister comme suit :

1. Mechanical response of SiC sheet under strain [Materials Chemistry and Physics 201 (2017) 199]
2. Strain-engineering of Janus SiC monolayer functionalized with H and F atoms [Journal of Applied Physics 123 (2018) 185106]
3. Non linear and thermoelastic behaviors of group-IV hybrid 2D nanosheets [Superlattices and Microstructures 132 (2019) 106172]
4. Tailoring acoustoelastic, piezoelectric and thermal properties of Janus GeC sheets [Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures 128 (2021) 114625]
5. Mechanical response, thermal conductivity and phononic properties of group III-V 2D hexagonal compounds [Materials Chemistry and Physics 267 (2021) 124685]

Cette thèse comporte une introduction générale, quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre décrit la théorie de la fonctionnelle de la densité en commençant par le problème électronique ainsi que les premières approximations, puis en présentant les fondements de la DFT ainsi que les approximations de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et corrélation. Le cycle auto-cohérent décrivant l'algorithme des étapes du calcul des propriétés physiques des matériaux est aussi présenté. La fin de ce chapitre est consacrée à la théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité DFPT ainsi que les ondes planes et les pseudopotentiels.

Le deuxième chapitre résume le cadre théorique de la théorie de l'élasticité ainsi que la conductivité thermique et les grandeurs thermiques en relation. Dans un premier lieu, on décrit le formalisme de base de la théorie de l'élasticité tout en présentant les tenseurs des déformations et des contraintes qui sont primordiales pour le calcul des grandeurs

de base de l'élasticité linéaire. La loi de Hooke qui relie les contraintes appliquées aux déformations observées ainsi que la notation de Voigt et la symétrie cristalline sont tous présentée telle qu'elles sont implémentées dans les codes des simulations numériques. Les grandeurs de base de l'élasticité linéaire plus précisément le module de Young et le coefficient de Poisson sont décrit d'une manière générale puis en dans le cas particulier qui s'agit des symétries cristallines des matériaux traités dans cette thèse. Dans un deuxième lieu, la conductivité thermique ainsi que les grandeurs physiques en relation à savoir le paramètre de Gruneisen, la température de Debye, le temps de relaxation des phonons sont tous investis en détail. A la fin, l'outil du calcul de la conductivité thermique qui est basé sur l'équation de transport de Boltzmann est bien décrit.

Le troisième chapitre donne un aperçu sur les nouveaux matériaux 2D en commençant par une présentation des matériaux 2D du groupe *IV* à savoir le graphène, le graphane, les nanorubans du graphène ainsi que le silicène, le germanène et le stanène en décrivant leurs structures cristallines et électroniques ainsi que quelques autres propriétés. Quelques matériaux 2D hybrides qui appartiennent au groupe *IV* et *III – V* sont aussi présentés ainsi que leurs structures cristallines et quelques unes de leurs propriétés physiques.

L'hydrofluoruration et l'effet de déformation dans la modulation des propriétés des matériaux SiC et GeC sont aussi traités dans l'objectif de les adapter aux futurs dispositifs mécaniques et thermoélectriques.

Le dernier chapitre expose nos contribution et résultats dans le domaine. Avant de lister le contenu de nos contributions, on a consacré la première section à l'étude des propriétés élastiques linéaires et non linéaires et l'effet de la pression sur l'élasticité linéaire des matériaux 2D hybrides des groupes *IV* et *III – V* et les configurations SiC et GeC janus. Dans la seconde section, on a étudié la conductivité thermique ainsi que d'autres grandeurs thermiques à savoir la température de Debye, le paramètre de Gruneisen et la diffusion de phonon. Finalement, la dernière section exhibe nos cinq articles publiés

Chapitre I

Généralités sur les méthodes de calculs numériques

L'expérience était et demeure le meilleur moyen pour explorer les propriétés physiques de la matière. Mais récemment le développement des méthodes de simulation numérique a montré que cette dernière présente une grande fiabilité et qu'on peut l'utiliser comme une alternative de l'expérience quand celle-ci s'avère difficile à réaliser [28]. Les avantages de la simulation numérique sont divers. On peut citer qu'elle n'est pas coûteuse comme c'est le cas pour les expériences, et en plus on peut même l'utiliser pour décrire des matériaux qui ne sont même pas encore synthétisés. Basées sur la mécanique quantique et la physique statistique, les méthodes numériques peuvent être classées en deux grandes familles :

1. **Méthodes empiriques** : Ces méthodes sont basées sur un champ de forces empiriques dans lesquelles le potentiel d'interaction entre les atomes dans les matériaux est obtenu par un ajustement des données expérimentales ou des données théoriques *ab initio*. La détermination rapide de l'énergie des systèmes et par suite la détermination de grandeurs thermodynamiques sont parmi les avantages des méthodes empiriques. Par contre l'inconvénient de ces méthodes est que les champs de forces ne sont pas transférables à tout type de systèmes, ainsi le choix du champ de forces est donc limité et conditionné par les composés chimiques qu'il faut traiter et par les données qui seront reproduites. [29].
2. **Méthodes *ab-initio*** : Elles constituent les méthodes quantiques les plus sophistiquées, elles tiennent compte de tous les électrons des systèmes. Cependant elles souffrent de certaines limitations, en particulier les résultats dépendent de la fonction d'onde choisie pour le système et nécessitent un temps de calcul très long. Ces méthodes sont basées sur la résolution complète des équations de Hartree-Fock [30].

Ce chapitre décrit la méthode *ab-initio* qui est la méthode utilisée pour l'étude des propriétés physiques de nos matériaux. On va exposer les premières approximations à savoir l'approximation de Born Oppenheimer, l'approximation de Hartree et l'approximation de Hartree-Fock, puis on va voir comment la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT permet de résoudre l'équation de Schrödinger et résoudre ainsi le problème électronique en présentant les fondements de DFT et ses approximations. Nous allons présenter les ondes planes et les pseudopotentiels. A la fin de ce chapitre on va présenter la théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité DFPT.

I.1 Premières approximations

Un système quantique peut être représenté par un système contenant M noyaux autour desquels gravitent N électrons. Toutes ces particules interagissent entre elles, forment des liaisons et participent à des réactions chimiques. Ces particules donnent l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi, \quad (\text{I.1})$$

avec H représente l'hamiltonien du système, E est l'énergie associée à la fonction d'onde ψ , obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger [31]. L'hamiltonien H d'un cristal de noyaux et d'électrons contient les opérateurs suivants :

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{n-n} + V_{e-e}, \quad (\text{I.2})$$

où T_e représente l'énergie cinétique des électrons et prend la forme :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2. \quad (\text{I.3})$$

T_n représente l'énergie cinétique des noyaux et qui s'exprime comme :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^N \nabla_k^2. \quad (\text{I.4})$$

V_{n-e} représente l'énergie potentielle attractive électrons-noyaux et qui s'exprime par :

$$V_{n-e} = \sum_{i,k}^N U_{i,k} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}. \quad (\text{I.5})$$

V_{n-n} représente l'énergie potentielle répulsive entre noyaux-noyaux qui prend la forme :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k}^N U_{k,l} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{Z_l Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|}. \quad (\text{I.6})$$

Et V_{e-e} représente l'énergie d'interaction électrons-électrons et prend l'expression :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N U_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{I.7})$$

e , m et M représentent la charge de l'électron, la masse de l'électron m et la masse du noyau respectivement. r_i, r_j définissent les positions des électrons i et j respectivement. R_k, R_l définissent les positions des noyaux k et l respectivement. Et Z_k, Z_l sont les nombres atomiques des noyaux k et l respectivement.

Jusqu'à présent, il est encore impossible de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système composé de M noyaux et N électrons. En utilisant un moyen de stockage très puissant ayant un très grand débit on a besoin des milliards d'années afin de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système contenant un nombre petit des particules, c'est ce qui est appelé le problème électronique [32]. Par conséquent l'utilisation des approximations à l'hamiltonien des systèmes est primordial.

I.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est parmi les premières approximations à appliquer à l'équation de Schrödinger [33]. Selon Born-Oppenheimer grâce à la grande différence entre la masse des électrons et celle des noyaux, les électrons et les noyaux doivent être traités d'une façon séparés. Puisque la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons, donc l'énergie cinétique des noyaux est beaucoup plus petite que celle des électrons [34]. On peut donc considérer que les noyaux sont immobiles et que la répartition des électrons change pratiquement instantanément lors des mouvements relatifs des noyaux au cours des réactions chimiques ou des vibrations moléculaires. Il en résulte que l'énergie cinétique des noyaux sera ignorée $T_n = 0$ et l'interaction entre noyau et noyau sera prise comme une constante $V_{n-n} = \text{cte}$ [35]. L'hamiltonien I.2 devient :

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n}. \quad (\text{I.8})$$

On pose H_e l'hamiltonien électronique qui est exprimée par :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e}. \quad (\text{I.9})$$

Il suffit donc de résoudre l'équation aux valeurs propres pour les électrons :

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e. \quad (\text{I.10})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\psi_{sys}(r, R) = \xi_n(R) \Phi_e(r, R), \quad (\text{I.11})$$

où $\xi_n(R)$ et $\Phi_e(r, R)$ représentent la fonction d'onde des noyaux et la fonction d'onde des électrons respectivement avec les noyaux fixes dans la position R. L'énergie totale est obtenue en ajoutant à E_e le terme de répulsion nucléaire V_{n-n} :

$$E_{sys} = E_e + V_{n-n}. \quad (\text{I.12})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer réduit d'une façon significative le degré de complexité de l'équation de Shrodinger, on passe d'un problème de M+N corps à un problème de N électrons qui se déplacent dans un champ généré par les noyaux. Mais à ne pas oublier la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N électrons d'où le besoin d'autres approximations pour pouvoir résoudre effectivement l'équation de Shrodinger.

I.1.2 Approximation de Hartree

Douglas Hartree propose une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées des noyaux et d'atomes sous le nom d'approximation de Hartree [36, 37]. L'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres dans un champ moyen généré par les noyaux et les électrons. Ainsi l'hamiltonien du système peut être remplacé par

une somme d'hamiltoniens de chaque électron :

$$H^{elec} = \sum_i^{N_e} H_i, \quad (\text{I.13})$$

où

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i). \quad (\text{I.14})$$

$U_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les noyaux k . Elle s'exprime par :

$$U_i(r_i) = - \sum_{i,k} \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k^0 - \vec{r}_i|}. \quad (\text{I.15})$$

Tandis que $V_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les électrons j et prend l'expression :

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{I.16})$$

La fonction d'onde du système électronique est un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons [36]

$$\Phi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi_e(r_1) \Phi_e(r_2) \Phi_e(r_3) \dots \Phi_e(r_n). \quad (\text{I.17})$$

L'énergie du système électronique représente la somme des énergies de tous les électrons :

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n. \quad (\text{I.18})$$

L'équation multiple se ramène dans l'approximation de Hartree en un système d'équations d'un seul électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Phi_i = E_i \Phi_i. \quad (\text{I.19})$$

Lorsqu'on fait un échange entre deux électrons la fonction d'onde doit être antisymétrique. Par contre l'approximation de Hartree ne tient pas compte de la négligence des effets d'échange-corrélation et du principe d'exclusion de Pauli [38]. Par conséquent le système électronique dans cette approximation est non complètement décrit.

I.1.3 Approximation de Hartree-Fock

Afin de respecter le principe de Pauli qui est parmi les lacunes de l'approximation de Hartree, L'approximation de Hartree-Fock remplace les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater [39–41]. Dans l'approximation de Hartree-Fock. Dans ce cas les fonctions mono-électroniques sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons [42] :

$$\phi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_n(r_1) & \phi_n(r_2) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.20})$$

où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ représente la constante de normalisation [43]. L'écriture de la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de ψ et en plus rend le calcul très lourd du point de vue numérique.

I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT vient pour simplifier considérablement les calculs numériques [44, 45]. La DFT est une théorie qui comme indique son nom utilise la densité électronique en tant que la fonction fondamentale qui décrit le système quantique au lieu de la fonction d'onde comme le cas des méthodes de Hartree et Hartree-Fock. Chaque particule possède la probabilité de présence dans un élément de volume. La densité électronique est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$. Ainsi elle est définie comme étant l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_1 \dots dr_N. \quad (\text{I.21})$$

I.2.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui consiste à déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système à partir de sa densité électronique [46, 47]. En 1964 Hohenberg et Kohn ont développé deux théorèmes fondamentaux sur laquelle repose la DFT [44] :

- Théorème 1 : L'énergie totale du système E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$, E peut être calculée par [48] :

$$E = F[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.22})$$

- Théorème 2 : Ce théorème est Basé sur le principe variationnel pour l'énergie dans lequel l'état fondamental et la densité des particules de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ correspond au minimum de la fonctionnelle de l'énergie totale du système.

Ce qui peut être exprimé par : $(\frac{\delta F}{\delta \rho})_{\rho=\rho_0} = 0$.

L'énergie des fonctions mono-électroniques peut être décrite par l'expression suivante :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr, \quad (\text{I.23})$$

où $\rho(r)V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et F_{HK} est une fonctionnelle de Kohn et Sham pour un système à plusieurs électrons. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F_{HK}[\rho]$.

I.2.2 Equation de Kohn et Sham

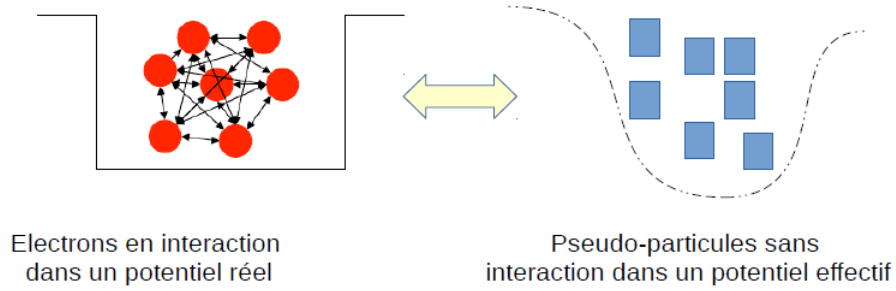


FIGURE I.1 – Approximation de Kohn et Sham.

En 1965, Kohn et Sham ont rendu la DFT comme un outil pratique pour la résolution de l'équation de Shrodinger [49]. L'idée de Kohn et Sham consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(\vec{r})$ que le système d'électrons en interaction comme il est indiqué dans la figure I.1.

Selon Kohn et Sham la fonctionnelle F_{HK} prend la forme :

$$F_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (\text{I.24})$$

Où : $T_0[\rho]$ représente l'énergie cinétique du système sans interaction.

$V_H[\rho]$ désigne le terme de Hartree.

$V_{XC}[\rho]$ représente l'énergie d'échange-corrélation qui est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique.

$V_{ext}[\rho]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

La description des états des électrons libres se fait par le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique. Tandis que l'énergie d'échange et de corrélation est celle qui décrit la différence entre l'énergie cinétique du système réelle et celle des électrons sans interactions ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree.

L'hamiltonien de Kohn et Sham correspond à des particules non interagissant entre elles soumises à deux potentiels extérieurs V_{xc} et V_{ext} :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext}, \quad (I.25)$$

où

$$V_{xc} = \delta V_{xc}[\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (I.26)$$

$$V_{ext} = \delta E_{ext}[\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (I.27)$$

$$V_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r) d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.28)$$

La somme de V_{xc} , V_{ext} et V_H représente un potentiel effectif locale V_{eff} . L'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham prend de la forme suivante :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} + V_{eff} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (I.29)$$

La densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \cdot \psi_i(\vec{r}). \quad (I.30)$$

Le grand déficit à l'heure actuelle dans l'approximation de Kohn et Sham est de trouver la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation.

I.2.3 Approximation de l'énergie d'échange et corrélation

Dans l'hamiltonien de Kohn-Sham H_{KS} , le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} représente la seule inconnue. Par conséquent une connaissance précise du V_{xc} donne un hamiltonien précis ce qui implique une fonction d'onde et une densité électronique précise et enfin l'énergie sera proche de l'énergie exacte du système réel [50, 51]. Ainsi il est donc nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Il existe plusieurs approximations, dans cette section on va présenter l'approximation LDA et GGA qui sont parmi les approximations de l'énergie d'échange et corrélation les plus utilisées.

Approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale (LDA) présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham, elle est la base de toutes les approximations fonctionnelles d'échange-corrélation. Au centre de ce modèle se trouve l'idée d'un gaz d'électrons uniforme qui consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. Elle varie lentement en fonction de la coordonnée $\vec{r}$. Le système est considéré donc comme étant un nuage d'électron de densité constante qui varie assez lentement à l'intérieur du système. On suppose qu'elle est localement uniforme [52]. L'énergie

d'échange-corrélation s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}, \quad (I.31)$$

où ϵ_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho\vec{r}$, cette énergie peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange ϵ_x et de corrélation ϵ_c :

$$\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r})). \quad (I.32)$$

L'énergie d'échange prend la forme[53]

$$\epsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (I.33)$$

tandit que l'énergie de corrélation peut être déterminée à partir des résultats numériques de Ceperley et Alder [54]. L'approximation LDA est prédite d'être une bonne approximation pour des systèmes dont la densité qui varie longtemps dans l'espace d'après sa construction mais ce qui est surprenant est qu'elle fonctionne même assez bien dans les systèmes où la densité électronique varie rapidement. Mais en même temps, la LDA donne une mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs, elle surestime les énergies de liaison et les énergies de cohésion des solides alors qu'elle sous-estime les distances interatomiques.

Approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation LDA néglige les inhomogénéités de la densité de charge réelle par conséquent l'énergie de l'échange et de corrélation de la densité de charge inhomogène être significativement différente du résultat de gaz des électrons homogène. Cela conduit au développement d'une approximation améliorée du LDA qui s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) [55]. Pour générer des fonctionnelles d'échange-corrélation plus précises, l'approximation du gradient généralisé consiste à considérer la densité d'électrons $\rho(r)$ son gradient $\nabla\rho(r)$:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(r)] d^3\vec{r}. \quad (I.34)$$

L'énergie d'échange et corrélation est développée séparément en une contribution de corrélation E_c^{GGA} et autre d'échange E_x^{GGA} :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho]. \quad (I.35)$$

L'énergie d'échange présente le problème majeur dans l'approximation LDA, ainsi le développement de cette partie a pris une attention particulière.

L'énergie d'échange dans l'approximation GGA s'exprime en fonction de l'énergie d'échange dans l'approximation LDA par :

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \int F(s(r))\rho(r)dr, \quad (I.36)$$

avec F est une fonction du gradient de densité réduite :

$$s(r) = \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)}. \quad (\text{I.37})$$

Plusieurs type de la fonctionnelle d'échange et corrélation de l'approximation GGA ont été développées, on peut citer :

— Beck (B88) [56] :

Dans cette approximation la fonctionnelle d'échange B88 est basée sur une analyse dimensionnelle et sur un comportement asymptotique correct de la densité d'énergie d'échange :

$$F^{B88}(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \times \sinh^{-1}(s)}, \quad (\text{I.38})$$

où β est un paramètre empirique qui prend la valeur : $\beta = 0.0042$.

— PW86 : [57]

Cette approximation ne contient aucun paramètre empirique. la fonction $F(s)$ prend la forme :

$$F^{PW86}(s) = [1 + 1.296(\frac{s}{p})^2 + 14(\frac{s}{p})^4 + 0.2(\frac{s}{p})^6]^{\frac{1}{5}}, \quad (\text{I.39})$$

avec $p = (24\pi^2)^{\frac{1}{2}}$.

— OPTX [58] :

En addition de l'optimisation facteur d'amélioration F, les auteurs ont optimisé aussi le coefficient d'échange de Dirac dans la partie LDA :

$$E_x^{GGA} = 1.051 \times E_x^{LDA} - \int F^{OPTX}(s(r))\rho(r)dr, \quad (\text{I.40})$$

avec $F^{OPTX}(s(r))$ prend l'expression :

$$F^{OPTX}(s(r)) = 1.43169(\frac{\gamma s^2}{1 + \gamma s^2})^2, \quad (\text{I.41})$$

avec $\gamma = 0.006$

— Perdew, Burke et Enzerhof (PBE) [59].

Dans le cas de PBE l'énergie d'échange et corrélation s'exprime par [60] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_X^{Unif}[\rho] F_{XC}(r_S, \xi, S) dr, \quad (\text{I.42})$$

où F_{XC} est un facteur d'augmentation corrigeant la LDA dans la limite des hautes densités et ξ représente la différence de densité entre électrons de spins opposés. S , r_S

et ϵ_X^{Unif} prennent les formes suivantes :

$$S = \frac{\nabla \rho}{2K_f \rho}, \quad (\text{I.43})$$

$$r_S = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (\text{I.44})$$

$$\epsilon_X^{Unif} = \frac{-3eK_f^2}{4\pi}. \quad (\text{I.45})$$

Cycle d'auto-cohérent

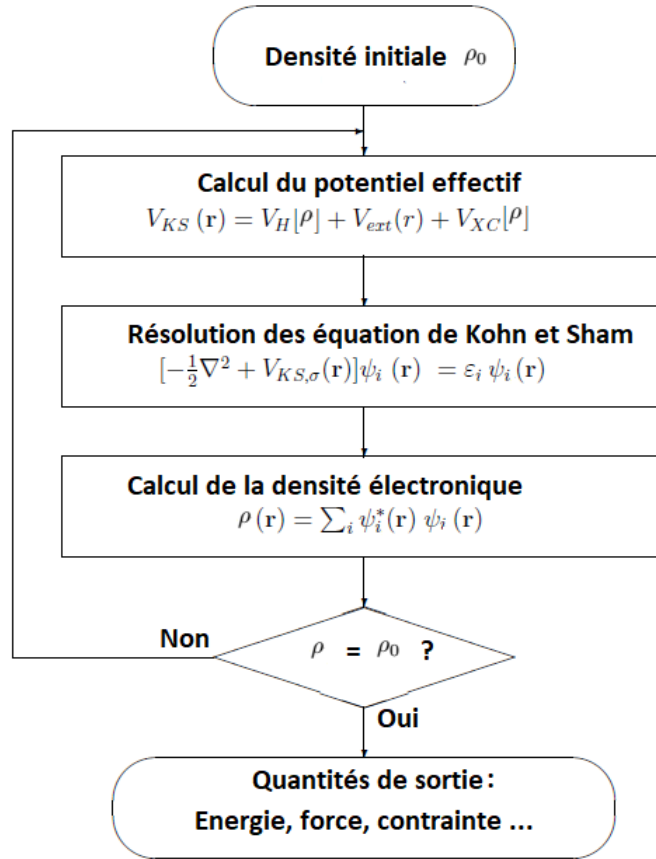


FIGURE I.2 – Schéma de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham.

Les équations de Kohn et Sham fournissent un moyen pour obtenir la densité et l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système de matière condensée. les équations doivent être résolues de manière cohérente car le potentiel effectif V_{KS} et la densité électronique $\rho(r)$ est étroitement liée. Cela se fait généralement numériquement par

quelques itérations auto-cohérentes comme le montre la figure 1.2. Le processus commence par une densité électronique initiale, généralement une superposition de densité électronique atomique, puis le potentiel effectif de Kohn et Sham V_{KS} est calculé et l'équation de Kohn et Sham est résolue, une nouvelle densité électronique est alors calculée à partir des fonctions d'onde. Après cela, les conditions auto-cohérentes sont vérifiées. le cycle Auto-cohérent est la ou les conditions peuvent être le changement de l'énergie totale ou de la densité électronique par rapport à l'itération précédente ou la force totale agissant sur les atomes est inférieure à une petite quantité choisie, ou une combinaison de ces conditions individuelles. Si l'auto-cohérence n'est pas atteinte, la densité électronique calculée sera mélangée à la densité électronique de la précédente itération pour obtenir une nouvelle densité électronique. Une nouvelle itération commencera avec la nouvelle densité d'électron. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte. Une fois l'auto-cohérence atteinte, diverses quantités peuvent être calculées, y compris l'énergie totale, forces, contraintes, valeurs propres, densité d'états électroniques, structure de bande, etc.

I.3 Théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité DFPT

La théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (DFPT) est parmi les méthodes les plus célèbres utilisées pour le calcul ab initio de la dynamique des réseaux à partir de la structure électronique [61].

Une méthode analytique consiste au calcul le second dérivé de l'énergie totale par rapport à une perturbation donnée est appelé la réponse linéaire. Grâce à la réponse linéaire, certains nombres de propriétés peuvent être calculées selon la nature de cette perturbation, on peut citer que les constantes élastiques sont déduites grâce à la perturbation des vecteurs unitaires de la maille, la matrice dynamique ainsi que le spectre des phonons résultent à partir d'une perturbation de la position ionique, et une perturbation dans un champ électrique donne un diélectrique.

La résolution du problème de la DFPT consiste à minimiser l'énergie totale par rapport à la perturbation du second ordre, ce qui donne la variation du premier ordre dans la densité ainsi que la fonction d'onde et le potentiel [62, 63]. La théorie des perturbations DFPT présente une extension de la DFT incluant une perturbation car à partir de l'état fondamental en appliquant un déplacement arbitraire infiniment petit des atomes, les modifications de la densité électronique et du potentiel sont obtenus [64].

I.3.1 Réponse linéaire et dynamique du réseau

Les propriétés dynamiques du réseau d'un système sont déterminées par la solution de l'équation de Schrödinger pour la partie ionique, en utilisant l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

$$\left(-\sum \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + E(R)\right)\phi(R) = \epsilon\phi(R), \quad (\text{I.46})$$

où R_i et M_i sont les coordonnées du i ème ion, et sa masse, respectivement, et $E(R)$ présente l'énergie de l'état fondamental électronique du système se déplaçant dans un champ des ions fixes.

La condition d'équilibre est atteinte lorsque les forces agissant sur le système électronique de l'état fondamental sur chaque ion disparaissent :

$$F_i = -\frac{\partial E(R)}{\partial R_i} = \langle \psi(R) | \frac{\partial \hat{H}_{ele}}{\partial R_i} | \psi(R) \rangle = 0. \quad (\text{I.47})$$

Ici, le théorème de Hellmann-Feynman a été appliqué dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, $\psi(R)$ est la fonction d'onde électronique à l'état fondamental, et les coordonnées ioniques agissent comme paramètres dans l'hamiltonien électronique $\hat{H}_{ele}$ [65].

Les fréquences vibratoires ω sont déterminés par les valeurs propres de la Hessienne de $E(R)$, à savoir la matrice des constantes des forces interatomiques :

$$\det |(M_i M_j)^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_i \partial R_j} - \omega^2| = 0. \quad (\text{I.48})$$

Avant le calcul de la configuration d'équilibre et des propriétés vibrationnelles du système, la dérivée première et la dérivée seconde de l'énergie du Born-Oppenheimer $E(R)$ doivent être calculée [66, 67] :

$$\frac{\partial E(R)}{\partial R_i} = \int \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_i} \rho_R(r) dr, \quad (\text{I.49})$$

et

$$\frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_i \partial R_j} = \int \frac{\partial^2 V_R(r)}{\partial R_i \partial R_j} \rho_R(r) dr + \int \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_i} \frac{\partial \rho_R(r)}{\partial R_j} dr + \frac{\partial^2 E_{ion-ion}(R)}{\partial R_i \partial R_j}. \quad (\text{I.50})$$

Par la linéarisation des équations de Kohn-Sham par rapport à la variation de la fonction d'onde, la densité électronique, et les potentielles. La linéarisation de la densité de charge $\rho(r)$ mène à [68] :

$$\nabla_R \rho(r) = 2R_e \sum_n \psi_n^*(r) \nabla_R \psi_n(r). \quad (\text{I.51})$$

En utilisant la théorie standard des perturbations du premier ordre, la variation des orbitales non perturbées de Kohn-Sham $\psi_n(r)$ est donnée par :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} - \epsilon_n\right) \nabla_R \psi_n(r) = -(\nabla_R V_{KS} - \nabla_R \epsilon_n) \psi_n(r), \quad (\text{I.52})$$

où $\nabla_R V_{KS}(r)$ est la correction du premier ordre au potentiel de Kohn-Sham, et qui prend la forme :

$$\nabla_R V_{KS}(r) = \nabla_R V_{ext}(r) + \frac{1}{2} \int dr' \frac{\nabla_R \rho(r')}{|r - r'|} + \frac{dV_{xc}(\rho)}{d\rho}, \quad (\text{I.53})$$

I.3. Théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité DFPT

et $\nabla_R \epsilon_i$ présente la variation du premier ordre des valeurs propres de Kohn-Sham et qui s'exprime par :

$$\nabla_R \epsilon_i = \langle \psi_n | \nabla_R V_{KS}(r) | \psi_n \rangle. \quad (\text{I.54})$$

La connaissance du théorème de la dérivée du premier ordre des fonctions d'onde est par conséquent suffisante pour calculer la dérivée du second ordre de l'énergie. C'est un cas particulier du théorème $(2n + 1)$ [69], qui indique que la connaissance de la dérivée d'ordre n de la fonction d'onde permet le calcul de la dérivée de l'énergie jusqu'au $(2n + 1)$ ème ordre.

I.3.2 Matrice dynamique des constantes de force

Grâce à la dérivée seconde de l'énergie ($E(R)$ par rapport à la position R , la matrice des constantes de force peut être calculée. Elle est définie par :

$$C_{\alpha I, \beta J}(R' - R'') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{I\alpha}(R') \partial u_{J\beta}(R'')}, \quad (\text{I.55})$$

avec $u_{I\alpha} = (R)$, et R présente la position de la maille unitaire, I indique la position atomique et α présente une direction de la polarisation.

La matrice des constantes des forces est une somme d'une contribution électronique et une autre ionique [67] :

$$C_{\alpha I, \beta J}(R' - R'') = C_{\alpha I, \beta J}^{elec}(R' - R'') + C_{\alpha I, \beta J}^{ion}(R' - R''), \quad (\text{I.56})$$

avec

$$C_{\alpha I, \beta J}^{elec}(R' - R'') = \int \frac{\partial^2 V_R(r)}{\partial u_{I\alpha}(R') \partial u_{J\beta}(R'')} \rho_R(r) dr + \int \frac{\partial V_R(r)}{\partial u_{I\alpha}(R')} \frac{\partial \rho_R(r)}{\partial u_{J\beta}(R'')} dr, \quad (\text{I.57})$$

et

$$C_{\alpha I, \beta J}^{ion}(R' - R'') = \frac{\partial^2 E_{ion-ion}(r)}{\partial u_{I\alpha}(R') \partial u_{J\beta}(R'')}. \quad (\text{I.58})$$

Dans l'espace réciproque la matrice des constantes de force prend l'expression :

$$C_{\alpha I, \beta J}(R) = \frac{1}{N_C} \sum_q \tilde{C}_{\alpha I, \beta J}(q) e^{iqR}, \quad (\text{I.59})$$

où N_C présente le nombre des mailles unitaires dans le cristal, et $R = R' - R''$.

L'équation de mouvement classique prend la forme [70] :

$$M_I u_{\alpha I}(R) = \sum C_{\alpha I, \beta J} u_{\beta J}(R). \quad (\text{I.60})$$

$u_{\alpha I}(R)$ peut être écrite sous forme d'onde de Bloch :

$$u_{\alpha I}(R) = \frac{1}{\sqrt{M_I}} U_{\alpha I}(q) e^{i[qR - q\omega t]}. \quad (\text{I.61})$$

Le facteur d'amplitude pour le déplacement de l'atome est considéré dans le cas d'une vibration avec le vecteur d'onde q par la notation $U_{\alpha I}(q)$. Si la base cristalline est

constituée de N_b atomes. En remplaçant I.61 dans I.60, on obtient un système de $3N_b$ équations :

$$\omega_k U_{\alpha I}(q) = \sum_{J\beta} \tilde{D}_{\alpha I, \beta J}(q) U_{\beta J}(q), \quad (\text{I.62})$$

avec $(k = 1, 2, \dots, N_b)$, $\alpha = (x, y, z)$ et $\tilde{D}_{\alpha I, \beta J}(q)$ est la matrice dynamique qui est définie par :

$$\tilde{D}_{\alpha I, \beta J}(q) = \frac{\tilde{C}_{\alpha I, \beta J}(q)}{\sqrt{M_I M_J}}. \quad (\text{I.63})$$

La diagonalisation de $\hat{D}$ nous donne les fréquences des phonons.

I.3.3 Ondes planes - Pseudopotentiels

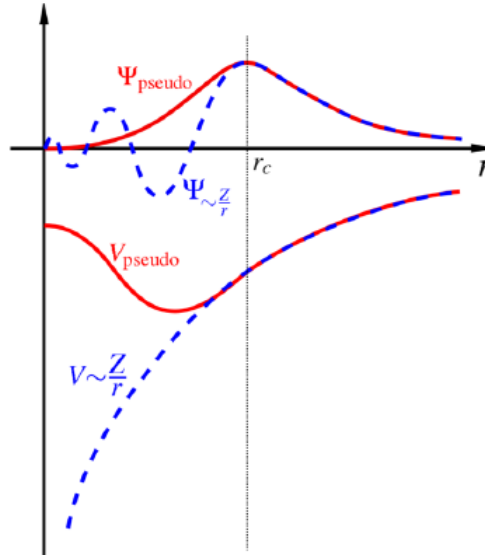


FIGURE I.3 – Schéma de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham.

Dans la méthode des ondes planes, les fonctions d'onde (fonctions propres des équations KS) sont développées dans un ensemble complet d'ondes planes $e^{ik \cdot r}$:

$$\psi_{i,k}(r) = e^{ik \cdot r} u_{i,k}(r), \quad (\text{I.64})$$

avec $u_{i,k}(r)$ présente une fonction qui a la périodicité de la maille élémentaire. Le potentiel externe des noyaux dans cette approximation sont remplacés par des pseudopotentiels qui incluent les effets des électrons du noyau. La figure I.3 présente la représentation d'un Pseudopotentiels. Les pseudopotentiels les plus utilisés comprennent

1.3. Théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité DFPT

aujourd'hui les pseudopotentiels à conservation de norme (NCP) et ultrasoft pseudopotentiels (USPP) [71, 72]. Tels pseudopotentiels doivent satisfaire certaines conditions. Dans les pseudopotentiels conservateurs de normes, cinq exigences doivent être satisfaites :

- Les valeurs propres de pseudo valence doivent concorder avec les valeurs propres de valence de tous les électrons pour la configuration de référence atomique choisie.
- Les fonctions d'onde de pseudo valence doivent correspondre aux fonctions d'onde de valence tous électrons au-delà d'un rayon de cœur r_c choisi.
- Les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde pseudo et tout électron devraient être en accord à r_c .
- La charge intégrée à l'intérieur de r_c pour chaque fonction d'onde est en accord (conservation de la norme).
- La première dérivée énergétique des dérivées logarithmiques du tout électron et les pseudo fonctions d'onde s'accordent à R_c , et donc pour tout $r \leq r_c$.

Dans les pseudopotentiels ultradoux, la condition de conservation de la norme n'est pas nécessaire, alors que les pseudo fonctions d'onde sont beaucoup plus douces que les pseudo fonctions d'onde dans la conservation des normes pseudopotentiels. En conséquence, cela signifie une réduction considérable de nombre des ondes planes nécessaires pour étendre les fonctions d'onde. Les ondes planes ont joué un rôle important dans les premiers ondes planes orthogonalisées (OPW) et ils sont généralisées aux méthodes des ondes augmentées projecteurs modernes (PAW) [73–78]. En raison de la simplicité des ondes planes et les pseudopotentiels, la charge de calcul est considérablement réduite dans ces méthodes et par conséquent, il est le plus approprié pour les calculs de grands systèmes. Dans cette méthode, les forces peuvent être facilement calculées et ils peuvent être facilement développées pour les simulations de la dynamique moléculaire quantique ainsi que la réponse aux perturbations externes. Cependant, les résultats des méthodes d'ondes planes utilisant des pseudopotentiels sont généralement moins précis que les résultats des méthodes de plein potentiel utilisant tous les électrons. Il faut faire très attention quand on génère un pseudopotentiel et il doit être testé pour correspondre aux résultats des calculs qui utilisent tous les électrons. Les codes les plus utilisés utilisant des ondes planes et des pseudopotentiels sont champ auto-cohérent d'onde plane qui est maintenant connu sous le nom de Quantum ESPRESSO, ABINIT et VASP [79–81].

Finalement, dans ce chapitre, on a fait une présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est une théorie indispensable pour déterminer des propriétés physiques de matériaux. On a commencé par le problème à N corps et les premiers approximation tels que l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree et l'approximation de Hartree-Fock. On a ensuite vu l'utilité de la densité électronique à dépasser le problème à N-corps, grâce au théorème de Hohenberg et Kohn et l'équation de Kohn et Sham. on a présenté encore les ondes planes et les Pseudopotentiels. Et on a terminé le chapitre par la description de la théorie des

perturbations pour la fonctionnelle de la densité DFPT qui est indispensable pour la détermination des propriétés des phonons.

Chapitre II

Théorie de l'élasticité et conductivité thermique

La théorie de l'élasticité traite la relation entre les forces appliquées à un objet et les déformations résultantes. En pratique, l'analyse du comportement élastique d'un matériau se réduit à l'étude des simples déformations et à la détermination des constantes élastiques correspondantes.

Dans ce chapitre, on va décrire les grandes lignes de la théorie de l'élasticité qui est nécessaire pour l'étude des propriétés élastiques des matériaux. On va commencer tout d'abord par présenter le concept de base de cette théorie tout en introduisant les tenseurs des déformations et des contraintes qui sont primordiaux pour le calcul des grandeurs de base de l'élasticité linéaire et non linéaire. La loi de Hooke qui relie les contraintes appliquées aux déformations observées est bien décrite ainsi que la notation de Voigt et la symétrie cristalline qui sont toutes implémentées dans les codes des simulations numériques. Ensuite on détaille les grandeurs de base de l'élasticité linéaire plus précisément le module de Young et le coefficient de Poisson dans le cas général puis dans le cas particulier qui considère ce matériau 2D est caractérisé par des symétries cristallines des matériaux qu'on va traiter.

La conductivité thermique des matériaux ainsi que les grandeurs physiques en relation à savoir le paramètre de Gruneisen, la température de Debye, le temps de relaxation des phonons, entre autres seront tous explorés à la fin de ce chapitre. L'équation de transport de Boltzmann qui est cruciale pour le calcul de la conductivité thermique, sera aussi évoquée en détail.

II.1 Concepts de base

II.1.1 Configuration de référence et configuration actuelle

Un matériau est dit élastique s'il est capable de reprendre sa forme initiale en supprimant toutes les forces causant sa déformation. Dans le formalisme de base de la mécanique des milieux continus, on appelle la configuration du corps non déformable par **la configuration de référence** et on la note Ω_0 . Après l'application des forces la configuration de référence se déforme et on l'appelle **la configuration actuelle** notée Ω_t comme indiquée dans la figure [II.1](#). Les coordonnées actuelles de la configuration actuelle ($x \in \Omega_t$) sont exprimées en fonction des coordonnées de référence de la

configuration de référence ($X \in \Omega_0$) par :

$$\mathbf{x} = f_t(\mathbf{X}), \quad (\text{II.1})$$

où f_t est la fonction de transformation du milieu continu à tout instant t . Plus explicitement, cela signifie que :

$$\begin{aligned} x_1 &= x_1(X_1, X_2, X_3, t) \\ x_2 &= x_2(X_1, X_2, X_3, t) \\ x_3 &= x_3(X_1, X_2, X_3, t), \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

$((X, t))$ sont appelées les coordonnées lagrangiennes, nommées d'après Joseph Louis Lagrange [1736-1813] et l'application de ces coordonnées est appelée description lagrangienne ou description de référence.

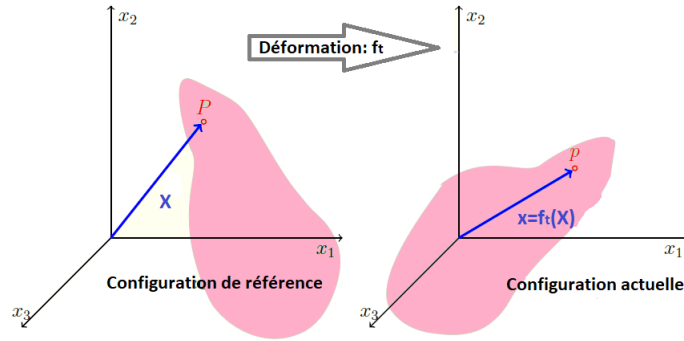


FIGURE II.1 – Configuration de référence et configuration actuelle après une déformation.

II.1.2 Déformation finie

Tenseurs des déformation

On considère deux vecteurs infinitésimaux $d\mathbf{X}$ et $d\mathbf{Y}$ dans leurs configurations de référence Ω_0 et leurs versions déformées $d\mathbf{x}$ et $d\mathbf{y}$ dans la configuration actuelle Ω_t comme indiqué dans la figure II.2. Parmi les grandeurs de base de la théorie de la déformation on trouve le tenseur de gradient de déformation noté $\hat{F}$ qui donne la relation entre une ligne du matériau dX avant déformation à la ligne dx constituée du même matériau que dX après déformation. Il est défini comme suite :

$$\mathbf{x} = f_t(\mathbf{X}) : \hat{F}(\mathbf{X}, t) = \nabla_{\mathbf{x}} f_t(\mathbf{X}) \implies d\mathbf{x} = \hat{F}(\mathbf{X}, t) d\mathbf{X}, \quad (\text{II.3})$$

ses composants sont donnés par :

$$F_{ik} = \frac{\partial x_i}{\partial X_k}, \forall (i, k) \in 1, 2, 3^2. \quad (\text{II.4})$$

Tenseur	Déscription
Gradient de déformation $\hat{F}$	$\hat{F} = \frac{d\mathbf{x}}{d\mathbf{X}}$
Tenseur de Cauchy $\hat{C}$	$\hat{C} = \hat{F}^T \hat{F}$
	$d\mathbf{x}.d\mathbf{y} = d\mathbf{X}.\hat{C}d\mathbf{Y}$
Tenseur de Green-Lagrange $\hat{\eta}$	$\hat{\eta} = \frac{1}{2}(\hat{C} - \hat{I})$
	$d\mathbf{x}.d\mathbf{y} - d\mathbf{X}.d\mathbf{Y} = 2d\mathbf{X}.\hat{\eta}d\mathbf{Y}$
Tenseur de gradient de déplacement $\hat{J}$	$\hat{J} = \frac{\partial u}{\partial \mathbf{X}}$
	$\hat{F} = \hat{I} + \hat{J}$
	$\hat{C} = \hat{I} + \hat{J} + \hat{J}^T + \hat{J}^T \hat{J}$
	$\hat{\eta} = \frac{1}{2}(\hat{J} + \hat{J}^T + \hat{J}^T \hat{J})$

TABLEAU II.1 – Définitions et propriétés des tenseurs de déformation.

Un autre tenseur très important dans la théorie de déformation est le tenseur de Cauchy noté $\hat{C}$ qui est défini par :

$$d\mathbf{x}.d\mathbf{y} = d\mathbf{X}.\hat{C}d\mathbf{Y}. \quad (\text{II.5})$$

Les variations du produit scalaire de passage de la configuration de référence à la configuration actuelle sont décrites par le tenseur de déformation de Green-Lagrange noté η qui est défini par :

$$d\mathbf{x}.d\mathbf{y} - d\mathbf{X}.d\mathbf{Y} = 2d\mathbf{X}.\hat{\eta}d\mathbf{Y}. \quad (\text{II.6})$$

De plus, le gradient du champ de déplacement $u(\mathbf{X})$ noté $\hat{J}$ est défini par :

$$\hat{J} = \frac{\partial u}{\partial \mathbf{X}}, \quad (\text{II.7})$$

ses composants sont donnés par :

$$J_{ik} = \frac{\partial u_i}{\partial X_k}, \forall (i, k) \in 1, 2, 3^2. \quad (\text{II.8})$$

Le tableau [II.1](#) résume les tenseurs de base de la théorie de déformation ainsi que la relation entre les tenseurs de déformation.

Tenseur des contraintes

Dans la mécanique des milieux continus MMC on considère deux types de force agissant sur les matériaux :

1. les champs externes qui agissent sur le corps élastique.
2. l'interaction entre les parties voisines des intérieurs du corps déformable.

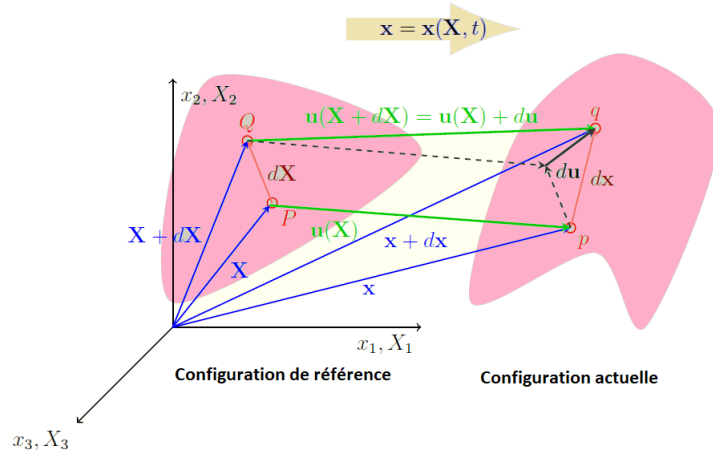


FIGURE II.2 – Vecteur infinitésimal $d\mathbf{X}$ dans Ω_0 et sa version déformée $d\mathbf{x}$ dans Ω_t .

Le champ externe peut être décrit par un champ vectoriel $b(x)$ représentant leur densité sur le volume dans la configuration actuelle. La signification physique d'une telle densité de force peut se résumer en déclarant que la force totale dF_V appliquée à un petit volume dx centré sur le point x est donné par :

$$dF_v = b(x)dx. \quad (\text{II.9})$$

Tandis que l'interaction entre les parties voisines des intérieurs de corps déformables se compose de forces interatomiques complexes, mais on fait l'hypothèse simplificatrice que l'effet de toutes ces forces à travers une surface donnée peut être correctement représentée par un champ vectoriel unique défini sur la surface. On introduit la notation suivante pour la force de surface dF_s appliquée à l'élément surfacique ds de la configuration déformée :

$$dF_s = f(x, n, t)ds, \quad (\text{II.10})$$

avec n est le vecteur normal unitaire à la surface et f prend le sens d'une densité de forces réparties sur la surface. Le théorème de Cauchy suppose l'existence du tenseur de contraintes décrivant la répartition des forces surfaciques dans un corps élastique donné [82]. Ainsi on peut dire qu'un tenseur $\hat{T}$ existe tel que :

$$f(x, n, t) = \hat{T}(x, t)n, \quad (\text{II.11})$$

où $\hat{T}$ est appelé le tenseur de Cauchy ou simplement le tenseur de contrainte. les forces appliquées à l'élément surfacique peuvent donc être écrites dans le formulaire suivant :

$$dF_s = T(x)nds, \quad (\text{II.12})$$

plus explicitement :

$$\frac{dF_{s,i}}{ds} = T_{ij}n_j. \quad (\text{II.13})$$

Pour bien comprendre la signification du tenseur de Cauchy $\hat{T}$ on considère une portion

infinitésimale $dV = dl^3$ prise dans un corps solide arbitraire, les six faces du cube ont été numérotées comme le montre la Figure II.3. On suppose qu'une contrainte $\hat{T}$ est appliquée à cette région : le composant T_{ij} représente la pression appliquée sur la j ème face dans la i ème direction.

Dans la description lagrangienne on introduit un autre tenseur de contraintes $\hat{T}^{1PK}$, appelé le premier tenseur de contraintes de Piola-Kirchhoff, tel que :

$$dF_s = \hat{T}^{1PK} dS. \quad (\text{II.14})$$

En utilisant la formule de Nanson :

$$nds = J\hat{F}^{-T}NdS, \quad (\text{II.15})$$

avec $J = \det(\hat{F})$, on obtient :

$$dF_s = \hat{T}J\hat{F}^{-T}NdS = \hat{T}^{1PK}NdS, \quad (\text{II.16})$$

et donc

$$\hat{T}^{1PK} = J\hat{T}\hat{F}^{-T}. \quad (\text{II.17})$$

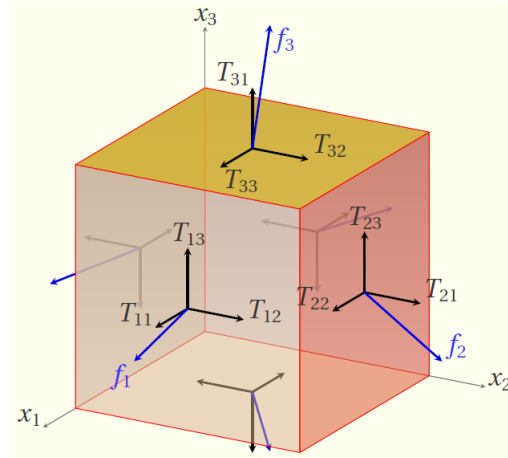


FIGURE II.3 – Représentation géométrique du tenseur des contraintes $\hat{T}$.

Equation constitutive non linéaire

L'équation constitutive non linéaire représente la relation entre la contrainte appliquée et la déformation observée, cette équation peut être exprimée par l'expression suivante :

$$\hat{T} = 2\frac{\rho}{\rho_0}\hat{F}\frac{\partial U}{\partial \hat{C}}\hat{F}^T, \quad (\text{II.18})$$

où ρ et ρ_0 représente la densité de masse du corps élastique déformé et non déformé respectivement, U représente la densité d'énergie élastique.

Parfois, $\hat{T}$ est exprimé en fonction du tenseur de déformation Green-Lagrange, et puisque nous avons la relation entre $\hat{\eta}$ et $\hat{C}$, tel que $\hat{\eta} = \frac{1}{2}(\hat{C} - \hat{I})$ comme il est indiqué dans le tableau II.1, ainsi $2d\hat{\eta} = d\hat{C}$, et l'équation (II.18) peut être réécrit comme :

$$\hat{T} = \frac{\rho}{\rho_0} \hat{F} \frac{\partial U}{\partial \hat{\eta}} \hat{F}^T, \quad \hat{T}^{1PK} = \hat{F} \frac{\partial U}{\partial \hat{\eta}}. \quad (\text{II.19})$$

Dans cette case, U peut être développée en série de puissance des composants de $\hat{\eta}$ comme suite :

$$U(\hat{\eta}) = \frac{1}{2} C_{ijkh}^L \eta_{ij} \eta_{kh} + \frac{1}{6} C_{ijkhnm}^L \eta_{ij} \eta_{kh} \eta_{nm} + \dots, \quad (\text{II.20})$$

où C_{ijkh}^L et C_{ijkhnm}^L sont les constantes élastiques du second ordre (SOEC) et troisième ordre (TOEC) respectivement, dans le formalisme de Lagrange.

II.1.3 Approximation des déformations infinitésimales

Lors d'une déformation infinitésimale, $\hat{F}$ est supposé similaire à la matrice unitaire $\hat{I}$, ce qui implique que le tenseur $\hat{J}$ est très petit. Ainsi comme approximation des petites déformations, nous avons la condition suivante :

$$\text{Tr}(\hat{J}\hat{J}^T) \ll 1. \quad (\text{II.21})$$

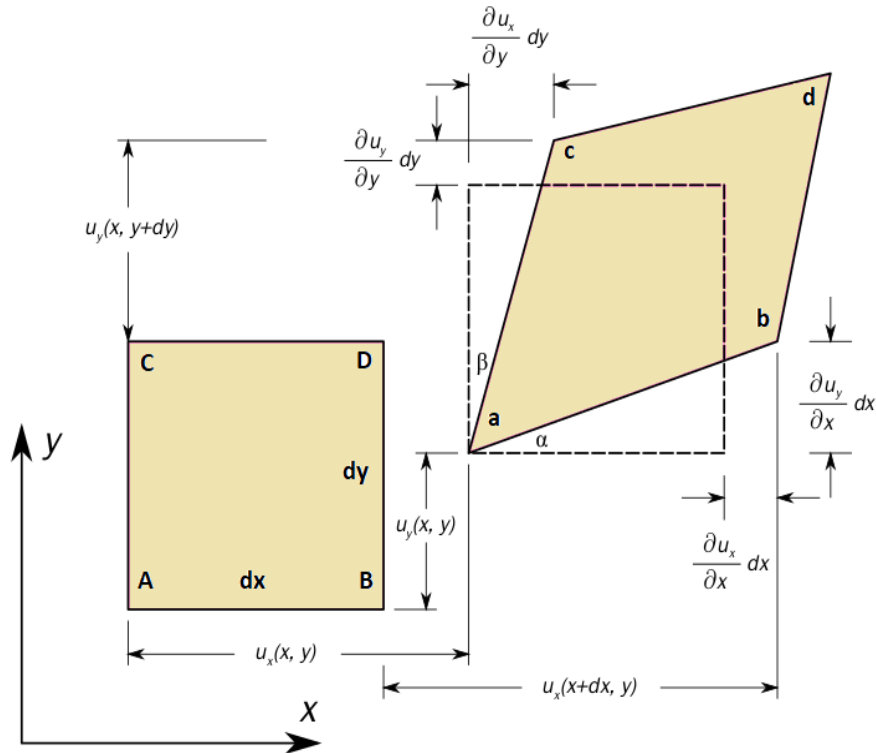


FIGURE II.4 – Déformation géométrique bidimensionnelle d'un élément de matériau infinitésimal.

Le tenseur du gradient de la déplacement $\hat{J}$ peut être décomposé en une partie symétrique et une partie antisymétrique de la manière suivante :

$$J_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = \epsilon_{ij} + \Omega_{ij}. \quad (\text{II.22})$$

Dans la figure II.4, il est illustré le gradient de déplacement pour une configuration bidimensionnelle, par conséquent on définit le tenseur de la déformation infinitésimale symétrique par $\hat{\epsilon}$ tel que :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (\text{II.23})$$

et le tenseur de la rotation locale $\hat{\Omega}$ tel que :

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (\text{II.24})$$

L'équation constitutive dans cette case s'écrit en fonction de $\hat{\epsilon}$ par l'expression suivante :

$$\hat{T} = \hat{T}^{1PK} = \frac{\partial U}{\partial \hat{\epsilon}}, \quad (\text{II.25})$$

où la fonction d'énergie élastique U est exprimée comme $U = U(\hat{\epsilon})$, et l'énergie élastique peut être développée en série de puissance par rapport aux composantes de $\hat{\epsilon}$, de la manière suivante :

$$U(\hat{\epsilon}) = \frac{1}{2} C_{ijkh} \epsilon_{ij} \epsilon_{kh} + \frac{1}{6} C_{ijkhnm} \epsilon_{ij} \epsilon_{kh} \epsilon_{nm} + \dots, \quad (\text{II.26})$$

avec C_{ijkh} et C_{ijkhnm} sont les constantes élastiques du second ordre (SEOC) et du troisième ordre (CESO), respectivement, par rapport au tenseur de la déformation infinitésimal. La relation entre ces constantes élastiques et les constantes élastiques dans le formalisme du Lagrange est donnée par :

$$C_{ijkh} = C_{ijkh}^l. \quad (\text{II.27})$$

et

$$C_{ijkhnm} = C_{ijkhnm}^l + \frac{3}{2} C_{imkh}^l \delta_{jn} + \frac{3}{2} C_{ijkm}^l \delta_{hn}. \quad (\text{II.28})$$

II.2 Déformations et symétries

II.2.1 Loi de Hooke

Lorsque les déformations et les contraintes sont assez faibles, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée, cela implique que le tenseur des déformations peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire appelée la loi de Hooke et qui s'écrit comme suite [83–87] :

$$T_{ij} = C_{ijkh} \epsilon_{kh}, \quad (\text{II.29})$$

où $\hat{C}$ représente le tenseur des constantes élastique linéaire, nommé aussi tenseur de la rigidité et doit satisfaire les règles de symétrie suivantes :

Tous d'abord puisque $T_{ij} = T_{ji}$, implique que $C_{ijkh} = C_{jikh}$, ce qui fait réduire le nombre des composants C_{ijkh} du $3^4 = 81$ aux 54 composants.

D'une manière similaire, en utilisant la symétrie du $\hat{\epsilon}$ en d'autre terme $\epsilon_{kh} = \epsilon_{hk}$, nous obtenons la symétrie $C_{ijkh} = C_{ijhk}$, ce qui fait réduire les constantes élastiques en 36 constantes indépendantes.

Et puisque la fonction d'énergie élastique ne doit pas varier en faisant l'interchange des ij et kl dans la forme quadratique, ce qui donne une symétrie entre la première paire et la dernière paire d'indices $C_{ijkh} = C_{khi j}$, finalement, C_{ijkh} possède au plus 21 composantes indépendantes.

La relation inverse entre la déformation et la contrainte peut être déterminée en prenant l'inverse de la relation contrainte-déformation pour obtenir :

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkh} T_{kh}, \quad (\text{II.30})$$

où $\hat{S}$ est défini comme le tenseur de conformité.

II.2.2 Notation de Voigt

Pour exprimer une relation entre la contrainte et la déformation en terme des éléments de matrice pour un matériau élastique linéaire, on doit utiliser la notation du Voigt [88].

En partons de la symétrie du tenseur de déformation et de contrainte, nous avons seulement 6 indices et il est préféré de travailler avec la transformation des indices du Voigt en faisant les changements : $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 32 \rightarrow 4, 13 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6$, alors dans cette notation le tenseur de déformation est de la contrainte sont exprimés comme vecteurs colonnes 6×1 , donc les tenseurs de la rigidité et de la conformité sont exprimés comme des matrices 6×6 , où nous utilisons aussi, la transformation du Voigt $C_{ijkh} \rightarrow C_{\lambda\mu}$.

L'équation (II.33) peut être écrite comme :

$$T_\lambda = C_{\lambda\mu} \epsilon_\mu, \quad \text{avec} \quad (ij) \rightarrow \lambda \quad \text{et} \quad (kh) \rightarrow \mu. \quad (\text{II.31})$$

Sous forme matricielle on remplace l'équation :

$$\begin{pmatrix} T_{11} \\ T_{22} \\ T_{33} \\ T_{23} \\ T_{31} \\ T_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1132} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2232} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3332} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{3211} & C_{3222} & C_{3233} & C_{3232} & C_{3231} & C_{3212} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3132} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1232} & C_{1231} & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} \end{pmatrix},$$

par

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix}.$$

En imposant la symétrie des cristaux, le nombre des constantes élastiques linéaires du tenseur de rigidité peut être réduit.

Par exemple, dans le cas d'un matériau isotrope, il y a seulement deux constantes élastiques indépendantes, le tenseur de la rigidité d'un matériau isotrope s'écrit en utilisant la notation du Voigt.

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix}.$$

II.2.3 Déformation plane

Nous allons maintenant s'intéresser au cas de la déformation plane, où le déplacement infinitésimal $u = (u_1, u_2, 0)$ a seulement deux composantes $u_1 = f(x_1, x_2)$ et $u_2 = g(x_1, x_2)$, donc $\hat{\epsilon} = \frac{1}{2}(\nabla u + \nabla u^T)$ prend la forme suivante :

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & 0 \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Il est maintenant facile d'introduire la notation bidimensionnelle, où l'équation constitutive est écrite seulement avec des matrices à rang 2 comme :

$$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{12} & T_{22} \end{pmatrix}$$

En utilisant les conditions aux bords de la contrainte plane au lieu de la déformation plane, nous avons $\hat{T}n = 0$, où n le vecteur normal parallèle à l'axe x_3 , par conséquent le tenseur de la contrainte prend la forme suivante :

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & 0 \\ T_{12} & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

II.3 Elasticité linéaire

II.3.1 Comportement des matériaux

Lors de l'application d'une contrainte, le matériau se comporte d'une manière différente selon l'amplitude de la contrainte appliquée [89–92]. On remarque souvent des variations au niveau de la taille et de la forme du matériau. La figure II.5 illustre le comportement mécanique du matériau lorsqu'il subit une contrainte qu'on peut les diviser en 3 zones. Dans la première zone on voit une réponse linéaire entre contrainte et déformation ainsi cette zone est dite la zone élastique linéaire dans laquelle le matériau récupère ses dimensions et sa forme initiale une fois les contraintes sont retirées. La première zone est directement suivie par une zone non linéaire dite zone de l'élasticité non linéaire où la courbe n'a plus une allure linéaire. Finalement, dans la troisième zone qui est la zone plastique, le matériau se déforme de façon irréversible ainsi un matériau dans cette zone ne récupère plus sa structure initiale malgré la suppression des contraintes causant la déformation. Par conséquent plus on augmente les contraintes dans cette zone le matériau subit des dégradations de ses propriétés structurales ainsi que mécaniques jusqu'à atteindre la rupture.

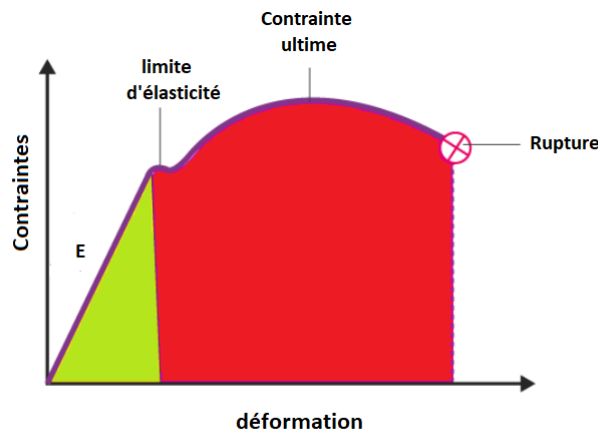


FIGURE II.5 – Réponses contrainte-déformation.

Le comportement des matériaux présente aussi une utilité très importante, il s'agit d'étudier l'instabilité des matériaux, à travers la détermination des deux points critiques ϵ_{C1} et ϵ_{C2} . Le premier point critique ϵ_{C1} correspond au point maximal de la courbe présentant la contrainte en fonction de la déformation comme indiqué dans la figure II.6. Ce point critique est très important car il correspond à l'instabilité des phonons, à ce point les vecteurs d'ondes des modes acoustiques longitudinales deviennent des modes imaginaires. Le deuxième point critique ϵ_{C2} représente la limite de la région élastique dans laquelle le matériau conserve sa structure cristallographique et qui correspond au point maximal de la courbe qui représente l'énergie de déformation en fonction de la déformation comme illustré dans la figure II.6. Lorsque la déformation ϵ est entre ϵ_{C1} et ϵ_{C2} , le matériau se trouve dans la région méta-stable et sa structure peut être facilement endommagée.

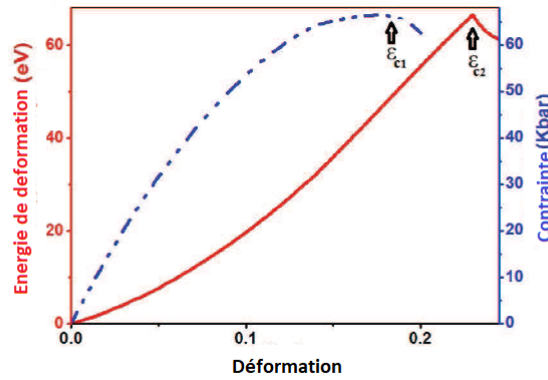


FIGURE II.6 – Variation de l'énergie de déformation et de la contrainte en fonction de la déformation appliquée.

Dans ce qui suit on va se concentrer sur la zone linéaire de la réponse contrainte-déformation qui s'agit de l'élasticité linéaire tous en décrivant les grandeurs de base qui les caractérise.

II.3.2 Module de Young

Le module de Young est une constante numérique du nom du médecin et physicien anglais du XVIIIe siècle Thomas Young, qui décrit les propriétés élastiques d'un solide soumis à une tension ou une compression uniaxiale. Comme dans le cas d'une tige métallique qui après avoir été étirée ou comprimée dans le sens de la longueur revient à sa longueur d'origine. Le module de Young est une mesure de la capacité d'un matériau à résister aux changements de longueur sous tension ou compression longitudinale [93–95]. Le module de Young est parfois appelé module d'élasticité, il est noté E ou des fois Y et son unité est $(N.m^{-2})$ et il est défini comme étant la contrainte longitudinale divisée par la déformation.

La figure II.7 illustre une déformation d'un matériau après avoir subi une contrainte uniaxiale. Le matériau ayant une section transversale A est tirée par une force F , il s'étend de sa longueur d'origine L_0 à une nouvelle longueur L . La contrainte est le quotient de la force de traction divisé par l'aire de la section transversale ou $\frac{F}{A}$ [96, 97]. Tandis que la déformation ou déformation relative est le changement de longueur, $L - L_0$, divisé par la longueur d'origine, ou $\frac{L - L_0}{L_0}$. Ainsi, le module de Young peut être exprimé mathématiquement par :

$$E = \frac{FL_0}{A(L - L_0)} \quad (II.32)$$

Le module de Young n'a de sens que dans la zone dans laquelle la contrainte est proportionnelle à la déformation, et le matériau reprend ses dimensions d'origine lorsque la force externe est supprimée. Au fur et à mesure que les contraintes augmentent, le matériau peut s'écouler, subir une déformation permanente ou finalement se rompre.

Le module de Young E décrit la propriété mécanique d'un matériau de résister à la compression ou à l'allongement par rapport à sa longueur, ainsi plus un matériau présente un module de Young élevé plus il est rigide et résistant aux déformations [98–102]. Comme on a vu dans la section précédente, la relation qui relie linéairement les contraintes appliquées au matériau par les déformations observées est décrite par la loi d'Hooke :

$$T_{ij} = C_{ijkh}\epsilon_{kh}, \quad (\text{II.33})$$

avec $\hat{T}$ est le tenseur de la contrainte, ϵ est le tenseur de la déformation et $\hat{C}$ est le tenseur des constantes élastiques. La contrainte est proportionnelle à la déformation :

$$\sigma = E\epsilon. \quad (\text{II.34})$$

Il est bien clair que le module de Young est une combinaison des constantes élastiques. La relation entre le module de Young et les constantes élastiques pour les matériaux 2D dans les directions x et y est exprimée par l'équation :

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}} \\ E_y &= \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{22}} \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

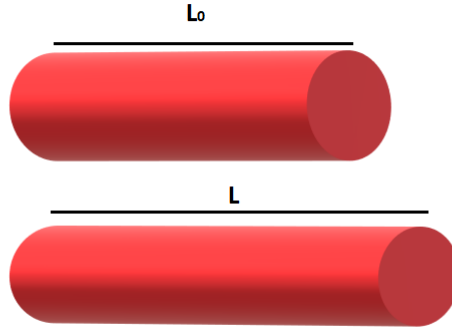


FIGURE II.7 – Matériau élastique avant et après déformation.

II.3.3 Coefficient de Poisson

Lorsqu'on tire un matériau dans une direction longitudinale, la direction transversale se contracte. Le coefficient de Poisson est défini comme étant le rapport entre la déformation de contraction transversale et la déformation d'extension longitudinale dans la direction de la force d'étirement [103–106]. Il est nommé d'après Siméon Poisson et désigné par la lettre grecque ν .

La figure II.8 illustre un étirement longitudinal d'un matériau.

Si la longueur et la largeur d'origine du matériau sont prises respectivement comme

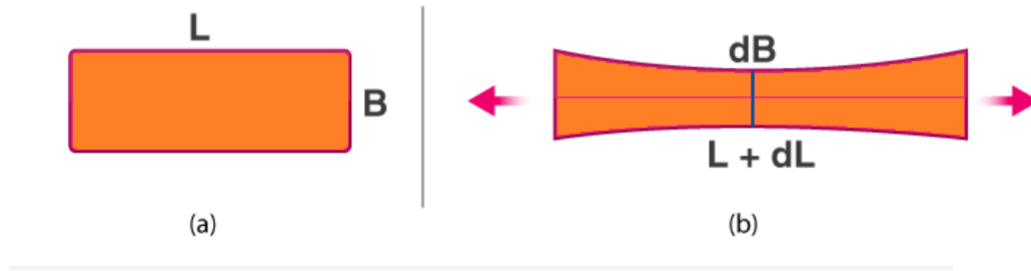


FIGURE II.8 – Matériau élastique avant et après déformation.

L et B , alors lorsqu'il est tiré longitudinalement, il a tendance à se comprimer latéralement. En termes simples, la longueur a augmenté d'une quantité dL et la largeur a diminué d'une quantité dB . Dans ce cas :

$$\begin{aligned}\epsilon_t &= -\frac{dB}{B} \\ \epsilon_l &= \frac{dL}{L},\end{aligned}\tag{II.36}$$

La formule du coefficient de Poisson est :

$$\nu = -\frac{\epsilon_t}{\epsilon_l},\tag{II.37}$$

où ϵ_t représente la déformation transversale et ϵ_l représente la déformation longitudinale.

Le coefficient de Poisson n'a pas d'unité et il est maximal pour un matériau incompressible élastique idéal et sa valeur est de 0.5. Pour la plupart des matériaux d'ingénierie, le coefficient de Poisson se situe entre 0.25 et 0.33 [107–109].

Le coefficient de Poisson ν est aussi une combinaison des constantes élastiques.

II.4 Conductivité thermique

II.4.1 Modèle de Slack

Dans les semi-conducteurs, les phonons sont les porteurs principaux de la chaleur [110]. Donc à fin de bien étudier le transport de la chaleur, l'étude des phonons est une étape primordiale.

La dispersion des phonons dans les matériaux est principalement effectuée par trois choses : a) la masse atomique des composants du matériau, b) les liaisons interatomiques et c) la diffusion entre les phonons [111, 112].

Matériaux	Diamant	Graphite	graphene	silicene	germanene	stanene
$\theta_D(K)$	2230	1000	2539	680	352	198

TABLEAU II.2 – Température de Debye θ_D de quelques matériaux.

Temperature de Debye

La température de Debye θ_D représente la température au delà de laquelle toutes les modes de phonons sont excitées. Elle décrit aussi la rigidité des interactions inter-atomiques, elle est exprimée par l'équation :

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_{max}}{K_B}, \quad (\text{II.38})$$

où $\hbar$ est la constante de Plank, ω_{max} est la fréquence des phonons maximale et K_B est la constante de Boltzmann. Le tableau III.6 présente des valeurs de θ_D de quelques matériaux.

Paramètre de Gruneisen

Le paramètre qui décrit les interactions entre les phonons est appelé paramètre de Gruneisen noté γ , plus la valeur de γ est élevée dans un matériau plus les vibrations anharmoniques dans le matériau sont fortes. Le paramètre de Gruneisen pour chaque mode de phonon γ_i est défini par la variation de la fréquence de phonon par rapport à la variation du volume et prend la forme suivante :

$$\gamma_\lambda = \frac{-d\omega_\lambda}{dV}, \quad (\text{II.39})$$

où ω_λ est la fréquence de phonon pour chaque mode λ et V est le volume. Tandis que le paramètre de Gruneisen total γ est calculé en utilisant l'équation :

$$\gamma = \frac{1}{C_v} \sum_{\lambda, q} \gamma_\lambda(q) C_{v, \lambda}(q), \quad (\text{II.40})$$

où q , C_v et $C_{v, \lambda}$ sont le vecteur d'onde, la chaleur spécifique et la chaleur spécifique pour le mode phonon λ respectivement.

Conductivité thermique

Selon l'expression de Slack, en supposant que seuls les modes phonons acoustiques participent dans le processus de conduction thermique, la conductivité thermique K_l peut être donnée par :

$$K_l = A \frac{M \theta_D^2 \delta n^{\frac{1}{3}}}{\gamma^2 T}, \quad (\text{II.41})$$

où M est la masse atomique moyenne dans le cristal, δ est le volume par atome, n est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire primitive, et A est une constante qui

est donnée par [113] :

$$A = \frac{2.43 \times 10^{-6}}{1 - \frac{0.514}{\lambda} + \frac{0.228}{\lambda^2}}, \quad (\text{II.42})$$

où les unités de K_l , M et δ sont respectivement prises comme $W/m.K$, amu et $\text{\AA}$. D'après le modèle de Slack il est bien claire que les matériaux ayant une valeur élevée de la conductivité thermique doivent avoir une valeur élevée de θ_D , une masse atomique moyenne M élevée et un paramètre de Gruneisen γ faible.

II.4.2 Equation de transport de Boltzmann BTE

Le courant thermique J provient d'un gradient de température ΔT . Dans le régime linéaire, les composantes de la conductivité thermique k sont définies par l'équation :

$$J^\alpha = - \sum_{\beta} K^{\alpha\beta} (\Delta)^\beta. \quad (\text{II.43})$$

Le courant thermique J peut être obtenu à travers l'équation :

$$J = \sum_p \int f_\lambda \hbar \omega_\lambda v_\lambda \frac{dq}{(2\pi)^3}, \quad (\text{II.44})$$

où λ comprend à la fois un indice de branche de phonon p et un vecteur d'onde q , ω_λ et v_λ sont la fréquence angulaire et la vitesse de groupe du mode phonon λ respectivement, et f_λ est la fonction de la distribution de phonon. A l'équilibre thermique, les phonons sont distribués selon les statistiques de Bose – Einstein $f_0(\omega_\lambda)$. En présence d'un gradient de température ΔT , f s'écarte de f_0 . Deux facteurs affectent la distribution des phonons : la diffusion due au gradient de la température ΔT et la diffusion résultant des processus de diffusion de phonon autorisés. A l'état d'équilibre, le taux de changement de la distribution doit disparaître [114], ainsi :

$$\frac{\partial f_\lambda}{\partial t} = \left(\frac{\partial f_\lambda}{\partial t}\right)_{diffusion} + \left(\frac{\partial f_\lambda}{\partial t}\right)_{scattering} = 0, \quad (\text{II.45})$$

où

$$\left(\frac{\partial f_\lambda}{\partial t}\right)_{diffusion} = -\Delta T \cdot V_\lambda \frac{\partial f_\lambda}{\partial T}, \quad (\text{II.46})$$

et la diffusion $\left(\frac{\partial f_\lambda}{\partial t}\right)_{diffusion}$ dépend des processus de diffusion spécifiques, qui peut être analysée dans le cadre de la théorie des perturbations. Dans les cristaux, les phonons sont dispersés principalement en raison des interactions entre phonon-phonon et les impuretés telles que les isotopes. Dans la plupart des situations pratiques, la norme de ΔT est suffisamment petite pour que f_λ peut être étendu au premier ordre dans ΔT de tel sorte que $f_\lambda = f_0(\omega_\lambda) + g_\lambda$, où g_λ dépend linéairement de ΔT . Nous pouvons choisir d'exprimer cette dépendance comme : $g_\lambda = -F_\lambda \cdot \Delta T \frac{df_0}{dT}$. Lorsque les seules sources de diffusion sont les processus à deux et trois phonons, F_λ prend la forme [115–117] :

$$F_\lambda = \tau_\lambda^0(v_{\lambda+\Delta_\lambda}). \quad (\text{II.47})$$

Ici, τ_λ^0 est le temps de relaxation du mode de phonon λ obtenu à partir de la théorie des perturbations et Δ_λ est la mesure de combien la population d'un mode phonon spécifique s'écarte de la prédiction de l'approximation du temps de relaxation RTA négligeant le vrai dispersions de phonons. Plus explicitement, Δ_λ et τ_λ^0 sont calculés comme :

$$\Delta_\lambda = \frac{1}{N} \sum_{\lambda'\lambda''}^+ \Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^+ (\epsilon_{\lambda\lambda''} F_{\lambda''} - \epsilon_{\lambda\lambda'} F_{\lambda'}) + \frac{1}{N} \sum_{\lambda'\lambda''}^- \frac{1}{2} \Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^- (\epsilon_{\lambda\lambda''} F_{\lambda''} + \epsilon_{\lambda\lambda'} F_{\lambda'}) + \frac{1}{N} \sum_{\lambda'} \Gamma_{\lambda\lambda'} \epsilon_{\lambda\lambda'} F_{\lambda'}, \quad (\text{II.48})$$

et

$$\frac{1}{\tau_\lambda^0} = \frac{1}{N} \left(\sum_{\lambda'\lambda''}^+ \Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^+ + \sum_{\lambda'\lambda''}^- \frac{1}{2} \Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^- + \sum_{\lambda'} \Gamma_{\lambda\lambda'} \right), \quad (\text{II.49})$$

où une discrétisation de la zone de Brillouin (BZ) est introduite en une grille régulière centrée de $N = N1 \times N2 \times N3$ q points, et $\epsilon_{\lambda\lambda'} = \frac{\omega_{\lambda'}}{\omega_\lambda}$. la conservation du quasimo-

mentum exige que $q'' = q \pm q' + Q$ dans la sommation $\sum^\pm$ pour certains vecteurs de réseau réciproque Q tel que q'' soit dans la même image de la zone de Brillouin comme q et q' . La régularité de la grille d'échantillonnage garantit qu'il contient également q'' . Les quantités $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^\pm$ dans l'équation sont une diffusion à trois phonons taux, et peut être exprimé comme :

$$\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^+ = \frac{\hbar\pi}{4} \frac{f_0' - f_0''}{\omega_\lambda \omega_{\lambda'} \omega_{\lambda''}} |V_{\lambda\lambda'\lambda''}^+|^2 \delta(\omega_\lambda + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}), \quad (\text{II.50})$$

$$\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^- = \frac{\hbar\pi}{4} \frac{f_0' + f_0'' + 1}{\omega_\lambda \omega_{\lambda'} \omega_{\lambda''}} |V_{\lambda\lambda'\lambda''}^-|^2 \delta(\omega_\lambda - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}), \quad (\text{II.51})$$

pour simplifier, f_0' représente $f_0(\omega_{\lambda'})$ et ainsi de suite. $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^+$ correspond aux processus d'absorption, résultant en un seul phonon avec l'énergie combinée de deux phonons incidents ($\omega_\lambda + \omega_{\lambda'} = \omega_{\lambda''}$) alors que $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^-$ décrit des processus d'émission dans lesquels l'énergie d'un phonon incident est répartie entre deux phonons ($\omega_\lambda = \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''}$). La conservation de l'énergie dans les processus d'absorption et d'émission est assurée par les distributions δ de Dirac en équations II.50 et II.51. Pour réussir à calculer les valeurs de $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^\pm$, nous avons besoin des éléments de matrice de diffusion $V_{\lambda\lambda'\lambda''}^\pm$, donnés par [118] :

$$V_{\lambda\lambda'\lambda''}^\pm = \sum_i \sum_{j,k} \sum_{\alpha\beta\gamma} \phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \frac{e_\lambda^\alpha(i) e_{p',\pm q'}^\beta(j) e_{p'',-q''}^\gamma(k)}{\sqrt{M_i M_j M_k}}, \quad (\text{II.52})$$

celles-ci dépendent à leur tour des fonctions propres normalisées $e_{p,q}$ des trois phonons impliqués et sur les IFC anharmoniques $\phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial^3 E}{\partial r_i^\alpha \partial r_j^\beta \partial r_k^\gamma}$. Dans ces expressions, i, j et k s'exécutent sur des indices atomiques tandis que α, β et γ désignent des coordonnées cartésiennes. Dans les sommes, i court seulement sur les atomes dans ce que nous appellerons la cellule unitaire centrale, mais j et k couvrent l'ensemble du système. r_i^α et M_i désignent la composante α du déplacement de la position d'équilibre et de la masse de le i ème atome, respectivement. Enfin, $e_\lambda^\alpha(i)$ est la composante α du fonction propre du mode λ au i ème atome. Outre les processus à trois phonons, nous incluons

également la contribution aux probabilités de diffusion du désordre isotopique, avec des taux donnés par [119, 120] :

$$\Gamma_{\lambda\lambda'} = \frac{\pi w^2}{2} \sum_i g(i) |e_{\lambda}^*(i) \cdot e_{\lambda'}(i)|^2 \delta(w_{\lambda} - w_{\lambda'}), \quad (\text{II.53})$$

où $g(i) = \sum_s f_s(i) [1 - M_s(i)/\bar{M}(i)]^2$ est la déviation de Pearson coefficient des masses $M_s(i)$ des isotopes s de l'atome i et $\bar{M}(i) = \sum_s f_s(i) M_s(i)$ est leur moyenne. Finalement la conductivité thermique K_l peut être obtenu en termes de F comme :

$$K_l^{\alpha\beta} = \frac{1}{K_B T^2 \omega N} \sum_{\lambda} f_0(f_0 + 1) (\hbar w_{\lambda})^2 v_{\lambda}^{\alpha} F_{\lambda}^{\beta}. \quad (\text{II.54})$$

II.4.3 Outil de calcul de la conductivité thermique

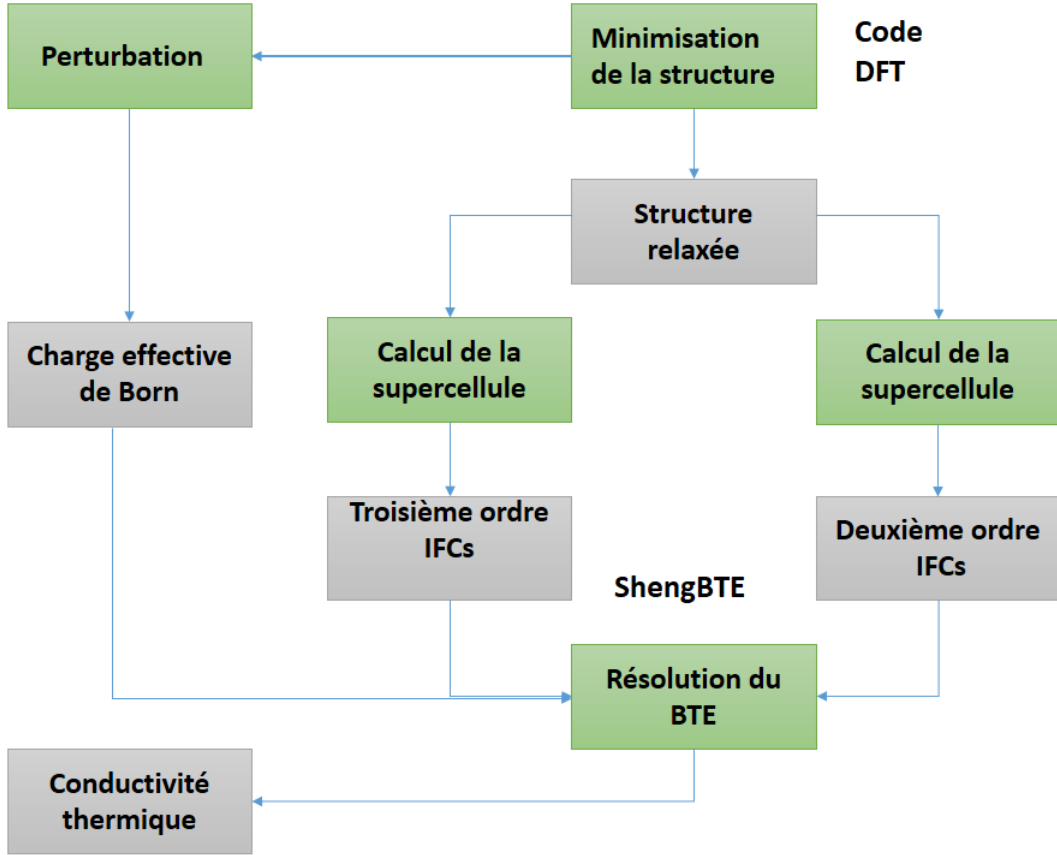


FIGURE II.9 – Shéma de la méthode de la simulation de la conductivité thermique par BTE.

La figure II.9 illustre les détails de calcul de la conductivité thermique en utilisant l'équation de transport de Boltzmann. Les calculs commençant avec la détermination de la structure relaxée de chaque solide, puis les constantes de forces d'interactions IFC de second ordre et de troisième ordre sont calculés en utilisant les calculs DFT.

Les charges effectives de Born vont également être calculées en utilisant l'approche perturbative DFPT. Les constantes de forces d'interaction IFC du second et troisième ordre ainsi que la charge effective de Born sont ensuite employés dans l'équation de transport de Boltzman BTE dont la résolution donne la conductivité thermique et autres grandeurs thermiques.

Dans ce chapitre, on a présenté dans un premier lieu le concept de base de la théorie de l'élasticité, ainsi que les grandeurs de base de l'élasticité linéaire tels que le module de Young et le coefficient de Poisson.

Dans un deuxième lieu on a présenté l'équation de transport de Boltzmann BTE à travers laquelle on peut calculer la conductivité thermique ainsi que l'outil de calcul. On a aussi décrit autres grandeurs thermiques qui sont en relation avec la conductivité thermique tels que la température de Debye, le paramètre de Gruneisen et le temps de relaxation des phonons.

Chapitre III

Nouveaux matériaux 2D

La découverte du graphène et son énorme impact sur la recherche scientifique a lancé la recherche d'autres éléments bidimensionnels (2D) qui ont des propriétés potentiellement similaires. Le silicène, le germanène et le stanène présentent des matériaux 2D nid d'abeilles dont les atomes qui les composent appartiennent à la *IV* colonne du tableau périodique. Contrairement au graphène, ces matériaux sont stables dans des structures bouclées grâce à l'hybridation sp^3 , et ce flambage augmente en augmentant la masse atomique de l'élément chimique de chaque matériau. Le silicène, le germanène et le stanène sont tous synthétisés et montrent des propriétés très importantes. En particulier, ils ont tous un gap nul.

L'hybridation du graphène avec les matériaux 2D du groupe *IV* donne un nouveau type de matériaux hybrides du groupe *IV*. Ces matériaux 2D, notamment le graphène-silicène (SiC), le graphène-germanène (GeC) et le graphène-stanène (SnC) présentent un gap non nul et d'autres propriétés intéressantes qui ont fait l'objet de nos publications [6–8]. L'hybridation des matériaux 2D ne se limite pas seulement aux matériaux du groupe *IV*, mais un autre type de matériaux hybrides a attiré un grand intérêt, il s'agit des matériaux 2D hybrides du groupe *III – V*, tel que BN, BP, AlN et AlP. Ces matériaux ont des structures en nids d'abeilles planes à grande énergie de gap directe dans les composés BN et BP, mais indirecte dans les semi-conducteurs AlN et AlP [13].

Pour les applications nanoélectromécaniques et l'enregistrement thermo-optique, les matériaux 2D Janus ont suscité beaucoup d'intérêt. La synthèse des structures Janus (F,H) produit de nouvelles dérivées stoechiométriques stables [23].

Dans ce chapitre, on va commencer par présenter les matériaux 2D notamment les allotropes du carbone et les propriétés, puis on va mettre l'accent sur le graphène, son isolation, sa cristallographie et quelques unes de ses propriétés extraordinaires. Ensuite, on va enchaîner avec d'autres matériaux 2D type monocouches en nids d'abeilles du groupe *IV* incluant le silicène, le germanène et le stanène. Les structures cristallographiques ainsi que les propriétés des matériaux 2D hybrides du groupe *IV* et *III-V* sont aussi présentées.

A la fin de ce chapitre, on présentera l'expérience de la nanoindentation du graphène qui a montré que le graphène présente une réponse élastique non linéaire entre contrainte et déformation. En particulier, on va étudier le module effectif non linéaire ainsi que l'effet de la pression sur les constantes élastiques linéaire pour les matériaux 2D.

III.1 Les matériaux 2D à base de carbone

III.1.1 Les allotropes du carbone

Le carbone est l'atome qui appartient à la 4^{ième} colonne du tableau périodique des éléments chimiques, il présente une structure électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ dans laquelle quatre électrons de valence sont libres à se déplacer et contribuent aux propriétés électroniques des matériaux à base du carbone. Cet atome présente l'élément chimique le plus abondant dans la nature et qui est fondamental à la vie. Le carbone peut adopter plusieurs formes cristallines qu'on appelle les allotropes de carbone. Parmi ces allotropes on peut citer : le diamant, le graphite, le fullerène et les nanotubes de carbone, comme indiqué dans la figure III.1.

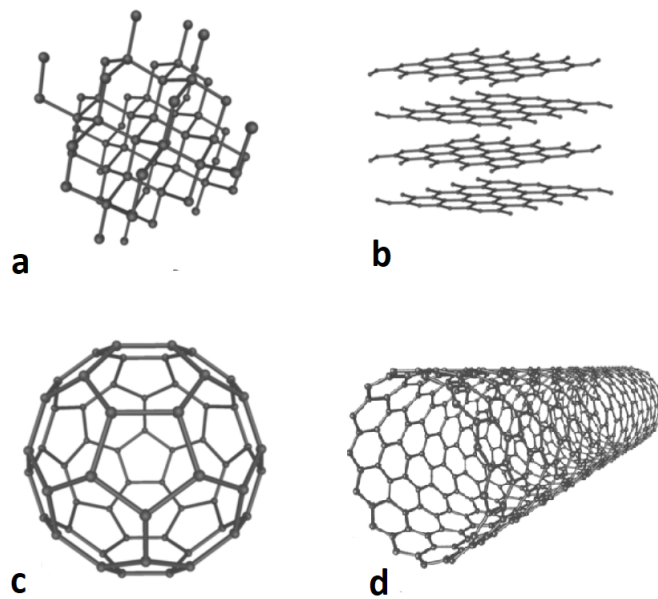


FIGURE III.1 – Quatre formes allotropiques du carbone. a) diamant, b) graphite, c) Fullerène, d) nanotubes de carbone.

Les différentes formes allotropes du carbone présentent des hybridations et structures cristallines différentes. Le tableau III.1 résume les caractéristiques de chaque forme allotrope du carbone. Bien que le graphite, le fullerène et les nanotubes du carbone présentent tous une hybridation sp^2 des atomes de carbone, le diamant présente une hybridation sp^3 .

Les allotropes du carbone présentent des propriétés importantes et diverses, on va faire une brève description de chacune des quatres formes allotropes du carbone ainsi que leurs propriétés et applications.

Forme	hybridation	structure
Diamant	sp^3	cristal tétraédrique
Graphite	sp^2	cristal trigonal
Fullerène	sp^2	cluster
Nanotube de carbone	sp^2	simple, double ou multiple parois

TABLEAU III.1 – Hybridations et structures cristallines de quelques allotropes du carbone.

Diamant

Le diamant est probablement l'allotrope de carbone le plus connu. Dans cet allotrope, les atomes de carbone sont reliés entre eux par une liaison covalente sp^3 en un réseau ayant une structure cristalline cubique à faces centrées. Il possède des qualités physiques exceptionnelles, dont la plupart proviennent de la forte liaison covalente entre ses atomes. Chaque atome de carbone dans un diamant est lié de manière covalente à quatre autres carbones dans un tétraèdre. Ce réseau stable de liaisons covalentes et d'anneaux hexagonaux est la raison pour laquelle le diamant est si incroyablement fort en tant que substance.

En conséquence, le diamant présente parmi les matériaux ayant une rigidité et une conductivité thermique les plus élevées. De plus, sa rigidité empêche la contamination par de nombreux éléments. La surface du diamant est lipophile et hydrophobe, ce qui signifie qu'il ne peut pas être mouillé par l'eau mais peut être dans l'huile. Les diamants ne réagissent généralement pas avec les réactifs chimiques, y compris les acides et les bases fortes. Le diamant peut être utilisé dans pas mal d'application qu'on peut citer : le perçage et le meulage, les bijoux, et dans l'industrie des semi-conducteurs [121].

Graphite

Le graphite a une structure plane en couches. Dans chaque couche, les atomes de carbone sont disposés dans un réseau hexagone avec une distance interatomique de $0.142nm$, tandis que la distance entre couches est de $0.335nm$. Le graphite peut conduire l'électricité en raison de la vaste délocalisation des électrons dans les couches de carbone comme les électrons sont libres de se déplacer, l'électricité se déplace dans le plan des couches. Le graphite possède également des propriétés autolubrifiantes et lubrifiantes à sec. Le graphite a des applications dans les matériaux prothétiques contenant du sang et les matériaux résistants à la chaleur car il peut résister à des températures allant jusqu'à $3000C$. Le graphite est utilisé dans les crayons et les lubrifiants. C'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité. Sa conductivité élevée le rend utile dans les produits électroniques tels que les électrodes, les batteries et les panneaux solaires [122].

Nanomatériaux de carbone

Les nanomatériaux de carbone constituent une autre classe d'allotropes de carbone. Les fullerènes sont des molécules d'une taille variable composées entièrement de carbone qui prennent la forme de sphères creuses, d'ellipsoïdes ou de tubes. Les fullerènes font

l'objet d'intenses recherches, à la fois en raison de leur chimie unique et pour leurs applications technologiques, notamment en science des matériaux, en électronique et en nanotechnologie [123, 124]. Les nanotubes de carbone sont des molécules de carbone cylindriques qui présentent une résistance extraordinaire et des propriétés électriques uniques et sont des conducteurs efficaces de chaleur [125, 126]. Les nanobuds de carbone sont des allotropes récemment découverts dans lesquels des bourgeons de type fullerène sont attachés de manière covalente aux parois latérales externes d'un nanotube de carbone. Les nanobuds présentent donc des propriétés à la fois des nanotubes et des fullerènes.

III.1.2 Graphene

Le graphène présente un autre allotrope de carbone. Une façon de penser au graphène est de considérer une feuille du graphite comme indiqué dans la figure III.2.

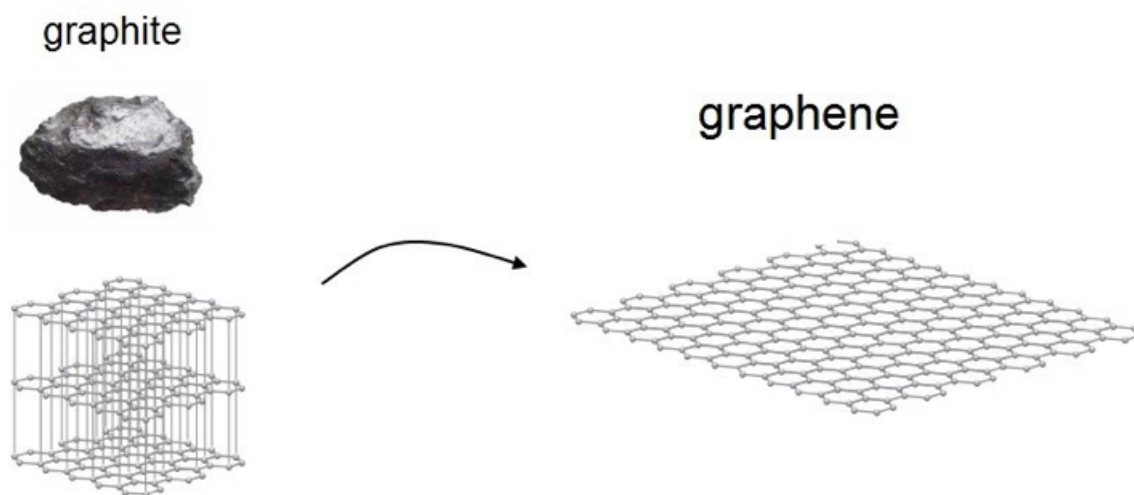


FIGURE III.2 – Une feuille du graphène à partir du graphite.

Commençons par un petit historique de la synthèse du graphène. Plusieurs tentatives ont été faites pour synthétiser une feuille de graphène. En 1975, le graphite à quelques couches a été synthétisé sur une surface de platine monocristallin par la méthode de la décomposition chimique, mais n'a pas été désigné comme graphène en raison d'un manque de techniques de caractérisation [127]. Au cours de ces périodes, les propriétés électroniques du graphène n'ont jamais été étudiées en raison de la difficulté à isoler et en les transférant sur des substrats isolants. Mais à la fin années 90, Ruoff et ses collègues ont essayé d'isoler des feuilles minces du graphite sur le substrat SiO_2 par frottement mécanique sur HOPG (Graphite Pyrolytique Hautement Orienté) [128]. Cependant, il n'y avait aucun rapport sur leurs propriétés électroniques.

La première obtention du graphène a été en 2004 quand Andre Geim et Konstantin Novoselov ont pu isoler une feuille de graphène grâce à l'exfoliation mécanique du graphite qui consiste à coller et décoller le graphite par du ruban adhésif jusqu'à avoir une seule feuille du graphite sur le substrat comme indiqué dans la figure III.3 [129–131].

Pour cela, ils ont reçu le prix Nobel en physique en 2010 et ont suscité l'intérêt de tous les autres depuis cette découverte.

Bien que cette méthode donne le graphène de la plus haute qualité mais pour la masse de production, d'autres méthodes de fabrication sont nécessaires qui peuvent synthétiser le graphène à l'échelle d'une plaquette. Ces dernières années, des techniques diverses ont été mises en place pour la synthèse du graphène. Cependant, l'exfoliation mécanique [132], exfoliation chimique [133, 134], synthèse chimique [135], et la déposition en vapeur chimie (CVD) [136] sont couramment les méthodes les plus utilisées aujourd'hui. Certaines autres techniques sont également rapportées tels que la décompression du nanotube [137–139] et la synthèse par micro-ondes [140]. Bien que l'exfoliation mécanique utilisant AFM cantilever s'est avéré capable de fabriquer graphène à quelques couches, la limitation du processus était l'épaisseur du graphène qui varie jusqu'à 10nm , ce qui est comparable à 30 couches de graphène.

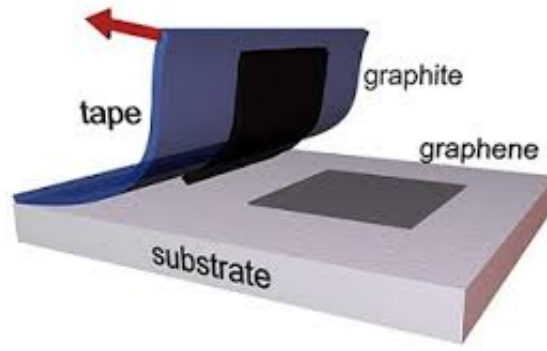


FIGURE III.3 – Exfoliation mécanique du graphène à partir du graphite.

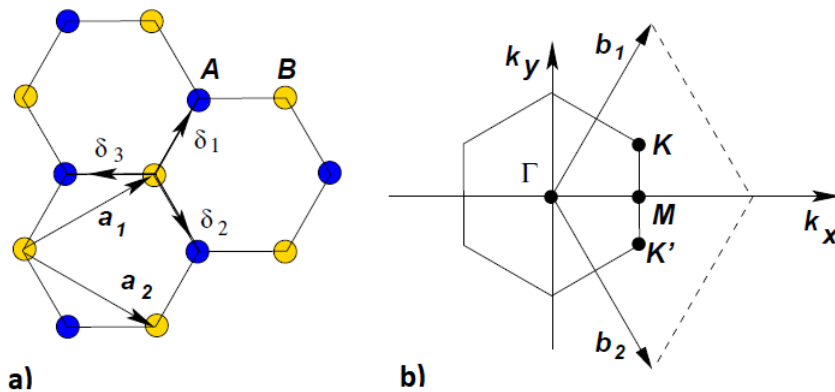


FIGURE III.4 – **a** : Structure de réseau de graphène fabriqué à partir de deux réseaux triangulaires interpénétrant, **b** : Zone de Brillouin correspondante.

Le graphène est formé des atomes de carbone qui sont arrangés dans une structure hexagone comme indiqué dans la figure III.4. La structure du graphène peut être vue comme une cellule triangulaire contenant deux atomes par maille élémentaire. Les vecteurs de la maille élémentaire prennent la forme :

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

avec a présente la distance entre deux atomes de carbone et prend la valeur $1.42\text{\AA}$. Les vecteurs de la maille réciproque prennent la forme :

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \\ b_2 &= \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Les points de Dirac K et K' qui présente les bords de la zone de Brillouin prennent les formes :

$$\begin{aligned} K &= \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \\ K' &= \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

Les trois vecteurs des voisins proches dans l'espace réel prennent les formes :

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \\ \delta_2 &= \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \\ \delta_3 &= -a(1, 0), \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

tandis que les six deuxièmes proches voisins prennent les formes :

$$\begin{aligned} \delta'_1 &= \pm a_1 \\ \delta'_2 &= \pm a_2 \\ \delta'_3 &= \pm(a_2 - a_1) \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

Les recherches théoriques et expérimentales sur les propriétés du graphène ont montré des propriétés exceptionnelles. On peut citer d'une manière brève parmi ces propriétés :

— **Propriétés électroniques :**

Le graphène montre des propriétés excellentes de transport d'électrons grâce à sa structure cristalline hexagone 2D et la présence des porteurs de charge se comportant comme des particules sans masse [141, 142].

— **Propriétés thermiques :**

Le graphène est un conducteur thermique parfait, il présente une conductivité thermique très élevée d'une valeur d'environ plus que $5000 W.K^{-1}m^{-1}$ qui est supérieure à celle des nanotubes de carbone, du graphite et du diamant. Le graphène conduit la chaleur dans toutes les directions, c'est un conducteur isotrope [143].

— **Propriétés mécaniques :**

Le graphène est l'un des matériaux les plus minces dans monde, avec une épaisseur d'environ $0.34nm$, Il est reconnu comme le matériau 2D le plus résistant, il est beaucoup plus dur que l'acier ou le diamant. Le graphène a une résistance à la traction de plus que $1Tpa$ [144]. Les feuilles de graphène sont flexibles, en fait le graphène est le cristal le plus extensible, il peut être étiré jusqu'à 20% de sa taille initiale sans être casser [145]. Enfin, le graphène parfait est également très imperméable et même les atomes d'hélium ne peuvent pas le traverser.

— **Propriétés optiques :**

Le graphène est extrêmement fin, mais c'est toujours un matériau visible, car il absorbe environ 2,3% de lumière blanche [146]. Combinez cela avec les propriétés électroniques étonnantes du graphène, et il s'avère que le graphène peut théoriquement être utilisé pour fabriquer des cellules solaires très efficaces.

Malgré l'absence de la bande interdite du graphène, il est peu probable que le graphène en fasse un produit intégré à haute performance dans les circuits logiques. Cependant, de nombreuses autres applications électroniques de graphène sont en cours de développement. Les propriétés physiques exceptionnelles du graphène le rend un candidat potentiel dans plusieurs applications. Dans le tableau III.2 on a cité quelques applications potentielles du graphène en optique et en électronique.

Electroniques applications	Photoniques applications
Ecran tactile	Photodétecteur
Papier électronique	Contrôleur de polarisation
Diode électroluminescente organique	Modulateur optique
Transistor à haute fréquence	Isolateur
Transistor logique	laser verrouillé en mode solide

TABLEAU III.2 – Quelques applications électroniques et photoniques potentielles du graphène.

III.1.3 Dérivées du graphène

Après la synthèse du graphène, les cristaux atomiquement minces ont récemment devenu un centre d'attention dans la physique des nouveaux matériaux. Plus précisément les dérivés du graphène ont montré des propriétés fascinantes, parmi ces dérivés on peut citer les nanorubans de graphène, le graphane, et les matériaux 2D hexagonaux du groupe IV à savoir le silicène, germanène et stanène.

Nanorubans de graphène

La terminaison finie du graphène donne des structures quasi unidimensionnelles en forme de ruban avec deux différentes géométries de bords possibles, à savoir zigzag et fauteuil, comme le montre la figure III.5. Ils sont appelés nanorubans de graphène en zigzag (ZGNRs) et nanorubans de graphène de fauteuil (AGNR), respectivement et présentent des propriétés électroniques très différentes résultant de leurs conditions aux limites contrastées. Noter que les atomes le long d'une arête en zigzag proviennent du même sous-réseau, alors que les atomes de deux sous-réseaux différents font colle le long des bords du fauteuil. Des sophistications expérimentales récentes ont rendu

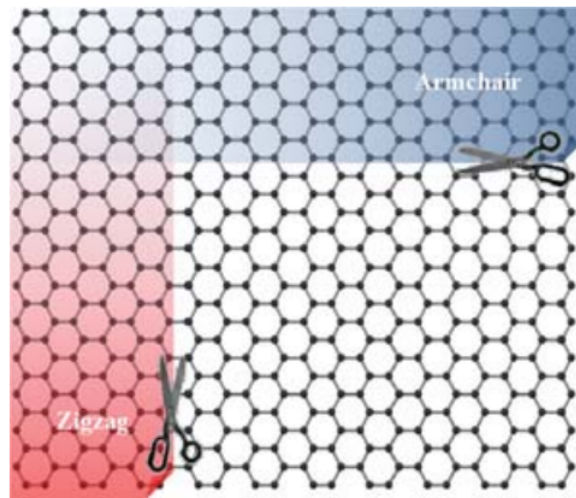


FIGURE III.5 – La représentation schématique de la coupe de la feuille de graphène pour obtenir des nanorubans zigzag et fauteuil.

possible la matérialisation de tels systèmes de largeurs variables avec des bords définis presque en douceur. Ces techniques peuvent être classées en deux catégories :

- **Approche descendante** : Cette approche utilise diverses méthodologies avec facilité pour une intégration efficace des appareils. Suite à cette approche, les nanorubans de graphène (GNR) ont été obtenus en gravant la surface du graphène avec une pointe STM (microscope à effet tunnel) appliquant un potentiel de polarisation constant plus élevé avec un niveau de précision atomique [148]. Le graphène épitaxié à quelques couches a également été modelé par des techniques lithographiques conventionnelles pour fabriquer des dispositifs basés sur le GNR [149, 150]. Des nanoparticules métalliques thermiquement activées ont également été utilisées pour une gravure de précision atomique le long des axes cristallographiques pour obtenir des nanorubans de graphène [151]
- **Approche ascendante** : Cette approche suit la stratégie de attacher de petits blocs de construction moléculaires pour faire pousser des structures de graphène géant en utilisant des voies élégantes de synthèse chimique [152–154]. Cette approche peut fournir des nanostructures de graphène souhaitées comme les nanorubans avec un contrôle total sur leur géométries de bord. Plus important encore,

ces structures avec les bords peuvent être efficacement isolés en couches simples et peuvent être utilisés dans la fabrication d'appareils.

A l'échelle nanométrique, les effets de confinement électronique et les états de bords électroniques deviennent essentiels aux propriétés du graphène. Ces effets dépendent de manière critique de la largeur du ruban et de la nature du bord du ruban. Des nanorubans de graphène ont été largement étudiés théoriquement, expérimentalement et dans la perspective des applications en électronique.

Les premiers calculs de liaison forte ont montré que la structure de bande des rubans dépendent de leur orientation. Plus précisément, les rubans zigzag sont toujours métalliques et les rubans des fauteuils présentent une alternance de structure électronique métallique et de structure présentant un gap selon la largeur du nanorubans de graphène [155]. des calculs ab-initio récents ont confirmé la présence d'une bande interdite significative dans tous les rubans de fauteuil de $1nm$ à $4nm$ de large, avec une valeur de gap qui diminue avec la largeur du nanorubans [156, 157]. Le confinement quantique de la structure géométrique du ruban, en addition de la bande interdite qui peut en principe être modifiée par conception, contrairement à la bande interdite fixe d'un semi-conducteur comme le silicium. Ceci, avec la haute mobilité et capacités de transport à courant élevé rendent les nanorubans de carbone très souhaitable dans les appareils électroniques.

Graphane

Le graphane est le nom donné à une classe de produits hydrogénés de structures de graphène qui sont proches de la couverture complète. Idéalement, chaque atome de carbone de la couche de graphène est lié de manière covalente à un atome d'hydrogène. les liaisons C-H ne peuvent exister que si les atomes de C dans le graphène changent leur hybridation de sp^2 à sp^3 et comme conséquence, la couche de graphène devient bouclé. Il n'y a pas de moyen unique de coupler chaque atome C à un atome H parce que les atomes H peuvent s'attacher au couche de graphène d'en haut ou d'en bas.

Dans la figure III.6, nous montrons la structure schématique de trois isomères de graphane les plus connus et les plus stables, à savoir la configuration chaise, étrier et bateau, ainsi que deux autres isomères. pour la synthèse des graphanes on peut choisir diverses méthodes telles que l'exposition du graphène au plasma d'hydrogène, l'exfoliation thermique du graphène oxydes, hydrogénation du graphène assistée par STM, plasma amélioré par CVD et dissociation induite par électrons de HSQ sur le graphène [158]. Parmi les propriétés du graphane, on peut citer que : Au contraire du graphène le graphane présente un matériau semi-conducteur avec une bande interdite électronique directe substantielle comme indiqué dans la figure III.7 pour la structure de graphane en configuration chaise [159]. Mécaniquement, le graphane en configuration bateau présente un matériau auxotique avec un coefficient de Poisson négatif, aussi le graphane présente un matériau rigide avec un module de Young élevé [160].

les graphènes hydrogénés peuvent également trouver des applications dans divers domaines tels que le stockage d'hydrogène, la piézo-électricité, thermoélectricité, détection d'explosifs et biodétection. dispositifs.

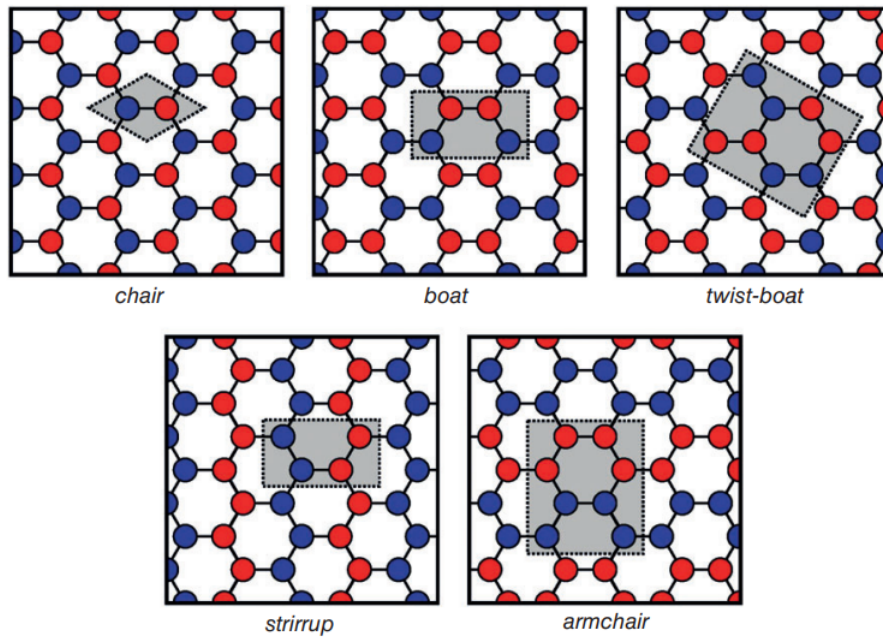


FIGURE III.6 – Cinq isomères du graphane dans laquelle chaque atome de C est équivalent. Les couleurs bleu et rouge indiquent l'adsorption H, au-dessus et au-dessous de la couche de graphène respectivement.

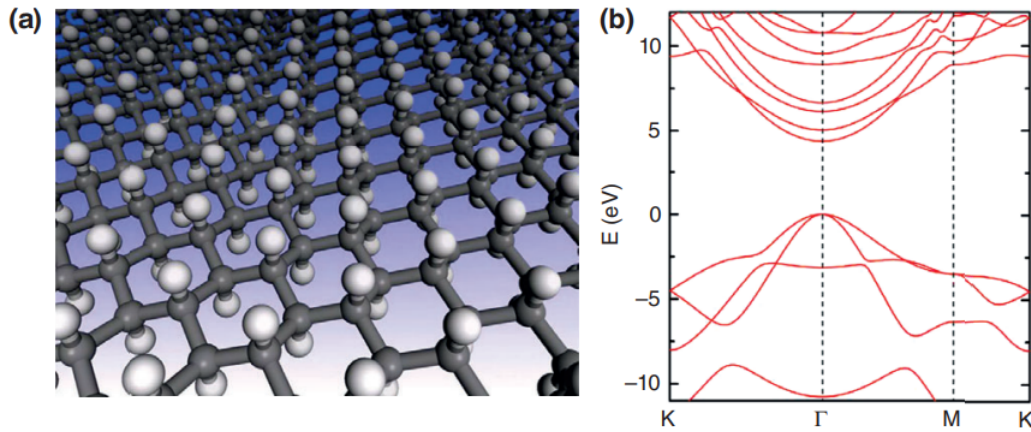


FIGURE III.7 – a) Structure cristalline du graphane en configuration chaise, b) Structure de bande du graphane.

Silicène, germanène et stanène

La découverte du graphène et son énorme impact sur la recherche scientifique a lancé la recherche d'autres éléments bidimensionnels (2D), des matériaux en nid d'abeilles qui ont des propriétés potentiellement similaires. Ces propriétés peuvent permettre l'application de ces nouveaux matériaux dans de nouveaux dispositifs électroniques, y compris l'électronique ultrarapide, la spintronique, les capteurs et nouveaux concepts de dispositifs en exploitant leurs propriétés topologiques. Ces dernières années, les

recherches ont conduit à la découverte d'autres membres de cette famille de matériaux 2D basés sur d'autres éléments du groupe IV.

En 2012, le silicène a été synthétisé pour la première fois sous les conditions ultravides sur un monocristal d'argent (111) par faisceau moléculaire épitaxie de Si [2, 3]. Plus loin, la synthèse de silicène a lancé une recherche intensive d'autres matériaux élémentaires 2D synthétisés. La synthèse de germanène (germanium 2D) a été signalée en 2014 [4] alors que la synthèse de stanène en 2016 [5].

À l'exception de leur caractère 2D, ces matériaux sont différents du graphène. Tout d'abord, ces matériaux n'existent pas dans la nature, pas plus que leurs cristaux parents en 3D à partir de laquelle des couches simples peuvent être exfoliées. De là, il s'ensuit que ces matériaux doivent être synthétisés soit chimiquement ou par croissance épitaxiale sur un substrat. Ainsi, l'effet du substrat pourrait influencer les propriétés structurales et électroniques de ces couches 2D. Deuxièmement, parmi ces matériaux, seul le graphène est entièrement plat, ce qui résulte de l'hybridation pure sp^2 de ses atomes de carbone. Au contraire, les autres éléments du groupe IV préfèrent l'hybridation avec un caractère sp^3 supplémentaire formant une couche en nid d'abeilles 2D, qui augmente avec l'augmentation de la taille atomique. En conséquence de cette hybridation, les liaisons entre les atomes adjacents du réseau sont déformées, résultant dans une couche qui n'est pas complètement plate. Un tel flambage dans la couche est illustré à la figure III.8 pour différents éléments des matériaux 2D. Pour le cas du silicène, on peut bien voir que le substrat influence d'avantage le flambage à l'intérieur la couche 2D, résultant de l'interaction entre les deux systèmes. Le silicène libre a un flambage autour de 0,44Å [161], alors que l'épitaxié du silicène sur Ag(111) présente un flambage de 0,75Å [2].

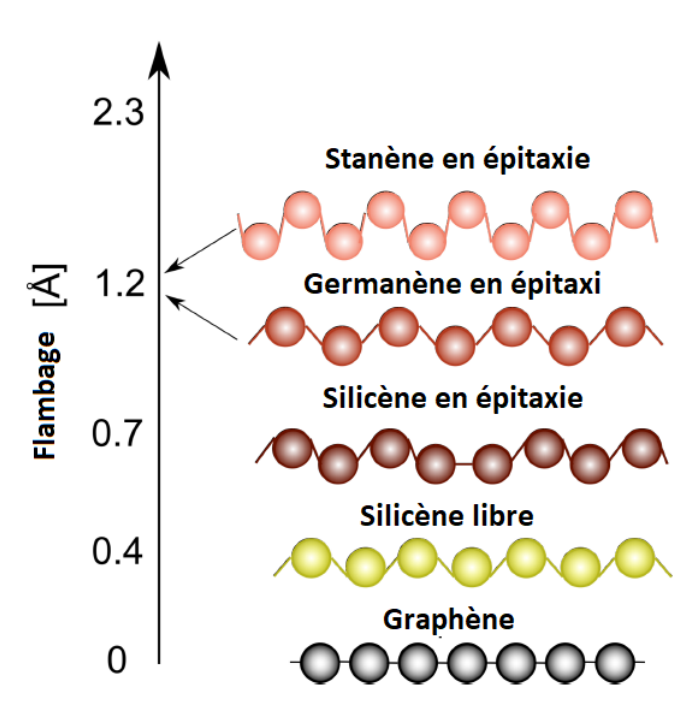


FIGURE III.8 – Illustration du flambement croissant des différents éléments des matériaux 2D.

Le silicène (Si), germanène (Ge) et stanène (Sn) présentent une hybridation sp^2-sp^3 due à leur état préférentiel de liaison sp^3 . La figure III.9 illustre cette structure hexagone et la nature bouclée, où certains atomes de la maille élémentaire sont dans un plan atomique inférieur. Chaque atome X (X = Si, Ge et Sn) est lié de manière covalente avec trois autres atomes X, résultant en une cellule unitaire hexagone simple. Le tableau III.3 présente les paramètres structuraux des structures élémentaires (Si, Ge et Sn).

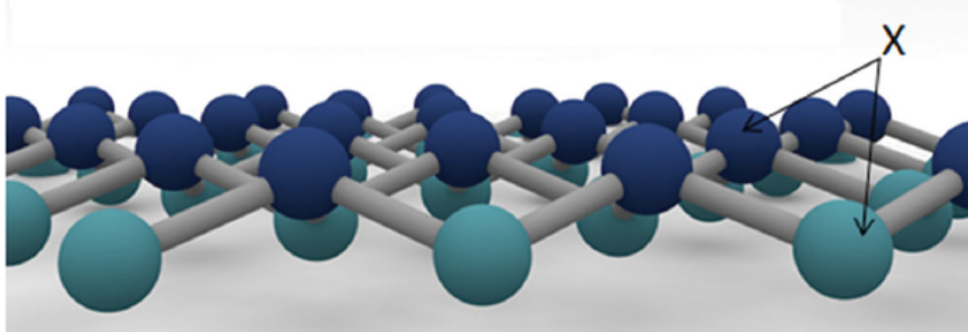


FIGURE III.9 – Structure cristalline hexagone bouclée de feuilles élémentaires 2D (X = Si, Ge et Sn).

Matériaux	Si	Ge	Sn
Constante de réseau a (nm)	0.39	0.40	0.47
Longueur de liaison d (nm)	0.22	0.23	0.27
Paramètre de boucllement δ (nm)	0.001	0.007	0.029

TABEAU III.3 – Paramètres structuraux des structures Si, Ge et Sn.

Ces matériaux 2D présentent des propriétés importantes. On peut citer en brève :

— **Propriétés électroniques :**

Le silicène à faible boucle présente une structure de bande électronique qui révèle l'existence de la Cône de Dirac [162, 163]. Expérimentalement, le silicène superposé sur Ag à des vitesses de Fermi comparables à celles du graphène et la nature des quasi particules dans le silicène se comportant sous forme de fermions de Dirac sans masse [164]. Cependant, dans des tels cas, tout effet sous-jacent induit par le substrat doit être isolé afin de déterminer leurs propriétés intrinsèques [165, 166]. Le germanène et le stanène à leur rôle devraient posséder des fermions de Dirac sans masse et présentent d'autres propriétés électroniques, similaires à celles de silicène [167, 168].

— **Propriétés mécaniques :**

La rigidité des matériaux 2D appartenant au groupe IV diminue avec l'augmentation des poids atomiques (de Si à Sn). Cette observation est liée à la tendance à la liaison métallique avec l'augmentation du poids atomique qui est mise en évidence par la croissance de la longueur de la liaison [169]. La rigidité dans le plan de Si, Ge et Sn présente respectivement 20%, 14% et 9% de celle du graphène [170]. Le silicène présente une flexibilité mécanique supérieure à celui du

graphène[171]. Une telle unique propriété de silicène peut permettre la conformité avec les plates-formes flexibles et le rendant hautement adaptable pour les nanoélectroniques flexibles.

— **Propriétés thermiques :**

Le silicène est prévu d’avoir significativement une conductivité thermique K inférieur au moins d’un ordre de grandeur à celle du graphène[172, 173]. La faible conductivité thermique dans le silicène est attribuée à Libre parcours moyen de phonons relativement court. Cela implique qu’un plus grand nombre de centres de diffusion sont disponibles pour les phonons acoustiques qui se traduisent par l’évidence d’une conductivité thermique plus faible, ce qui est souhaité pour les applications thermoélectriques.

III.2 Matériaux à structure hexagone

III.2.1 Matériaux composés à base de carbone

L’hybridation du graphène avec ses analogues de la colonne IV conduit à une nouvelle classe de matériaux qui combine à la fois les propriétés du graphène fabuleux avec autres nouvelles propriétés phénoménales très souhaitables pour les applications nanotechnologiques.

Les hybrides silicène-graphene (SiC), germanène-graphene (GeC) et stanène-graphene (SnC) présentent tous des structures hexagonaux planes stables en raison de leurs liaisons fortes reliant les orbitales p_z les plus proches. Comme la montre la figure III.10, les structures présentent des réseaux hexagonaux composés des atomes de carbone C situés dans le sous-réseau A, liés par une liaison covalente sp^2 à ses atomes adjacents X avec ($X=Si, Ge$ et Sn) sont positionnés dans le sous-réseau-B. Les distances interatomiques des feuillets XC prennent les valeurs de 1.78Å, 1,87Å et 2,08Å, respectivement, en bon accord avec les études précédentes [7, 174]. Les distances de liaison sont ordonnées comme suit :

$$d_{SiC} < d_{GeC} < d_{SnC}. \quad (III.6)$$

A la différence du graphène, silicène et germanène, ces matériaux présentent des semiconducteurs. Comme on peut le voir sur la figure III.11, SiC et GeC présentent des matériaux semi-conducteurs avec un gap direct le long de la direction K d’environ 2.54eV et 2.1eV respectivement, tandis que la nanofeuille de SnC présente un gap indirect de 1.61eV le long de la direction $K \rightarrow \Gamma$.

Les nanofeuilles de SiC sont fabriquées récemment en utilisant une exfoliation à base de la solution [9, 10], et ils ont montré un grand potentiel pour des capteurs d’humidité, transport et applications de l’imagerie cellulaire [175, 176]. Parmi les propriétés de ces matériaux 2D hybrides, on peut citer que leurs propriétés optiques montrent un comportement anisotrope selon la direction de polarisation parallèle ou perpendiculaire [177]. La dynamique électron-phonon et son impact sur le gap électronique, la largeur de raie et le taux de diffusion des matériaux monocouches à base de C mettent en évidence l’origine microscopique de la thermalisation des électrons et offrent un faible coût et une communication optique performante [7].

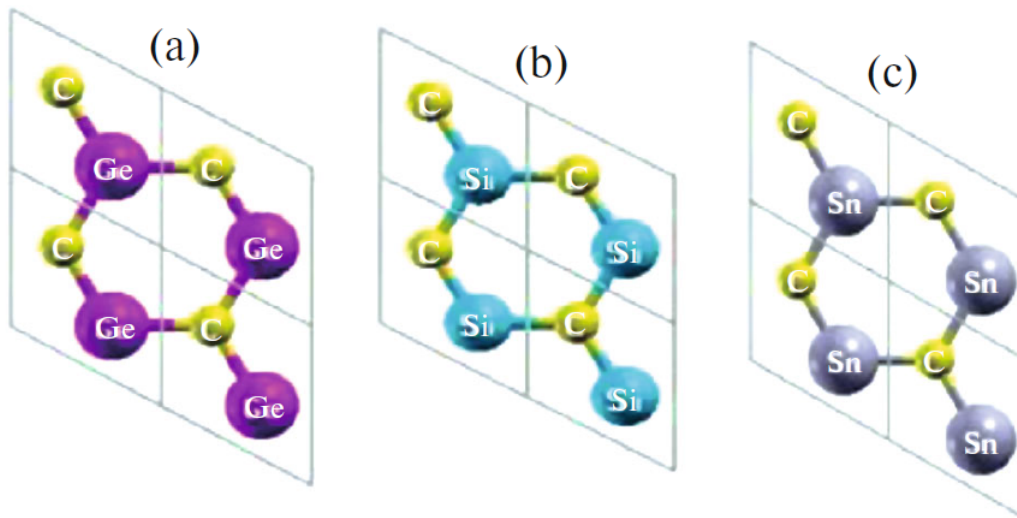


FIGURE III.10 – La cellule primitive des nanomatériaux : (a) GeC, (b) SiC et (c) SnC.

III.2.2 Matériaux hybrides groupe III-V

Comme la montre la figure III.12, les structures de BN, BP et AlN présentent des réseaux hexagonaux planes composés des atomes du groupe *V* situés dans sous-réseau A, qui sont liés par une liaison covalente à leurs trois atomes du groupe *III* positionnés dans le sous-réseau-B. Les distances interatomiques dans BN, BP et AlN sont respectivement $1,45\text{\AA}$, $1,85\text{\AA}$ et $1,8\text{\AA}$, tandis que les angles $\hat{A}BA$ sont tous de 120° dans les quatre structures en raison de l'hybridation sp^2 entre les atomes. Ces valeurs sont en bon accord avec les études précédentes [13, 178]. La figure III.13 présentent le spectre de phonon des matériaux 2D groupe *V – II* hybrides. BN, BP et AlN présentent des structures qui sont stables puisque toutes les branches de phonons ont des fréquences positives le long de toutes les directions de haute symétrie la zone de Brillouin (BZ). Cependant, AlP montre quelques fréquences de phonons imaginaires ce qui est en bon accord avec la littérature [22]. Ces matériaux 2D hybrides de groupe *V – III* ont présenté des propriétés extraordinaires qu'on peut citer parmi eux : BN, BP, AlN et AlP présentent tous des nids d'abeilles à grande énergie de gap, directes dans les composés BN et BP, mais indirecte dans les semi-conducteurs AlN et AlP [13] ce qui agrandit le spectre de leurs applications potentielles. En effet, la monocouche de BN qui est intensivement étudiée, présente une surface spécifique très élevée ce qui est nécessaire pour un nettoyage efficace de l'eau [14], et peut résister à l'oxydation à des températures supérieures à 800°C , ce qui le rend adapté aux températures élevées demandées [15]. Le BN est également utilisé dans les composites polymères pour améliorer leurs propriétés thermiques et mécaniques [16]. Dans son rôle, le phosphore de bore (BP) a montré une forte absorption optique et une grande mobilité des transporteurs et avec de tels comportements magnifiques, BP présente un bon candidat pour les applications électroniques et optoélectroniques [17], et il est considéré comme un capteur supérieur [18]. Le BP a également montré une application potentielle dans les matériaux d'anode

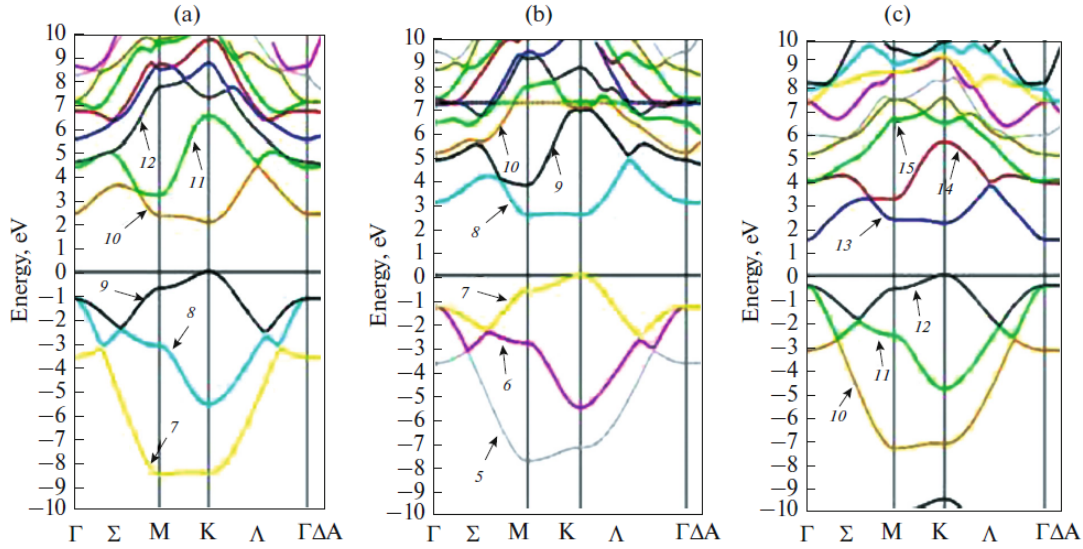


FIGURE III.11 – Structure de la bande électronique des nanomatériaux :
(a) GeC, (b) SiC et (c) SnC.

pour les batteries à base de métal [19]. Le phosphore d'aluminium (AlP) présente une structure semi-conducteur avec une capacité d'étirement élevée et une haute mécanosensibilité de ses caractéristiques électroniques et optiques [20]. L'aluminium le nitrure (AlN) est un matériau prometteur dans le domaine de l'optoélectronique et dans les applications de l'énergie d'ingénierie [21, 22]. Il présente des propriétés des vitesses sonores réglables prometteuses pour des applications dans les nanoguides d'ondes et les capteurs d'ondes acoustiques surfaciques [22].

III.2.3 Fonctionnalisation chimique du SiC et GeC

Les matériaux 2D Janus suscitent beaucoup d'intérêt en tant que des matériaux futurs pour les applications nanoélectromécaniques et l'enregistrement thermo-optique. La synthèse des structures Janus (F,H) produit de nouvelles dérivées stoechiométriques stables [23]. Le janus F,H-graphene, est préparé avec succès à l'aide d'un processus de recuit, montre un comportement élastiquement isotrope [24, 25]. Le Janus de silicène, avec des radicaux tels que les groupements organiques moléculaires et la composition chimique des adatoms, possède des propriétés géométriques et électroniques très intéressantes [26, 27]. Un autre avantage de la co-décoration des surfaces du graphène et en silicène, est la brisure de symétrie d'inversion ce qui génère une réponse piézoélectrique dans ces matériaux [25, 179].

Motivé par l'hydrofluoration et l'effet de déformation dans la modulation des propriétés des matériaux 2D pour les adapter aux futurs dispositifs pour les applications mécaniques et thermoélectriques, on va traiter l'effet de la fonctionnalisation [F,H] du SiC et GeC sur les propriétés mécaniques.

La couverture en atomes F/H de la feuille de SiC et celle de GeC dans la configuration fauteuil génère quatre structures ordonnées pour chaque Janus comme illustrées dans la figure III.14. La configuration H-SiC-H (F-SiC-F) et H-GeC-H (F-GeC-F) résulte d'une hydrogénation (fluoration) de la feuille de SiC ou GeC dans (1 vers le haut,

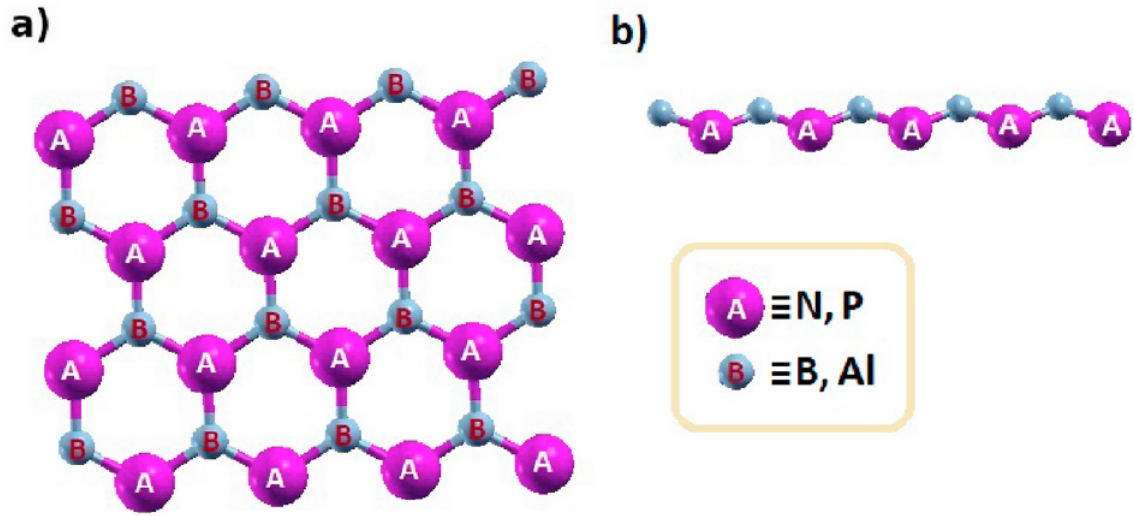


FIGURE III.12 – Structures géométriques des feuilles BN, BP, AlN et AlP.

1 vers le bas). Il s'ensuit que tous les atomes de Si sont décorés sur un côté et les atomes C sont recouverts du côté opposé du plan. De plus, la structure décorée mixte F-SiC-H et F-GeC-H est obtenu en fluorant les atomes de Si ou Ge d'un côté et en hydrogénant les atomes de carbone de l'autre côté de la feuille. Dans H-SiC-F ou H-GeC-F, les atomes Si ou Ge sont attachés aux atomes H sur un côté tandis que les atomes de carbone lient le fluor sur le côté opposé.

Contrairement au SiC et GeC pures, les quatre dérivés de Janus présentent des structures plissées avec une magnitude δ variant en l'intervalle très serré $[0, 55 \text{ Å}, 0, 59 \text{ Å}]$ pour le SiC janus et $[0, 58 \text{ Å}, 0, 62 \text{ Å}]$ pour le GeC comme il est indiqué dans le tableau III.4 et III.5.

Matériaux	d_{C-Si}	d_{Si-ad}	d_{C-ad}	δ	Gap
H-SiC-H	1.89	1.49	1.10	0.58	4.04
H-SiC-F	1.91	1.49	1.44	0.59	2.62
F-SiC-H	1.88	1.62	1.10	0.55	4
F-SiC-F	1.92	1.62	1.45	0.56	1.84

TABLEAU III.4 – Longueurs de liaison optimisées et paramètre de flambement donnés en (Å) et gap énergie en (eV) pour les hybrides Janus SiC.

Les propriétés mécaniques et thermiques sont d'une grande importance pour les applications. Dans cette thèse on va s'intéresser aux propriétés élastiques linéaires et non linéaires et aux propriétés thermiques des nouveaux matériaux 2Ds hybrides appartenant au groupe IV et au groupe III – V et aussi on va voir l'effet de la fonctionnalisation du SiC et GeC sur les propriétés mécaniques et thermiques, et on va indiquer les applications potentielles pour les structures 2D hybrides.

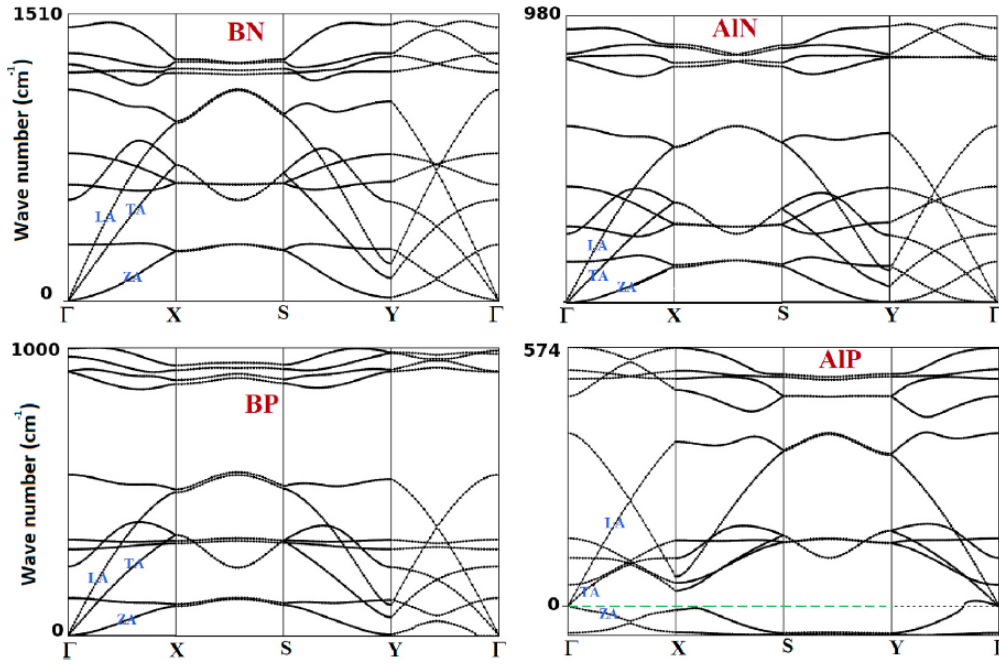


FIGURE III.13 – Dispersion des phonons le long de la zone de Brillouin des monocouches BN, BP, AlN et AlP.

Matériaux	d_{C-Ge}	d_{Ge-ad}	d_{C-ad}	δ	Gap
H-GeC-H	1.99	1.11	1.55	0.61	3.38
H-GeC-F	2.01	1.49	1.55	0.62	2.47
F-GeC-H	1.98	1.11	1.78	0.58	3.36
F-GeC-F	2.02	1.49	1.79	0.6	1.97

TABLEAU III.5 – Longueurs de liaison optimisées et paramètre de flambement donnés en (Å) et gap énergie en (eV) pour les hybrides Janus GeC.

III.3 Elasticité non linéaire des matériaux 2D hexagonaux

Les propriétés élastiques des matériaux 2D a une grande importance, puisque des tels minces matériaux présentant des propriétés élastiques importantes qui sont très souhaitable dans les applications en nano-mécanique. Il est aussi primordial d'étudier l'élasticité non linéaire de ce type de matériaux qui décrit le comportement élastique lors des déformation finies et qui nous permet la détermination de la limite élastique des matériaux. Pour cela, on va commencer par la description de l'expérience de nanoindentation du graphène qui donne la relation non linéaire entre contrainte et déformation. On va ensuite présenter le module effectif non linéaire des matériaux hexagone 2D qui présente la grandeur de base de l'élasticité non linéaire, et on va terminer la section par la présentation des constantes élastiques indépendantes et l'effet de la pression sur les constantes élastiques linéaires.

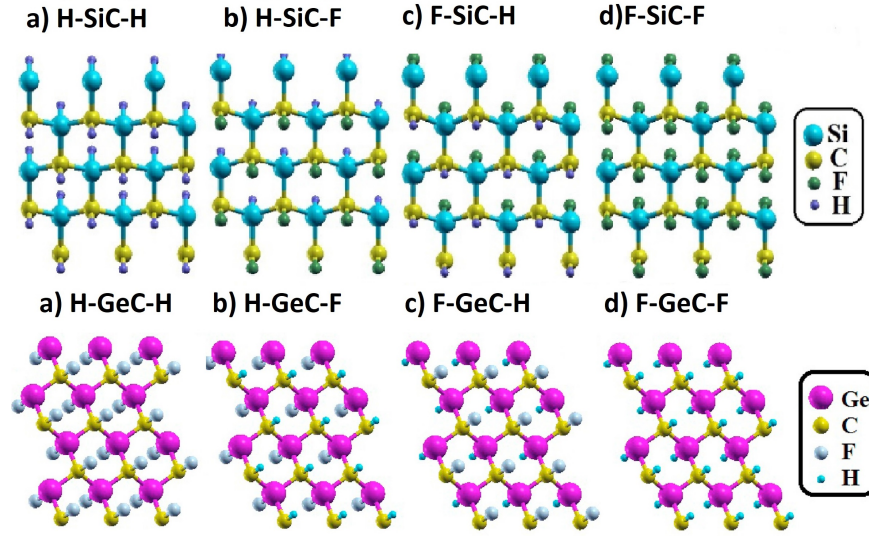


FIGURE III.14 – Structures géométriques optimisées des configurations Janus [H,F]-SiC et [H,F]-GeC.

III.3.1 Expérience de nanoindentation du graphène

L'expérience du Nanoindentation du graphène a montré que le graphène présente une réponse élastique non linéaire entre contrainte et déformation [180], pour bien comprendre ça on va décrire en brève les étapes de cette expérience. Tout d'abord un réseau de $5 \times 5 \text{ mm}$ des puits circulaires de diamètre d'environ $1 - 1.5 \mu\text{m}$ et de profondeur 500 nm a été modélisé sur un substrat *Si* avec 300 nm d'épilayer de SiO_2 , en utilisant la lithographie par nano-impression et les gravures ioniques réactives comme indiqué dans la figure III.15. Les flocons de graphite étaient ensuite mécaniquement exfoliés sur le substrat [181]. La microscopie optique était utilisée pour trouver des flocons de monocouche, bicouche et tricouche du graphène, dont les épaisseurs ont été confirmées avec l'AFM imagerie en mode contact [182] et spectroscopie Raman [183]. La figure III.15(a) montre un flocon de graphène monocouche déposé sur de nombreux puits circulaires. L'imagerie AFM en mode sans contact III.15 (b) révèle que le graphène forme une membrane plate qui adhère à la paroi verticale du trou pendant 2 à 10 nm , probablement en raison de l'attraction de van der Waals pour le substrat. Les propriétés élastiques des films autoportants étaient sondés en indentant le centre de chaque film à l'aide d'un AFM comme illustré sur la figure III.15 (c). Une vue la résistance des films des cantilevers avec pointes diamantées ont été utilisés pour cette étude. Les rayons de la pointe, allant de $15 \sim 30 \text{ nm}$, ont été mesurés avant et après l'indentation à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM). Des tests mécaniques ont été effectués à un taux de déplacement constant, suivi d'une inversion de la charge. Une fois que les données sur les propriétés élastiques des films ont été enregistrées, les films ont de nouveau été indentés au même rythme, mais cette fois jusqu'à la rupture. Les données de déplacement de force ont été traitées pour déterminer la rigidité élastique et la contrainte de la rupture du graphène. En raison de la faible densité de défauts dans les films, le comportement élastique du graphène reflète les propriétés intrinsèques des liaisons interatomiques jusqu'au point de la rupture. Par

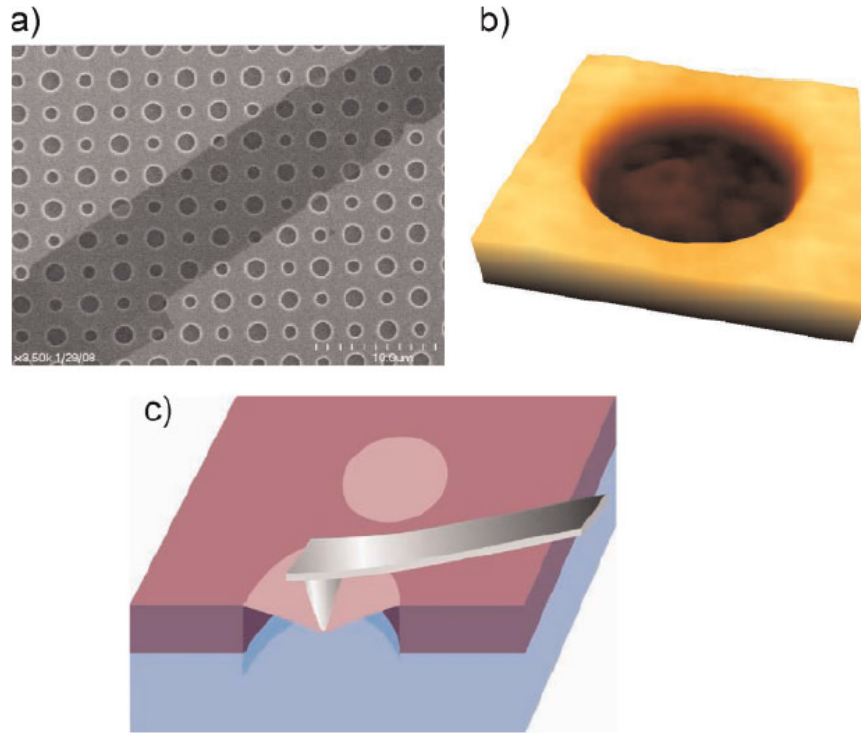


FIGURE III.15 – Image du graphène suspendu et schéma de nanoindentation AFM. (a) Micrographie électronique à balayage d'un grand flocon de graphène couvrant un réseau de trous circulaires de 1 et $1.5\mu m$ de diamètre. (b) AFM topographie du graphène suspendu. (c) Schéma de la nanoindentation du graphène. [180]

conséquent, la réponse du graphène doit être considérée comme non linéaire puisque la réponse contrainte-déformation doit se courber jusqu'à un point maximum qui définit la contrainte intrinsèque de la rupture [184].

Dans le modèle le plus simple, la réponse élastique isotrope résultante sous l'extension uniaxiale peut être exprimée comme :

$$\sigma = E\epsilon + D\epsilon^2, \quad (\text{III.7})$$

où σ est la contrainte, ϵ la déformation, E le module de Young, et D est le module d'élasticité du troisième ordre.

III.3.2 Module effectif non linéaire

Dans cette section on va définir le module effectif non linéaire D en terme des constantes élastiques en se basant sur la mécanique des milieux continus. Pour obtenir une relation non linéaire entre contrainte et déformation d'un matériau, on doit tout d'abord élaborer une expression de la densité de l'énergie élastique correspond U par unité de surface, on a :

$$U = \frac{1}{2}C_{ijkh}\epsilon_{ij}\epsilon_{kh} + \frac{1}{6}C_{ijkhnm}\epsilon_{ij}\epsilon_{kh}\epsilon_{nm}, \quad (\text{III.8})$$

avec C_{ijkh} et C_{ijkhnm} sont les constantes élastiques du deuxième et troisième ordres, respectivement. Ainsi ces constantes élastiques peuvent être déduites par :

$$C_{ijkh} = \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{hk}}, \quad C_{ijkhnm} = \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{hk} \partial \epsilon_{nm}}. \quad (\text{III.9})$$

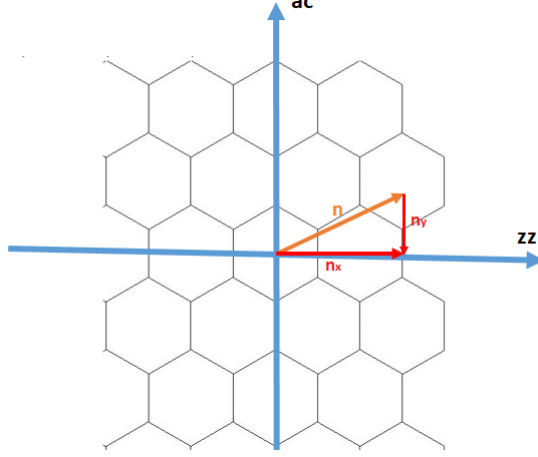


FIGURE III.16 – En appliquant une contrainte axiale σ dans une direction arbitraire $\vec{n}(\theta = \vec{z}\vec{z} < \vec{n})$, le tenseur de contrainte de Cauchy $\hat{T} = \frac{\partial U}{\partial \hat{\epsilon}}$ est $\hat{T} = \sigma \vec{n} \otimes \vec{n}$ où les composantes du tenseur de contrainte sont définis respectivement comme : $T_{xx} = \sigma \cos^2 \theta$, $T_{xy} = \sigma \cos \theta \sin \theta$, $T_{yy} = \sigma \sin^2 \theta$.

Les matériaux qu'on va traiter durant cette thèse présentent des systèmes 2D ayant une structure nid d'abeille comme il est illustré dans la figure III.16. Il est souhaitable de considérer l'ensemble des coordonnées complexes $\alpha = (x + iy)$ et $\beta = (x - iy)$ avec x et y correspond à la direction zigzag zz et armchair ac , respectivement [185]. On introduit la forme de la fonction de la densité d'énergie élastique comme suite :

$$2U = \lambda_{ijkh} \epsilon_{ij} \epsilon_{kh} + \frac{1}{3} \Lambda_{ijkhnm} \epsilon_{ij} \epsilon_{kh} \epsilon_{nm}, \quad (\text{III.10})$$

avec λ_{ijkh} et Λ_{ijkhnm} sont des paramètres analogues aux C_{ijkh} et C_{ijkhnm} . Grâce aux symétries du réseau hexagone (rotation d'ordre 6), l'énergie élastique U doit être invariante sous une rotation du $\frac{\pi}{3}$ par rapport à l'axe z (normal au plan du graphène) [186].

$$\begin{aligned} \alpha &= (x + iy) \rightarrow \alpha \exp\left(\frac{2\pi i}{6}\right). \\ \beta &= (x - iy) \rightarrow \beta \exp\left(\frac{-2\pi i}{6}\right). \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Et puisque $\exp(\pm \frac{2\pi i}{6})^6 = 1$ et $\exp(\frac{2\pi i}{6}) \exp(\frac{-2\pi i}{6}) = 1$, alors λ_{ijkh} et Λ_{ijkhnm} doivent avoir parmi leurs indices 6 fois α ou β , ou bien un nombre égale entre eux pour qu'elles soient invariantes sous cette transformation.

III.3. Élasticité non linéaire des matériaux 2D hexagonaux

Donc, grâce à la symétrie hexagone, on obtient l'ensemble complet des modules élastiques pour une symétrie hexagone qui est composé d'un couple du coefficient linéaire λ_1 et λ_2 et trois coefficients non linéaires indépendants Λ_i , $i = 1, 2, 3$ tous exprimés en unité (force/longueur) comme suite :

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \lambda_{\alpha\alpha\beta\beta}; & \lambda_2 &= \lambda_{\alpha\beta\alpha\beta}. \\ \Lambda_1 &= \Lambda_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = \Lambda_{\beta\beta\beta\beta}. \\ \Lambda_2 &= \Lambda_{\alpha\alpha\beta\beta}; & \Lambda_3 &= \Lambda_{\alpha\beta\alpha\beta}.\end{aligned}\tag{III.12}$$

U peut être considéré séparément en un terme quadratique et un terme cubique, $U = U^{(2)} + U^{(3)}$, l'équation III.10 est donnée par :

$$\begin{aligned}2U^{(2)} &= \lambda_1 \epsilon_{\alpha\alpha} \epsilon_{\beta\beta} + \lambda_2 \epsilon_{\alpha\beta}^2. \\ 6U^{(3)} &= \Lambda_1 (\epsilon_{\alpha\alpha}^3 + \epsilon_{\beta\beta}^3) + \Lambda_2 \epsilon_{\alpha\alpha} \epsilon_{\beta\beta} \epsilon_{\alpha\beta} + \Lambda_3 \epsilon_{\alpha\beta}^3.\end{aligned}\tag{III.13}$$

Afin de procéder plus loin, on doit mieux cibler la définition de la déformation qui est en théorie d'élasticité double, on peut introduire ce qu'on appelle le tenseur de déformation petite $\hat{\epsilon} = \frac{1}{2}(\vec{\nabla}u + \vec{\nabla}u^T)$, ou le tenseur de déformation Lagrangien $\hat{\eta} = \frac{1}{2}(\vec{\nabla}u + \vec{\nabla}u^T + \vec{\nabla}u^T \vec{\nabla}u)$. Alors que $\hat{\epsilon}$ prend en comptes que les caractéristiques physiques non linéaires (c'est à dire une dépendance non linéaire contrainte-déformation observée dans le régime des petites déformations) $\hat{\eta}$ décrit toute source possible de non-linéarité, y compris les grandes déformations physiques et géométriques.

Pour retourner aux coordonnées cartésiennes x, y , on peut tirer les éléments du tenseur de la déformation petite de sa définition :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_\alpha}{\partial \beta} + \frac{\partial U_\beta}{\partial \alpha} \right) = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}.\tag{III.14}$$

$$\epsilon_{\alpha\alpha} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_\alpha}{\partial \alpha} + \frac{\partial U_\alpha}{\partial \alpha} \right) = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} + 2i\epsilon_{xy}.\tag{III.15}$$

$$\epsilon_{\beta\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_\beta}{\partial \beta} + \frac{\partial U_\beta}{\partial \beta} \right) = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy} - 2i\epsilon_{xy}.\tag{III.16}$$

En combinant l'équation III.13 avec l'équation III.16, on obtient une relation complète pour la densité de l'énergie élastique sous une forme non linéaire :

$$2U^{(2)} = \epsilon_{xx}^2 (\lambda_1 + \lambda_2) + \epsilon_{yy}^2 (\lambda_1 + \lambda_2) + 2\epsilon_{xx}\epsilon_{yy}(\lambda_2 - \lambda_1) + 4\lambda_1 \epsilon_{xy}^2.\tag{III.17}$$

$$\begin{aligned}6U^{(3)} &= \epsilon_{xx}^3 (2\Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_3) + \epsilon_{yy}^3 (-2\Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_3) \\ &+ \epsilon_{xx}^2 \epsilon_{yy} (-6\Lambda_1 - \Lambda_2 + 3\Lambda_3) + \epsilon_{xx} \epsilon_{yy}^2 (6\Lambda_1 - \Lambda_2 + 3\Lambda_3) \\ &+ \epsilon_{xy}^2 \epsilon_{xx} (-24\Lambda_1 + 4\Lambda_2) + \epsilon_{xy}^2 \epsilon_{yy} (24\Lambda_1 + 4\Lambda_2).\end{aligned}\tag{III.18}$$

Autrement, on peut développer l'énergie élastique en termes des coefficients de tenseur de rigidité par l'expansion complète de l'équation III.16 comme suit

$$2U^{(2)} = C_{11} \epsilon_{xx}^2 + C_{22} \epsilon_{yy}^2 + 2C_{12} \epsilon_{xx} \epsilon_{yy} + 4C_{66} \epsilon_{xy}^2 + 2C_{16} \epsilon_{xx} \epsilon_{xy} + 2C_{26} \epsilon_{yy} \epsilon_{xy}.\tag{III.19}$$

$$\begin{aligned}
 6U^{(3)} = & C_{111}\epsilon_{xx}^3 + C_{222}\epsilon_{yy}^3 + 3C_{112}\epsilon_{xx}^2\epsilon_{yy} + 3C_{122}\epsilon_{xx}\epsilon_{yy}^2 \\
 & + 12C_{166}\epsilon_{xx}\epsilon_{xy}^2 + 12C_{266}\epsilon_{yy}\epsilon_{xy}^2 + 6C_{116}\epsilon_{xx}^2\epsilon_{xy} + 6C_{226}\epsilon_{yy}^2\epsilon_{xy} \\
 & + 12C_{126}\epsilon_{xx}\epsilon_{yy}\epsilon_{xy} + 8C_{666}\epsilon_{xy}^3.
 \end{aligned} \quad (\text{III.20})$$

En comparant terme par terme des équations III.18 et III.20, on obtient la relation entre λ_1 , λ_2 , Λ_i avec les constantes élastiques du deuxième ordre et troisième ordre respectivement :

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}), \quad \lambda_2 = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}). \quad (\text{III.21})$$

$$\Lambda_1 = \frac{1}{12}(C_{111} - C_{222}), \quad \Lambda_2 = \frac{1}{4}(C_{222} - C_{112}). \quad (\text{III.22})$$

$$\Lambda_3 = \frac{1}{12}(2C_{111} - C_{222} + 3C_{112}). \quad (\text{III.23})$$

En outre, on obtient que la symétrie hexagone impose 2 coefficients $C_{ijkh}(C_{11}, C_{12})$ indépendants (matériau isotrope), et 3 coefficients $C_{ijkhnm}(C_{111}, C_{112}, C_{222})$, alors il y a des termes linéaires et non linéaires nuls, respectivement, ($C_{16} = C_{26} = 0$ et $C_{116} = C_{226} = C_{126} = C_{666} = 0$) et pour la même symétrie on obtient la relation entre les éléments du tenseur de rigidité : $C_{11} = C_{22}$, $2C_{66} = C_{11} - C_{12}$, $C_{122} = C_{111} - C_{222} + C_{112}$, $C_{166} = -2C_{111} + 3C_{222} - C_{112}$ et $C_{266} = 2C_{111} - C_{222} - C_{112}$.

Le terme quadratique peut être dérivé de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 2U^{(2)} &= \lambda_1 \epsilon_{\alpha\alpha} \epsilon_{\beta\beta} + \lambda_2 \epsilon_{\alpha\beta}^2 \\
 &= \lambda_1 (2Tr(\hat{\epsilon}^2) - (Tr(\hat{\epsilon}))^2) + \lambda_2 (Tr(\hat{\epsilon}))^2 \\
 &= 2\lambda_1 Tr(\hat{\epsilon}^2) + (\lambda_2 - \lambda_1) (Tr(\hat{\epsilon}))^2.
 \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

On a utilisé les relations suivantes qui ont été dérivées de l'équation III.16 comme :

$$\epsilon_{\alpha\alpha} \epsilon_{\beta\beta} = (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + 4\epsilon_{xy}^2. \quad (\text{III.25})$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})^2. \quad (\text{III.26})$$

$$(Tr(\hat{\epsilon}))^2 = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})^2. \quad (\text{III.27})$$

$$Tr(\hat{\epsilon}^2) = \epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{xy}^2. \quad (\text{III.28})$$

Par conséquent, à partir de l'équation III.16, et en utilisant les formulations du tenseur de contrainte :

$$T_{ij} = C_{ijkh} \epsilon_{kh}, \quad (\text{III.29})$$

et

$$(\text{III.30})$$

avec (μ, λ) sont appelés les coefficients de Lamé qui sont définis en fonction du module de Young et le coefficient de Poisson par :

$$\mu = \frac{1}{2(1 + \nu)}, \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}. \quad (\text{III.31})$$

III.3. Elasticité non linéaire des matériaux 2D hexagonaux

La densité d'énergie élastique $U^{(2)}$ peut être écrite comme :

$$\begin{aligned} U^{(2)} &= \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \\ &= \frac{1}{2} T_{ij} \epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \text{Tr}(\hat{T} \hat{\epsilon}). \\ &= \frac{1}{2} [2\mu \text{Tr}(\epsilon^2) + (k - \mu) \text{Tr}(\hat{\epsilon})^2]. \end{aligned} \quad (\text{III.32})$$

Finalement, en comparant l'équation III.24 avec l'équation III.32, on obtient que les deux constantes élastiques λ_1 et λ_2 sont reliées directement au module de Lamé μ et module de Bulk k , respectivement, (voire tableau 2.4) :

$$\lambda_1 = \mu = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}. \quad (\text{III.33})$$

$$\lambda_2 = k = \mu + \lambda = \frac{C_{11} + C_{12}}{2}. \quad (\text{III.34})$$

La fonction de la densité d'énergie élastique est obtenue par :

$$\begin{aligned} 2U &= 2\mu \text{Tr}(\hat{\epsilon}^2) + \lambda (\text{tr} \hat{\epsilon})^2 + \frac{1}{3} C_{111} \epsilon_{xx}^3 \\ &\quad + \frac{1}{3} C_{222} \epsilon_{yy}^3 + C_{112} \epsilon_{xx}^2 \epsilon_{yy} + (C_{111} - C_{222} + C_{112}) \epsilon_{xx} \epsilon_{xy}^2 \\ &\quad + (3C_{222} - 2C_{111} - C_{112}) \epsilon_{xx} \epsilon_{xy}^2 + (2C_{111} - C_{222} - C_{112}) \epsilon_{yy} \epsilon_{xy}^2. \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

On établit que $\epsilon_{\alpha\alpha} \epsilon_{\beta\beta} = \text{Tr}(\hat{\epsilon}^2)$ et $\epsilon_{\alpha\beta}^2 = (\text{Tr} \hat{\epsilon})^2$.

L'analyse des données expérimentales par l'équation III.7, en supposant une contrainte uniaxiale dans le plan à condition de la contrainte au bord, puisque l'équation constitutive non linéaire contrainte-déformation dans le plan d'étirement est carrément obtenue par : $\hat{T} = \frac{\partial U}{\partial \hat{\epsilon}}$, avec $\hat{T}$ est le tenseur de Cauchy, on peut écrire ses composantes comme :

$$T_{xx} = \frac{\partial U}{\epsilon_{xx}} = f_1(\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{xy}) = f_1(\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, 0). \quad (\text{III.36})$$

$$T_{yy} = \frac{\partial U}{\epsilon_{yy}} = f_2(\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{xy}) = f_2(\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, 0). \quad (\text{III.37})$$

$$T_{xy} = \frac{\partial U}{\epsilon_{xy}} = f_3(\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{xy}) = 0. \quad (\text{III.38})$$

Pour atteindre la condition de la contrainte uniaxiale, on doit imposer que $T_{xy} = 0$ et par conséquent $\epsilon_{xy} = 0$.

On suppose l'application d'une contrainte axiale $\sigma_{\vec{n}}$ dans une direction arbitraire $\vec{n} = \cos\theta \vec{e}_x + \sin\theta \vec{e}_y$, où $\vec{e}_x$ et $\vec{e}_y$ sont des vecteurs unitaires selon les axes de zigzag et armchair, respectivement, avec cette hypothèse, on obtient $\hat{T} = \sigma \vec{n} \otimes \vec{n}$ où les composantes du tenseur de contrainte sont définies, respectivement, comme : $T_{xx} = \sigma \cos^2\theta$, $T_{xy} = \sigma \cos\theta \sin\theta$, $T_{yy} = \sigma \sin^2\theta$. De même, en inversant l'équation constitutive non linéaire, on trouve le tenseur de déformation correspondante et la variation relative de la longueur $\epsilon_{\vec{n}} = \vec{n} \cdot \hat{\epsilon} \vec{n}$ dans la direction $\vec{n}$. En combinant ses résultats, on obtient la relation de la contrainte-déformation $\sigma_n = E \epsilon_n + D_{\vec{n}} \epsilon_{\vec{n}}^2$ dans une direction arbitraire $\vec{n}$,

où $D_{\vec{n}}$ est donné par :

$$D_{\vec{n}} = \frac{3}{2}(1-\nu)^3\Lambda_3 + \frac{3}{2}(1-\nu)(1+\nu)^2\Lambda_2 + 3(2\cos^2\theta - 1)(16\cos^4\theta - 16\cos^2\theta + 1)(1+\nu)^3\Lambda_1. \quad (\text{III.39})$$

Si on fixe $\vec{n} = e\vec{x}$, on obtient le module non linéaire D^{zz} pour l'étirement le long de la direction zigzag comme suit :

$$D^{zz} = D_{e\vec{x}} = 3(1+\nu)^3\Lambda_1 + \frac{3}{2}(1-\nu)(1+\nu)^2\Lambda_2 + \frac{3}{2}(1-\nu)^3\Lambda_3. \quad (\text{III.40})$$

De même pour $\vec{n} = e\vec{y}$, on obtient le module non linéaire D^{ac} pour un étirement le long de la direction armchair :

$$D^{ac} = D_{e\vec{y}} = -3(1+\nu)^3\Lambda_1 + \frac{3}{2}(1-\nu)(1+\nu)^2\Lambda_2 + \frac{3}{2}(1-\nu)^3\Lambda_3. \quad (\text{III.41})$$

On a remarqué que l'expression ci-dessus pour D^{zz} , est appliquée pour tous les étirements des directions définies par les angles $\theta = k\pi/3 (K \in \mathbb{Z})$, bien que D^{ac} vaut pour les angles $\theta = \pi/6 + k\pi/3$.

Puisque l'expérience de la nanoindentation génère un champ de déformation avec une symétrie radiale, afin d'obtenir le module élastique scalaire non linéaire unique D qui apparait dans l'équation III.7, la moyenne de $D_{\vec{n}}$ sur θ , mène à :

$$\langle D_{\vec{n}} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} D_{\vec{n}} d\theta = \frac{D^{zz} + D^{ac}}{2} = \frac{3}{2}(1-\nu)[(1+\nu)^2\Lambda_2 + (1-\nu)^2\Lambda_3]. \quad (\text{III.42})$$

Ce qui montre que le module non linéaire D déterminé expérimentalement correspond effectivement à la valeur moyenne des modules pour la direction zigzag et armchair.

Pour l'équation constitutive non linéaire dans le formalisme Lagrangien [187, 188], on remplace $\hat{\epsilon}$ par $\hat{\eta}$ et C_{ijk} par C_{ijk}^L .

En imposant la condition $U(\hat{\epsilon}) = U(\hat{\eta})$, avec $\hat{\eta} = \hat{\epsilon} + \frac{1}{2}\hat{\epsilon}^2$, on obtient les conversions suivantes :

$$C_{111}^L = C_{111} - \frac{3E}{2\nu^2}, \quad C_{222}^L = C_{222} - \frac{3E}{1-\nu^2}, \quad C_{112}^L = C_{112} - \frac{E\nu}{1-\nu^2} \quad \text{et} \quad D_{\vec{n}}^L = D_{\vec{n}} - \frac{3}{2}E.$$

III.3.3 Constantes élastiques indépendantes

Comme on a vu sur les sections précédentes les matériaux ayant une symétrie hexagone et trigonale présente deux constantes élastique du seconde ordre (C_{11}, C_{12}) et trois constantes élastiques du troisième ordre ($C_{111}, C_{222}, C_{112}$). Pour déterminer ces constantes élastiques, trois types de déformation sont suffisants : une déformation dans la direction zigzag $\hat{\epsilon}_{zz}$ qui peut être représentée sous forme matricielle par :

$$\hat{\epsilon}_{zz} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.43})$$

III.3. Elasticité non linéaire des matériaux 2D hexagonaux

déformation	$U^{(2)}$	$U^{(3)}$
ϵ_{ij}^{zz}	$\frac{E}{1-\nu^2}$	C_{111}
ϵ_{ij}^{ac}	$\frac{E}{1-\nu^2}$	C_{222}
ϵ_{ij}^{bi}	$\frac{2E}{1-\nu}$	$4C_{111} - 2C_{222} + 6C_{112}$

TABLEAU III.6 – Relation entre les coefficients $U^{(2)}$ et $U^{(3)}$ et les modules d'élasticité du graphène pour les trois déformations bidimensionnelles.

où ϵ est l'amplitude de la déformation. Le deuxième type de déformation est la déformation sous la direction armchair $\hat{\epsilon}_{ac}$ qui est définie par :

$$\hat{\epsilon}_{ac} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.44})$$

La dernière déformation est la déformation planaire notée $\hat{\epsilon}_{bi}$ définie par :

$$\hat{\epsilon}_p = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.45})$$

L'ajustement de l'équation III.16 donne toutes les constantes élastiques linéaires et non linéaires indépendantes. Le tableau III.6 résume les relations entre $U^{(2)}$ et $U^{(3)}$ et les constantes élastiques du deuxième et troisième ordre ainsi que les grandeurs de base de l'élasticité linéaire le module de Young et le coefficient de Poisson. L'élasticité non linéaire est aussi utile pour la détermination de l'anharmonicité des matériaux. Avec les constantes élastiques du troisième ordre, on peut facilement étudier l'effet de la pression p , agissant sur le plan d'une structure hexagone, sur les modules élastiques du second ordre. Explicitement, pendant que la pression est appliquée, les modules élastiques du second ordre sont transformés en fonction des relations [189, 190] :

$$\begin{aligned} C_{11}(P) &= C_{11} - (C_{111} - C_{112}) \frac{1-\nu}{E} P \\ C_{22}(P) &= C_{22} - C_{222} \frac{1-\nu}{E} P \\ C_{12}(P) &= C_{12} - C_{112} \frac{1-\nu}{E} P \end{aligned} \quad (\text{III.46})$$

Finalement dans ce chapitre on a fait une description des matériaux 2D, à savoir le graphène et ses dérivés comme le graphane, les nanorubans de graphène, le silicène, germanène et statnène ainsi que quelques propriétés. on a ensuite passé à la description des matériaux 2D hybrides qu'on va étudier dans cette thèse à savoir les matériaux 2D composés du groupe III-V et ceux du groupe IV.

L'élasticité non linéaire joue un rôle majeur pour la détermination du régime élastique et la description du type du comportement hyperélastique, ainsi la dernière section

de ce chapitre à été consacré à la description de l'expérience de nanoindentation du graphène qui montre le comportement élastique non linéaire de ce matériaux ainsi d'autres matériaux 2D. On a présenté aussi les grandeurs de base de l'élasticité non linéaire tels que le module effectif non linéaire moyen et la déformation ultime et la contrainte ultime ainsi que l'effet de la pression sur les constantes élastique du second ordre.

Chapitre IV

Contributions et résultats

Les familles de matériaux 2D composés ont montré des propriétés très attirantes. L'hybridation du graphène avec ses analogues de la colonne IV conduit à une nouvelle classe de matériaux qui combine à la fois les propriétés du graphène avec les autres nouvelles propriétés très souhaitables pour les applications nanotechnologiques. Les hybrides silicène-graphène (SiC), germanène-graphène (GeC) et stanène-graphène (SnC) sont tous des semi-conducteurs 2D avec des structures hexagonales planes stables en raison de leurs liaisons fortes [6–8]. Un exciton lié fort avec une énergie de liaison élevée est observée dans ces trois hybrides à base de carbone. De plus, leurs propriétés optiques montrent un comportement anisotrope selon la direction de polarisation parallèle ou perpendiculaire. La largeur de raie et la vitesse de diffusion des matériaux monocouches à base de C mettent en évidence l'origine microscopique de la thermalisation des électrons chauds et offrent un faible coût et une communication optique performante. Récemment, les nanofeuilles de SiC 2D fabriquées en utilisant une exfoliation à base de solution, ont montré un grand potentiel pour un capteur d'humidité, en transport et dans les applications d'imagerie cellulaire [9, 10].

Un autre type de matériaux 2D hybrides a pris une grande importance, il s'agit des matériaux composés 2D qui appartiennent au groupe III-V. Le BN, le AlN, le BP et le AlP présentent tous des structures en nids d'abeilles planaires stables à grande énergie de gap, directes dans les composés BN et BP, mais indirecte dans les semi-conducteurs AlN et AlP ce qui agrandit le spectre de leurs applications potentielles [13]. En effet, le BN qui a été intensivement étudié, présente une surface spécifique très élevée trop nécessaire pour un nettoyage efficace de l'eau, et peut résister à l'oxydation à des températures supérieures à 800C, ce qui le rend adapté aux températures élevées demandées [14–16]. Il est également utilisé dans les composites polymères pour améliorer leurs propriétés thermiques et mécaniques. Dans son rôle, le phosphore de bore BP a montré une forte absorption optique et une grande mobilité des transporteurs [17]. Avec de tels comportements, le BP présente un bon candidat pour les applications électroniques et optoélectroniques [18, 19]. Le AlP lui présente une capacité d'étirement élevée et une haute mécano-sensibilité de ses caractéristiques électroniques et optiques [20]. Tandis que le AlN est un matériau prometteur dans le domaine de l'optoélectronique et de l'énergie des applications d'ingénierie, il présente des vitesses sonores réglables [21, 22].

Les matériaux 2D Janus ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que des matériaux futurs pour les applications nanoélectromécaniques et l'enregistrement thermo-optique. La synthèse des structures Janus (F,H) produit de nouvelles dérivées stoechiométriques stables [23].

Dans la quête de réduire la taille des appareils électroniques et des systèmes intégrés nanoélectromécaniques, la gestion de la température dans les dispositifs nanométriques

est devenue de plus en plus importante à mesure que la taille de l'appareil diminue. Par conséquent, la conduction thermique des matériaux nanométriques joue un rôle critique dans le contrôle de la performance et la stabilité des nanodispositifs. L'étude des propriétés élastiques des matériaux est d'une grande importance, puisqu'elle permet de déterminer la rigidité du matériau au déformation à travers le module de Young ou module d'élasticité qui caractérise le comportement des matériaux élastiques. Ceci est utile pour la sélection des matériaux pour la conception de l'appareil et le calcul de la contrainte dans un matériau.

Ce chapitre reporte nos contributions et résultats de recherche sur l'élasticité linéaire et non linéaire ainsi que les propriétés thermiques des matériaux 2D composés afin de les utiliser dans des applications convenantes. On va s'intéresser à l'étude numérique des propriétés mécaniques et thermiques des matériaux 2D hybrides qui appartiennent aux groupes *IV* et *III – V* en traitant aussi l'effet de la fonctionnalisation. On va commencer par la description des propriétés élastiques linéaires et non linéaires et l'effet de la pression sur l'élasticité linéaire des matériaux 2D hybrides des groupes *IV* et *III – V* et les configurations SiC et GeC janus. L'étude de la conductivité thermique ainsi que d'autres grandeurs thermiques à savoir la température de Debye, le paramètre de Gruneisen et la diffusion de phonon vont être présentés dans la section qui suit. La dernière section expose l'intégralité de nos travaux publiés dans les journaux internationaux.

IV.1 Réponse élastique des matériaux 2D

Les matériaux 2D hybrides qu'on a traité dans cette thèse présentent tous une symétrie hexagonale qui est caractérisée par deux constantes élastiques du deuxième ordre (SOEC) et trois constantes élastiques du troisième ordre (TOEC). Par conséquent, trois types de déformation sont nécessaires et suffisantes pour calculer ces constantes élastiques. Les déformations : zigzag, fauteuil et planaire sont toutes étudiées en utilisant un tenseur de déformation lagrangien η . L'énergie élastique en fonction de la déformation est exprimée par :

$$U = U_0 + \frac{1}{2}U^{(2)}\eta^2 + \frac{1}{6}U^{(3)}\eta^3, \quad (\text{IV.1})$$

où U_0 représente l'énergie élastique du matériau sans déformation, et $U^{(2)}$ et $U^{(3)}$ sont des combinaisons du TOEC et du SOEC comme indiqué dans le tableau IV.1 pour une symétrie hexagone. L'ajustement de l'équation IV.1 fournit les constantes élastiques et par conséquent les grandeurs élastiques des matériaux hybrides.

IV.1.1 Elasticité linéaire

Dans le régime élastique linéaire la relation entre une contrainte appliquée σ au matériau et la déformation observée η est gouverné par la loi linéaire de Hook suivante :

$$\sigma = E\eta, \quad (\text{IV.2})$$

où E représente le Module de Young. Dans les tableaux IV.2, IV.3 et IV.4 on a présenté les deux grandeurs de base de l'élasticité linéaire de tous nos matériaux 2D hybrides

Déformations	$U^{(2)}$	$U^{(3)}$
zizag	$\frac{E}{1-\nu^2}$	C_{111}
fauteuil	$\frac{E}{1-\nu^2}$	C_{222}
planaire	$\frac{2E}{1-\nu}$	$4C_{111} - 2C_{222} + 6C_{112}$

TABLEAU IV.1 – Relation entre les coefficients de l'énergie élastique $U^{(2)}$ et $U^{(3)}$ et les constantes élastiques.

qu'on a traité dans cette thèse qui sont le module de Young et le coefficient de Poisson.

On va commencer par la description des propriétés élastiques linéaires des matériaux hybrides du groupe *IV*. Tout d'abord, les trois matériaux SiC, GeC et SnC représentent des valeurs du module de Young de $166N/m$, $142N/m$ et $98N/m$ respectivement, et qui représentent des valeurs élevées comme l'indique le tableau IV.2 ce qui montre une rigidité de ces matériaux 2D hybrides. Le SiC présente le matériau le plus rigide, tandis que le SnC présente celui le moins rigide. Ces matériaux hybrides sont moins rigides que le graphène mais présentent des modules de Young plus élevés que le silicène, le germanène et le stanène [191], ce qui montre l'effet de l'hybridation des matériaux 2D du groupe *IV* par le graphène sur l'amélioration des propriétés élastiques de ces matériaux.

La fonctionnalisation chimique du SiC et GeC par les atomes de l'hydrogène et le fluor a montré une réduction de la rigidité comme l'indique le tableau IV.3 et IV.4. Les modules de Young calculées pour les configurations fonctionnalisées sont proches chacune des autres dans les différentes configurations SiC janus ou bien GeC janus. Pour les configurations SiC janus, la valeur maximale du module de Young est observée dans la configuration $F - SiC - H$ tandis que la valeur minimale correspond au $H - SiC - F$.

Pour le GeC janus, la configuration $H - GeC - H$ présente le module de Young le plus élevé, tandis que le $F - GeC - F$ présente celui le plus faible.

Ainsi, pour les systèmes SiC et GeC fonctionnalisées avec les atomes H-F, le module de Young est plus élevé dans les configurations où les atomes *C* se lient aux atomes *H*, et il est plus petit dans ceux où les atomes de carbone sont décorés de fluor.

Pour les matériaux 2D hybrides du groupe *III - V*, ils présentent des valeurs de module de Young élevées de $278.3N/m$, $139N/m$, $112N/m$ et $64N/m$ rapportés pour BN, BP, AlN et AlP respectivement, assurant la rigidité de ces nanofeuillets comme indiqué dans le tableau IV.2. En plus, le composé BN a le module de Young le plus élevé ce qui signifie qu'il est le matériau le plus rigide, tandis que le AlP montre la valeur la plus basse indiquant celui le moins rigide. En les comparant à leurs analogues du groupe *IV*, ces composés sont tous moins robustes que le graphène le matériau le plus rigide jamais mesuré, puisque le module de Young du BN qui est le plus grand est 20% fois inférieur au module de Young du graphène [144]. Cependant, ils sont tous plus rigides par rapport au silicène dont le module de Young est 4.55 fois inférieur au plus petit module de Young qui correspond à celui de AlP [191]. De plus en comparant les matériaux 2D du groupe *III - V* avec ceux hybrides du group *IV*, on remarque

que bien que le BN est plus rigide que les composés SiC et GeC, le BP, AlN et AlP sont moins rigides.

Par conséquent, on déduit que le module de Young des matériaux 2D hybrides diminue lorsque la masse atomique moyenne des constituants du réseau hexagone augmente.

La compressibilité des matériaux 2D hybrides est également étudié en à travers le coefficient de Poisson ν comme il est indiqué dans les tableaux IV.2, IV.3 et IV.4.

L'étude de la compressibilité des matériaux hybrides purs et ceux fonctionnalisés ont montré des résultats importants et diverses en même temps. Bien que les matériaux 2D hybrides purs et le SiC janus présentent des valeurs du coefficient de Poisson comparables presque avec beaucoup de matériaux hexagonaux bidimensionnels [13]. Le AlN et AlP ont des valeurs de ν qui atteignent 0.5 qui est la valeur maximale pour un coefficient de Poisson. Ce qui indique que les composés du groupe III – V et ceux du groupe IV sont des matériaux incompressibles. Deux configurations du janus GeC présentent une compressibilité toute à fait différente. Le H-GeC-F et le F-GeC-F présentent une valeur très faible de ν qui est proche de zéro. Ces matériaux sont similaires aux matériaux en liège qui se contractent peu dans le sens transversal lorsqu'ils se déforment le long de l'axe longitudinal et peuvent naturellement se transformer en structures tubulaires. On peut en déduire que pour le GeC janus, les atomes F adsorbés sur les atomes de C diminuent fortement le coefficient de Poisson ν , quelle que soit la décoration des atomes de Ge. Ce résultats des valeur de Poisson presque nul pour ces deux configurations de GeC Janus est en bon accord avec les matériaux Janus tellurène.

Ces résultats des propriétés élastiques linéaires ont montré des propriétés élastiques fortes et diverses de ces matériaux hybrides, ce qui montre que grâce à l'hybridation et la fonctionnalisation des matériaux 2D on peut moduler les propriétés élastiques des matériaux et les utilisés dans les applications convennantes.

Matériaux	SiC	GeC	SnC	BN	BP	AlN	AlP
E (N/m)	168.14	143	95.93	273	137	110	65.61
ν	0.32	0.33	0.3	0.25	0.3	0.5	0.5

TABLEAU IV.2 – Grandeurs élastiques linéaires des matériaux 2D hybrides : SiC, GeC, SnC, BN, BP, AlN et AlP.

Matériaux	SiC	H-SiC-H	H-SiC-F	F-SiC-H	F-SiC-F
E (N/m)	168.14	122.4	116.26	125	119.6
ν	0.32	0.19	0.175	0.2	0.18

TABLEAU IV.3 – Grandeurs élastiques linéaires des matériaux : SiC, H-SiC-H, F-SiC-F, F-SiC-H et H-SiC-F.

IV.1. Réponse élastique des matériaux 2D

Matériaux	GeC	H-GeC-H	H-GeC-F	F-GeC-H	F-GeC-F
E (N/m)	143	105.37	120.06	111	107
ν	0.33	0.2	0.045	0.21	0.067

TABLEAU IV.4 – Grandeurs élastiques linéaires des matériaux : GeC, H-GeC-H, F-GeC-F, F-GeC-H et H-GeC-F.

IV.1.2 Elasticité non linéaire

Lors des déformations finies, la la réponse élastique entre contrainte et déformation sort du régime linéaire et prend une forme non linéaire :

$$\sigma = E\eta + D\eta^2, \quad (\text{IV.3})$$

où D représente le module effectif non linéaire moyen qui représente la grandeur de base de l'élasticité non linéaire.

Comme indiqué dans le tableau IV.5, toutes les feuilles 2D hybrides présentent un module effectif non linéaire moyen négatif ce qui révèle un comportement de ramollissement hyperélastique pour ces structures lors des grandes déformations. Ce caractère est similaire aux monocouches de graphène, B-graphane et W-graphane [178, 192] et présente un grand potentiel dans les industries automobiles et aéronautiques.

Parmi les matériaux 2D hybrides du groupe IV et ceux du groupe III – V, le BN présente la valeur absolue de D la plus élevée indiquant ainsi le matériau ayant un comportement d'adoucissement hyperélastique le plus fort, tandis que le AlP est le matériau hybride hyperélastique le moins doux. Contrairement à l'élasticité linéaire qui

Matériaux	SiC	GeC	SnC	BN	BP	AlN	AlP
D (N/m)	−516	−445	−250	−1007	−464	−197	−179.73
η_{ultime}	0.16	0.16	0.19	0.14	0.15	0.28	0.15
σ_{ultime} (N/m)	13.69	11.45	9.17	18.6	10.10	15.33	6.4

TABLEAU IV.5 – Grandeurs élastiques non linéaires des matériaux : SiC, GeC, SnC, BN , BP, AlN et AlP.

présente un comportement élastique isotrope, l'élasticité non linéaire de nos matériaux traités présente un comportement anisotrope.

Dans la figure IV.1, il est représenté le module effectif $D_{\vec{n}}$ en fonction de la direction $\vec{n}$ pour les matériaux hybrides du groupe IV. On voit que SiC, GeC et SnC représentent tous une anisotropie élastique non linéaire qui est due à la différence entre C_{111} et C_{222} . Le SnC représente le matériau ayant un module effectif non linéaire le plus anisotrope d'une variation d'environ 100N/m alors que SiC et GeC présentent un module effectif non linéaire moins anisotrope. De plus on remarque que pour le SiC et GeC, les direction $\frac{K\pi}{3}$ qui présentent la direction zigzag présentent les valeurs absolues de $D_{\vec{n}}$ les plus élevés, tandis que les directions $\frac{K\pi}{3} + \frac{\pi}{6}$ qui présentent la direction fauteuille et celles qui présentent les valeurs les plus faibles de la valeur absolue de $D_{\vec{n}}$, ce qui indique que

pour ces deux matériaux, la direction zigzag perde plus sa rigidité lors des déformations fines par rapport à la direction fauteuille. Le SnC présente une anisotropie contraire.

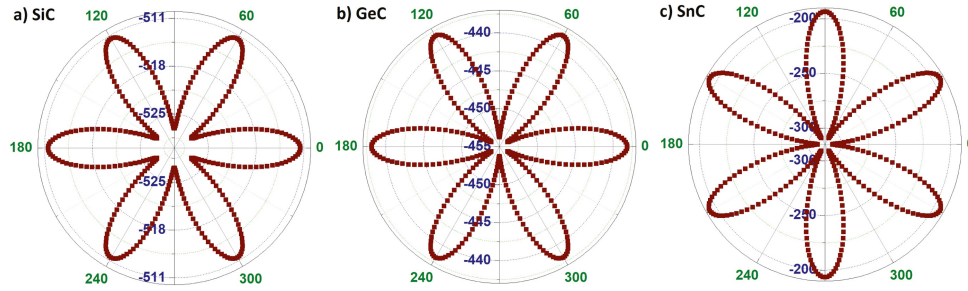


FIGURE IV.1 – Représentation polaire décrivant le module effectif non linéaire D en fonction de la direction $\vec{n}$ pour les matériaux hybrides du groupe IV.

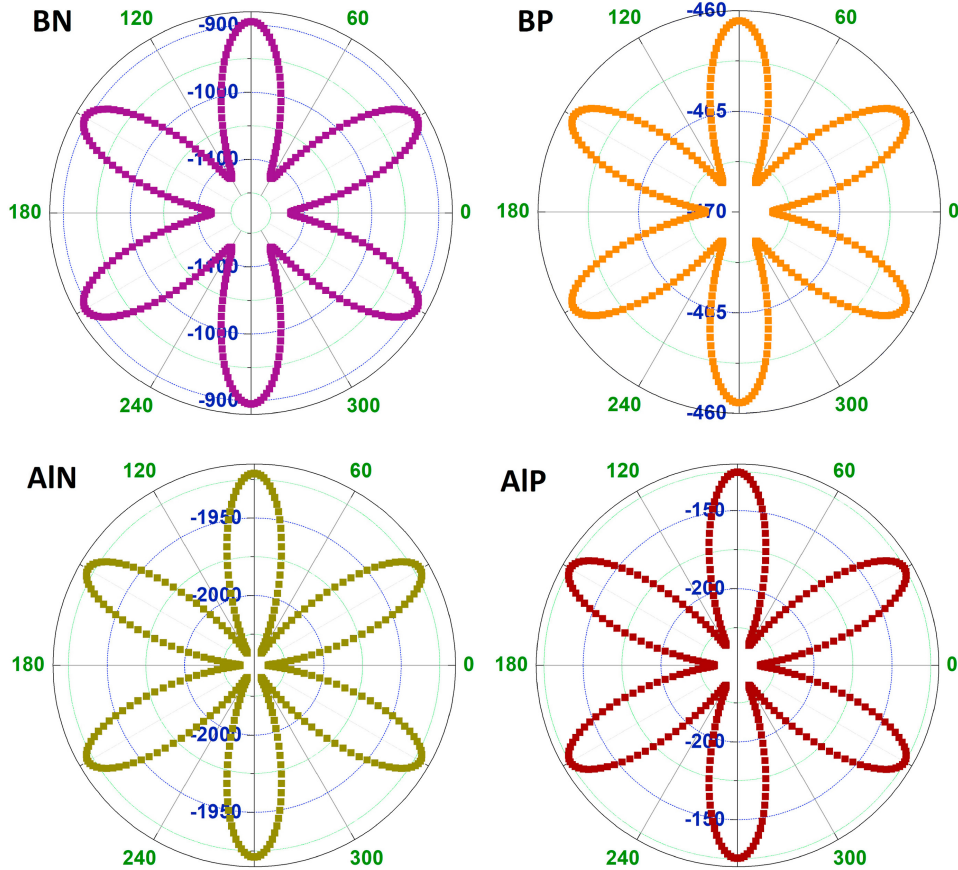


FIGURE IV.2 – Représentation polaire décrivant le module effectif non linéaire D en fonction de la direction $\vec{n}$ pour les matériaux hybrides du groupe III – V.

Les matériaux 2D hybrides du groupe III – V présentent aussi une anisotropie dans l'élasticité non linéaire comme indiqué dans la figure IV.2. le BN présente le matériau hybride ayant l'anisotropie la plus grande d'une valeur d'environ $200N/m$, ainsi dans les

déformations finies, la direction d'étirement influe beaucoup les propriétés élastiques du BN. Pour les quatres matériaux hybrides du groupe III – V la valeur absolue maximale du $D_{\vec{n}}$ est dans la direction fauteuil ce qui signifie que lors des deformations finies les directions fauteuille sont moins rigides que celles zigzag.

On conclut que l'hybridation des matériaux 2D donne des propriétés élastiques non linéaires importantes et diverses. D'une part une anisotropie des propriétés élastiques apparaitre, cette variation peut être soit grande dans le cas du BN et SnC ou bien petite comme le cas du SiC et BP. D'autre part la direction la plus rigide dans ces matériaux 2D peut être soit la direction zigzag comme le cas du SiC et GeC ou bien la direction fauteuil comme dans le cas du SiN, BN, BP, AlN et AlP.

IV.1.3 Utilité de l'élasticité non linéaire

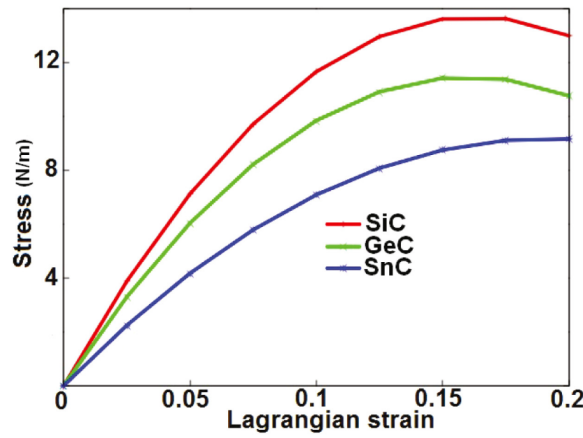


FIGURE IV.3 – Réponse non linéaire contrainte-déformation pour les matériaux hybrides du groupe V.

Grâce à l'élasticité non linéaire, on peut déterminer la limite élastique des matériaux à travers la contrainte ultime σ_{ultime} et la déformation ultime η_{ultime} . Ces deux grandeurs peuvent être déduite par deux façons : soit à travers la courbe qui représente la contrainte-déformation, où σ_{ultime} représente la valeur maximale de la courbe et η_{ultime} représente la déformation qui la correspond comme il est indiqué dans la figure IV.3 pour les matériaux 2D hybrides du groupe V. Une autre façon de calculer les deux grandeurs représentant la limite élastique est à travers l'équation suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\eta} = 0, \quad (IV.4)$$

ainsi, on obtient $\sigma_{ultime} = \frac{-E^2}{4D}$ et $\eta_{ultime} = \frac{-E}{2D}$.

Dans le tableaux IV.5 on résume les contraintes et des déformations ultimes des matériaux 2D hybrides. On déduit que ces matériaux 2D présentent des matériaux ayant un régime élastique large d'un interval de [14%, 28%], le AlN présente le matériau 2D ayant le régime élastique le plus large alors que le BN présente celui ayant la limite élastique la plus faible. Malgré la faible deformation ultime du BN, il présente une contrainte ultime la plus grande d'une valeur de 18.6N/m indiquant que pour la rupture du BN

(atteindre une déformation de 14%) une grande valeur des contraintes doit être appliquée. Une autre utilité de l'élasticité non linéaire, c'est que à travers les constantes élastiques du troisième ordre TOECs, on peut facilement étudier l'effet de la pression p , agissant sur le plan d'une structure hexagone sur les modules élastiques du second ordre. Explicitement, pendant que la pression est appliquée, les modules élastiques du second ordre sont transformés en fonction des relations [190] :

$$\begin{aligned} C_{11}(P) &= C_{11} - (C_{111} + C_{112}) \frac{1 - \nu}{E} P \\ C_{22}(P) &= C_{22} - C_{222} \frac{1 - \nu}{E} P \\ C_{12}(P) &= C_{12} - C_{112} \frac{1 - \nu}{E} P \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

Les figures IV.4 et IV.5 présentent la dépendance des constantes élastiques du second ordre à la pression. On voit que la pression module l'isotropie élastique linéaire en une anisotropie élastique linéaire.

Dans toutes les feuilles hybrides 2D, la courbe des constantes élastiques du second ordre en fonction de la pression montre que à $P \neq 0$, C_{11} n'est plus égal à C_{22} , cette anisotropie vient de la différence entre C_{111} et C_{222} qui sont anharmoniques en raison des grandes amplitudes vibrationnelles inhabituelles des atomes dans le solide. De plus, la différence δ entre C_{11} et C_{22} prend l'ordre suivant : $\delta_{SiC} < \delta_{GeC} < \delta_{SnC}$ pour les trois configurations 2D hybrides du groupe IV, et $\delta_{BN} < \delta_{BP} < \delta_{AlN} < \delta_{AlP}$ pour les trois configurations 2D hybrides du groupe III – V. Ceci est attribué à la différence entre C_{111} et C_{222} , qui prend également le même ordre. Rappelons que C_{111} et C_{222} sont les paramètres principaux dans l'expression de $\tilde{C}_{ij}$. En augmentant la pression P , le paramètre $\tilde{C}_{11}$ devient supérieur à $\tilde{C}_{22}$ pour tous les matériaux 2D hybrides ce qui montre que la direction fauteuil devient moins rigide par rapport à celle zigzag.

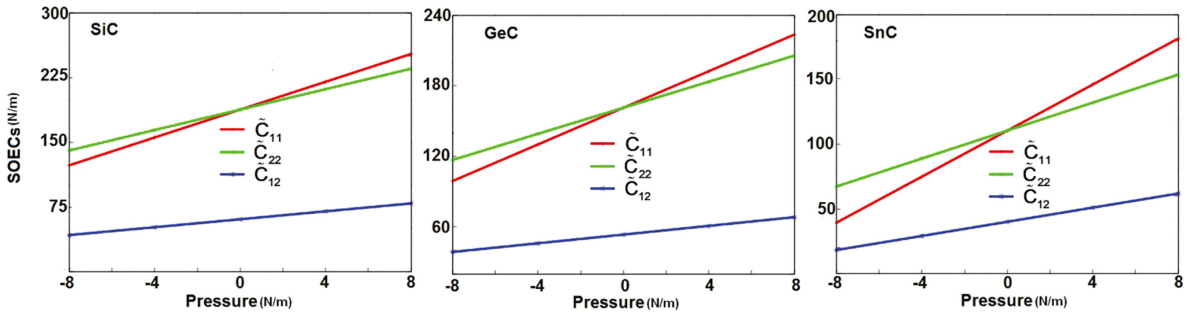


FIGURE IV.4 – Coefficient élastique linéaire en fonction de la pression P pour les matériaux hybrides du group IV.

IV.2 Propriétés thermiques des matériaux 2D

IV.2.1 Conductivité thermique

Pour examiner la capacité des composés à transférer ou à conduire la chaleur, on étudie la conductivité thermique K des matériaux 2D hybrides à travers l'équation de

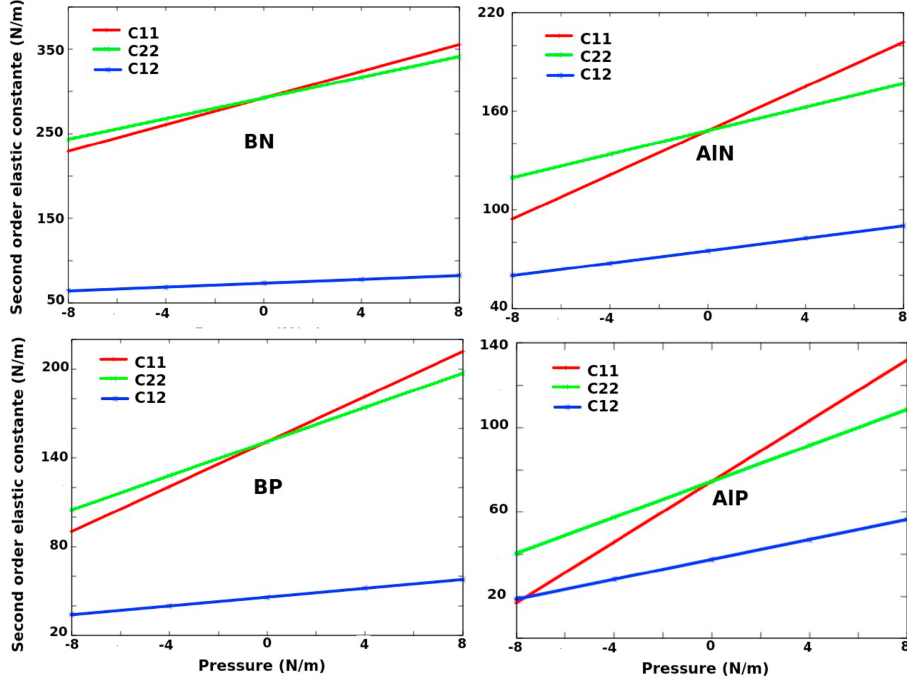


FIGURE IV.5 – Coefficient élastique linéaire en fonction de la pression P pour les matériaux hybrides du group V.

transport de Boltzmann BTE :

$$K_l^{\alpha\beta} = \frac{1}{K_B T^2 \omega N} \sum_{\lambda} f_0(\omega_{\lambda}) (f_0(\omega_{\lambda}) + 1) (\hbar \omega_{\lambda})^2 v_{\lambda}^{\alpha} F_{\lambda}^{\beta}, \quad (\text{IV.6})$$

où V et N représentent le volume de la cellule unitaire et le nombre des points K dans la zone de Brillouin respectivement. α représente le composant cartésien x , y ou z . λ est le mode phonon et, ω , $f_0(\omega)$ et τ se réfèrent à la fréquence angulaire, fonction de distribution de Bose-Einstein et le temps de relaxation respectivement.

Pour tous les matériaux 2D hybrides qu'on a traité, on remarque une diminution de la conductivité thermique lors de l'augmentation de la température ceci est évident car d'après l'équation IV.6 K est inversement proportionnelle à T . A des températures très élevées, la conductivité thermique des matériaux hybrides est presque constante comme il est indiqué dans les figure IV.6, IV.7 et IV.8.

Pour les matériaux 2D hybrides du groupe IV, à $T = 300K$, le SiC présente le matériau 2D hybride ayant la conductivité thermique la plus élevée avec une valeur de $373.41 W.K^{-1}.m^{-1}$, tandis que le SnC présente la structure monocouche ayant la conductivité thermique la plus faible comme il est indiqué dans le tableau IV.6. D'autre part $K(\text{SiC})$ est 109 fois plus élevée que son analogue silicène, $K(\text{GeC})$ est 114.5 fois supérieur à son analogue germanène, tandis que $K(\text{SnC})$ n'est que 2.14 fois supérieurs au stanène. Par rapport au graphène, les valeurs de K de tous les hybrides du groupe IV restent inférieurs à celui du graphène [193]. Ce résultat confirme le grand impact de l'hybridation sur l'amélioration de la conductivité thermique des feuilles du groupe IV à base de carbone, ce qui améliore leur application potentielle. Ainsi, le SiC et GeC peuvent être des feuilles intégrées dans des dissipateurs de chaleur dans les circuits

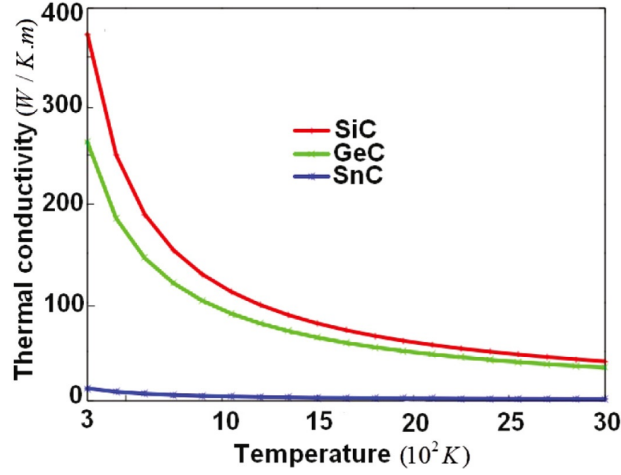


FIGURE IV.6 – La conductivité thermique K en ($W.K^{-1}.m^{-1}$) en fonction de la température T pour les matériaux hybrides du groupe IV.

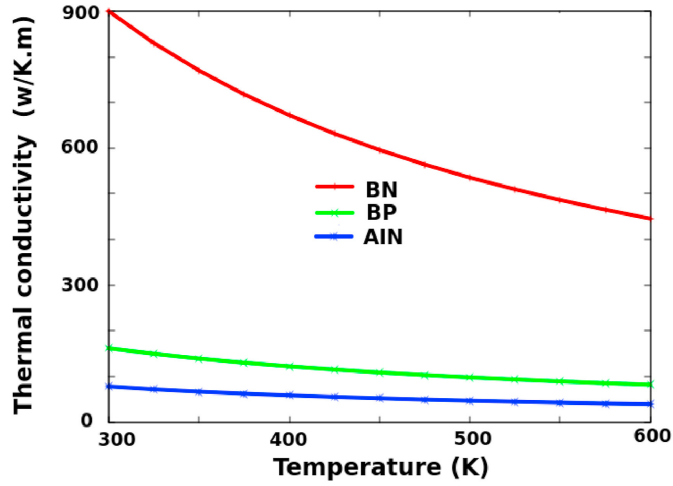


FIGURE IV.7 – La conductivité thermique K en ($W.K^{-1}.m^{-1}$) en fonction de la température T pour les matériaux hybrides du groupe III–V.

électroniques. Tandis que le SnC présente un très faible conductivité thermique ainsi on peut le considérer comme un candidat prometteur pour les appareils thermoélectriques de la nouvelle génération. En comparant avec d'autres matériaux 2D MoS_2 , $MoSe_2$ et WS_2 qui présentent les valeurs de $33.6W.K^{-1}.m^{-1}$, $17,6W.K^{-1}.m^{-1}$ et $31.8W.K^{-1}.m^{-1}$ respectivement, le SiC et GeC présentent une conductivité thermique plus élevée [194].

La fonctionnalisation du GeC par H,F module la conductivité thermique d'une manière impressionnante. Comme indiqué dans le tableau IV.8 toutes les structures GeC janus présentent une valeur de la conductivité thermique très faible. Le H-GeC-H présente la valeur de K la plus élevée mais reste 6.7 fois plus petite que la feuille pure du GeC. Ainsi la fonctionnalisation du GeC par les atomes H,F transforme le GeC d'un matériau souhaitable dans les applications du management thermique dans les dispositifs électroniques à un matériau prometteur pour les appareils thermoélectriques.

les propriétés thermiques du AlP n'ont pas été traité à cause de l'instabilité de cette structure (fréquences de phonon négatifs).

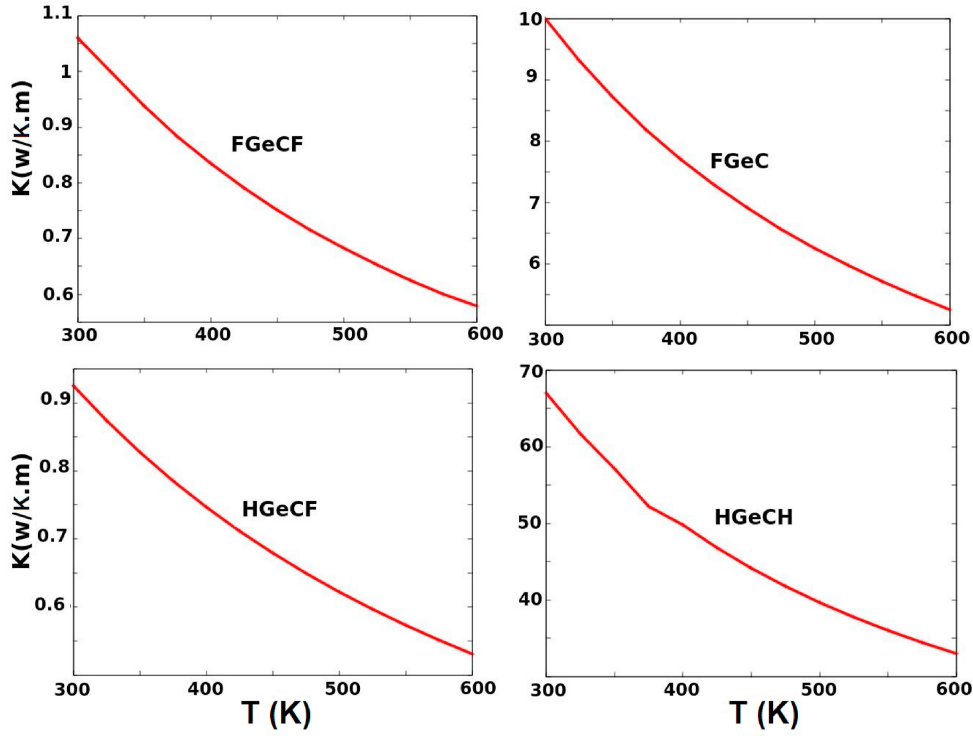


FIGURE IV.8 – La conductivité thermique K en ($\text{K.w}^{-1}.\text{m}^{-1}$) en fonction de la température T pour les matériaux hybrides GeC fonctionnalisés par [H,F].

Le tableau IV.7 résume les grandeurs thermiques des monocouches BN, BP et AlN. la conductivité thermique du BN est 11.5 et 5.55 fois plus élevée que celle de AlN et BP respectivement. En comparant à leurs analogues 2D, la conductivité thermique du BN est supérieure à celle du SiC et GeC qui présentent également une valeur élevée. On en déduit que tandis que le BN peut être un potentiel matériau comme un dissipateur de chaleur en électronique, le AlN peut être un candidat pour les dispositifs thermoélectriques.

Comme conclusion de cette section on déduit que l'hybridation ainsi que la fonctionnalisation donnent des résultats de la conductivité thermique très importantes et diverses. Bien que le BN, SiC et GeC présentent des valeurs élevées de la conductivité thermique ce qui est très souhaitable dans les applications du management thermique dans les dispositifs électroniques. Le SnC présente la valeur de la conductivité thermique la plus faible parmi les matériaux 2D hybrides purs qu'on a traité ainsi il est considéré comme un candidat prometteur pour les appareils thermoélectriques de la nouvelle génération. La fonctionnalisation du GeC par les atomes d'hydrogène et de fluor a montré des résultats extraordinaires. Ces matériaux 2D janus présentent des matériaux ayant une conductivité thermique très faible qui est même plus faible que le SnC et le stanène, ce qui les rendent des excellents candidats pour les dispositifs thermoélectriques.

Pour exprimer et interpréter les valeurs de la conductivité thermique des monocouches hybrides qu'on a traité. L'étude de la température de Debye, le paramètre de

Gruneisen et la diffusion des phonons est très importante et c'est ce qu'on va voir dans les sections suivantes.

Matériaux	SiC	GeC	SnC
K	373.41	263.39	12.45
M	20	42.3	62
θ_D	1559.67	1368.98	1172
γ	-1.88	-1.35	-3.33

TABLEAU IV.6 – Conductivité thermique K en $W.K^{-1}.m^{-1}$, la masse atomique en unité atomique, le paramètre de Gruneisen sans unité et la temperature de Debye en K des matériaux SiC, GeC et SnC.

Matériaux	BN	BP	AlN
K	899.62	161.86	78.28
M	12.4	20.8	20.5
$\theta_D^{(ac)}$	718	459.04	326.72
γ	-1.02	-1.7	-7.6

TABLEAU IV.7 – Conductivité thermique K en $W.K^{-1}.m^{-1}$, la masse atomique en unité atomique, le paramètre de Gruneisen sans unité et la temperature de Debye en K des matériaux BN, BP et AlN.

Matériaux	GeC	H-GeC-H	F-GeC-F	F-GeC-H	H-GeC-F
K	263.39	67	1.06	10.04	0.92
M	42.3	21.65	30.65	26.15	26.15
$\theta_D^{(ac)}$	500.6	318.47	186.47	255.78	264.89
γ	-1.35	-0.31	-0.76	-0.55	-0.32

TABLEAU IV.8 – Conductivité thermique K en $W.K^{-1}.m^{-1}$, la masse atomique en unité atomique, le paramètre de Gruneisen sans unité et la temperature de Debye en K des quatres configuration Janus GeC.

IV.2.2 Température de Debye

La température de Debye θ_D est une quantité physique qui décrit la rigidité des interactions interatomiques, et c'est la mesure de la température au-dessus de laquelle tous les modes de phonons deviennent excités. θ_D prend la forme suivante :

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_{max}}{K_B}, \quad (IV.7)$$

où $\hbar$ est la constante de Plank, ω_{max} est la fréquence des phonons maximale et K_B est la constante de Boltzmann.

IV.2. Propriétés thermiques des matériaux 2D

La température de Debye acoustique $\theta_D^{(ac)}$ est la température au-delà de laquelle tous les modes de phonon acoustiques sont excités. De ça part elle prend la forme :

$$\frac{1}{\theta_D^{(3)ac}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\theta_D^{(3)LA}} + \frac{1}{\theta_D^{(3)TA}} \right), \quad (IV.8)$$

avec θ_i pour chaque branche acoustique i ($i = LA, TA$) est définie comme :

$$\theta_i = \frac{\hbar \omega_{i,max}}{K_B}, \quad (IV.9)$$

où θ_i présente la fréquence des phonons maximale du i -ème mode acoustique.

Pour les matériaux hybrides 2D du groupe IV, la température de Debye θ_D prend l'ordre suivant : $\theta_D(SiC) > \theta_D(GeC) > \theta_D(SnC)$ comme indiqué dans le tableau IV.6. Ce qui signifie que le SiC présente des liaisons interatomiques les plus rigides parmi les monocouches hybrides du groupe IV. En comparant avec d'autres matériaux 2D, les feuilles hybrides du groupe IV présentent des valeurs élevées de la température de Debye θ_D , bien qu'elles soient inférieures à celle du graphène, ils sont supérieurs au silicène, germanène et stanène [193], et beaucoup plus élevées que les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition MoS_2 , $MoSe_2$ et WS_2 [194]. D'autre part une grande valeur de la température de Debye θ_D signifie une augmentation de la conductivité thermique et vice versa car d'après le modèle de Slack la conductivité thermique est proportionnelle au cube de la température de Debye. Ainsi la valeur élevée $\theta_D(SiC)$ est une parmi les raisons principales de sa conductivité thermique élevée.

Pour les matériaux hybrides 2D du groupe III – V ; BN présente la valeur la plus élevée de $\theta_D^{(ac)}$, qui est un autre argument de la valeur élevée du module de Young, indiquant une liaison interatomique rigide dans cette structure. Par rapport aux matériaux bidimensionnels, on a $\theta_D^{(ac)}(BN)$ est plus petite que celle du graphène mais plus élevée que celle du silicène, germanène et stanène [193, 195, 196]. On note également que la température de Debye acoustique des composés du groupe III – V est supérieure aux dichalcogénures de métaux de transition [194]. En raison de leur température de Debye acoustique élevée, la loi de Slack prédit une conductivité thermique élevée pour ces composés bidimensionnels.

Les valeurs rapportées dans le tableau IV.8 montrent que la décoration chimique de GeC par les atomes [H-F] baisse sa température de Debye acoustique qui représente la température au-delà de laquelle tous les modes de phonons acoustiques sont excités. Cette réduction est due principalement aux liaisons des interactions fortes sp^2 de la structure GeC planaire par rapport à l'hybridation sp^3 dans les feuillets de GeC hydrofluorés. Comme indiqué dans le tableau IV.8, la structure $H-GeC-H$ Janus présente la plus grande $\theta_D^{(ac)}$, tandis que la structure $F-GeC-F$ présente la plus petite $\theta_D^{(ac)}$ en raison de la grande différence dans leurs masses atomiques moyennes. Il s'ensuit que l'hydrogénation complète améliore la rigidité de l'interaction interatomique tandis que la fluoration complète l'affaiblit. Il en résulte également que $H-GeC-H$ devrait présenter la conductivité thermique la plus élevée selon la loi de Slack et c'est exactement ce qu'on a trouvé. D'autre part, la GeC hydrogénée présente une température de Debye acoustique plus élevée que les hybrides stanène, MoS_2 , $MoSe_2$ et WS_2 [193], alors que les conformères Janus restants présentent des températures de Debye acoustiques inférieures à MoS_2 [194].

IV.2.3 Paramètre du Gruneisen

L'anharmonicité de la liaison interatomique dans un matériau est explorée en étudiant le paramètre de Grüneisen γ qui est donné par l'équation :

$$\gamma = \frac{1}{C_v} \sum_{\lambda, q} \gamma_{\lambda}(q) C_{v, \lambda}(q), \quad (\text{IV.10})$$

où q , C_v et $C_{v, \lambda}$ sont le vecteur d'onde, la chaleur spécifique et la chaleur spécifique pour le mode phonon λ respectivement. γ_{λ} présente le paramètre de Gruneisen pour le mode de phonon λ t qui s'exprime par :

$$\gamma_{\lambda} = \frac{-d\omega_{\lambda}}{dV}, \quad (\text{IV.11})$$

où ω_{λ} est la fréquence de phonon pour chaque mode λ et V est le volume.

Pour les monocouches hybrides du group *IV*, à $T = 300K$ le SnC présente la valeur absolue de γ la plus élevée, tandis que le SiC présente celle la plus faible comme indiqué dans le tableau IV.6 et on a $\gamma_{SiC} < \gamma_{GeC} < \gamma_{SnC}$. Ceci signifie que le SnC a la plus grande anharmonicité des liaisons interatomiques et le SiC présente l'anharminicité la plus faible. Ce résultat est cohérent avec ce qu'on a trouvé auparavant sur les SOECs en fonction de la pression, où SnC présentait la plus grande anisotropie entre C_{11} et C_{22} à $P \neq 0$ et SiC présente la moins anisotropie. D'après le modèle de Slack, les anharmonicités des interactions interatomiques diminue la conductivité thermique, ainsi on peut déduire que parmi les causes de la faible conductivité thermique du SnC est la valeur absolue élevée de son paramètre de Gruneisen, tandis que la valeur absolue faible du γ_{SiC} augmente sa conductivité thermique.

Pour les matériaux 2D hybrides du groupe *III – V*, les valeurs absolues de γ prennent l'ordre suivant $\gamma_{BN} < \gamma_{BP} < \gamma_{AlN}$. AlN présente une valeur absolue très élevée de Grüneisen paramètre par rapport à BN et BP qui prédit une diminution de la valeur de la conductivité thermique. Ce résultat est aussi cohérent avec ce qu'on a trouvé auparavant sur les SOEC en fonction de la pression pour les matériaux 2D hybrides du groupe *III – V*.

Pour les quatres configurations de GeC janus, les paramètres de Gruneisen sont trop proches, mais malgré la faible valeur absolue de γ de ces structures la conductivité thermique de ces composantes réste très faible ainsi d'autres grandeurs influent la diminuation de conductivité thermique.

Tous les matériaux 2D hybrides purs et fonctionnalisés qu'on a traité présentent une valeur négative de γ ce qui signifie un comportement de la contraction thermique de ces matériaux ce qui indique que ces matériaux hybrides se contractent lorsque la température augmente [197]. Ce comportement est un comportement spécifique des matériaux 2D. Les figures IV.9, IV.10 et IV.11 affichent le paramètre de Grüneisen γ_{λ} par rapport aux points k irréductibles. Pour toutes les configurations, le mode ZA, qui est un mode spécial des matériaux 2D, est le responsable principal du signe négatif de γ , alors que tous les autres modes de phonons présentent une faible valeur positive de γ_{λ} . Notez que ce durcissement anormal du mode phonon lors de l'expansion est une caractéristique générale du mode hors plan 2D en bon accord avec les matériaux 2D hexagonaux comprenant le graphène, le silicène, le germanène, le stanène, le MoS2, le MoSe2 et le WS2 [13, 198–200].

La valeur absolue de γ dans toutes les structures 2D hybrides pures et janus diminue avec l'augmentation de la température T comme indiqué dans les figures IV.12. Cette diminution peut être interprétée en raison de la dominance du mode de phonon ZA aux très basses températures, puisque c'est le mode présentant les fréquences les plus basses. Alors qu'à plus haute température, la contribution des autres modes de phonons qui présentent des valeurs positives du paramètre de Grüneisen γ_λ , sont les responsables principaux de la diminution de γ , ceci est en bon accord avec certains matériaux 2D [13, 198].

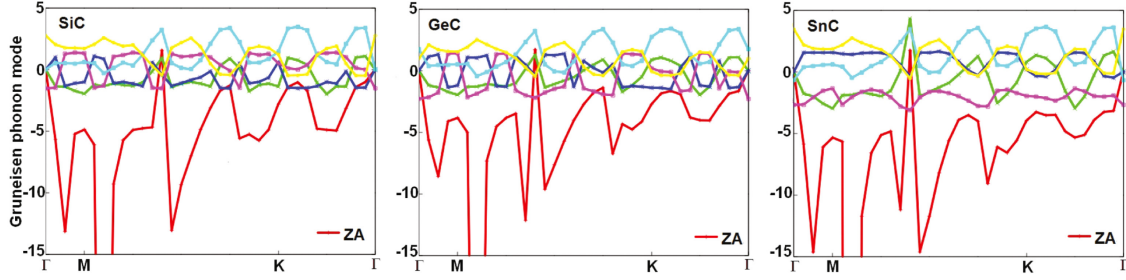


FIGURE IV.9 – Le paramètre de Gruneisen γ_λ pour chaque mode λ en fonction des points K du coin irréductible de la zone de Brillouin (BZ) pour les matériaux 2D hybrides du groupe IV.

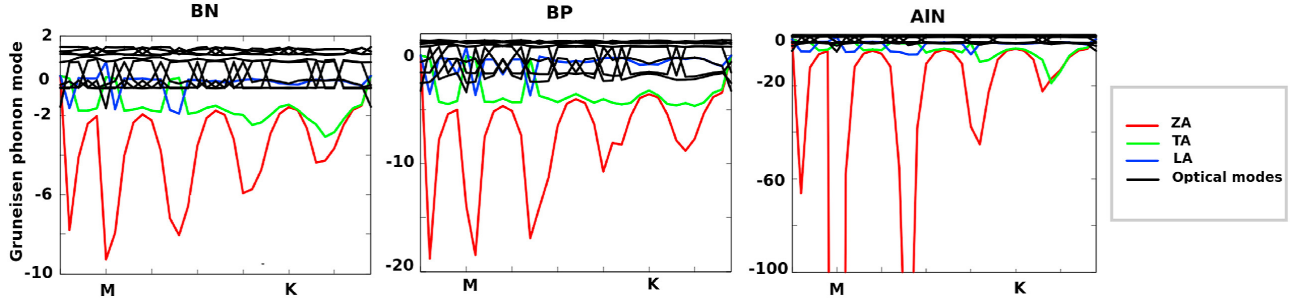


FIGURE IV.10 – Le paramètre de Gruneisen γ_λ pour chaque mode λ en fonction des points K du coin irréductible de la zone de Brillouin (BZ) pour les matériaux 2D hybrides du groupe V.

On conclusion de cette section on déduit que l'étude du paramètre de Gruneisen γ des matériaux 2D hybrides pures et fonctionnalisés a montré que d'une part ces matériaux présentent un paramètre de Gruneisen ayant une valeur négative ce qui montre un comportement de la contraction thermique de ces matériaux 2D et c'est le mode de phonon ZA qui est une caractéristique des matériaux 2D qui est le responsable à ce signe négatif. D'autre part pour les matériaux 2D hybrides pures les matériaux ayant une valeur absolue de γ grande diminue la conductivité thermique et vice versa ceci est en accord avec le modèle de Slack. Mais pour les configurations GeC janus on remarque que malgré que ces dernières présentent une valeur absolue de γ qui sont faibles et très proches les unes des autres, ceci n'influence pas la conductivité thermique ainsi autre grandeur physique doit être étudié à fin de savoir la cause de cette faible conductivité thermique. Dans la section suivante on va traiter l'effet de la diffusion anharmonique des phonons pour les configurations GeC janus et aussi celle des matériaux 2D hybrides du groupe III – V.

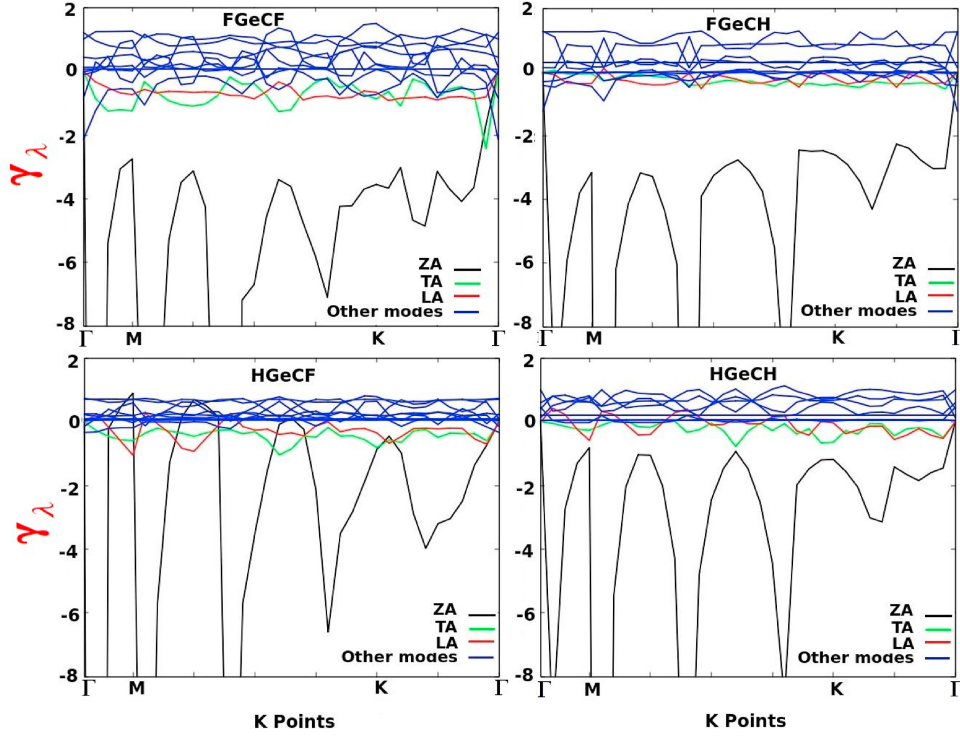


FIGURE IV.11 – Le paramètre de Gruneisen γ_λ pour chaque mode λ en fonction des points K du coin irréductible de la zone de Brillouin (BZ) pour les configurations GeC janus.

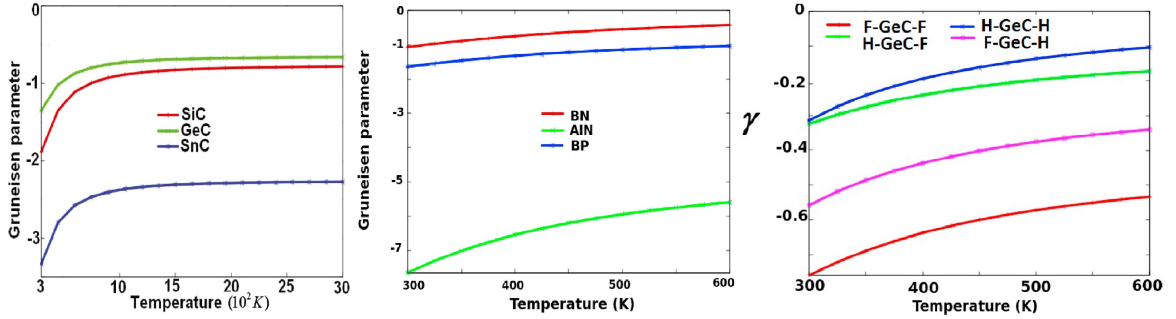


FIGURE IV.12 – Le paramètre de Gruneisen γ en fonction de la température T pour les matériaux 2D hybrides.

IV.2.4 Diffusion de phonon

En comparant les valeurs de conductivité thermique des configurations de GeC janus, on a trouvé 90% de différence entre $K_{H-GeC-H}$ et $K_{H-GeC-F}$. Afin d'expliquer cette énorme différence ainsi que la très faible conductivité thermique dans la structure fluorée $F-GeC-F$, on examine deux quantités physiques : (1) les taux de diffusion des phonons (SR) qui représentent les durées de vie des phonons et (2) l'espace de phase pondéré W qui donne le nombre de processus de diffusion autorisé. Comme indiqué sur IV.13, les SR de $H-GeC-F$ et $F-GeC-F$ sont plus dominants que les structures $H-GeC-H$ et $F-GeC-H$ pour toutes les fréquences. Plus précisément en fréquence entre 350rad/ps et 370rad/ps , la contribution des SR pour $H-GeC-F$ est trop importante atteignant trois ordres de grandeur plus grand que la structure

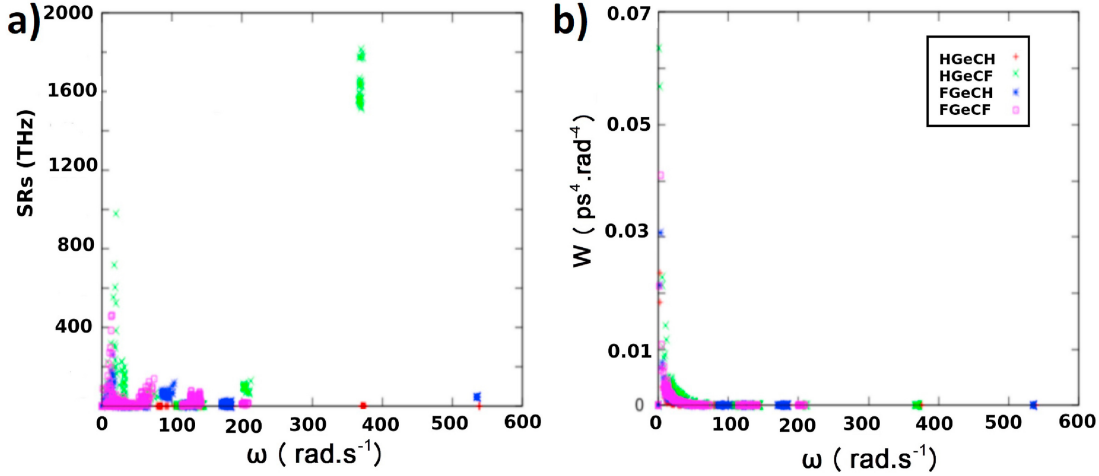


FIGURE IV.13 – (a) Taux de diffusion des phonons (SR) et (b) dépendance de l'espace de phase pondéré (W) de la fréquence pour les structures Janus (F,H)-GeC à température ambiante.

$H - \text{GeC} - H$. De plus, $H - \text{GeC} - F$ et $F - \text{GeC} - F$ présentent également le plus grand nombre de processus de diffusion autorisés, comme indiqué sur la figure IV.13. Puisque la conductivité thermique est proportionnelle à la durée de vie des phonons τ comme l'indique l'équation IV.6 et la diffusion des phonons (SR) est l'inverse du τ , ce résultat signifie une faible conductivité thermique intrinsèque du réseau des structures Janus avec des atomes de carbone décorés de fluor. Notre résultat est en bon accord avec la fonctionnalisation des films d'antimoine par atomes H, F, Cl et Br qui a son rôle fait chuter la conductivité thermique [201].

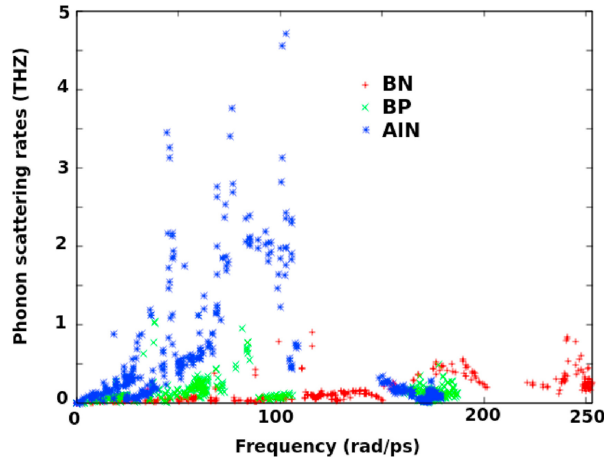


FIGURE IV.14 – Taux de diffusion des phonons des matériaux BN, BP et AlN.

La figure IV.14 présente les taux de diffusion des phonons (SR) par rapport aux fréquences pour les matériaux 2D hybrides du groupe III – V. Il est clair que le AlN présente beaucoup de diffusion de phonons qui peut atteindre jusqu'à 5THz pour certaines fréquences. Il est suivi de BP puis BN qui est caractérisé par une petite diffusion de phonons qui ne dépasse même pas 1THz . Ainsi, la petite diffusion des phonons est responsable de la haute conductivité thermique du BN, tandis que la

diffusion élevée des phonons entraîne une faible conductivité thermique pour le AlN et le BP, ce résultat est en bon accord avec les travaux d'investigation des nanofeuillets Bi_2Te_2Se et Bi_2Te_3 [202, 203].

Finalement dans ce chapitre on a présenté les propriétés élastiques et thermiques des matériaux 2D hybrides du groupe *IV* et *III – V* et le SiC et GeC jaunes.

Mécaniquement, l'étude de l'élasticité linéaire a montré que ces matériaux 2D présentent des valeurs du module de Young élevées indiquant une rigidité de ces monocouches hybrides, le BN présente le matériau le plus rigide ayant un module de Young qui est seulement 20% du graphène le matériau le plus rigide qui est jamais mesuré. La fonctionnalisation chimie du SiC et GeC par les atomes de l'hydrogène et le fluor a montré une réduction de la rigidité. Pour les quatres configurations de chaque structure janus, le module de Young est plus élevé dans les configurations où les atomes *C* se lient aux atomes *H*, et il est plus petit dans ceux où les atomes de carbone sont décorés de fluor. La compressibilité des matériaux hybrides purs et ceux fonctionnalisés ont montré des résultats importants et diverses en même temps. Bien que les matériaux 2D hybrides purs et le SiC janus présentent des valeurs du coefficient de Poisson comparables presque avec beaucoup de matériaux hexagonaux bidimensionnels. Le AlN et AlP ont des valeurs de ν qui atteignent 0.5 qui est la valeur maximale pour un coefficient de Poisson. Ce qui indique que les composés du groupe *III – V* et ceux du groupe *IV* sont des matériaux incompressibles. Par contre deux configurations du janus GeC présentent une compressibilité toute à fait différente. Le H-GeC-F et le F-GeC-F présentent une valeur très faible de ν qui est proche de zéro.

L'étude de l'élasticité non linéaire a montré des résultats importants et diverses. Les matériaux qu'on a traité présentent tous un comportement d'adoucissement hyperélastique grace à un module effectif non linéaire ayant un signe négatif, le BN présente la valeur absolue de D la plus élevée indiquant ainsi le matériau ayant un comportement d'adoucissement hyperélastique le plus fort, tandis que le AlP est le matériau hybride hyperélastique le moins doux. Dans le régime élastique non linéaire une anisotropie des propriétés élastiques apparaitre, cette anisotropie peut être soit grande dans le cas du BN et SnC ou bien petite comme le cas du SiC et BP. La direction la plus rigide dans ces matériaux 2D peut être soit la direction zigzag comme le cas du SiC et GeC ou bien la direction fauteuil comme dans le cas du SiN, BN, BP, AlN et AlP. L'étude de la dépendance des constantes élastiques du second ordre à la pression a montré que pour tous les matériaux 2D hybrides qu'on a traité, en augmentant la pression P , le paramètre $\tilde{C}_{11}$ devient supérieur à $\tilde{C}_{22}$ pour tous les matériaux 2D hybrides ce qui montre que la direction fauteuil devient moins rigide par rapport à celle zigzag.

L'étude de la conductivité thermique a montré que l'hybridation ainsi que la fonctionnalisation donnent des résultats de la conductivité thermique très importantes et diverses. Bien que le BN, SiC et GeC présentent des valeurs élevées de la conductivité thermique ce qui est très souhaitable dans les applications du management thermique dans les dispositifs électroniques. Le SnC présente la valeur de la conductivité thermique la plus faible parmi les matériaux 2D hybrides purs qu'on a traité ainsi il est considéré comme un candidat prometteur pour les appareils thermoélectriques de la nouvelle génération. La fonctionnalisation du GeC par les atomes d'hydrogène et de fluor a montré des résultats extraordinaires. Ces matériaux 2D janus présentent des matériaux ayant une conductivité thermique très faible qui est même plus faible que le SnC et le stanène, ce qui les rendent des excellents candidats pour les dispositifs

thermoélectriques.

L'étude de la température de Debye θ_D les feuilles hybrides du groupe *IV* et *III – V* présentent des valeurs élevées de la température de Debye θ_D , bien qu'elles soient inférieures à celle du graphène, ils sont supérieurs au silicène, germanène et stanène, et beaucoup plus élevées que les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition MoS_2 , $MoSe_2$ et WS_2 . Une grande valeur de la température de Debye θ_D signifie une augmentation de la conductivité thermique et vice versa car d'après le modèle de Slack la conductivité thermique est proportionnelle au cube de la température de Debye. Ainsi la valeur élevée $\theta_D(SiC)$ est une parmi les raisons principales de sa conductivité thermique élevée.

L'étude du paramètre de Gruneisen γ des matériaux 2D hybrides purs et fonctionnalisés a montré que d'une part ces matériaux présentent un paramètre de Gruneisen ayant une valeur négative ce qui montre un comportement de la contraction thermique de ces matériaux 2D et c'est le mode de phonon ZA qui est une caractéristique des matériaux 2D qui est le responsable à ce signe négatif. D'autre part pour les matériaux 2D hybrides purs, les matériaux ayant une valeur absolue de γ grande diminue la conductivité thermique et vice versa ceci est en accord avec le modèle de Slack. Mais pour les configurations GeC janus on remarque que malgré que ces dernières présentent une valeur absolue de γ qui sont faibles et très proches les unes des autres, ceci n'influence pas la conductivité thermique. L'étude des taux de diffusion des phonons SR des configurations GeC janus a montré que le SR des $H - GeC - F$ et $F - GeC - F$ sont plus dominants que les SR des structures $H - GeC - H$ et $F - GeC - H$ pour toutes les fréquences ce qui est la raison pour laquelle les structures $H - GeC - F$ et $F - GeC - F$ présentent une très faible conductivité thermique par rapport aux structures $H - GeC - H$ et $F - GeC - H$.

IV.3 Contenu des contributions

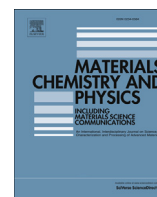
IV.3.1 Contribution 1 : Mechanical response of SiC sheet under strain

Dans cette contribution, publiée dans le journal Materials Chemistry and Physics, on a étudié l'effet de la déformation biaxiale sur la structure cristallographique, la bande interdite, la polarisation, les propriétés élastiques linéaires et non linéaires de l'hybride 2D SiC sont étudiées à l'aide des calculs ab-initio. La détermination des deux points de contrainte critiques révèle une région élastique juste un peu plus petite que celle de graphène. Sous contrainte, les distributions de charge varient et les états électroniques CBM et VBM subissent un changement d'emplacement. Par conséquent, l'augmentation de la contrainte réduit la bande interdite de manière monotone, ce qui entraîne une transition métal en semi-conducteur. La température de Debye $407.81K$ est intermédiaire entre celles de silicène et de germanène. Le SiC planaire montre une réponse piézoélectrique comparable aux matériaux bouclée 2D composés. Le signe négatif du module non linéaire effectif révèle un comportement de ramollissement hyperélastique du SiC. Sous pression, les constantes élastiques du second ordre présentent une petite anisotropie. Les résultats montrent que l'adaptation des propriétés physiques du SiC sous contrainte révèle son grand potentiel dans les appareils électroniques et mécaniques.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Mechanical response of SiC sheet under strain

Lalla Btissam Drissi ^{a, b, *}, Kawtar Sadki ^a, Mohammed-Hamza Kourra ^a^a LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco^b CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco

H I G H L I G H T S

- Electronic, piezoelectric and elastic properties of SiC hybrid are studied.
- Elastic, metastable and plastic regions are identified.
- The change in electronic structure and partial charge is given in term of strains.
- Debye temperature and piezoelectric coefficients are determined.
- Polar plot of the effective non linear modulus is plotted.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 22 May 2017

Received in revised form

1 August 2017

Accepted 14 August 2017

Available online 17 August 2017

Keywords:

SiC hybrid

Non linear elastic constants

Strain effects

Debye temperature

Piezoelectric coefficients

A B S T R A C T

The effect of biaxial strain on crystallographic structure, band gap, polarization, linear and non linear elastic properties of 2D SiC hybrid are studied using ab-initio calculations. The determination of the two critical strain points reveals an elastic region just a little smaller than that of graphene. With load, charge distributions vary and electronic states CBM and VBM undergo a location change. Consequently, enlarging strain reduces the band gap monotonically leading to a semiconductor–metal transition. Debye temperature 407.81K intermediates between the ones of silicene and germanene. Planar SiC shows a piezoelectric response comparable to 2D buckled compounds materials. The negative sign of the effective non linear modulus reveals an hyperelastic softening behavior of SiC. Under pressure, second order elastic constants show a small anisotropie. The results show that tailoring physical properties of SiC under strain reveals its great potential in the electronic and mechanical devices.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Biological hybrid nanostructured compounds have attracted great attention due to their potential for integration into next-generation of biological and bio-photovoltaic applications [1,2]. In order to provide active morphology for electron and charge transports, carbon-hybrid materials have been investigated as super-capacitor electrodes [3]. Their high specific surface area, high electronic conductivity, good chemical stability, excellent mechanical behavior, environmental friendliness, and safety afford a promising option for energy storage applications [4,5]. Since then, chemical and physical techniques for synthesis of these materials have been developed [6,7]. In two dimensions, SiC hybrid is considered as one of the most potential graphene-hybrid material

for electronics and optics that is suitable for nanodevices with high-power, high-frequency and high pressure [8]. SiC is also considered as a promising candidate for nanotechnological applications requiring hydrogen storage and catalyst for reduction and oxidation [9,10].

Bidimensional SiC is a honeycomb sheet that is stable in planar geometry [10,11]. This non magnetic semiconductor has more surface charge polarization compared to graphene which makes possible remarkable interactions with adsorbed atoms and molecules [10,12]. Moreover, SiC hybrid is characterized with a high excitonic binding energy [13] and is a rigid material with an important value of stiffness [14]. SiC based p–n junctions display diode behavior with a high rectification performance that can be optimized when designing the device along zigzag direction [15].

Interestingly, complete hydrogenation of SiC leads to stable structures with sp^3 hybridization. Therefore, the synthesis of graphane-like SiC sheet should be feasible. Hydrogenation increases the gap and affects also the elastic properties by decreasing

* Corresponding author. LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco.

E-mail address: ldrissi@fsr.ac.ma (L.B. Drissi).

the value of Young modulus and increasing the Poisson ratio. Partial and half hydrogenation seem to be better choice in engineering band gap and inducing magnetism. Elastic behavior of SiC hybrid versus the hydrogen coverage shows reduced values of Young modulus upon hydrogenation particularly along zigzag direction [16]. Partial fluorination presents also a good alternative to engineer the gap and magnetism in SiC depending on which atoms (carbon or silicon) the F atoms are adsorbed [17]. Magnetic comportment is observed in SiC monolayer adsorbed with series TM dopants with different magnetic moments and binding energies in Si and C sites [18].

In SiC nanoribbon (NR) with armchair edges, the wide gap increases with increasing the width [19]. However, with zigzag shaped edges, SiC-NR is magnetic and presents a half metallic behavior for narrow width less than 4 nm. By applying uniaxial elastic strain, the band energies of the two types of graphane like SiC-NR decrease under both compression and tension. A direct-to-indirect band gap transition is observed only for tensed zigzag ribbons [20]. SiC nanotube (SiCNT) is another derivative of SiC material that is useful to store hydrogen because of its higher polarity compared to CNT [21]. An increasing transverse electric field decreases the band of SiCNT changing it from semiconductor to conductor [22].

Mechanically, experimental and numerical research show that graphene is the strongest material ever measured, with Young's modulus of $340 \pm 40 \text{ N.m}^{-1}$ and Poisson ratio $\nu = 0.16$ [23]. Moreover, nanoindentation experiment shows that graphene remains elastic until the fracture. The investigation of nonlinear elastic properties of graphene calculates a negative value of $-690 \pm 120 \text{ N.m}^{-1}$ for nonlinear effect if modulus D revealing an hyperelastic softening behavior of this material [24]. To open and tune the band energy in gapless graphene and to observe spin polarization, applying strain is a good alternative [25]. Strain strength control also efficiently properties of spin transport such as angular range of spin-inversion and spin-dependent conductivity [26]. The application of tensile hardens the role of flexural acoustic phonons responsible for thermal transport due to the competition between boundary scattering and intrinsic phonon–phonon scattering [27].

Low buckled silicene presents also remarkable values of Young modulus, ultimate stress and strain that are lower than those of graphene values [28]. This difference can be interpreted by the low strength of the bond between atoms $E_{\text{Si-Si}} = 256 \text{ kJ.mol}^{-1}$ compared to $E_{\text{C-C}} = 346 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Like graphene, nonlinear mechanical properties deal with a negative sign of all third order elastics constants in silicene [28]. Small mechanical strain influences buckling constants, electronic band structures and dielectric properties of silicene. At a critical strain of 0.20, silicene changes from buckled to a completely planar structure [29]. Moreover, the application of asymmetric strains causes the disappearance of π plasmons and linear red-shift in $\pi + \sigma$ ones [30]. Tensile strain larger than 7% destroys Dirac cone located at the Fermi level changing silicene into a conventional metal [31]. Biaxial strain tunes also ferromagnetic order to antiferromagnetic state in Mn-silicene [32].

To achieve dynamic control of materials, nano-piezoelectric material constitute a first choice. Graphene and silicene are not piezoelectric due to their centrosymmetric crystal structure. However, piezoelectric effects is observed in single layer materials such as boron nitride, group-III monochalcogenides, transition metal dichalcogenides and dioxides [33]. According to their symmetry, these materials show either in-plane or/and out-of-plane dipole moments. Moreover, the small thickness of these materials makes possible the feature to apply

experimentally large transverse electric fields in contrast to their bulk counterparts [34]. The experimental measure of piezoelectricity in a free-standing MoS_2 monolayer shows a $e_{11} = 2.9 \times 10^{-10} \text{ C.m}^{-1}$ [35].

Seeking mechanical response of 2D materials is a compelling necessity to model and engineer new based-devices, reinforce material in nanocomposites or determine the nature of waves motion. So, aware of the importance of mechanical properties for characterizing the behavior of nanomaterials, we study the effect of strain in regulating key quantities of SiC hybrid for potential mechanical applications. Load engineering buckling parameter and band gap, determination of nonlinear elastic constants, piezoelectric coefficient and Debye temperature are all reported in this work. It is found that metastable region, occurring between the two critical strain points, is large compared to silicene. Charge distribution of electronic states near CBM and VBM displays significant change in term of applied load which decrease band energy. At high values of strain, SiC sheet shows a semiconductor-to-metal transition. Piezoelectric response and Debye temperature of SiC are comparable to some potential 2D materials. This study goes beyond linear elasticity that becomes invalid for large deformation. Third order elastic constants are calculated, nonlinear elastic modulus is given and pressure dependence of second order elastic constants are plotted.

This paper is organized as follows. Section 2 reports general computational setup adopted. Section 3 presents the obtained results and the corresponding discussion. Finally we give the conclusion.

2. Computational details

All calculations to study electronic, piezoelectric and elastic properties in linear regime, are performed using generalized gradient approximation (GGA) for exchange-correlation potential with Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional within the frame of density functional theory (DFT). The code is executed in the Quantum Espresso Package (QE) [36]. An ultra-soft pseudo-potential description of the electron–electron is used. A cutoff energy of 40 Ry and 400 Ry is employed for the plane wave expansion of the wave function. In the (6×8) supercell used, a large interlayer distance of $20 \text{ \AA}$ is considered to eliminate interactions between adjacent layers. The Brillouin zone is sampled with $8 \times 8 \times 1$ Monkhorst–Pack k-point mesh. Equilibrium geometries were obtained by minimum energy and ionic forces are set to be 10^{-5} eV and $0.01 \text{ eV/\AA}$. For any deformation, the magnitude of the strain parameter is increased in steps of 0.001 up to a maximum strain of 0.05 to warrant that the linear elastic regime is carefully explored. The strain parameter $\epsilon = ((a' - a)/a)$ where a' and a present the lattice constant under strain and without strain respectively. The piezoelectric elements e_{ij} and d_{ij} are calculated from Berry's Phase approximation, with applied strain ranging from 0 to 0.015 and increasing in steps of 0.0025. On the other hand, atomic charge distributions are obtained using Bader analysis [37].

Second and third order elastic constants (SOECs and TOECs) are calculated with Exciting code [38] based on full-potential augmented plane wave and local-orbitals method and using GGA approach for exchange-correlation function. All the results were executed relaxing the atomic positions down to a residual force lower than 0.0005 Ha/bohr acting on each atom. A mesh of k-points $8 \times 8 \times 1$ in reciprocal space were considered.

For each type of deformation, the magnitude of Lagrange strain η is increased from -0.7 to 0.7 in steps of 0.02. In this case, the

elastic energy of strained SiC is expressed by:

$$U(\eta) = U_0 + \frac{1}{2}U^2 + \frac{1}{6}U^3$$

where U_0 is strain energy of non-deformed system and U^2 and U^3 are combination of SOECs and TOECs depending on deformation respectively. The fit of energy-deformation curves gives all independent elastic constants and then all key quantities describing the elastic properties.

3. Results and discussion

Pure SiC hybrid is a planar hexagonal lattice where C atoms occupy the sites of sub-lattice A remaining the B-sites to Si atoms (see Fig. 1-a). The atoms Si and C form mainly a sp^2 hybridization with a bond length d_{C-Si} of 1.78Å [10].

3.1. Yielding points

Fig. 1-b presents the strain energy E_s and its derivative the stress $\frac{dE_s}{d\epsilon}$ with respect to the applied biaxial strain. In term of linear elastic constants C_{11} , C_{22} , C_{12} and C_{44} , we have:

$$E_s = \frac{1}{2}C_{11}\epsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2}C_{22}\epsilon_{yy}^2 + C_{12}\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} + 2C_{44}\epsilon_{xy}^2, \quad (1)$$

where ϵ_{xx} , ϵ_{yy} and ϵ_{xy} are the elements of the infinitesimal strain tensor. The strain energy density is defined as $E_s = (E_{tot} - E_0)$ where E_{tot} is the total energy of the strained system and E_0 is the total energy of the strain-free system. For pure SiC, the constants C_{ij} satisfy the isotropy condition $C_{11} = C_{22}$ and the Cauchy relation $2C_{44} = C_{11} - C_{12}$.

The in-plane hydrostatic deformation ϵ applied to the equilibrium honeycomb structure of pure SiC leads to a harmonic region for ϵ ranging from -0.02 to 0.02 followed by an anharmonic region for higher values of strain $0.02 < \epsilon \leq \epsilon_{C2}$. The two critical strain points ϵ_{C1} and ϵ_{C2} , describing the instability of the system, are presented in Fig. 1-b. $\epsilon_{C1} = 0.18$ is the point at which the curve of stress with respect to strain reaches its maximum and then starts to decrease for $\epsilon > \epsilon_{C1}$ indicating the beginning of phonon instability under certain acoustic waves. The yielding point ϵ_{C2} , that corresponds to the maxima of the $E_s(\epsilon)$ curve, is around 0.23. This critical point is the limit of the elastic region where the system preserves its honeycomb-like structure. Up to ϵ_{C2} , the strain energy decreases

leading to the set up of the plastic region. For $\epsilon_{C1} < \epsilon < \epsilon_{C2}$ pure SiC is in a meta-stable range and its structure can be easily damaged.

Compared to $\epsilon_{C1} = 0.19$ and $\epsilon_{C2} = 0.26$ obtained in pure graphene [39] and $\epsilon_{C1} = 0.18$ and $\epsilon_{C2} = 0.20$ found in pure silicene [31], we deduce that the critical strain points ϵ_{C1} and ϵ_{C2} of SiC intermediates between the ones of graphene and silicene.

3.2. Debye temperature

At low temperatures, Debye temperature Θ_D calculated using elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements. Moreover, it is associated to some physical properties such as specific heat and melting temperature. In Debye theory based on wave mechanics, in particular on standing waves that correspond to normal modes of elastic vibration, the parameter Θ_D is related to a maximum phonon frequency. The temperature Θ_D is proportional to the atomic area of the unit cell and the average sound velocity V_m that is expressed as follows:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_p^3} + \frac{2}{V_s^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}$$

where V_p is the longitudinal speed of waves vibrating in parallel direction to the polarization and V_s corresponds to transverse elastic wave velocity [14]. The coefficient of proportionality between Θ_D and V_m is in term of the reduced Planck's constant, the Boltzmann's constant and the number of atoms in the considered cell.

For pure SiC, it is found that $V_p = 31.19\text{Km/s}$ and $V_s = 16.88\text{Km/s}$ [14]. Consequently, Debye temperature $\Theta_D = 407.81\text{K}$ in all directions of isotropic SiC hybrid. This calculated value intermediates between the ones 748.5K and 423.4K found for silicene and arsenene respectively and the ones 387.1K and 258.0K obtained for germanene and antimonene respectively [40]. It is around 2 times bigger than stanene that shows the smallest Debye temperature in 2D materials and it is around 7 times lower than $\Theta_D = 2751.4\text{K}$ calculated for graphene that shows very robust rigidity in its planar structure. Higher Debye temperature exhibits higher lattice thermal conductivity which makes the material suitable for thermal application such as cooling microelectronics for passive heat spreading [41]. However, materials with strongly suppressed thermal conductivity (low value of Θ_D) are required in thermoelectric devices for

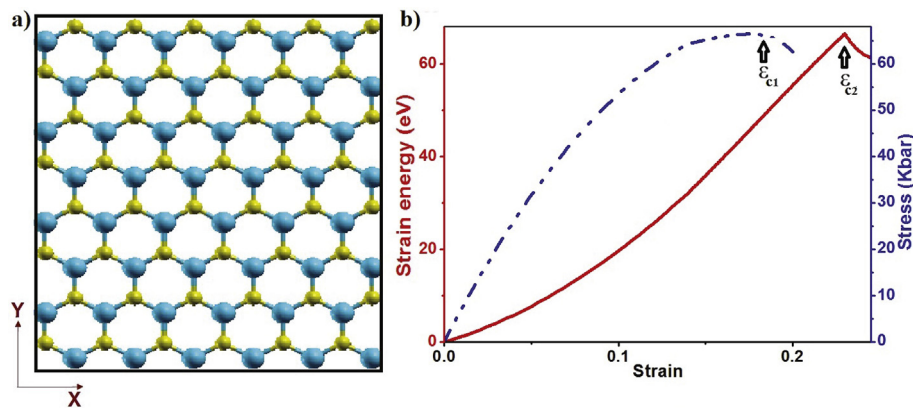


Fig. 1. Pure SiC sheet (a) supercell (6×8) with yellow-small balls represent C-atoms (A-sites) and blue-large balls correspond to Si-atoms (B-sites). (b) Variation of the strain energy E_s and its derivative $dE_s/d\epsilon$ of pristine SiC with the applied biaxial strain. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

energy conversion.

3.3. Piezoelectric response

In contrast to graphene and silicene, pristine SiC is intrinsically piezoelectric due to the lowering of point group rotation symmetry from hexagonal C_6 to trigonal C_3 . Mirror symmetry, included in this point group symmetry, nullifies e_{31} coefficients. Therefore, pure SiC exhibits only the coefficient e_{11} . Using “Berry phase” technique, the piezoelectric coefficient e_{11} is expressed in term of the surface polarizations P_1 as follows: $P_1(\epsilon_{11}) - P_1(0) = e_{11}\epsilon_{11}$ [42]. Therefore, linear fitting of the polarization P_1 change-vs-strain curve ϵ_{11} plotted in Fig. 2 gives $e_{11} = 37.08 \text{ pC/m}$. The corresponding piezoelectric strain components $d_{11} = 0.29 \text{ pmV}^{-1}$ is calculated using the relation $d_{11} = \frac{e_{11}}{C_{11} - C_{12}}$. This calculated strain coefficient d_{11} is comparable to hexagonal buckled hybrids (GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb) with values ranging between 0.02 and 5.5 pmV^{-1} [43]. Similarly, e_{11} is also comparable to relaxed-ion piezoelectric coefficients e_{11} of the same pre-cited group In-V and Ga-V compounds that order in the interval between 24 pC/m and 44 pC/m [34]. However, it is lower than $e_{11} = 371 \text{ pC/m}$ calculated for BN sheet [33] and $e_{11} = 290 \text{ pC/m}$ measured in single-layer MoS_2 through nanoindentation and electromechanical actuation [35].

3.4. Crystal structure under strain

Fig. 3, that presents the effect of biaxial strain on SiC crystal structure, shows a progressive increase in the lattice parameter with increasing strain. Moreover, the interatomic length $d_{\text{Si-C}}$ stretches from $1.78 \text{ \AA}$ to $2.16 \text{ \AA}$ when strain increases in the range $[0, 0.26]$. In particular, the system conserves its honeycomb structure with a bond length of $2.03 \text{ \AA}$ at $\epsilon = 0.08$. The first break of atomic bonds accompanied by formation of pentagons starts at $\epsilon = 0.14$. For $\epsilon \geq 0.16$, bonds continue breaking and multiple atomic chains Si – C and C – C appear. For these values of biaxial strain, the system breaks into two parts along zigzag direction. For $\epsilon = 0.22$, SiC is completely broken along both zigzag and armchair directions. We deduce that under biaxial strain, chemical bonds weaken giving rise to a reduction of their stiffness.

To get more information on the variation of the symmetry connecting Si and C atoms, Fig. 4 plots distributions of charge of SiC sheet under biaxial strains varying between 0 and 0.26. The highest charge is around C atoms and the lowest one is around Si atoms whatever ϵ . Structures under strain show smaller charge

concentrations compared to SiC without strain where the charges are distributed in a symmetric manner and with the same magnitude. Moreover, the magnitude of charge distributions decrease when biaxial strain increases as it is clear when comparing 0.22 and 0.26. The change in charge distribution is mainly attributed to the redistribution of atomic orbitals under strain.

Bader charge distributions for Si and C atoms in free SiC hybrid are 0e and 7.95e respectively in good agreement with [11]. Under biaxial strain, the partial charge of C atom increases from 7.95e to 8.04e and 8.14e for strains of 14% and 18% respectively. The partial charge of Si atoms increases also from 0e at 0% to 2.53e obtained at 16%, then it decreases for $\epsilon \geq 0.22$. It follows that the charge transfer from Si to C atoms increase until the yielding point then reduce with increasing strain. This result is confirmed by the increase in Si-C bond length that occurs until a strain value of 16% that is followed by the rupture of system.

3.5. Electronic properties

The analysis of band structure under strain effect shows a reduction of the energy level of CBM and an increase of the energy level at VBM state as shown in Fig. 5. A band gap of 2.16eV is obtained for strained structure 0.04. It is smallest than $E_g = 2.5 \text{ eV}$ corresponding to free strained SiC. The band gap continues to decrease progressively with biaxial strain to reach 1.86eV at 8%. Notice that with increasing biaxial strain, all the band gaps are direct. For higher strains, $\epsilon \geq 0.14$, the band gaps between CBM and VBM cross at the Fermi level indicating a metallic character of SiC hybrid. This semiconductor-to-metal transition induced by strain effect is in good agreement with results obtained for planar CdS [44] and monolayer MoS_2 [45] that become also metallic at maximum strain of 20% and 10% respectively.

It is worth mentioning that the band structures of 0.16 and 0.22 strain in Fig. 5 shows flat and not crossing bands at Fermi level that is mainly attributed to the changes in the bonding structures and the redistribution of atomic orbitals under strain. This type of flat band state was already observed in graphene and other Dirac materials under periodic strain [46,47]. Based on the previous works [48–50], one can deduce that strong tensile strain may influence significantly the transport properties that are closely related to the energy band structure, therefore resulting in tuning both the effective masses, the mobilities and the conductivities of carriers.

Furthermore, charge distribution of electronic states CBM and VBM under strain in Fig. 6 shows that at 0%; charges in CBM and VBM are located only on C atoms. Then, the charge distribution connects atoms along armchair direction in a symmetric way for $\epsilon = 0.14$. This behavior is also observed for higher values of biaxial strain with higher magnitude of charge distributions connecting atoms and also hexagons. Thus, the variation of the gap energy under biaxial strain (0 to 26%) is a direct consequence of the location change of the conduction band minimum and valence band maximum.

3.6. Nonlinear behavior

The nonlinear elastic behavior of SiC can be expressed as a function of the direction of stretching $\vec{n}$ through the effective nonlinear modulus $D_{\vec{n}}$. In the basis $(\vec{e}_x, \vec{e}_y)$, the arbitrary direction takes the form $\vec{n} = \cos\theta \vec{e}_x + \sin\theta \vec{e}_y$ where θ is the angle between zigzag direction and $\vec{n}$ -direction.

For a hexagonal symmetry, $D_{\vec{n}}$ is given by the following equation:

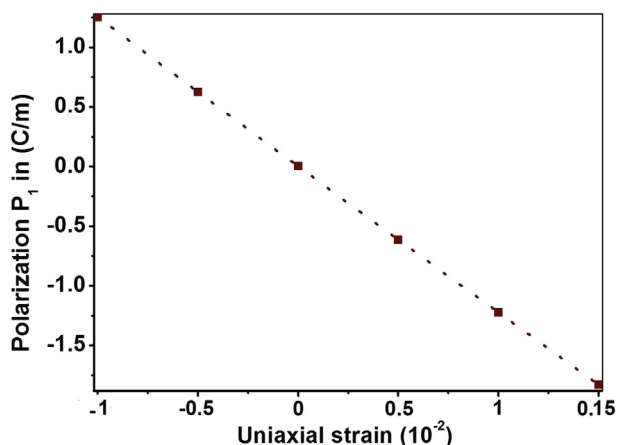


Fig. 2. The absolute value of 2D polarization change with respect to uniaxial strains.

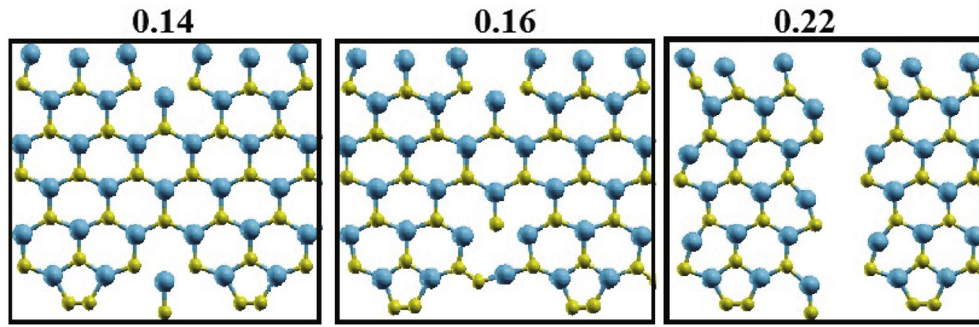


Fig. 3. A 6×4 SiC-supercell under strain 0.14, 0.16 and 0.22.

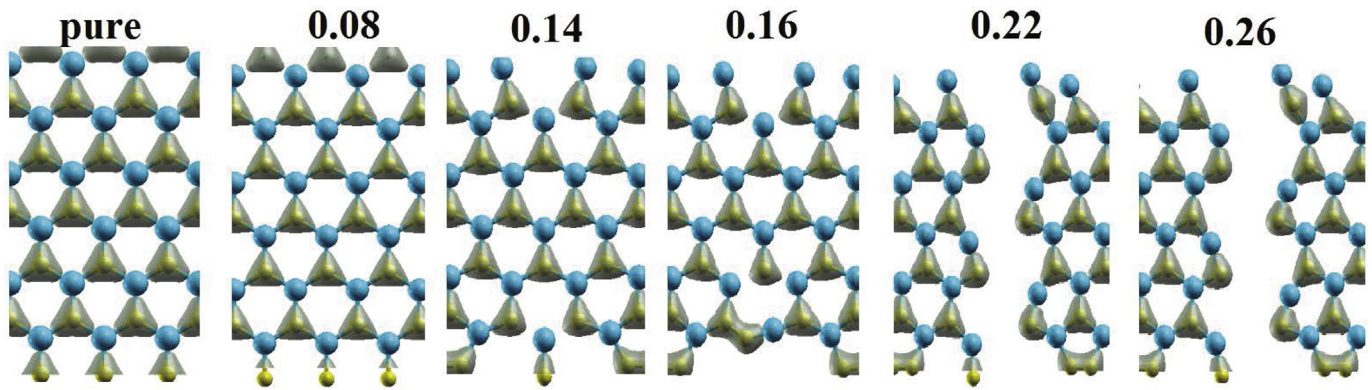


Fig. 4. Charge densities in (x,y) plane of SiC sheet under strain 0, 0.08, 0.14, 0.16, 0.22 and 0.26.

$$D_{\vec{n}} = \frac{3}{2}(1-\nu)^3\Lambda_3 + \frac{3}{2}(1-\nu)(1+\nu)^2\Lambda_2 + 3(2c^2-1)(16c^4 - 16c^2 + 1)(1+\nu)^3\Lambda_1,$$

where $c = \cos\theta$ and ν is the Poisson ratio defined as C_{11}/C_{12} and $\Lambda_{i(i=1,2,3)}$ are expressed in term of the third-order elastic constants C_{ijk} as follows:

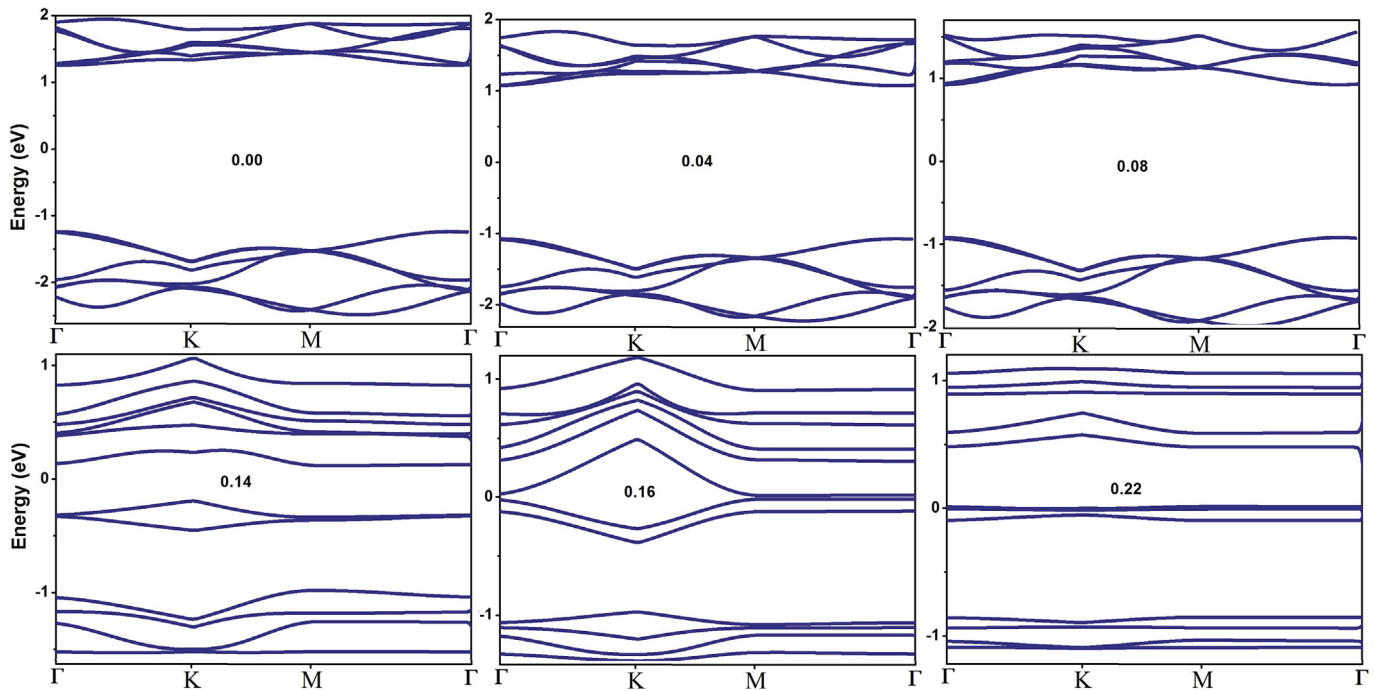


Fig. 5. Band structures of SiC sheet at different strains $\epsilon = 0, 0.04, 0.08, 0.14, 0.16$ and 0.22 . The K-points are located at $\Gamma = 0.0$, $K = 0.47$ and $M = 0.84$.

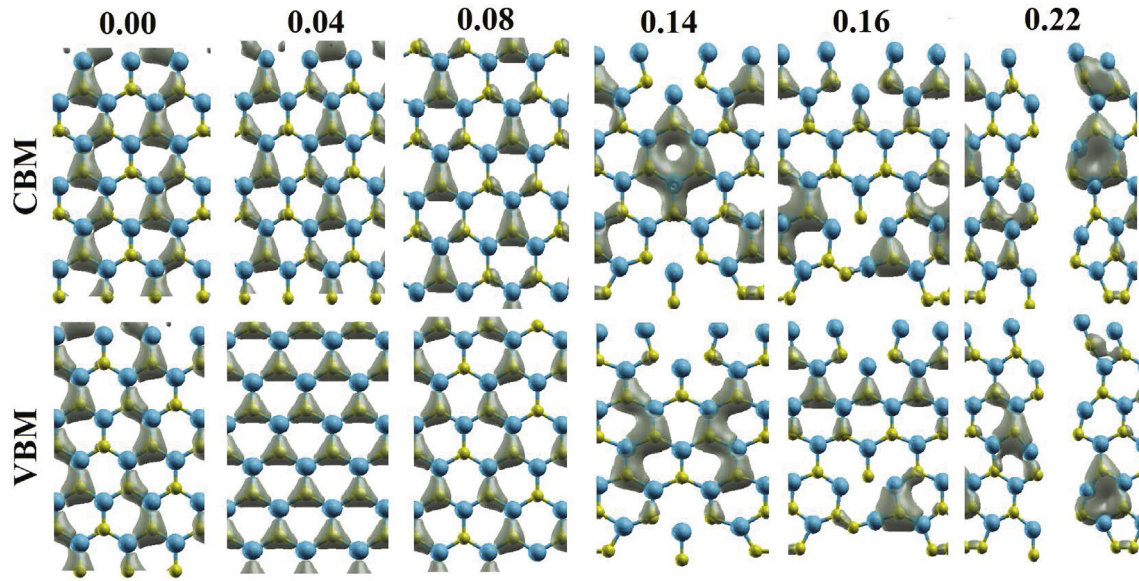


Fig. 6. Partial charge densities corresponding to CBM and VBM in SiC sheet at different values of strain 0, 0.04, 0.08, 0.14, 0.16, and 0.22.

$$\begin{aligned}\Lambda_1 &= \frac{1}{12}(C_{111} - C_{222}), \\ \Lambda_2 &= \frac{1}{4}(C_{222} - C_{112}), \\ \Lambda_3 &= \frac{1}{12}(2C_{111} - C_{222} + 3C_{112}),\end{aligned}\quad (2)$$

Notice that $C_{111} = -1853.59 \text{ N.m}^{-1}$ is a little bit different from $C_{222} = -1866.95 \text{ N.m}^{-1}$ which means that SiC presents a very small anisotropy in the nonlinear regime. As expected $C_{112} = -309.58 \text{ N.m}^{-1}$ has the lowest absolute value of nonlinear constants. The negative sign of all independent third-order elastic constants signifies that SiC is an hyperelastic softening system. Compared to its counterparts, low-buckled silicene [28] has the smallest third-order elastic constants followed by SiC then graphene [51].

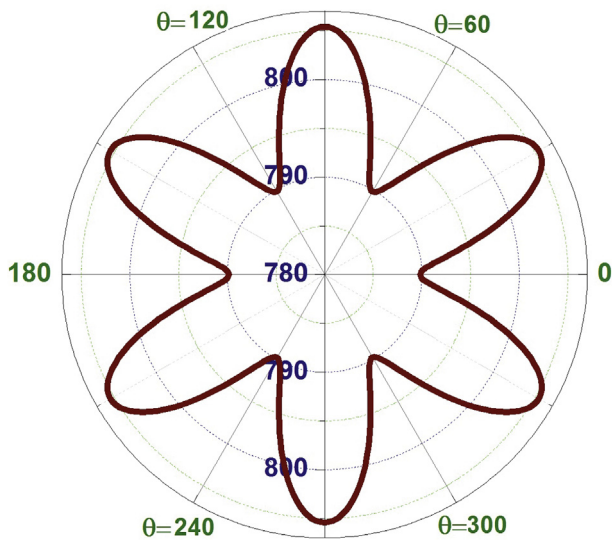


Fig. 7. Polar plot of absolute value of effective nonlinear modulus $D_{\vec{n}}$ with a zoom on the boundary.

Fig. 7 displays polar plot of effective non linear modulus that has the average value of -796.17 N.m^{-1} . The negative sign of $\langle D_{\vec{n}} \rangle$ indicates a softening behavior of SiC for large deformations whatever the direction of the traction. The zoom on the boundary shows a non circular form of $D_{\vec{n}}$ revealing a small anisotropic behavior of SiC in the non linear regime. Remark also that $D_{\vec{n}}$ has a minimum value of -789.81 at $\theta = k\pi/3$ ($k \in \mathbb{Z}$) and a maximum of -805.41 at $\theta = \pi/6 + k\pi/3$. This nonlinear modulus is around six times higher than silicene [28] and around 1.3 lower than graphene [51].

In hexagonal structures, the dependence of the second order elastic constants to the pressure applied in the in-plane is expressed in term of both second and third order elastic constants, Poisson ratio ν , Young modulus Y and the pressure P as follows:

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{11} &= C_{11} - (C_{111} + C_{112}) \frac{1-\nu}{Y} P \\ \tilde{C}_{22} &= C_{11} - C_{222} \frac{1-\nu}{Y} P \\ \tilde{C}_{12} &= C_{12} - C_{112} \frac{1-\nu}{Y} P.\end{aligned}\quad (3)$$

Fig. 8 shows that second-order elastic moduli $\tilde{C}_{ij}$ increase linearly with applied pressure. Unlike the zero pressure case where $\tilde{C}_{11} = \tilde{C}_{22}$, the line presenting $\tilde{C}_{11}$ is asymmetrical to $\tilde{C}_{22}$ for pressure different than zero. This small anisotropy results from the little difference between C_{111} and C_{222} . This could be the outcome of anharmonicity that is a direct consequence of large vibrational amplitudes of atoms in the solid. With increasing pressure, the slope of $\tilde{C}_{11}$ and $\tilde{C}_{22}$ increase much more than $\tilde{C}_{12}$. Moreover, $\tilde{C}_{11}$ is the most increasing with pressure which means that zigzag direction represents the most stiffer directions in SiC sheet and hence the anharmonicity along this direction is more marked.

Under isotropic pressure, the elastic stability is expressed by $\tilde{C}_{11}^P > |\tilde{C}_{12}^P|$ where $\tilde{C}_{11}^P = \tilde{C}_{11} - P$ and $\tilde{C}_{12}^P = \tilde{C}_{12} + P$. This condition is satisfied for SiC sheet indicating that this hybrid stills always stable until the failed is achieved.

3.6.1. Stress-strain

The nonlinear elastic response $\tilde{\sigma}$ is a function expressed in term

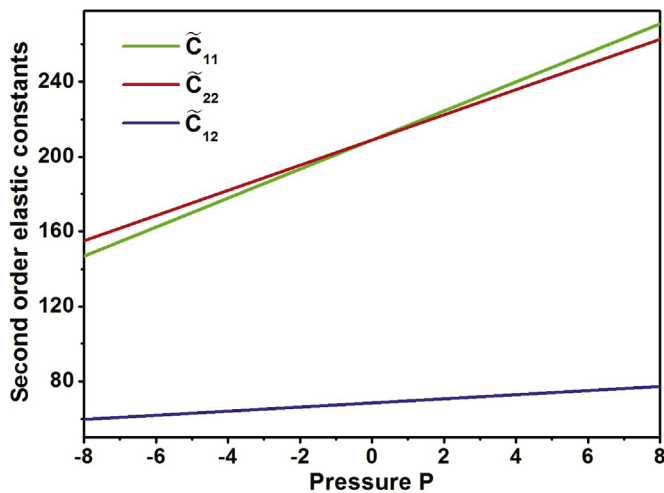


Fig. 8. Second-order elastic constants as a function of the pressure.

of Young and effective nonlinear moduli as follows:

$$\tilde{\sigma} = Y\eta + D\eta^2 \quad (4)$$

where η is the Lagrangian strain that gives the variation between the scalar product ($dX.dY$) before strain and ($dx.dy$) after strain. In term of strain ϵ , it takes the following form: $\eta = \epsilon + \frac{1}{2}\epsilon^2$. At small strain values, we have $\eta = \epsilon$. However, for large deformation, ϵ^2 becomes non negligible, therefore the negative sign of D in Eq (4) renders SiC monolayer less rigid with increasing traction.

The corresponding plot of nonlinear stress-strain response is displayed in Fig. 9.

The ultimate stress $\tilde{\sigma}_{ultim} = 10.86 N.m^{-1}$. It is the maximal stress value in stress-strain plot corresponding to $\frac{\partial \tilde{\sigma}}{\partial \eta} = 0$. The corresponding ultimate strain $\eta_{ultim} = 0.116$ satisfies the relation $\eta_{ultim} = \frac{\tilde{\sigma}}{2D}$. Beyond η_{ultim} , SiC becomes unstable and the interatomic bonds break. Compared to its counterparts, the ultimate stress of SiC is smaller than $32.1 N.m^{-1}$ and $20.8 N.m^{-1}$ calculated for graphene and graphane [51] and bigger than $6.2 N.m^{-1}$ and $5.7 N.m^{-1}$ reported for silicene and silicane [28].

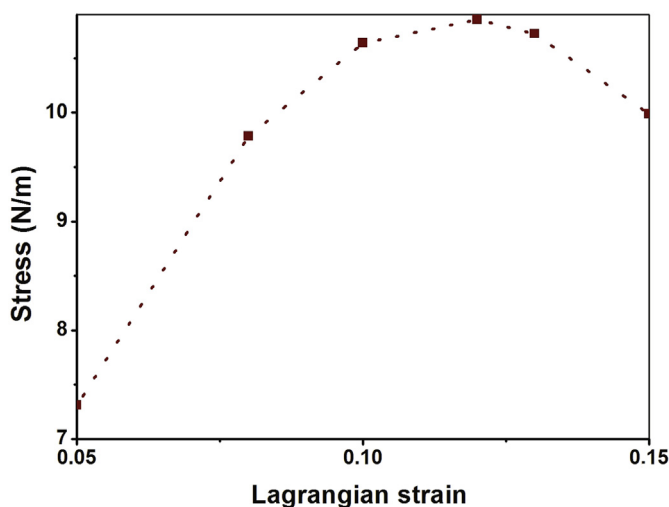


Fig. 9. Stress-strain elastic response for SiC.

4. Conclusion

In conclusion, the modulation of structural, electronic, elastic and piezoelectric properties as well as Debye temperature of SiC monolayer under biaxial strain is reported. It is shown that the hybrid is mechanically stable with a metastable region ranging in the interval $0.18 < \epsilon < 0.23$. Consequently, its large elastic region is comparable to graphene. Both band gap and charge distributions present a significant variation with respect to strain and a metallic character appears for high values of ϵ . Debye temperature of SiC sheet indicates a robust rigidity in its planar structure and a possible higher lattice thermal conductivity. A small anisotropy is observed in polar plot of non linear modulus and second order elastic constants are pressure-dependent. Piezoelectric response of SiC is comparable to hexagonal buckled compounds. All the reported features show that SiC is a very suitable material for nano-devices.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge financial support from the Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRS)-Morocco.

References

- [1] K. Kaviyarasu, N. Geetha, K. Kanimozhi, C.M. Magdalane, S. Sivaranjani, A. Ayeshamariam, et al., *Mater. Sci. Eng. C* 74 (2017) 325.
- [2] K. Kasinathan, J. Kennedy, M. Elayaperumal, M. Henini, M. Malik, *Sci. Rep.* 6 (2016) 38064.
- [3] Y. Zhong, X. Xia, F. Shi, J. Zhan, J. Tu, H.J. Fan, *Adv. Sci.* 3.5 (2016) 1500286.
- [4] M.-Q. Zhao, M. Torelli, C.E. Ren, M. Ghidui, Z. Ling, B. Anasori, M.W. Barsoum, Y. Gogots, *Nano Energy* 30 (2016) 603.
- [5] K. Kaviyarasu, E. Manikandan, J. Kennedy, M. Maaza, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27 (12) (2016) 13080.
- [6] K. Kaviyarasu, E. Manikandan, J. Kennedy, M. Maaza, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27 (12) (2016) 13080.
- [7] R.J. Mendelsberg, J. Kennedy, S.M. Durbin, R.J. Reeves, *Curr. Appl. Phys.* 8 (3) (2008) 283.
- [8] Kelner, G.; Shur, M.; in: Harris, G.L. (Ed.), *INSPEC, Institution of Electrical Engineers*, London, (1995).
- [9] N. Wang, Y. Tian, J. Zhao, P. Jin, *J. Mol. Graph. Model.* 66 (2016) 196.
- [10] L.B. Drissi, E.H. Saidi, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (48) (2012) 485502.
- [11] E. Bekaroglu, M. Topsakal, S. Cahangirov, S. Ciraci, *Phys. Rev. B* 81 (7) (2010) 075433.
- [12] M.B. Javan, A.H. Shirdel-Havar, A. Soltani, F. Pourarian, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (48) (2016) 22886.
- [13] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, *Phys. E Low-dimen. Syst. Nanostruct.* 68 (2015) 38–41.
- [14] L.B. Drissi, K. Sadki, *Mech. Mater.* 89 (2015) 151–158.
- [15] H. Zhou, X. Lin, H. Guo, S. Lin, Y. Sun, Y. Xu, *J. Semicond.* 38 (3) (2017) 033002.
- [16] L.B. Drissi, K. Sadki, *Mech. Mater.* 96 (2016) 76–82.
- [17] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, E.H. Saidi, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (10) (2013) 104711.
- [18] M. Luo, Y.H. Shen, T.L. Yin, *Solid State Commun.* 252 (2017) 1–5.
- [19] L. Sun, Y. Li, Z. Li, Q. Li, Z. Zhou, Z. Chen, J.G. Hou, *J. Chem. Phys.* 129 (17) (2008) 174114.
- [20] B.L. Gao, Q.Q. Xu, S.H. Ke, N. Xu, G. Hu, Y. Wang, S.J. Xiong, *Phys. Lett. A* 378 (5) (2014) 565–569.
- [21] G. Mpourmpakis, G.E. Froudakis, G.P. Lithoxoos, J. Samios, *Nano Lett.* 6 (2006) 1581.
- [22] W. Shi, S. Wu, Z. Wang, *Phys. E Low-dimen. Syst. Nanostruct.* 81 (2016) 192–195.
- [23] E. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 235414.
- [24] X. Wei, W. Kysar, C. Lee, J. Hone, *Science* 321 (2008) 385.
- [25] F. Sattari, S. Mirershadi, *Superlattices Microstruct.* 100 (2016) 1103–1111.
- [26] F. Sattari, *J. Magnetism Magnetic Mater.* 414 (2016) 19–24.
- [27] Y. Kuang, L. Lindsay, S. Shi, X. Wang, B. Huang, *Int. J. Heat Mass Transf.* 101 (2016) 772–778.
- [28] Q. Peng, X. Wen, S. De, *RSC Adv.* 3 (33) (2013) 13772–13781.
- [29] B. Wang, J. Wu, X. Gu, H. Yin, Y. Wei, R. Yang, M. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 104 (8) (2014) 081902.
- [30] B. Mohan, A. Kumar, P.K. Ahluwalia, *Phys. E Low-dimen. Syst. Nanostruct.* 61 (2014) 40–47.
- [31] R. Qin, C.H. Wang, W. Zhu, Y. Zhang, *AIP Adv.* 2 (2) (2012) 022159.
- [32] S. Li, Z. Ao, J. Zhu, J. Ren, J. Yi, G. Wang, W. Liu, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017)

- 1484–1488.
- [33] K.A.N. Duerloo, M.T. Ong, E.J. Reed, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (19) (2012) 2871–2876.
- [34] R. Gao, Y. Gao, *Phys. Status Solidi (RRL)*–Rapid Res. Lett. 11 (3) (2017) 1–5.
- [35] H. Zhu, Y. Wang, J. Xiao, M. Liu, S. Xiong, Z.J. Wong, X. Zhang, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2) (2015) 151–155.
- [36] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [37] R.F. Bader, *Chem. Rev.* 91 (5) (1991) 893.
- [38] A. Gulans, S. Kontur, C. Meisenbichler, D. Nabok, P. Pavone, S. Rigamonti, S. Sagmeister, U. Werner, C. Draxl, *J. Phys. Condens. Matter* 26 (2014) 363202.
- [39] F. Liu, P. Ming, J. Li, *Phys. Rev. B* 76 (6) (2007) 064120.
- [40] B. Peng, D. Zhang, H. Zhang, H. Shao, G. Ni, Y. Zhu, H. Zhu, *Nanoscale* 9 (22) (2017) 7397–7407.
- [41] F.Q. Wang, J. Yu, Q. Wang, Y. Kawazoe, P. Jena, *Carbon* 105 (2016) 424.
- [42] D. Vanderbilt, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2) (2000) 147.
- [43] M.N. Blonsky, H.L. Zhuang, A.K. Singh, R.G. Hennig, *ACS Nano* 9 (10) (2015) 9885.
- [44] P. Garg, S. Kumar, I. Choudhuri, A. Mahata, B. Pathak, *J. Phys. Chem. C* 120 (13) (2016) 7052.
- [45] E. Scalise, M. Houssa, G. Pourtois, V. Afanas'ev, A. Stesmans, *Nano Res.* 5 (1) (2012) 43.
- [46] E. Tang, L. Fu, *Nat. Phys.* 10 (2014) 964.
- [47] M.A. Vozmediano, M. Katsnelson, F. Guinea, *Phys. Rep.* 496 (2010) 109.
- [48] R.G. Amorim, X. Zhong, S. Mukhopadhyay, R. Pandey, A.R. Rocha, S.P. Karna, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (19) (2013) 195801.
- [49] M. Ghorbani-Asl, S. Borini, A. Kuc, T. Heine, *Phys. Rev. B* 87 (23) (2013) 235434.
- [50] C. Feng, Z. Mi, Z. Jian-Xin, *Chin. Phys. B* 19 (8) (2010) 086105.
- [51] Q. Peng, C. Liang, W. Ji, S. De, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (6) (2013) 2003–2011.

IV.3.2 Contribution 2 : Strain-engineering of Janus SiC monolayer functionalized with H and F atoms

Basé sur les calculs *ab initio* de la théorie fonctionnelle de la densité, les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, acoustiques, thermodynamiques et piézoélectriques des monocouches (F,H) Janus SiC sont étudiées dans ce travail publié dans le journal *Journal of Applied Physics*. Le nouvel ensemble de dérivés montre des structures déformées et de différentes valeurs de bande interdite. Sous contrainte, le flambement change et les structures passent du semi-conducteur au métallique. Les limites élastiques et les régions métastables sont déterminées. Le module de Young et le coefficient de Poisson révèlent un comportement plus fort pour les conformères modifiés par rapport au graphène. Les valeurs de la température de Debye font des nouveaux matériaux adaptés à l'application thermique. De plus, tous les conformateurs montrent des réponses piézoélectriques planes comparables aux matériaux bidimensionnels connus. Si conçu, de telles structures piézoélectriques de Janus peuvent être des matériaux prometteurs pour diverses applications nanoélectromécaniques.

Strain-engineering of Janus SiC monolayer functionalized with H and F atoms

L. B. Drissi, K. Sadki, M.-H. Kourra, and M. Bousmina

Citation: *Journal of Applied Physics* **123**, 185106 (2018); doi: 10.1063/1.5002547

View online: <https://doi.org/10.1063/1.5002547>

View Table of Contents: <http://aip.scitation.org/toc/jap/123/18>

Published by the *American Institute of Physics*

Articles you may be interested in

[Effect of stacking faults on the photoluminescence spectrum of zincblende GaN](#)

Journal of Applied Physics **123**, 185705 (2018); 10.1063/1.5026267

Ultra High Performance SDD Detectors



See all our XRF Solutions

Strain-engineering of Janus SiC monolayer functionalized with H and F atoms

L. B. Drissi,^{1,2,a)} K. Sadki,¹ M.-H. Kourra,¹ and M. Bousmina³

¹LPHE, Modeling and Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Rabat, Morocco

²CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Rabat, Morocco

³Euromed Research Institute, Euro-Mediterranean University of Fes, Fes, Morocco

(Received 30 August 2017; accepted 7 February 2018; published online 9 May 2018)

Based on *ab initio* density functional theory calculations, the structural, electronic, mechanical, acoustic, thermodynamic, and piezoelectric properties of (F,H) Janus SiC monolayers are studied. The new set of derivatives shows buckled structures and different band gap values. Under strain, the buckling changes and the structures pass from semiconducting to metallic. The elastic limits and the metastable regions are determined. The Young's modulus and Poisson ratio reveal stronger behavior for the modified conformers with respect to graphene. The values of the Debye temperature make the new materials suitable for thermal application. Moreover, all the conformers show in-plane and out-of-plane piezoelectric responses comparable with known two-dimensional materials. If engineered, such piezoelectric Janus structures may be promising materials for various nanoelectromechanical applications. Published by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5002547>

I. INTRODUCTION

In recent years, the silicene-graphene sheet (SiC) has attracted great attention as an alternative to overcome the optoelectronic limitations of graphene and silicene.^{1–6} The asymmetry of the SiC lattice results in a large band gap² and significant excitonic effects.⁷ In addition, it makes the SiC hybrid less stiffer and twice as strong as graphene.⁸ In 2015, 2D-SiC sheet was experimentally produced using liquid exfoliation of wurtzite SiC.⁹ The resulted quasi-2D SiC remained stable in air over 3 months.

In hexagonal 2D materials such as graphene,¹⁰ germanene,¹¹ phosphorene,¹² arsenene,¹³ and SiC monolayer,^{14,15} the substitutional atomic doping seems to be an effective method to tune electronic properties and induce magnetism. The chemical functionalization is another powerful way to change/adjust the intrinsic properties of the SiC hybrid with scientific impact and technological promise.^{16,17} Indeed, the 100% and 50% coverage of atomic H chemisorption turns the SiC monolayer from an insulator to a magnetic semiconductor.

Following the pioneer investigations on graphane,^{18,19} the full hydrogenation of SiC sheet also forms five stoichiometric configurations, namely, chair, boat, zigzag, armchair, and table.¹⁶ The structural, electronic, and elastic properties of the new 2D crystals are significantly influenced by the arrangement of the adsorbed atoms. The five configurations exhibit strong resistance to the in-plane strain with auxetic behavior observed in the quadrant of the armchair conformer's polar plot.⁸ Moreover, the shear acoustic waves of the hydrogenated SiCs propagate faster in elastic media compared to graphene.

Besides the H-atoms, other radicals have also been used to decorate and co-decorate 2D hexagonal sheets. For

instance, the halogenation of arsenene and phosphorene converts these semiconductors into Dirac materials.^{20,21} The fluorination of the graphene and silicene surfaces generates fluorographene and fluorosilicene, respectively. In fluorographene, the in-plane stiffness measures 100 ± 30 N/m (Ref. 22) that is approximately half of the theoretical value 228 N/m.²³ The observed disagreement between the experimental value and the *ab-initio* calculations implies that the used samples contained an appreciable amount of defects.²⁴ In fluorosilicene, fluorination reduces the 2D Young modulus by a factor of 23% in reference to pure silicene. In addition, the decrease in Poisson's ratios is 41% for graphene fluoride and 24% for fluorosilicene.^{25,26} Under a uniform expansion of the lattice, yield strains in fluorographene and fluorosilicene are 0.20 and 0.17, respectively.^{27,28} The effect of tensile strains on fluorinated graphene and fluorinated silicene leads to a continuous variation of the gap.^{29,30}

The present work deals with 2D Janus (F,H)-nanostructures, whose synthesis produces extremely thin and mechanically stable 2D nanomaterials.³² Janus FH-graphene is a stoichiometric derivative of graphene where hydrogen and fluoride co-decorate C atoms in an alternative way (1 up, 1 down).³¹ This new material is considered as a 2D analogue of polyvinylidene fluoride. FH-graphene was successfully prepared using an annealing process.³³ The material synthesized shows an elastically isotropic behavior³¹ and the inter-layer hydrogen bonding tailors its band gap.³⁴ For silicene, the investigations of Janus silicene, with radicals such as molecular organic groups and chemical composition of adatoms, show very interesting geometric and electronic properties.^{35,36}

The inversion symmetry breaking in Janus graphene and Janus silicene leads to a piezoelectric response in these materials.^{33,37} Piezoelectricity is an intrinsic feature of crystalline materials which can withstand an electric field by being electrically insulating in the field direction. This provides an

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: ldrissi@fsr.ac.ma

avenue for the design of a new class of nanodevices for applications requiring conversion between electrical energy and mechanical energy. In Janus graphene, the piezoelectric stress coefficients are comparable to the known bulk piezoelectric materials.³³ In hydrofluorinated silicene, the piezoelectric strain constants are enhanced significantly with respect to Janus graphene.

This work aims to study the structural, electronic, mechanical, and piezoelectric properties of four types of Janus SiC hybrid, namely, (i) hydrogenated *H-SiC-H*, (ii) fluorinated *F-SiC-F* and (H,F) co-decorated SiC sheets labeled as (iii) *H-SiC-F* and (iv) *F-SiC-H*. The new set of derivatives has buckled geometric structures. The complete hydrogenation and the two co-decorations (H, F) of the SiC sheet increase the initial gap while the fluorination makes it smaller. The applied strains tune the band gap and the puckered parameter. The elastic limits are also examined and the values of the yielding points ε_{C1} and ε_{C2} are determined. All the configurations are mechanically stable. Due to the sp^3 hybridization, the values of in-plane stiffness, Poisson's ratio, bulk and shear moduli, Debye temperature, and sound velocities are all reduced compared to pure SiC. The strain and stress piezoelectric coefficients (e_{11} , e_{31}) and (d_{11} , d_{31}) are calculated and compared to some 2D hexagonal materials.

This document is organized as follows: The computational details and the adopted model are presented in Secs. II and III, Sec. IV discusses the results obtained and reports some comparisons with known two-dimensional materials, and Sec. V concludes the study.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

The structural, electronic, elastic, and piezoelectric properties, as well as Debye temperature and sound velocity of the functionalized Janus SiC sheet, are performed using the density functional theory implemented in the Quantum espresso (QE) simulation package.³⁸ The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional and an ultra-soft pseudo-potential description for the electron-electron are used for the generalized gradient approximation GGA-DFT.³⁹ A kinetic energy cutoff of 40 Ry and 400 Ry is considered to ensure sufficiently converged total energies for the electronic wave functions and the charge density. The Brillouin zone is sampled with an $8 \times 8 \times 1$ set of Monkhorst Pack mesh. A large supercell of (6×4) is used and a large space of 18 Å is considered along the z-direction to eliminate the emerging interactions from the periodic boundary conditions.

For structural optimization, energy minima and ionic forces are set at 10^{-5} eV and 0.01 eV/Å, respectively. The displacement of atoms during equilibrium geometries is set at less than 2×10^{-3} Å. The elastic constants are obtained by calculating the total energy as a function of the homogeneous strain. For all the deformations considered, the magnitude of the strain parameter is increased by a step of 0.001 until a maximum strain of 0.05 is reached. The small steps warrant that the linear elastic regime is carefully explored.

The piezoelectric properties are determined from the Berry's phase approximation by applying a given uniaxial strain that varies by a step of 0.0025 in the range [0, 0.015].

III. THE MODEL

The elastic properties are calculated using the relevant 2D elastic constants (C_{ij}). For structures with trigonal symmetry, the C_{11} and C_{12} parameters are obtained by applying two in-plane deformations to the equilibrium structure: (i) the uniaxial strain ϵ_{xx} (or ϵ_{yy}) along the x- (zigzag) [or y- (armchair)] direction and (ii) hydrostatic planar deformation. The strain energy E_s takes the form⁴⁰

$$E_s = \frac{1}{2} C_{11} (\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + 2\epsilon_{xx}\epsilon_{yy}) + C_{12} (\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} - \epsilon_{xy}^2), \quad (1)$$

where E_s is the difference between E_{tot} and E_0 that correspond to the total energies of the strained system and the free-strained one, respectively. The parameters C_{11} and C_{12} are obtained by fitting the curves displaying the linear elastic energy, $E_s(\zeta) = E_0 + \frac{1}{2} E_s^{(2)} \zeta^2 + O(\zeta^3)$, where ζ is a scalar strain parameter. The Young modulus (Υ), the Poisson ratio (ν), the bulk modulus (β) that represents the resistance of a 2D material to stretching, and the shear modulus (G) are given as follows:²⁶

$$\begin{aligned} \Upsilon &= \frac{1}{A_0} \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}}, \quad \nu = \frac{C_{12}}{C_{11}}, \\ \beta &= \frac{1}{A_0} \frac{C_{11} + C_{12}}{2}, \quad G = \frac{1}{A_0} \frac{C_{11} - C_{12}}{2}, \end{aligned} \quad (2)$$

where A_0 is the equilibrium area of the decorated structures.

In elastic media, the sound velocities V_P and V_S correspond, respectively, to (i) the compressional waves (*p-wave*) where the particles' vibration is parallel to the direction of propagation and (ii) the shear modes (*s-wave*) where the polarization is normal to the direction of propagation. The classical expressions of V_P and V_S are given in terms of the elastic parameters Υ and ν , and the material density ρ as follows:

$$V_P = \sqrt{\frac{\Upsilon}{\rho(1-\nu^2)}} \quad \text{and} \quad V_S = \sqrt{\frac{\Upsilon}{2\rho(1+\nu)}}. \quad (3)$$

The average speed of sound V_m expressed by

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_P^3} + \frac{2}{V_S^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (4)$$

is crucial in calculating Debye's temperature Θ_D

$$\Theta_D = \frac{\hbar V_m}{k_B} \left(\frac{4\pi N}{S} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

where $\hbar$ is the reduced Planck's constant, k_B is the Boltzmann's constant, and N and S correspond to the number of atoms and the atomic area in the unit cell, respectively. Debye temperature is an essential parameter closely related

to the physical properties. This parameter describes the vibrations of the lattice.

To study the piezoelectricity resulting from the interactions between mechanical and electrical effects, one should calculate the piezoelectric tensors. Using Maxwell relations, the third-rank piezoelectric stress tensor e_{ij} and its corresponding piezoelectric strain tensor d_{ijk} are defined as⁴¹

$$e_{ijk} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_{jk}} \right)_{E,T} = - \left(\frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial E_i} \right)_{\varepsilon,T},$$

$$d_{ijk} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}} \right)_{E,T} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{jk}}{\partial E_i} \right)_{\sigma,T},$$

where P_i and E_i represent the surface polarization and the macroscopic electric field along the i -direction. σ_{jk} and ε_{jk} are the components of the second-rank stress tensor and the strain tensor, respectively. $i, j, k = 1, 2, 3$ are related to the x, y , and z axes, respectively. By adopting the Voigt notation for stress and strain (namely, $1 \rightarrow xx$, $2 \rightarrow yy$, $3 \rightarrow zz$, $4 \rightarrow yz$, $5 \rightarrow zx$, and $6 \rightarrow xy$), the two tensors are transformed into two 6-dimensional vectors. It follows that Voigt notation reduces the number of e_{ij} elements to 9 elements. Moreover, the trigonal symmetry of the (F,H)-Janus SiC hybrids lowers the number of independent components to only e_{11} and e_{31} . These two piezoelectric coefficients are expressed in terms of surface polarizations P_i computed using the “Berry phase” technique^{42,43}

$$P_1(\varepsilon_{11}) - P_1(0) = e_{11}\varepsilon_{11} \quad \text{and} \quad P_3(\varepsilon_{11}) - P_3(0) = e_{31}\varepsilon_{11}.$$

The coefficients e_{11} and e_{31} connect the in-plane strain to the electric polarization parallel and normal to the plane. They are calculated by fitting the linear (polarization-vs-strain) curves.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Using DFT-based calculations, we study the effect of hydrogenation, fluorination, and hydrofluorination on the physical properties of the SiC sheet where silicon and carbon atoms are arranged in the alternative manner as shown in Fig. 1.

A. Janus F/H-SiC monolayer

The F/H-atoms coverage of the SiC sheet in the chair configuration generates four ordered structures, namely,

H-SiC-H, *H-SiC-F*, *F-SiC-H*, and *F-SiC-F* shown in Fig. 1. The *H-SiC-H* (*F-SiC-F*) configuration results from a complete hydrogenation (fluorination) of the SiC sheet in a (1up, 1down) way. It follows that all Si-atoms are decorated on one side and C-atoms are covered on the opposite side of the plane. Moreover, the mixed decorated structure *F-SiC-H* is obtained by fluorinating the Si atoms on one side and by hydrogenating the C atoms on the other side of the sheet. In *H-SiC-F*, the Si-atoms are attached to the H atoms on one side while the carbon atoms bind the fluorine on the opposite side.

Unlike pure SiC, the four Janus-derivatives have puckered structures with a magnitude of Δ varying in the very tight interval [0.55 Å, 0.59 Å]. The buckling parameter (Δ) is defined as the difference between the z coordinates of the C and Si sub-lattices in the unit cell. The interatomic distances d_{Si-C} are also very close to one another as shown in Table I. Moreover, they are bounded below by both graphane¹⁸ and fluorographene²⁵ and bounded above by silicane¹⁹ and fluorosilicene.²⁸ More precisely, in *H-SiC-H*, the distance d_{Si-C} lies between those of graphane and silicane. However, the d_{Si-C} bond length in *H-SiC-F* and *F-SiC-H* intermediates between that of fluorographene and silicane, and between that of graphane and fluorosilicene, respectively. Finally, in *F-SiC-F*, the distance d_{Si-C} is delimited below by that of fluorographene and higher by that of fluorosilicene. For the four Janus-SiC structures, the C-H bond lengths are typical of any hydrocarbon and the Si-H distances are similar to that of the silicane. The interatomic distances $d_{C-F} = 1.44$ Å and $d_{Si-F} = 1.62$ Å are in good agreement with $d_{C-F} = 1.37$ Å and $d_{Si-F} = 1.63$ Å reported for fluorographene²⁶ and fluorosilicene^{25,44}, respectively.

For gap energy, the maximum value of 4.04 eV corresponds to *H-SiC-H*. It is followed by 4.00 eV for *F-SiC-H* and 2.62 eV calculated for *H-SiC-F*. The minimum value of 1.84 eV is obtained for *F-SiC-F*. Therefore, whatever the decoration of Si, the hydrogenation of C-atoms enlarges the gap while their fluorination reduces it. This result is in good agreement with Ref. 45 where the authors explain how the perturbation of bond energy is responsible for the change in gap energy. Note also that complete fluorination reduces the initial gap (2.4 eV) of pure SiC, while the other three coverages widen it.

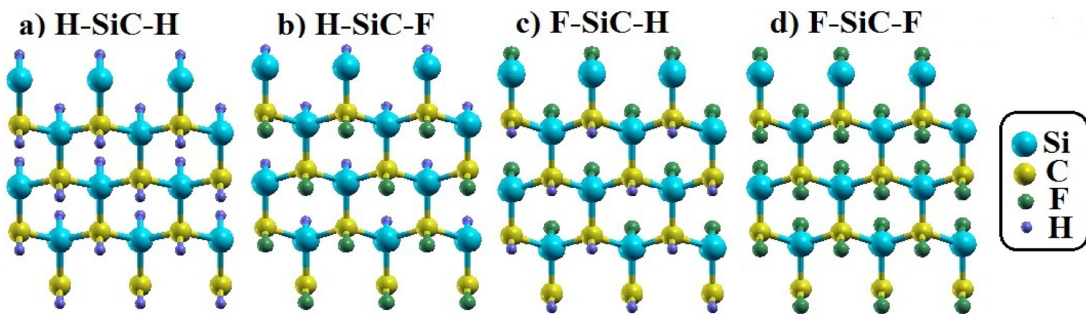


FIG. 1. Optimized geometric structures of the configurations: (a) *H-SiC-H*, (b) *H-SiC-F*, (c) *F-SiC-H*, and (d) *F-SiC-F*. The atoms Si and C are represented by blue-large and yellow-small balls, respectively. Green and purple balls correspond to the adsorbents F and H, respectively.

TABLE I. Optimized bond lengths and buckling parameter given in (Å), gap energy in (eV), critical points, binding E_b , and formation E_f energies in eV/atom for Janus SiC hybrids.

Formers	d_{C-Si}	d_{Si-ad}	d_{C-ad}	Δ	Gap	ϵ_{C1}	ϵ_{C2}	E_b	E_f
<i>H-SiC-H</i>	1.89	1.49	1.10	0.58	4.04	0.21	0.22	-1.97	-0.28
<i>H-SiC-F</i>	1.91	1.49	1.44	0.59	2.62	0.19	0.24	-3.03	-1.21
<i>F-SiC-H</i>	1.88	1.62	1.10	0.55	4.00	0.20	0.22	-3.75	-1.92
<i>F-SiC-F</i>	1.92	1.62	1.45	0.56	1.84	0.17	0.27	-4.78	-2.81

B. Stability analysis

The formation energy (E_f) and the binding energy (E_b) are given by

$$E_f = \frac{1}{N}(E_T - E_{SiC} - n_{H/F_2}E_{H/F_2}),$$

$$E_b = \frac{1}{N}(E_T - E_{SiC} - n_{H/F}E_{H/F}),$$
(6)

where E_{SiC} is the energy of the pure SiC sheet, E_T refers to the total energy of the functionalized SiC sheet, and $E_{H/F}$ and E_{H/F_2} are the energy of the isolated H/F atom and the energy of the singlet H/F₂, respectively. The more negative E_b and E_f designate a robust H/F atom binding. The values reported in Table I indicate that the four Janus structures are exothermic adsorptions. The *F-SiC-F* structure is the stablest

one and presents the most energetically favorable configuration. However, *H-SiC-H* has the least stable structure due to its lowest E_b and E_f values.

The phonon spectrum is plotted in Fig. 2 to examine the stability of Janus H/F functionalized SiC sheets. Along the high-symmetry directions in the Brillouin zone, the conformers present 12 dispersion curves comprising three acoustic branches [longitudinal (LA), transverse (TA), and flexural (ZA)] and nine optical phonon bands. The results of the phonon dispersion show that all phonon modes are positive, which confirm the stability of the conformers.

C. Effects of tensile strain

Figure 3 plots the strain energy E_S and its derivative $dE_S/d\epsilon$ as functions of the biaxial strain ranging from 0.0 to 0.30. The highest value $\epsilon_{C1} = 0.21$ is obtained for *H-SiC-H*. It is followed by *F-SiC-H* having $\epsilon_{C1} = 0.20$ then the *H-SiC-F* conformer with $\epsilon_{C1} = 0.19$. Compared to the pure SiC, with $\epsilon_{C1} = 0.18$,⁴⁶ one deduces that the H/F decorations slightly increase the value of the yielding point ϵ_{C1} . The smallest critical strain $\epsilon_{C1} = 0.17$ is observed in the fully fluorinated SiC conformer. The situation is completely different for the yielding point ϵ_{C2} because *F-SiC-F* shows the highest value $\epsilon_{C2} = 0.27$, whereas the two configurations *H-SiC-H* and *F-SiC-H* display the smallest value of 0.22 followed by 0.24

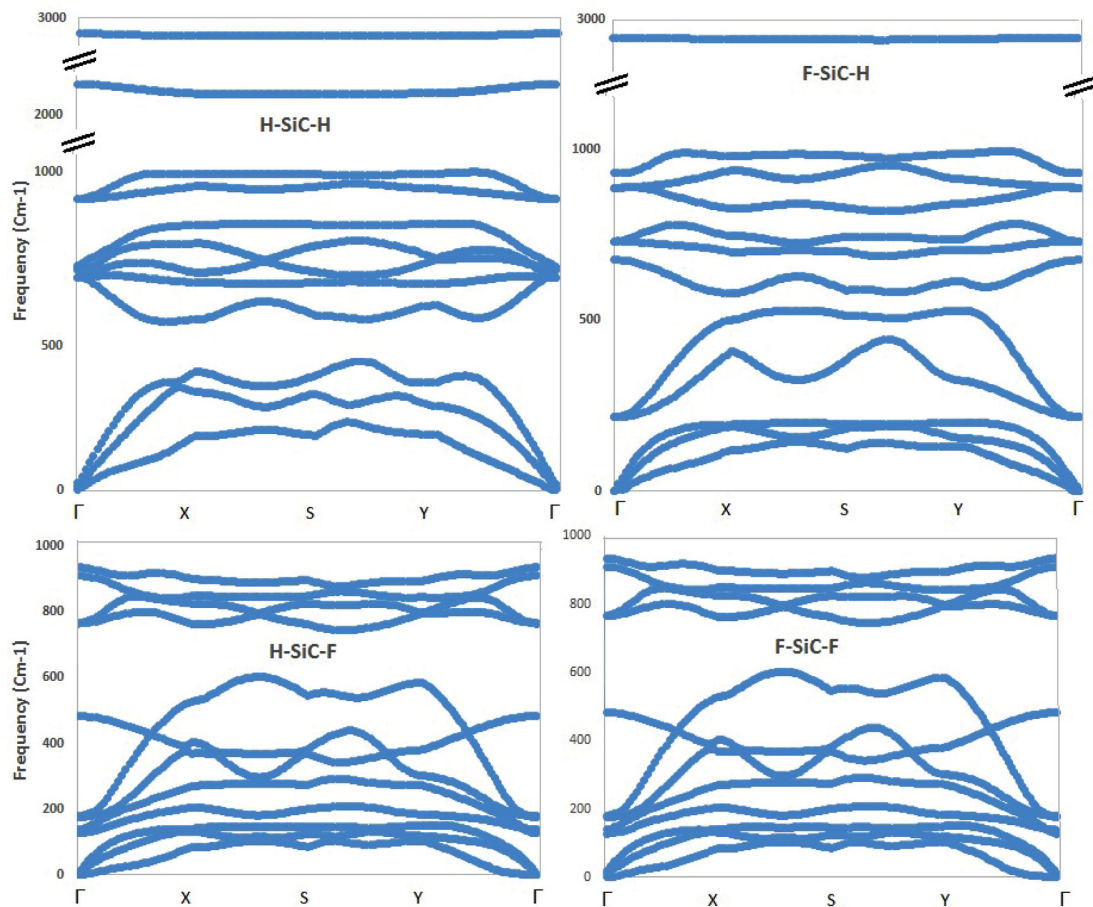


FIG. 2. Phonon dispersion curves for the H/F decorated SiC hybrids conformers.

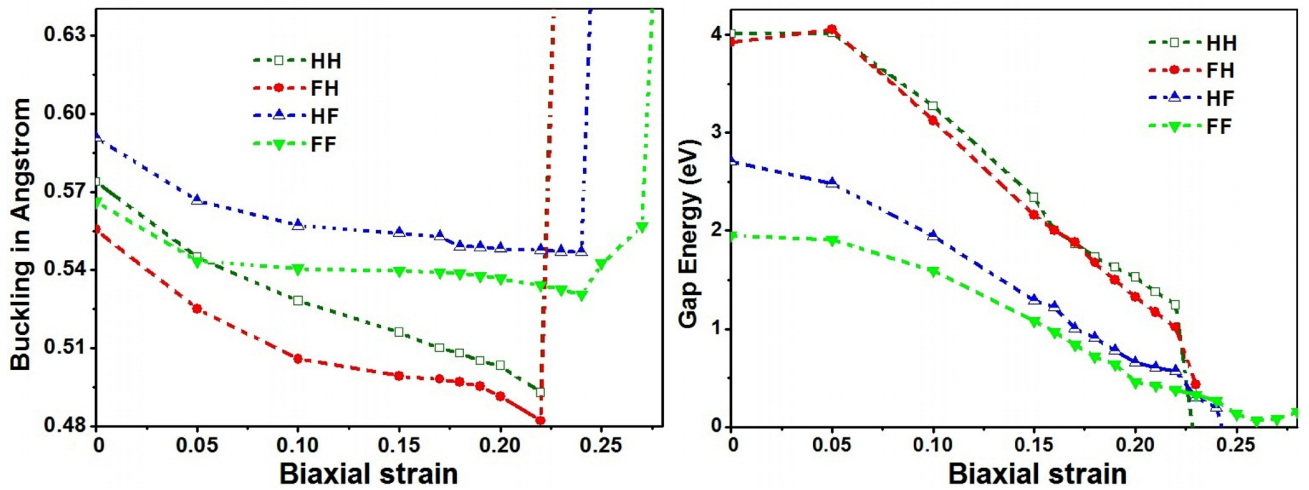


FIG. 3. Strain energy (red line) in eV and stress (blue line) in Kbar as functions of the applied biaxial tensile strain for the four H/F SiC conformers.

for *H-SiC-F*. Therefore, the metastable region is maximal for the *F-SiC-F* configuration, followed by *H-SiC-F*, then *F-SiC-H* and *H-SiC-H*, respectively. In these regions, the tensile force begins to decrease leading to the instability of the phonons in the structures. It is worth noting that the metastable region in pure SiC is comparable to those of *F-SiC-F* and *H-SiC-F*.⁴⁶

Figure 4 presents the effect of biaxial strain on the buckling parameter and the band gap energy. For buckling parameter Δ , it decreases by increasing the deformation. At the critical strain point ϵ_{C2} , Δ reaches its minimum, then increases which indicates the inversion of the two sub-lattices A and B.

Beyond ϵ_{C2} , the buckling of *H-SiC-H* and *F-SiC-H* has the same magnitude.

When increasing the strain, the variation of the band gap shows the same behavior in the Janus SiC configurations. It is maximal for the small deformation, and then drops. Beyond ϵ_{C2} , the electronic structure in all conformers changes drastically from a semiconductor into a metallic. It is known that the PBE-GGA approximation underestimates the band structure. Therefore, advanced techniques, such as GW approximations should be taken into account for accurate quantitative estimation of the band gap.

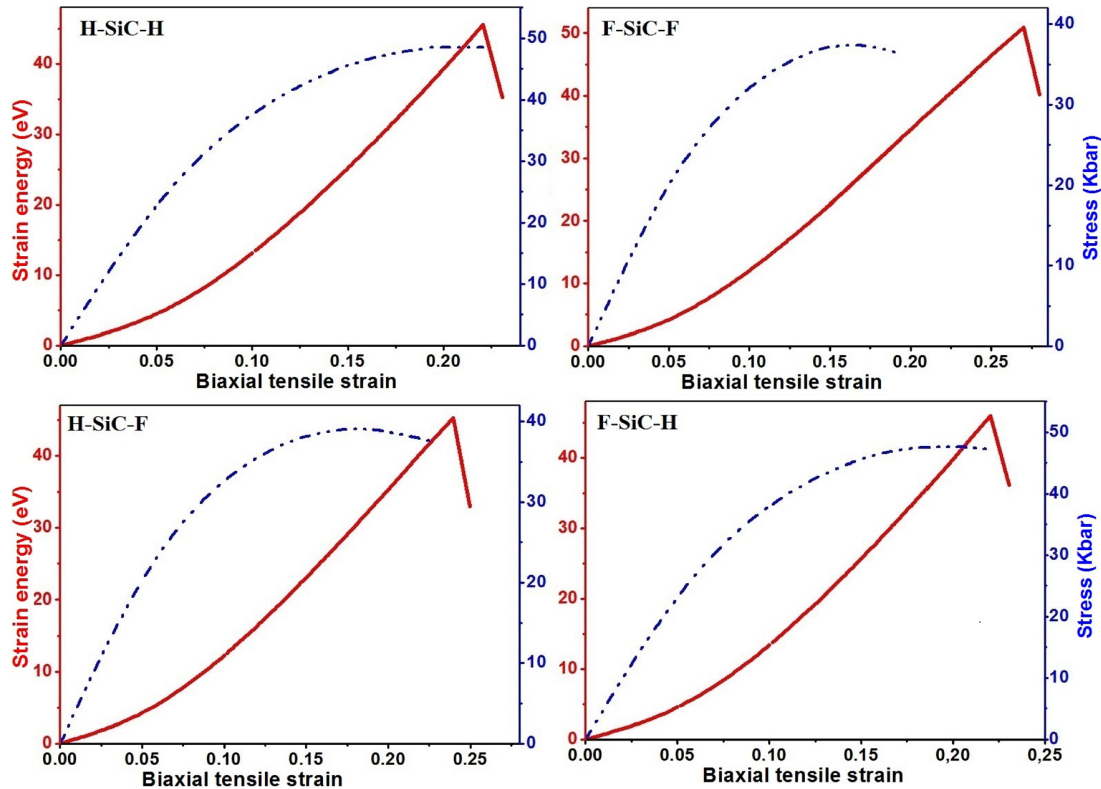


FIG. 4. Buckling parameter in ($\text{\AA}$) and band gaps in (eV) as functions of the applied biaxial strain ϵ for the *H/F* SiC conformers. (The lines guide the eye.)

D. Elastic modulus

Table II reports the elastic constants C_{11} and C_{12} which are the basis for the calculation of the Young, bulk, and shear moduli, as well as the calculation of the Poisson's ratio. For each parameter, the calculated amplitudes are close to each other in the different Janus SiC configurations. The maximum values are observed in *F-SiC-H* while the minimum ones correspond to *H-SiC-F*. The elastic modulus is higher in the configurations where the C-atoms bind to the H-atoms, and it is smaller in those where carbons are decorated with fluorine. As explained in Ref. 25, the stronger hybridization between C and H reduces the strain to a smaller value when loading with the same stress.

In good agreement with the previous works on graphene²⁴ and silicene,²⁷ single coverage and co-decoration lower the elastic modulus in pure SiC.⁸ Moreover, the calculated constants are bounded by those of (X, Y)-graphene²⁴ and (X, Y)-silicene,²⁷ where (X = H, F) and (Y = H, F). As a result, the SiC conformers are stiffer than silicene, silicane, fluorosilicene, and hydrofluorosilicene.²⁴ In addition, the large Poisson's ratio in SiC conformers renders them stronger than graphene and its (X, Y)-derivatives.²⁴

E. Sound velocities and Debye temperature

The sound velocities V_p and V_s of the four decorated SiC hybrids are listed in Table I. In all conformers, the magnitude of V_p is greater than V_s . In addition, the fastest speed of compressional and shear waves is observed in *H-SiC-H*, while the lowest ones correspond to the *F-SiC-F* configuration. Compared to pure SiC,⁴⁶ it is deduced that the values of the sound velocities are reduced in Janus SiC.

The Debye temperature is 296.5, 256, 260.4, and 351.3 K in *F-SiC-H*, *F-SiC-F*, *H-SiC-H* and *H-SiC-F*, respectively. The highest value is found in *H-SiC-F* followed by *F-SiC-H* then *H-SiC-H* and finally *F-SiC-F*. Functionalization with H and F decreases Θ_D of pure SiC. It is known that a higher Debye temperature exhibits a higher lattice thermal conductivity. This makes the material suitable for thermal applications such as microelectronics cooling for passive heat

spreading. Compared to the known 2D hexagonal materials, the four Janus configurations have a Θ_D greater than stanene with $\Theta_D = 219.7$ K, whereas Θ_D of *F-SiC-F* and *H-SiC-H* is comparable to antimonene.⁴⁷

F. Piezoelectric response

Crystal symmetry analysis of the *H-SiC-H*, *F-SiC-F*, *H-SiC-F*, and *F-SiC-H* sheets reduces the number of their independent piezoelectric tensor coefficients to two nonzero coefficients, namely, e_{11} and e_{31} as the out-of-plane e_{31} is equal to e_{32} . However, the mirror symmetry in the planar pure SiC nullifies the coefficient e_{31} and only supports the coefficient e_{11} . The two-dimensional polarizations (P_1 and P_3) parallel and normal to the plane are defined as the dipole moment per unit area. The slope of the linear curves of P_1 and P_3 , plotted in Fig. 5, corresponds to the proper e_{11} and improper e_{31}^{imp} piezoelectric coefficients.⁴³ The proper piezoelectric responses e_{11} and e_{31}^p , listed in Table II, are given in 2D units as a charge per unit length. The proper coefficient e_{31}^p is defined as the sum of the improper piezoelectric e_{31}^{imp} and the out-of-plane electrical polarization P_3 at equilibrium.⁴³ The proper constants are more experimentally meaningful values unlike the improper coefficients that ignore the polarization.⁴³

For the electrical polarization parallel to the plane, *H-SiC-H* exhibits the largest value of e_{11} which is almost twice the smallest e_{11} calculated for *F-SiC-H*. Compared to the decorated boron nitride (BN), the values of the piezoelectric response to the in-plane polarization in the *F-SiC-H* and *H-SiC-F* conformers have the same magnitude as *H-BN-H*, *F-BN-H*, and *F-BN-F* with 161, 181, and 138(pC/m), respectively.⁴⁹ In good agreement with (H,F)-Janus graphene,³³ the coefficient e_{11} in the co-decorated (H,F)-structures is higher than e_{31}^p . The out-of-plane response e_{31}^p is increased by the fully hydrogenation, while the other three decorations make it smaller. More precisely, the value of e_{31}^p in *H-SiC-H* is more than twice as high as in the other three conformers.

Since neither graphane nor fluorographene, nor silicane nor fluorosilicene show piezoelectric properties because of their centrosymmetry,⁵⁰ one should compare the obtained results with their co-decorated derivatives.

In *F-SiC-F*, the coefficient e_{31} is between $e_{31} = 15.6$ (pC/m) calculated for hydrofluorosilicene³³ and $e_{31} = 12.4$ (pC/m) corresponding to hydrofluorographene.⁵¹ However, the other three Janus-SiC conformers have a larger e_{31} compared to those found in (F,H)-C and (F,H)-Si.

Moreover, the change in the value e_{31} is less pronounced between the (F,F), (F,H), and (H,F)-SiC structures compared to their BN counterparts, particularly fluoro-BN (42.8 pC/m), hydrogenated BN (27.6 pC/m), and *H-BN-F* (7.2 pC/m).⁴⁹ Finally, it is worth noting that the stress piezoelectric constants listed in Table II are comparable to the reported values for hexagonal group III-V nanosheets, 2D group-II oxides compounds, and metal dichalcogenides materials.^{52,53}

In the isotropic structures, the piezoelectric strain elements are given by⁴⁸

TABLE II. The elastic constants C_{11} and C_{12} , 2D Young, bulk and shear modulus, Poisson ratio, sound velocities, Debye temperature, stress and strain piezoelectric coefficients.

	<i>F-SiC-H</i>	<i>F-SiC-F</i>	<i>H-SiC-F</i>	<i>H-SiC-H</i>
C_{11} (J/m ²)	130.71	123.81	120.23	127.15
C_{12} (J/m ²)	26.42	22.754	21.86	24.36
Υ (J/m ²)	125.37	119.63	116.26	122.4
ν ratio	0.20	0.18	0.175	0.19
B (J/m ²)	78.5	73.3	71	75.7
G (J/m ²)	52.1	50.5	49.2	51.4
V_p (km/s)	19.9	17.2	19.3	23.4
V_s (km/s)	12.6	11.1	12.4	14.9
Θ_D (K)	260.4	351.3	256	296.5
e_{11} (pC/m)	136.5	216.6	162	248.8
e_{31}^p (pC/m)	19.5	14.4	21.1	57.1
d_{11} (pm/V)	1.31	2.14	1.64	2.42
d_{31}^p (pm/V)	0.12	0.098	0.15	0.37

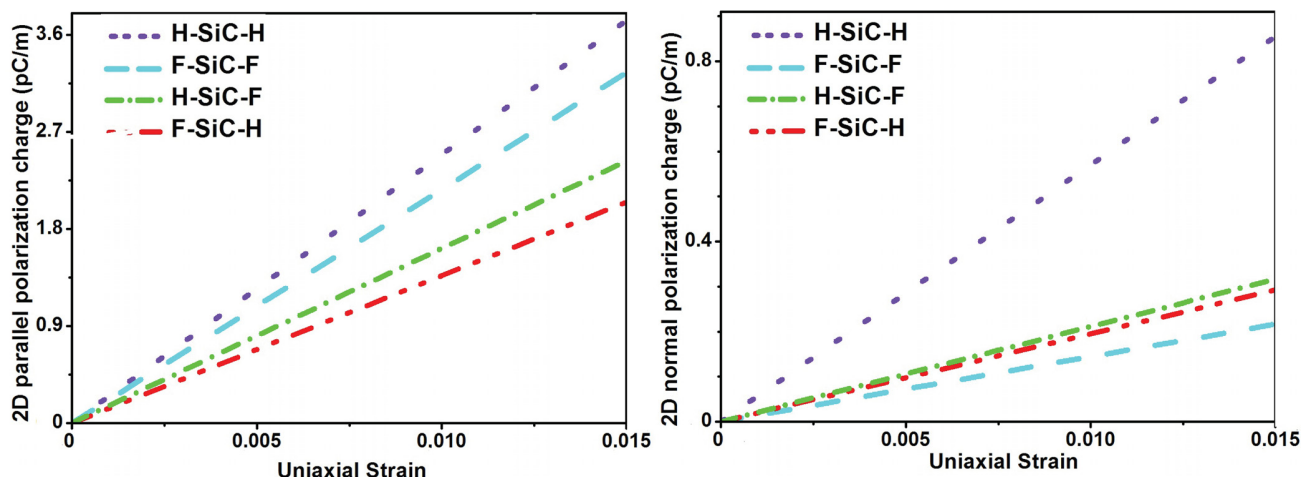


FIG. 5. In plane and out of plane polarizations in terms of uniaxial strain for the four configurations.

$$d_{11} = \frac{e_{11}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{and} \quad d_{31} = \frac{e_{31}^p}{(C_{12} + C_{11})}. \quad (7)$$

As shown in Table II, complete hydrogenation enhances the piezoelectric strain coefficients with respect to the other three decorations. The weakest in-plane piezoelectric effect is observed in *F-SiC-H*. It is in accordance with $d_{11} = 1.29 \text{ pm/V}$ reported for *GaP*. The highest effect found in *H-SiC-H* is comparable to $d_{11} = 2.64 \text{ pm/V}$ obtained for *WSe₂*.^{52,53} In *F-SiC-F* and *H-SiC-F*, the piezoelectric strain coefficients are similar to those of *BP* and *GaAs*, respectively.^{52,53} For d_{31} , the obtained values are akin to 0.22 pm/V and 0.24 pm/V reported for (H,F)-silicene and (Cl,H)-graphene^{50,51} but are significantly greater than $4.71 \times 10^{-14} \text{ m/V}$ corresponding to (H,F)-graphene.⁵¹

V. CONCLUSION

In the present work, we investigated four decorated Janus SiC hybrids, namely, *F-SiC-H*, *F-SiC-F*, *H-SiC-H*, and *H-SiC-F*. Using *ab-initio* calculations, we studied the structural, electronic, elastic, and piezoelectric properties, as well as the Debye temperature and the sound velocity. Elastic limits and metastable regions were determined. The effect of the in-plane strain on the gap energy has shown a metallic character for the large strain values. In Janus SiC derivatives, the change of sp^2 hybridization to sp^3 reduced Young modulus, Poisson's ratio, sound velocities, and Debye temperatures with respect to the pure SiC hybrid. The calculated values revealed that all conformers have a high resistance to the in-plane strains. Both the in-plane and the out-of-plane piezoelectric responses exhibited values comparable to 2D hexagonal materials. Therefore, the functionalization with H and F tuned the electronic, elastic, and piezoelectric properties of the SiC hybrid, which is promising for nanoelectromechanical applications.

ACKNOWLEDGMENTS

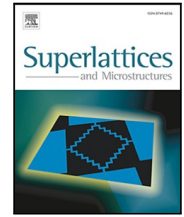
Lalla Btissam Drissi and Kawtar Sadki would like to acknowledge financial support from Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRS)-Morocco.

- ¹E. Bekaroglu, M. Topsakal, S. Cahangirov, and S. Ciraci, "First-principles study of defects and adatoms in silicon carbide honeycomb structures," *Phys. Rev. B* **81**(7), 075433 (2010).
- ²L. B. Drissi, E. H. Saidi, M. Bousmina, and O. Fassi-Fehri, "DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids," *J. Phys.: Condens. Matter* **24**(48), 485502 (2012).
- ³P. Gori, O. Pulci, M. Marsili, and F. Bechstedt, "Side-dependent electron escape from graphene and graphene-like SiC layers," *Appl. Phys. Lett.* **100**(4), 043110 (2012).
- ⁴S. Banerjee, S. Nigam, C. G. S. Pillai, and C. Majumder, "Hydrogen storage on Ti decorated SiC nanostructures: A first principles study," *Int. J. Hydrogen Energy* **37**(4), 3733–3740 (2012).
- ⁵L. J. Zhou, Y. F. Zhang, and L. M. Wu, "SiC₂ siligraphene and nanotubes: Novel donor materials in excitonic solar cells," *Nano Lett.* **13**(11), 5431–5436 (2013).
- ⁶M. Q. Le and D. T. Nguyen, "Atomistic simulations of pristine and defective hexagonal BN and SiC sheets under uniaxial tension," *Mater. Sci. Eng., A* **615**, 481–488 (2014).
- ⁷L. B. Drissi and F. Z. Ramadan, "Many body effects study of electronic & optical properties of silicene-graphene hybrid," *Physica E* **68**, 38–41 (2015).
- ⁸L. B. Drissi and K. Sadki, "Elastic properties and sound velocities of silicene/graphene hybrids," *Mech. Mater.* **89**, 151–158 (2015).
- ⁹S. Lin, S. Zhang, X. Li, W. Xu, X. Pi, X. Liu, and H. Chen, "Quasi-two-dimensional SiC and SiC₂: Interaction of silicon and carbon at atomic thin lattice plane," *J. Phys. Chem. C* **119**(34), 19772–19779 (2015).
- ¹⁰M. Sun, Q. Ren, Y. Zhao, J. P. Chou, J. Yu, and W. Tang, "Electronic and magnetic properties of 4d series transition metal substituted graphene: A first-principles study," *Carbon* **120**, 265–273 (2017).
- ¹¹M. Sun, Q. Ren, Y. Zhao, S. Wang, J. Yu, and W. Tang, "Magnetism in transition metal-substituted germanene: A search for room temperature spintronic devices," *J. Appl. Phys.* **119**(14), 143904 (2016).
- ¹²M. Sun, Y. Hao, Q. Ren, Y. Zhao, Y. Du, and W. Tang, "Tuning electronic and magnetic properties of blue phosphorene by doping Al, Si, As and Sb atom: A DFT calculation," *Solid State Commun.* **242**, 36–40 (2016).
- ¹³M. Sun, S. Wang, Y. Du, J. Yu, and W. Tang, "Transition metal doped arsenene: A first-principles study," *Appl. Surf. Sci.* **389**, 594–600 (2016).
- ¹⁴L. B. Drissi and F. El Yahyaoui, "Stability, magnetic and electronic properties of SiC sheet doped with B, N, Al and P," *Bull. Mater. Sci.* **40**, 1081 (2017).
- ¹⁵L. B. Drissi and F. E. Yahyaoui, "Effect of phosphorus substitution on stability, electronic, and magnetic properties of SiC hybrid," *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 2099 (2017).
- ¹⁶L. B. Drissi, K. Sadki, F. El Yahyaoui, E. H. Saidi, M. Bousmina, and O. Fassi-Fehri, "DFT investigations of silicene/graphene conformers," *Comput. Mater. Sci.* **96**, 165–170 (2015).
- ¹⁷L. B. Drissi, F. Z. Ramadan, E. H. Saidi, M. Bousmina, and O. Fassi-Fehri, "Fluorination effects on electronic and magnetic properties of silicene/graphene hybrids," *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**(10), 104711 (2013).
- ¹⁸Q. Peng, C. Liang, W. Ji, and S. De, "A theoretical analysis of the effect of the hydrogenation of graphene to graphane on its mechanical properties," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**(6), 2003–2011 (2013).

- ¹⁹M. Z. Flores, P. A. Autreto, S. B. Legoas, and D. S. Galvao, "Graphene to graphene: A theoretical study," *Nanotechnology* **20**(46), 465704 (2009).
- ²⁰W. Tang, M. Sun, Q. Ren, S. Wang, and J. Yu, "Halogenated arsenenes as Dirac materials," *Appl. Surf. Sci.* **376**, 286–289 (2016).
- ²¹M. Sun, S. Wang, J. Yu, and W. Tang, "Hydrogenated and halogenated blue phosphorene as Dirac materials: A first principles study," *Appl. Surf. Sci.* **392**, 46–50 (2017).
- ²²R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, and M. I. Katsnelson, "Fluorinated graphene: Fluorographene: A two-dimensional counterpart of Teflon," *Small* **6**(24), 2773 (2010).
- ²³V. A. Sidorov and E. A. Ekimov, "Superconductivity in diamond," *Diamond Relat. Mater.* **19**(5), 351–357 (2010).
- ²⁴M. Topsakal, S. Cahangirov, and S. Ciraci, "The response of mechanical and electronic properties of graphene to the elastic strain," *Appl. Phys. Lett.* **96**(9), 091912 (2010).
- ²⁵W. B. Zhang, Z. B. Song, and L. M. Dou, "The tunable electronic structure and mechanical properties of halogenated silicene: A first-principles study," *J. Mater. Chem. C* **3**(13), 3087–3094 (2015).
- ²⁶O. Leenaerts, H. Peelaers, A. D. Hernández-Nieves, B. Partoens, and F. M. Peeters, "First-principles investigation of graphene fluoride and graphene," *Phys. Rev. B* **82**(19), 195436 (2010).
- ²⁷R. Qin, W. Zhu, Y. Zhang, and X. Deng, "Uniaxial strain-induced mechanical and electronic property modulation of silicene," *Nanoscale Res. Lett.* **9**(1), 521 (2014).
- ²⁸H. Şahin, M. Topsakal, and S. Ciraci, "Structures of fluorinated graphene and their signatures," *Phys. Rev. B* **83**(11), 115432 (2011).
- ²⁹B. Wang, J. Wu, X. Gu, H. Yin, Y. Wei, R. Yang, and M. Dresselhaus, "Stable planar single-layer hexagonal silicene under tensile strain and its anomalous Poisson's ratio," *Appl. Phys. Lett.* **104**(8), 081902 (2014).
- ³⁰A. Bhattacharya, S. Bhattacharya, and G. P. Das, "Strain-induced band-gap deformation of H/F passivated graphene and h-BN sheet," *Phys. Rev. B* **84**(7), 075454 (2011).
- ³¹R. Singh and G. Bester, "Hydrofluorinated graphene: Two-dimensional analog of polyvinylidene fluoride," *Phys. Rev. B* **84**(15), 155427 (2011).
- ³²L. Zhang, J. Yu, M. Yang, Q. Xie, H. Peng, and Z. Liu, "Janus graphene from asymmetric two-dimensional chemistry," *Nat. Commun.* **4**, 1443 (2013).
- ³³M. T. Ong, K. A. N. Duerloo, and E. J. Reed, "The effect of hydrogen and fluorine coadsorption on the piezoelectric properties of graphene," *J. Phys. Chem. C* **117**(7), 3615–3620 (2013).
- ³⁴F. Li and Y. Li, "Band gap modulation of Janus graphene nanosheets by interlayer hydrogen bonding and the external electric field: A computational study," *J. Mater. Chem. C* **3**(14), 3416–3421 (2015).
- ³⁵M. Sun, Q. Ren, S. Wang, J. Yu, and W. Tang, "Electronic properties of Janus silicene: New direct band gap semiconductors," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**(44), 445305 (2016).
- ³⁶W. Tang, M. Sun, Q. Ren, Y. Zhang, S. Wang, and J. Yu, "First principles study of silicene symmetrically and asymmetrically functionalized with halogen atoms," *RSC Adv.* **6**(98), 95846–95854 (2016).
- ³⁷M. T. Ong and E. J. Reed, "Engineered piezoelectricity in graphene," *ACS Nano* **6**(2), 1387–1394 (2012).
- ³⁸P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, "QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *J. Phys.: Condens. Matter* **21**(39), 395502 (2009).
- ³⁹J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865 (1996).
- ⁴⁰H. B. Huntington, "The elastic constants of crystals," *Solid State Phys.* **7**, 213–351 (1958).
- ⁴¹J. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices* (Clarendon Press, Oxford, 1957).
- ⁴²R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, "Theory of polarization of crystalline solids," *Phys. Rev. B* **47**(3), 1651 (1993).
- ⁴³D. Vanderbilt, "Berry-phase theory of proper piezoelectric response," *J. Phys. Chem. Solids* **61**(2), 147–151 (2000).
- ⁴⁴Y. Ding and Y. Wang, "Electronic structures of silicene fluoride and hydride," *Appl. Phys. Lett.* **100**(8), 083102 (2012).
- ⁴⁵C. Q. Sun, "Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency," *Prog. Solid State Chem.* **35**(1), 1–159 (2007).
- ⁴⁶L. B. Drissi, K. Sadki, and M.-H. Kourra, "Mechanical response of SiC sheet under strain," *Mater. Chem. Phys.* **201**, 199 (2017).
- ⁴⁷B. Peng, D. Zhang, H. Zhang, H. Shao, G. Ni, Y. Zhu, and H. Zhu, "The conflicting role of buckled structure in phonon transport of 2D group-IV and group-V materials," *Nanoscale* **22**, 7397–7407 (2017).
- ⁴⁸K. A. N. Duerloo, M. T. Ong, and E. J. Reed, "Intrinsic piezoelectricity in two-dimensional materials," *J. Phys. Chem. Lett.* **3**(19), 2871–2876 (2012).
- ⁴⁹M. Noor-A-Alam, H. J. Kim, and Y. H. Shin, "Dipolar polarization and piezoelectricity of a hexagonal boron nitride sheet decorated with hydrogen and fluorine," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**(14), 6575–6582 (2014).
- ⁵⁰M. Noor-A-Alam, H. J. Kim, and Y. H. Shin, "Hydrogen and fluorine co-decorated silicene: A first principles study of piezoelectric properties," *J. Appl. Phys.* **117**(22), 224304 (2015).
- ⁵¹H. J. Kim, M. Noor-A-Alam, J. Y. Son, and Y. H. Shin, "Origin of piezoelectricity in monolayer halogenated graphene piezoelectrics," *Chem. Phys. Lett.* **603**, 62–66 (2014).
- ⁵²M. N. Blonsky, H. L. Zhuang, A. K. Singh, and R. G. Hennig, "Ab initio prediction of piezoelectricity in two-dimensional materials," *ACS Nano* **9**(10), 9885–9891 (2015).
- ⁵³W. Li and J. Li, "Piezoelectricity in two-dimensional group-III monochalcogenides," *Nano Res.* **8**(12), 3796–3802 (2015).

IV.3.3 Contribution 3 : Non linear and thermoelastic behaviors of group-IV hybrid 2D nanosheets

En combinant la théorie de l'élasticité et les simulations ab-initio, nous étudions le comportement non linéaire des matériaux hybrides XC 2D du groupe IV, à savoir : silicène-graphène (SiC), germanène-graphène (GeC) et stanène-graphène (SnC). Les résultats publiés dans le journal *Superlattices and Microstructures* montrent que les matériaux XC sont des systèmes ayant un comportement d'adoucissement hyperélastique avec des structures en nid d'abeilles rigides et de larges régions élastiques. De plus, leur comportement isotrope observé le long des directions zigzag et fauteuil dans l'élasticité linéaire disparaît et devient anisotrope lorsque les caractéristiques non linéaires sont prises en compte. L'étude des modes de phonons et des propriétés thermiques révèle que les feuilles XC présentent une température de Debye élevée, une conductivité thermique importante et un paramètre de Grüneisen négatifs. Par conséquent, lorsque la température augmente, les matériaux se contractent et lorsque la pression augmente, les hybrides montrent une anisotropie importante. Les résultats actuels rendent les hybrides à base de carbone des systèmes prometteurs pour dissipateurs de chaleur dans les appareils électroniques.



Non linear and thermoelastic behaviors of group-IV hybrid 2D nanosheets

K. Sadki^{a,*}, M.H. Kourra^a, L.B. Drissi^{a,b}

^a LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Rabat, Morocco

^b CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Rabat, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:

2D hybrid sheets
DFT
Nonlinear effective modulus
Grüneisen parameter
Thermal conductivity
Debye temperature
Strain effect

ABSTRACT

By combining the continuous elasticity and ab-initio simulations, we study the nonlinear behavior of group IV 2D XC hybrid materials, namely: silicene-graphene (SiC), germanene-graphene (GeC) and stanene-graphene (SnC). The results show that XC sheets are hyperelastic softening systems with stiff honeycomb structures and wide elastic regions. Furthermore, their isotropic behavior observed along the zigzag and armchair directions in the linear elasticity approximation becomes anisotropic when nonlinear features are taken into account. The investigation of phonon modes and thermal properties reveals that XC sheets exhibit high Debye temperature, important thermal conductivity and negative Grüneisen parameters. Consequently, as the temperature increases, the materials contract and when the pressure increases, the hybrids show significant anisotropy. The present findings make the carbon-based hybrids promising systems for heat spreaders electronic devices.

1. Introduction

Since its isolation in 2004, graphene has attracted significant interests owing to its unusual properties such as, its massless Dirac fermions characteristic, its strong stiffness with a Young's modulus of $340 \pm 40 \text{ N m}^{-1}$ and its high thermal conductivity of about $3000 - 5000 \text{ N m}^{-1}$ [1–3]. All properties of graphene make it a promising candidate for potential applications like thermal management, automotive, aeronautic industry, electronic and magnetic devices. However, the zero band gap of this semi-metal constitutes a real handicap for its use in electronics. To overcome this obstacle, several alternatives such as functionalization, substrate and deformation have been introduced [4–6].

The synthesis of graphene has encouraged the research of other 2D materials. Silicene, germanene and stanene are all zero-gap that show stable buckled honeycomb structures. They were realized by epitaxial growth on substrates [7–9]. Similar to graphene, these group-IV based materials also exhibit high elastic properties and large elastic regions [10]. Their robustness and high resistance render them desirable for durable device technology. Moreover, the thermal conductivity of stanene and germanene is too low compared to graphene, but such low value remains suitable for new applications in thermal management [11].

Hybridization of graphene with its column IV analogues leads to new class of materials that combines both the graphene fabulous properties with the other phenomenal new properties very desirable for nanotechnology applications. Hybrid silicene-graphene (SiC), germanene-graphene (GeC) and stanene-graphene (SnC) are all 2D semiconductors with stable planar hexagonal structures due to their strong bonds connecting the nearest-neighbor p_z -orbitals [12,13]. A strong bound exciton with high binding energy is observed in these three carbon-based hybrids [14]. Moreover, their optical properties show anisotropic behavior depending on

* Corresponding author.

E-mail address: kawtar.sadki10@gmail.com (K. Sadki).

the parallel or perpendicular polarization direction [15]. The electron–phonon dynamics and its impact on the electron gap, the linewidth and the scattering rate of the C-based monolayer materials highlight the microscopic origin of the thermalization of hot electrons and provide a low cost and a high-performance optical communication [16]. Furthermore, 2D SiC nanosheets fabricated recently using solution-based exfoliation [17,18], have shown great potential for high-performance humidity sensor, transport and cellular imaging applications [19,20].

To describe the behavior of a material when it undergoes elastic deformations, it is extremely important to study its mechanical properties. The Young's modulus reveals that graphene is the stiffest material ever known [21]. Atomic force microscopy measurements show that MoS₂, graphene oxide and h-BN materials are also rigid [22–24]. Compared to their counterparts, the XC hybrids also present a very high rigidity and a large elastic region [25,26]. To improve some properties in order to adapt the hyperelastic hybrid materials to specific applications, chemical modification using hydrogen, halogens and doping with transition metals were used [27–29].

When high stresses and strains are involved, it is crucial to describe nonlinear elasticity behavior and anharmonic properties using second- and third-order elastic constants (SOECs and TOECs) that depend on pressure. In silicene and germanene, nonlinear effects are significant for applied stretching greater than approximately 3.5% [30]. The softening behavior of the 2D honeycomb structures, namely graphene, silicene, germanene and SiC hybrid materials was described by the negative value of their nonlinear effective modulus [30,31]. Moreover, anisotropic nonlinear elasticity for graphene and chair graphane shows an hyperelastic softening behavior that is greater in the zigzag direction than that of the armchair one [31]. Softening hyperelastic feature was also observed in SiC and GeC hybrids where their second order elastic constants increase with pressure [25,26]. Depending on the stretching direction, chair graphane also shows an outstanding nonlinear elastic feature [32].

The thermal conductivity as well as the interatomic interactions rigidity show a decrease for 2D honeycomb structures when moving along elements of column IV, namely from graphene to stanene [11]. It follows that graphene is an excellent material for thermal management and stiff nanocomposite devices [33,34]. Furthermore, the negative value of the Grüneisen parameter calculated for graphene and h-BN indicates a very rare behavior of the interatomic anharmonicity in these materials [35]. Indeed, unlike standard solids where phonon frequencies diminish as they expand, these 2D honeycomb monolayers contract when heated and expand when cooled.

In spite of the importance of investigating nonlinear behavior, Debye temperature, Grüneisen parameter and thermal conductivity for mechanical, thermal and electronic applications in nanotechnology, they remain almost unknown for XC hybrid materials. In this paper, we deal with XC sheets by combining the theory of continuous elasticity and DFT simulations to explore nonlinear behavior, while thermal properties are studied using ShengBTE code based on the Boltzmann transport equation for phonons. Young's moduli, Poisson ratios, effective nonlinear moduli, ultimate stress and strains, Debye temperatures, Grüneisen parameters, specific heats and thermal conductivities are all determined and discussed. It is found that XC sheets are stiff materials with hyperelastic softening behavior and negative values of the average nonlinear effective modulus. Under pressure, the hybrids show anisotropic rigidity depending on the zigzag and armchair direction. The high thermal conductivity of SiC and GeC makes these two hybrids potential materials for heat spreaders electronic devices. However, the low thermal conductivity of SnC suggests its as a promising candidate for next-generation thermoelectric devices. Another interesting finding is the negative value of the Grüneisen parameter which indicates the thermal contraction behavior of XC hybrid materials.

The present work is organized as follows: Section 2 reports the computational approach. In Section 3 we present and discuss the obtained results. We end with a conclusion.

2. Computational approach

The elastic properties of the XC nanosheets (X=Si, Ge and Sn) are studied by means of Quantum Espresso ab initio simulation package based on the pseudopotential approximation [36]. For the exchange–correlation functional, we use the generalized gradient approximation (GGA) in the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) parametrization. A plane-wave basis set is employed with a kinetic-energy cutoff of 460 eV. The convergence conditions of geometric optimization such as, energy tolerance less than 10^{−5} eV, tolerance of the force below 0.01 eV/Å, maximum stress less than 0.05 GPa and displacement within 2 × 10^{−3} Å are used. The Brillouin zone is sampled with a 8 × 8 × 1 Monkhorst–Pack k-point mesh. An interlayer vacuum spacing of about 15 Å is considered to eliminate interlayers interactions.

All XC materials present hexagonal symmetry characterized by two second order elastic constants (SOECs) and three third order elastic constants (TOECs). Consequently, three deformation types are required to compute order state constants. Zigzag, armchair and biaxial deformations are all studied using a Lagrangian strain η . The elastic energy as a function of the strain is expressed by:

$$U = U_0 + \frac{1}{2}U^{(2)}\eta^2 + \frac{1}{3}U^{(3)}\eta^3, \quad (1)$$

where U_0 presents elastic energy at no deformation, and $U^{(2)}$ and $U^{(3)}$ refer to the combination of TOECs and SOECs. The fit of Eq. (1) provides the elastic properties of the XC sheets.

The lattice thermal conductivity K is calculated by solving the Boltzmann transport equation for phonons using ShengBTE code [37], and it requires a set of harmonic second-order interatomic force constants (IFCs) obtained using density functional perturbation theory (DFPT) [38], and anharmonic third-order IFCs deduced within the third order code. To evaluate the forces, a 8 × 8 × 1 supercell along with a 16 × 16 × 1 Monkhorst–Pack k mesh were used. For the calculation of the anharmonic third-order IFCs, interactions up to the third nearest neighbors are taken into account.

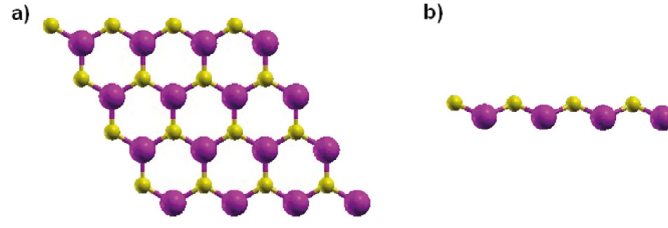


Fig. 1. The geometric structures of XC sheets in (a) top view and (b) side view. Yellow atoms are the C atoms while purple ones present X atoms where X : Si, Ge and Sn.

Table 1

Interatomic distance d (Å), Poisson ratio ν , Young modulus Y , average nonlinear effective modulus D , and ultimate stress σ_{ult} all in ($N m^{-1}$). Ultimate strain η_{ult} , average atomic mass M ($g mol^{-1}$), Debye temperature θ_D (K), Gruneisen parameter γ and thermal conductivity Θ ($W K^{-1} m^{-1}$) at 300 K of SiC, GeC and SnC sheets.

Structures	d	ν	Y	D	σ_{ult}	η_{ult}	M	θ_D	γ	Θ
SiC	1.78	0.32	168.15	-516.00	13.69	0.163	20	1559.67	-1.88	373.41
GeC	1.87	0.33	143.00	-445.90	11.45	0.160	42.30	1368.98	-1.35	263.39
SnC	2.08	0.30	95.93	-250.85	9.17	0.19	62	1172	-3.33	12.45

3. Results and discussion

In this work, three graphene-based hybrids are studied, namely SiC, GeC and SnC sheets. As displayed in Fig. 1, the structures present hexagonal lattices composed of carbon atoms located in sublattice A, linked by a sp^2 covalent bond to its adjacent X atoms (X =Si, Ge and Sn) positioned in sublattice-B. According to Table 1, the interatomic distances d_{XC} of the XC sheets take the values of 1.78, 1.87 and 2.08 Å, respectively, in good agreement with previous studies [13,16]. The bond distances are ordered as follows: $d_{SiC} < d_{GeC} < d_{SnC}$.

The optimized structures of XC hybrids show a planar geometry unlike their buckled parent counterparts: silicene, germanene and stanene. This result is in good agreement with [12] where all the binary compounds containing one atom of the first row elements are characterized by a zero buckled stable structure. On the other hand, C-based hybrids are rigid materials with the highest Young's modulus value of $166 N m^{-1}$ obtained for SiC, followed by $142 N m^{-1}$ and $98 N m^{-1}$ for GeC and SnC sheets, respectively. These Young's moduli are inferior to graphene but superior to those of silicene, germanene and stanene [10].

In what follows, we study the elastic limit, the ultimate strain and stress, the nonlinear elasticity of these 2D hybrid materials.

3.1. Non linear behavior

The average effective nonlinear modulus D is the physical quantity presenting the nonlinear behavior of materials [26]. SiC, GeC and SnC structures all have hexagonal symmetry. Therefore, their effective nonlinear modulus $D_{\vec{n}}$ along a $\vec{n}$ direction is expressed in term of the Poisson ratio ν , the parameter $c = \cos\theta$ where θ is the angle between $\vec{n}$ and the zigzag direction, γ_1 , γ_2 and γ_3 which are the combination of the third order elastic constants C_{111} , C_{222} and C_{112} given in Table 1:

$$D_{\vec{n}} = \frac{3}{2}(1-\nu)^3\gamma_3 + \frac{3}{2}(1-\nu)(1+\nu)^2\gamma_2 + 3(2c^2-1)(16c^4-16c^2+1)(1+\nu)^3\gamma_1. \quad (2)$$

The average nonlinear effective modulus D takes the following expression:

$$D = \frac{3}{2}(1-\nu) \left[(1+\nu)^2\gamma_2 + (1-\nu)^2\gamma_3 \right]. \quad (3)$$

As shown in Table 1, all XC sheets present a negative effective nonlinear modulus which reveals a hyperelastic softening behavior for these structures at large deformations. This character is similar to graphene, B-graphane and W-graphane monolayers [31,32] and is of big potential for the automobile industry.

With its highest absolute value D , the hybrid SiC presents the most softening material at finite deformations, while SnC is the lowest softening structure as it has the lowest absolute value of TOECs. Thus, at high tensile strains, the SnC sheet loses most of its stiffness among XC hybrids. Furthermore, the polar plot displayed in Fig. 2 confirms the anisotropic nature of the effective nonlinear modulus due to $C_{111} \neq C_{222}$. It follows that XC hybrids are isotropic systems in the linear elasticity approximation and become anisotropic when nonlinear features are taken into account.

The nonlinear properties can also be useful to study the pressure P dependence of second order elastic constants (SOECs) which is expressed in terms of Y and ν as follows [39]:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{11} &= C_{11} - (C_{111} + C_{112}) \frac{1-\nu}{Y} P \\ \tilde{C}_{22} &= C_{11} - C_{222} \frac{1-\nu}{Y} P \end{aligned}$$

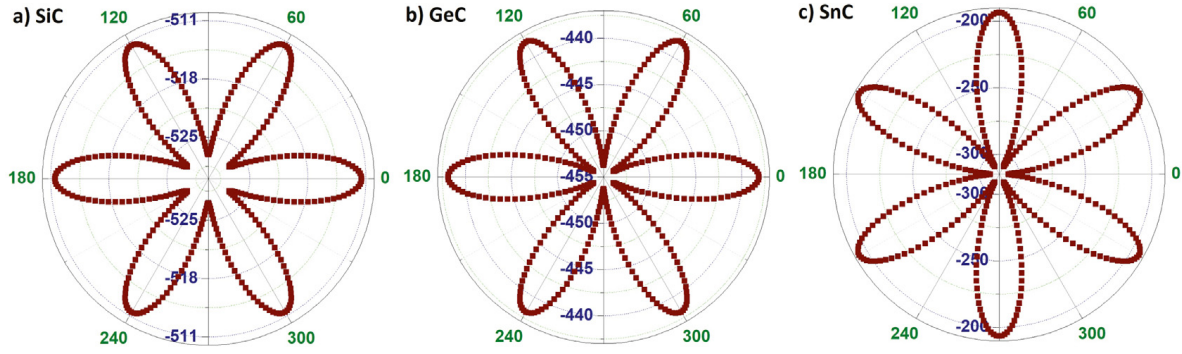


Fig. 2. Polar plot of the effective nonlinear modulus D_{ii} for SiC, GeC and SnC with a zoom on the boundary.

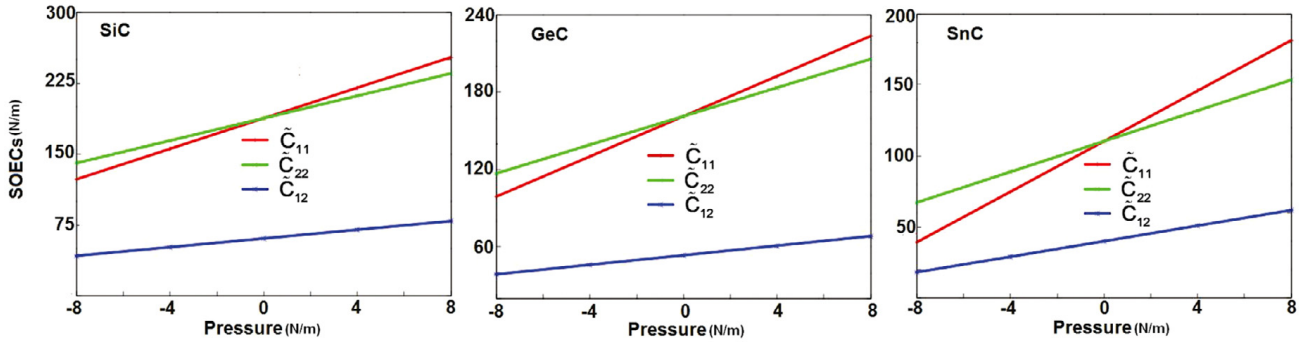


Fig. 3. Second order elastic constants as function of pressure for the three C-based hybrids.

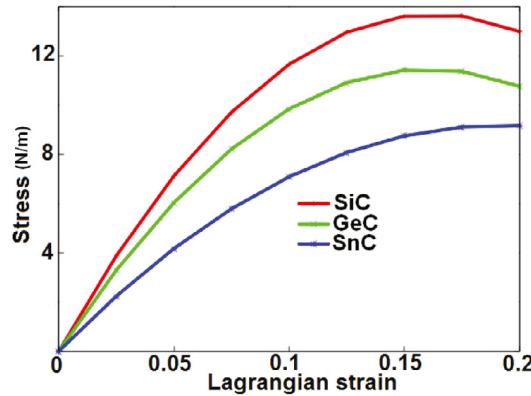


Fig. 4. Stress-strain dependency for the carbon-based hybrid sheets.

$$\tilde{C}_{12} = C_{12} - C_{112} \frac{1-\nu}{Y} P, \quad (4)$$

where C_{11} and C_{12} present the two independent SOECs, C_{111} , C_{222} and C_{112} are the three independent TOECs.

In all XC sheets, the SOECs plot as a function of P in Fig. 3 shows that at $P \neq 0$, $\tilde{C}_{11}$ is not equal to $\tilde{C}_{22}$. This anisotropy comes from the difference between C_{111} and C_{222} which are anharmonic due to the large unusual vibrational amplitudes of the atoms in the solid. Moreover, the difference $\delta = |\tilde{C}_{11} - \tilde{C}_{22}|$ takes the following order for the three configurations: $\delta_{SnC} > \delta_{GeC} > \delta_{SiC}$. This is attributed to the difference between C_{111} and C_{222} , that also takes the same order. Recall that C_{111} and C_{222} are the main parameters in the expression of $\tilde{C}_{ij}$. When increasing the pressure P , the parameter $\tilde{C}_{11}$ becomes greater than $\tilde{C}_{22}$ which evinces that the armchair direction is less stiff compared with the zigzag one. The most important anisotropy is observed in SnC which shows the highest interatomic anharmonicity, followed by GeC then the SiC sheet.

3.2. Stress-strain

By applying a stress σ , the nonlinear stress-strain relation takes the form $\sigma = Y\eta + D\eta^2$, where η presents the observed Lagrangian deformation. At infinitesimal deformations, Fig. 4 shows a linear curve while it becomes nonlinear for the finite deformations. From

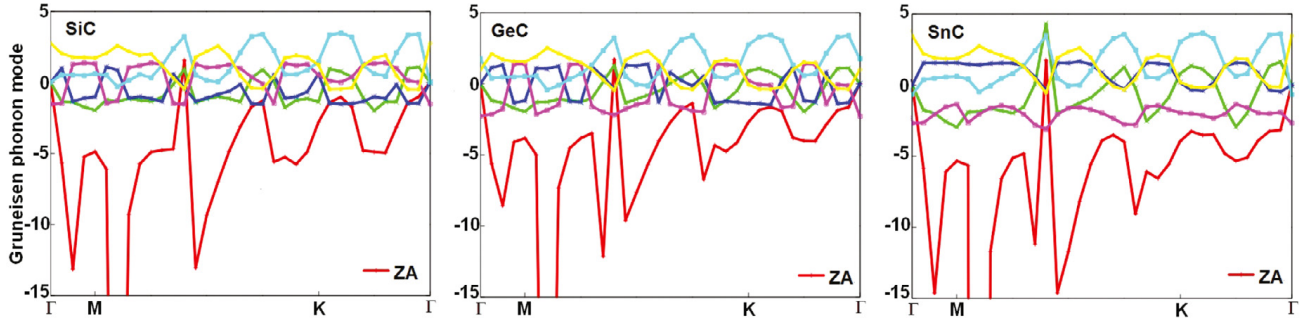


Fig. 5. Grüneisen phonon modes as function of K-points in irreducible wedge of Brillouin zone for the three carbon-based monolayers.

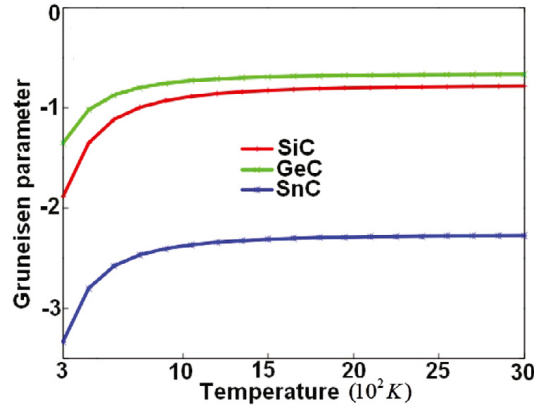


Fig. 6. Grüneisen parameter γ in terms of temperature T for SiC, GeC and SnC sheets.

the stress–strain plot, we deduce the ultimate stress value which presents the maximum stress of the curve and which is expressed as $\sigma_{ultim} = \frac{E^2}{4D}$. We deduce also its corresponding strain η_{ultim} given by the relation $\eta_{ultim} = \frac{E}{2D}$. The ultimate strain η_{ultim} presents the strain beyond which the system becomes metastable and some rupture of the interatomic bonds start appearing. As reported in Table 1, SnC has the highest η_{ultim} , which means that it is the system with the largest elastic region, while SiC and GeC have almost the same η_{ultim} like their counterparts silicene and germanene [30]. Moreover, the XC hybrids present lower σ_{ultim} compared to graphene and the boron-nitride monolayer [40] but larger than the silicene, the germanene and the stanene [10].

3.3. Grüneisen parameter

Grüneisen parameter presents the interatomic bonding anharmonicity of a material. The Grüneisen mode γ_λ is defining as phonon frequency shift to thermal expansion and takes the form [11]:

$$\gamma_\lambda = -\frac{dw_\lambda}{dV}, \quad (5)$$

where w_λ is the frequency of the λ mode and V is the volume. The Grüneisen parameter γ is calculated using the equation:

$$\gamma = \frac{1}{C_v} \sum_{\lambda,q} \gamma_\lambda(q) C_{v,\lambda}(q), \quad (6)$$

where q , C_v and $C_{v,\lambda}$ are the wave vector, the specific heat and the specific heat for the λ phonon mode, respectively. At $T = 300$ K, SnC shows the highest absolute value of γ , which means that this material has the greatest interatomic binding anharmonicity. This result is consistent with what we found before about SOECs as function of pressure, where SnC exhibited the largest anisotropy between $\tilde{C}_{11}$ and $\tilde{C}_{22}$. An other interesting observation concerns the negative Grüneisen parameters found in XC monolayers. The negative sign of γ indicates that these hybrid materials contract when the temperature increases. Fig. 5 displays the Grüneisen phonon modes in terms of the irreducible K points of the XC sheets. It follows that the negative sign of γ results mainly from the ZA mode contribution in accordance with other 2D materials such as graphene and h-BN [41].

The Grüneisen parameter as a function of the temperature, plotted in Fig. 6, shows that γ achieved its maximum absolute value at low temperature, while it decreases when increasing T . This is due to the fact that at low temperatures, only the frequencies of low phonon modes, namely the acoustic ZA modes which have negative values, are dominating. At high temperatures, all frequencies of the acoustic and optic phonon modes are present, which decreases the absolute value of γ until the Debye temperature is reached, then γ becomes constant.

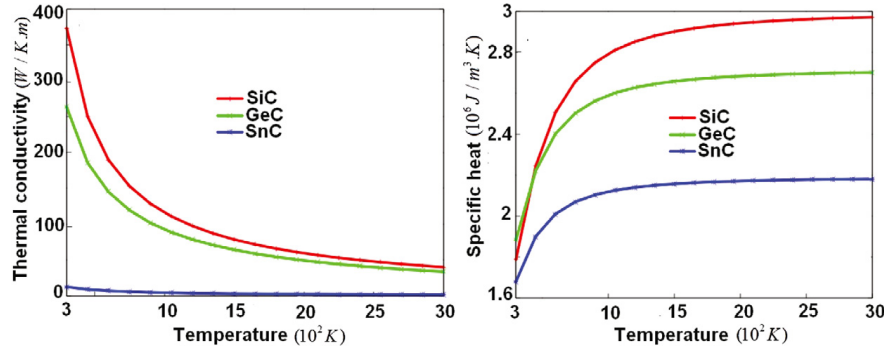


Fig. 7. Specific heat C_v and thermal conductivity K as functions of the temperature T .

3.4. Thermal parameters

The Debye temperature θ_D is a quantity describing the rigidity of the interatomic bonds, and it is the measurement of the temperature above which all the phonon modes become exciting. θ_D takes the following form:

$$\theta_D = \frac{hw_{max}}{K_B}, \quad (7)$$

where h presents the Planck constant, K_B is the Boltzmann constant, and w_{max} presents the highest frequency of the normal mode vibration. According to data listed in Table 1, Debye temperature is ranged as follows $\theta_D(SiC) > \theta_D(GeC) > \theta_D(SnC)$ in XC monolayers. Comparing with other 2D materials, XC sheets have a Debye temperature value lower than graphene and superior to silicene, germanene and stanene [11], and much higher than the monolayer transition metal dichalcogenides MoS_2 , $MoSe_2$ and WS_2 [42].

The specific heat C_v reflects the evolution of the energy density when the temperature varies by one Kelvin at constant volume. This quantity depends on the density of phonons and their maximum frequency. (Fig. 7-a) plots the specific heat as a function of temperature for XC sheets. In all three hybrids, C_v increases with increasing temperature until achieving a classical temperature limit corresponding to the excitation of all phonon modes, then C_v becomes constant. The results of C_v as a function of the temperature agree with the Debye temperatures θ_D already reported later. Compared to other materials, graphite and graphene have respective specific heats of 1.575×10^6 and 1.4×10^6 , which are lower than SiC, GeC and SnC [33]. This reveals that the current hybrids heat more quickly.

For each material, the thermal conductivity is proportional to its specific heat [11]. Lattice thermal conductivity can be calculated from the Boltzmann transport equation [37]

$$K = \frac{1}{N K_B V T^2} \sum_{\lambda} f_0(w_{\lambda}) f_0(w_{\lambda} + 1) (\hbar w_{\lambda})^2 v_{\lambda}^{\alpha} v_{\lambda}^{\alpha} \tau_{\lambda}, \quad (8)$$

where V and N are the unit cell volume and the number of K points in the Brillouin zone respectively. α represents the Cartesian components of x , y or z . λ is the phonon mode, and w , $f_0(w)$ and τ refer to the angular frequency, Bose–Einstein distribution function and the relaxation time respectively.

The graph of the thermal conductivity K in Fig. 7-b shows a decrease when growing the temperature. At very high temperatures, the thermal conductivity is almost constant because $K \propto \frac{1}{T}$ and the slope of $\Gamma(T)$ decreases with increasing temperature as reported above. SiC exhibits the highest value of K because of its high Debye temperature which involves a high phonon group velocity. Furthermore, at $T = 300$ K, one can deduce that $K(SiC)$ is 109 times higher than its analogue silicene, $K(GeC)$ is 114.5 times higher than its counterpart germanene, while $K(SnC)$ is only 2.14 times higher than stanene. Compared with graphene, the values of K of all hybrids remain lower [11]. This result confirms the impact of hybridization on improving the thermal conductivity of carbon-based sheets, which enhances their potential application like heat spreader integrated sheets. Compared with MoS_2 , $MoSe_2$ and WS_2 which present the values of $33.6 \text{ Kw}^{-1} \text{ m}^{-1}$, $17.6 \text{ Kw}^{-1} \text{ m}^{-1}$ and $31.8 \text{ Kw}^{-1} \text{ m}^{-1}$ respectively, both SiC and GeC exhibit higher thermal conductivity [42].

4. Conclusion

In summary, The nonlinear elastic behavior and thermal properties of carbon-based hybrid sheets are studied. The SiC, GeC and SnC monolayers have all been shown to have high values of Young modulus and Debye temperature, revealing their resistance behavior. Nonlinear features reveal that these two dimensional materials are softening hyperelastic systems. Moreover, a large elastic region is observed for all these materials and SnC presents the largest one. The anisotropic elasticity along the zigzag and armchair directions is significant under the effect of pressure. It has also been found that the negative sign of the Grüneisen parameter is mainly due to ZA mode. This indicates their thermal contraction behavior and the greatest interatomic bonding anharmonicity is observed in SnC. Finally, the XC sheets present a high thermal conductivity compared to their 2D counterparts, which makes them promising materials for heat spreader electronic devices.

Acknowledgment

L.B. Drissi acknowledge financial support from “Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique” (CNRST)-Morocco.

References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D.A. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D.A. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 438 (2005) 197.
- [3] R. D'Souza, S. Mukherjee, First-principles study of the electrical and lattice thermal transport in monolayer and bilayer graphene, *Phys. Rev. B* 95 (2017) 085435.
- [4] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, P.J. Kelly, J. Van Den Brink, Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations, *Phys. Rev. B* 76 (2017) 073103.
- [5] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, K.S. Novoselov, Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane, *Science* 323 (2009) 610.
- [6] Z.H. Ni, T. Yu, Y.H. Lu, Y.Y. Wang, Y.P. Feng, Z.X. Shen, Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening, *ACS Nano* 2 (2008) 2301.
- [7] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, G. Le Lay, Silicene: compelling experimental evidence for graphene like two-dimensional silicon, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 155501.
- [8] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin, S. Ciraci, Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 236804.
- [9] F.F. Zhu, W.J. Chen, Y. Xu, C.L. Gao, D.D. Guan, C.H. Liu, J.F. Jia, Epitaxial growth of two-dimensional stanene, *Nature Mater.* 14 (2015) 1020.
- [10] B. Mortazavi, O. Rahaman, M. Makaremi, A. Dianat, G. Cuniberti, T. Rabczuk, First-principles investigation of mechanical properties of silicene, germanene and stanene, *Physica E* 87 (2017) 228.
- [11] B. Peng, H. Zhang, H.Z. Shao, Y.F. Xu, G. Ni, R.J. Zhang, H.Y. Zhu, Phonon transport properties of two-dimensional group-IV materials from ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 245420.
- [12] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 155453.
- [13] L.B. Drissi, E.H. Saidi, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids, *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012) 485502.
- [14] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, N.B.J. Kanga, Optoelectronic properties in 2D GeC and SiC hybrids: DFT and many body effect calculations, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 015061.
- [15] S. Majidi, S.M. Elahi, A. Esmailian, F. Kanjouri, First principle study of electronic and optical properties of planar GeC, SnC and SiC nanosheets, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 53 (2017) 773.
- [16] L.B. Drissi, N.B.J. Kanga, S. Lounis, F. Djeflal, S. Haddad, Electron-phonon dynamics in 2D carbon based-hybrids XC (X=Si, Ge, Sn), *J. Phys.: Condens. Matter* (2019).
- [17] S.S. Lin, Light-emitting two-dimensional ultrathin silicon carbide, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3951.
- [18] S. Lin, S. Zhang, X. Li, W. Xu, X. Pi, X. Liu, ..., H. Chen, Quasi-two-dimensional SiC and SiC₂: Interaction of silicon and carbon at atomic thin lattice plane, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 19772.
- [19] L. Sun, B. Wang, Y. Wang, A novel silicon carbide nanosheet for high-performance humidity sensor, *Adv. Mater. Interfaces* 5 (2018) 1701300.
- [20] Y. Cao, H. Dong, S. Pu, X. Zhang, Photoluminescent two-dimensional SiC quantum dots for cellular imaging and transport, *Nano Res.* 11 (2018) 4074.
- [21] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385.
- [22] R.C. Cooper, C. Lee, C.A. Marianetti, X. Wei, J. Hone, J.W. Kysar, Nonlinear elastic behavior of two-dimensional molybdenum disulfide, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 035423.
- [23] J.W. Suk, R.D. Piner, J. An, R.S. Ruoff, Mechanical properties of monolayer graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 6557.
- [24] L. Song, L. Ci, H. Lu, P.B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, P.M. Ajayan, Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers, *Nano Lett.* 10 (2010) 3209.
- [25] Q. Peng, C. Liang, W. Ji, S. De, A first-principles study of the mechanical properties of g-GeC, *Mech. Mater.* 64 (2013) 135.
- [26] L.B. Drissi, K. Sadki, M.H. Kourra, Mechanical response of SiC sheet under strain, *Mater. Chem. Phys.* 201 (2017) 199.
- [27] L.B. Drissi, K. Sadki, Effect of hydrogen coverage on elastic response and acoustic wave propagation of SiC sheet, *Mech. Mater.* 96 (2016) 76.
- [28] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, S. Lounis, Halogenation of SiC for band-gap engineering and excitonic functionalization, *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017) 455001.
- [29] D. Ma, W. Ju, T. Li, X. Zhang, C. He, B. Ma, ..., Z. Yang, Modulating electronic, magnetic and chemical properties of MoS₂ monolayer sheets by substitutional doping with transition metals, *Appl. Surf. Sci.* 364 (2016) 181.
- [30] H. Zhang, R. Wang, The stability and the nonlinear elasticity of 2D hexagonal structures of Si and Ge from first-principles calculations, *Physica B* 406 (2011) 4080.
- [31] E. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, Nonlinear elasticity of monolayer graphene, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 235502.
- [32] E. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, Elastic properties of hydrogenated graphene, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 235414.
- [33] E. Pop, V. Varshney, A.K. Roy, Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications, *MRS Bull.* 37 (2012) 1273.
- [34] Z. Gao, Y. Zhang, Y. Fu, M.M. Yuen, J. Liu, Thermal chemical vapor deposition grown graphene heat spreader for thermal management of hot spots, *Carbon* 61 (2013) 342.
- [35] C. Sevik, Assessment on lattice thermal properties of two-dimensional honeycomb structures: Graphene, h-BN, h-MoS₂, and h-MoSe₂, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 035422.
- [36] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [37] W. Li, J. Carrete, N.A. Katcho, N. Mingo, ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons, *Comput. Phys. Comm.* 185 (2014) 1747.
- [38] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Modern Phys.* 73 (2001) 515.
- [39] S.Y. Davydov, Third-order elastic moduli of single-layer graphene, *Phys. Solid State* 53 (2011) 665.
- [40] Q. Peng, W. Ji, S. De, Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study, *Comput. Mater. Sci.* 56 (2012) 11.
- [41] S. Mann, R. Kumar, V.K. Jindal, Negative thermal expansion of pure and doped graphene, *RSC Adv.* 7 (2017) 22378.
- [42] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, H. Zhu, Thermal conductivity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WS₂: interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity, *RSC Adv.* 6 (2016) 5767.

IV.3.4 Contribution 4 : Tailoring acoustoelastic, piezoelectric and thermal properties of Janus GeC sheets

Dans cette publication du journal *Systems and Nanostructures*, l'effet des dopants F et H sur les propriétés structurales, élastothermiques et piézoélectriques des hybrides Janus GeC est étudiée à l'aide des calculs *ab-initio*. Les grandes régions élastiques observées révèlent une grande flexibilité des structures Janus. Une rigidité élevée avec un comportement de ramollissement hyperélastique est observée pour cette classe de matériaux faisant eux des matériaux très prometteur pour l'industrie automobile. Les configurations où les atomes H décorent les atomes C sont des matériaux en liège. Il est également démontré que le mode de phonon de Grüneisen ZA est le mode principal qui est responsable à la valeur négative du paramètre de Gruneisen. La conductivité thermique ultra-faible des structures Janus GeC indique leur application potentielle dans appareils thermoélectriques. Par conséquent, l'ingénierie des contraintes de GeC hydro-fluoré ouvrirait une nouvelle voie pour les applications potentielles et nouvelles dans les nano-dispositifs.



Tailoring acoustoelastic, piezoelectric and thermal properties of Janus GeC sheets

Kawtar Sadki^{a,b}, Mohammed Hamza Kourra^a, Lalla Btissam Drissi^{a,b,c,*}

^a LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco

^b CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco

^c Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:

Janus honeycomb lattices
Elastic constants
Piezoelectric coefficients
Thermal properties
Anharmonic scattering

ABSTRACT

The effect of F and H dopants on the structural, elasticothelmal and piezoelectric properties of Janus GeC hybrids is studied using ab-initio calculations. The large elastic regions observed reveal a high flexibility of Janus structures. A high rigidity with a hyperelastic softening behavior are observed for this class of materials making them very potential for automotive industry. Configurations where H-atoms decorate C atoms are cork materials. It is also demonstrated that ZA Grüneisen phonon mode are the main responsible of the negative value of thermal expansion. The ultralow thermal conductivity of Janus GeC structures indicate their potential application in thermoelectric devices. Therefore, the strain-engineering of hydro-fluorinated GeC would open a new avenue for potential and novel applications in nano-devices.

1. Introduction

Graphene, the first two dimensional material to be isolated, has shown very exciting properties and high potential applications. It presents the highest thermal conductivity with a value reaching 3000 – 5000 W/k.m and very specific behaviors like a quantum Hall effect at room temperature and the massless Dirac fermions character [1–4]. Besides, graphene is the strongest material ever measured with the highest Young modulus value of 340 N.m⁻¹ [5–10]. In addition, tunable storage media for molecular hydrogen [11,12], enhancing lithium storage in lithium-ion batteries [13], and thermal management applications in nanoelectronic circuits [14] are all advanced applications of graphene-based devices that were unavailable in the past.

The rapid development of experimental techniques in tailoring nanomaterials has encouraged the synthesis of various new two dimensional materials using either mechanical and liquid phase exfoliation or chemical vapour deposition (CVD) methods [15–18]. Germanene, a group-IV element nanosheet has been so well investigated and recently fabricated through germanium molecular beam epitaxy on the gold substrate [19]. Similar to graphene and silicene, germanene is also a semi-metal exhibiting a Dirac cone in its band structure, and is characterized with high elastic properties and a large elastic region that makes it highly in demand for durable device technology [20]. However,

germanene prefers a stable low buckled honeycomb structure and exhibits a low thermal conductivity with respect to graphene [21], which is very desirable in thermoelectronic applications.

The use of pure group-IV element materials in nanoelectronic and nanophotonic applications faces some limitations due to their zero gap. To modify their electronic structure, several alternatives have been developed. Tailoring graphene-based hybrids XC, where X = Si, Ge and Sn, is a good strategy that tunes physical properties without affecting the honeycomb lattice of the resulting materials [22]. Hybrids show a large band gap and important excitonic effects owing to the sublattice asymmetry [23,24]. Mechanically, they exhibit a high in-plane stiffness, but still less than graphene [25]. The hyperelastic softening behaviour and high thermal conductivity of C-based hybrids indicate promising candidates for the automotive and aeronautical industries as well as their possible use as a heat spreader in electronic devices [22].

Chemical functionalization is another effective means to overcome the limitations of graphene and its analogs. It opens up a large field for high-tech applications compared to undecorated 2D materials. Indeed, chemically functionalized graphene is exploited for water splitting and hydrogen production [26,27] and emerges as the most performed counter electrodes in the DSSC [28]. In graphene halides, while the hybridization state is changed from sp² to sp³ for F- and Cl-dopants, it is maintained at sp² hybridization for the case of bromine and iodine

* Corresponding author. LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco.

E-mail addresses: ldrissi@fsr.ac.ma, lalla-btissam.drissi@um5.ac.ma (L.B. Drissi).

<https://doi.org/10.1016/j.physye.2021.114625>

Received 18 December 2019; Received in revised form 1 September 2020; Accepted 5 January 2021

Available online 11 January 2021

1386-9477/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

adsorbents [29]. Carrier concentration in diatomic halogen molecules (I_2 , Br_2) decorating graphene sheet changes without significant reduction of their mobility near the Dirac point [30]. In silicene, 2D Young modulus decreases by a factor of 23% under fluorination [31]. The functionalization of antimony films is very favorable to realize the high thermal efficiency required for next-generation thermal devices [32].

Janus 2D materials are gaining a lot of attention as future materials for nanoelectromechanical applications and thermo-optical recording. The synthesis of (F,H) Janus structures produces new stable stoichiometric derivatives [33]. Janus FH-graphene, successfully prepared using an annealing process, shows elastically isotropic behavior [34,35]. Janus silicene, with radicals such as molecular organic groups and the chemical composition of adatoms, has very interesting geometric and electronic properties [36,37]. Another advantage of co-decorating graphene and silicene surfaces, is the inversion symmetry breaking that generates a piezoelectric response in these materials [35,38].

The functionalization of the silicene-graphene hybrid SiC generates a new set of derivatives with buckled structures and different band gap values [39]. (F,H) SiC hybrids, which reveal strong elastic behaviour and interesting piezoelectric parameters, pass from semiconductors to metals under strain effect [39]. The halogenated SiC materials present great potential not only for solar cell applications, anti-reflective coatings or high-reflective systems, but also for a possible realization of excitonic Bose-Einstein condensation [40]. A semiconducting to half-metallic character is observed in the semi-hydrogenated GeC [41]. H-decorating GeC is ferromagnetic semiconductor at room temperature [42].

Motivated by the hydro-fluorination and strain effect in modulating the properties of 2D materials to adapt them to future devices for mechanical and thermoelectric applications, this paper studies the effect of (H,F)-codecoration on the thermal, mechanical and nonlinear behavior properties of the GeC hybrid. By combining the theory of continuous elasticity with DFT simulations, we calculate and discuss the key parameters of Janus (H,F)-GeC structures, including the Young modulus, the Poisson ratio, the nonlinear effective modulus and the ultimate stress and strain. We find that all Janus structures are stiff materials with a hyperelastic softening behavior. Furthermore, under pressure, they show anisotropic rigidity depending on the zigzag and armchair direction. In addition, all Janus hybrids exhibit a thermal contraction behaviour and very low thermal conductivity, specifically H-GeC-F and F-GeC-F which present very ultra-low thermal conductivity materials that are very desirable in thermoelectric applications. This paper is organized as follows: Section II outlines the computational details. The results are described and discussed in section III. The conclusion is given in the last section.

2. Computational details and theoretical frame

In this work, density functional theory (DFT) calculation are performed using ultrasoft potentials and Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [43] of function as implemented in the *Quantum Espresso* Package (QE) [44] to describe exchange and correlation interactions. Generalized gradient approximation (GGA – PBE) function were employed. All structures of GeC monolayer are carried out for a 6×6 supercell with 72–144 atoms. Once obtaining the equilibrium atomic positions, $8 \times 8 \times 1$ k -points are performed in the Brillouin zone to perform electronic calculations [45]. A kinetic energy *cutoff* of 400 eV is employed for the plane-wave expansion. The geometrical structures were completely relaxed until the residual forces have converged to less than 0.01 eV/Å. In order, to eliminate the interactions between periodic replicas, GeC sheet are separated by a large vacuum region of 12 Å perpendicular to the sheet [46]. The formation energy (E_f) and the binding energy (E_b), that are essential to examine the structural stability of the new functionalized materials, are given by

$$E_f = \frac{1}{N} (E_T - E_{GeC} - n_{H_2/F_2} E_{H_2/F_2}) \quad \text{and} \quad E_b = \frac{1}{N} (E_T - E_{GeC} - n_{H/F} E_{H/F}) \quad (1)$$

where E_{GeC} is the energy of the pure GeC sheet, E_T refers to the total energy of the functionalized GeC sheet, and $E_{H/F}$ and E_{H_2/F_2} are the energy of the isolated H/F atom and the energy of the singlet H_2/F_2 , respectively.

The elastic modulus are calculated by applying strain that ranges from 0 to 0.05 with increasing steps of 0.001 to warrant that the linear elastic regime is carefully explored. Notice that the strain parameter ϵ is defined by the following:

$$\epsilon = \frac{a' - a}{a}$$

where a' and a present the lattice constant under strain and without strain respectively. For structures with trigonal symmetry, the relevant 2D elastic constants C_{11} and C_{22} are obtained by applying two in-plane deformations to the equilibrium structure: (i) the uniaxial strain ϵ_{xx} (or ϵ_{yy}) along the x- (zigzag) [or y- (armchair)] direction and (ii) hydrostatic planar deformation. The strain energy E_s takes the form [48].

$$E_s = \frac{1}{2} C_{11} (\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + 2\epsilon_{xx}\epsilon_{yy}) + C_{12} (\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} - \epsilon_{xy}^2) \quad (2)$$

where E_s is the difference between E_{tot} and E_0 that correspond to the total energy of the strained system and the free-strained one, respectively. The parameters C_{11} and C_{12} are obtained by fitting the curves displaying the linear elastic energy

$$E_s(\xi) = E_0 + \frac{1}{2} E_s^{(2)} \xi^2 + O(\xi^3), \quad (3)$$

where ξ is a scalar strain parameter. The Young modulus (Y), the Poisson ratio (ν), the bulk modulus (B) that represents the resistance of a 2D material to stretching, and the shear modulus (G) are defined as follows [49,50].

$$Y = \frac{1}{A_0} \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}}, \quad \nu = \frac{C_{12}}{C_{11}}, \quad B = \frac{1}{A_0} \frac{C_{11} + C_{12}}{2}, \quad \text{and} \quad G = \frac{1}{A_0} \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (4)$$

where A_0 is the equilibrium area of the decorated structures. In elastic media, the sound velocities V_p and V_s correspond, respectively, to (i) the compressional waves (p-wave) where the particles vibration is parallel to the direction of propagation and (ii) the shear modes (s-wave) where the polarization is normal to the direction of propagation. The classical expressions of V_p and V_s are calculated in terms of the elastic parameters Y and ν , and the material density ρ as follows:

$$V_p = \sqrt{\frac{Y}{\rho(1-\nu^2)}} \quad \text{and} \quad V_s = \sqrt{\frac{Y}{2\rho(1+\nu)}} \quad (5)$$

The average sound velocity V_m is deduced from the following expression

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_p^3} + \frac{2}{V_s^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}$$

and the Debye temperature θ that is a function of V_m is

$$\theta = \frac{\hbar V_m}{K_B} \left(\frac{4\pi N}{S} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

where $\hbar$ is the reduced Planck's constant, K_B is the Boltzmann's constant, and N and S correspond to the number of atoms and the atomic area in the unit cell, respectively. The acoustic Debye temperature θ_D^{ac} , which is an essential parameter closely related to the physical properties, is obtained from the highest acoustic phonon mode frequency [47], and we

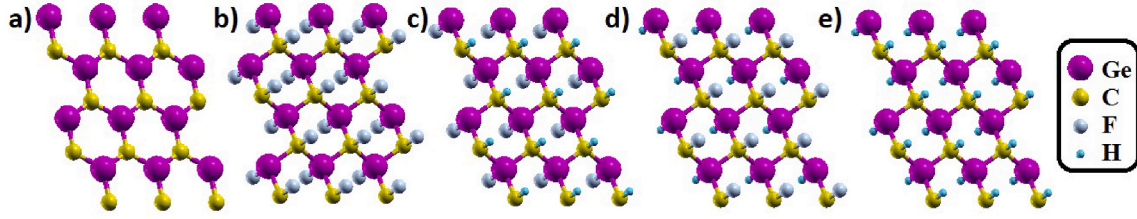


Fig. 1. Optimized geometric structures of (a) pure and Janus GeC configurations: (b) $H\text{-GeC} - H$, (c) $H\text{-GeC} - F$, (d) $F\text{-GeC} - H$ and (e) $F\text{-GeC} - F$. The atoms Ge and C are represented by pink-large and yellow-small balls, respectively. Blue and grey balls correspond to the adsorbents H and F respectively.

have from [53].

$$\frac{1}{\theta_{ac}^3} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\theta_{LA}^3} + \frac{1}{\theta_{TA}^3} \right), \quad (7)$$

where θ_i for each acoustic branch i ($i = LA, TA$) is defined as

$$\theta_i = \frac{\hbar \omega_{i,max}}{K_B}, \quad (8)$$

where $\omega_{i,max}$ is the phonon frequency at the zone boundary of the i -th acoustic mode.

To study the piezoelectricity resulting from the interactions between mechanical and electrical effects, one should calculate the piezoelectric tensors. Using Maxwell relations, the third-rank piezoelectric stress tensor e_{ij} and its corresponding piezoelectric strain tensor d_{ijk} are defined as [51].

$$e_{ijk} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_{jk}} \right)_{E,T} = - \left(\frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial E_i} \right)_{\epsilon,T}, \quad d_{ijk} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}} \right)_{E,T} = \left(\frac{\partial \epsilon_{jk}}{\partial E_i} \right)_{\sigma,T} \quad (9)$$

where P_i and E_i represent the surface polarization and the macroscopic electric field along the i -direction, σ_{jk} and ϵ_{jk} are the components of the second-rank stress tensor and the strain tensor, respectively and the index $i, j, k = 1, 2, 3$ are related to the x, y , and z axes, respectively. By adopting the Voigt notation for stress and strain (namely, $1 \rightarrow xx, 2 \rightarrow yy, 3 \rightarrow zz, 4 \rightarrow yz, 5 \rightarrow zx$, and $6 \rightarrow xy$), the two tensors are transformed into two 6-dimensional vectors. It follows that Voigt notation reduces the number of e_{ij} elements to 9 elements. Moreover, the trigonal symmetry of the (F,H)-Janus GeC hybrids lowers the number of independent components to only e_{11} and e_{31} . These two piezoelectric coefficients are expressed in terms of surface polarizations P_i are determined from *Berry phase* approximation

$$P_1(\epsilon_{11}) - P_1(0) = e_{11}\epsilon_{11} \quad \text{and} \quad P_3(\epsilon_{11}) - P_1(0) = e_{31}\epsilon_{11} \quad (10)$$

where the magnitude of the strain parameter ϵ is increased in steps of 0.0025 up to a maximum strain of 0.015 [55,56]. The coefficients e_{11} and e_{31} connect the in-plane strain to the electric polarization parallel and normal to the plane. They are calculated by fitting the linear (polarization vs strain) curves. The piezoelectric constants d_{ijk} can be derived through the relation:

$$e_{ij} = \sum_k d_{ik} C_{kj}$$

Table 1

Optimized bond lengths and buckling parameter (Δ) given in (Å); gap energy (E_g); binding (E_b) and formation energy (E_f) in (eV) and the critical points ϵ_{c1} and ϵ_{c2} for all conformers of GeC sheet.

Formers	d_{C-Ge}	d_{C-ad}	d_{Ge-ad}	Δ	E_g	E_b	E_f	ϵ_{c1}	ϵ_{c2}
GeC	1.87	—	—	—	2.19	—	—	0.18	0.26
F-GeC-F	2.02	1.49	1.79	0.60	1.97	-0.06	-1.50	0.24	0.29
F-GeC-H	1.98	1.11	1.78	0.58	3.36	-1.23	-1.11	0.14	0.21
H-GeC-F	2.01	1.49	1.55	0.62	2.47	-0.78	-0.66	0.16	0.28
H-GeC-H	1.99	1.11	1.55	0.61	3.38	-1.93	-0.24	0.19	0.26

where C_{kj} is the elastic tensor element.

The thermal properties including Grüneisen parameter, phonon scattering rate and lattice thermal conductivity are calculated with *shengBTE* code [54] for solving the Boltzmann Transport Equation for phonons. The harmonic and anharmonic interatomic force constants (IFCs) required in *shengBTE* code are generated within the $4 \times 4 \times 1$ supercells by the finite-difference approach. In the anharmonic IFCs, the interaction up to the third nearest neighbors is included.

More precisely, Grüneisen parameter which describes the thermal expansion of a crystal on its vibrational properties; presents the interatomic bonding anharmonicity of a material and is calculated by [21].

$$\gamma = \frac{1}{C_v} \sum_{\lambda,q} \gamma_{\lambda}(q) C_{v,\lambda}(q) \quad (11)$$

where q , C_v and $C_{v,\lambda}$ are the wave vector, the specific heat and the specific heat for the λ phonon mode respectively. The mode Gruneisen parameter γ_{λ} is given by

$$\gamma_{\lambda} = - \frac{d\omega_{\lambda}}{dV}, \quad (12)$$

where ω_{λ} is the frequency of the λ mode and V is the volume. Finally, the thermal conductivity, which describes the ability of materials to transfer or conduct heat, is derived from the Boltzmann transport equation [54]:

$$K = \frac{1}{NK_B VT^2} \sum_{\lambda} f_0(w_{\lambda}) f_0(w_{\lambda} + 1) (\hbar w_{\lambda})^2 v_{\lambda}^{\alpha} v_{\lambda}^{\alpha} \tau_{\lambda} \quad (13)$$

where V , T and N are the unit cell volume, the temperature and the number of k -points in the Brillouin zone respectively, while α represents the Cartesian components of x, y or z , and λ is the phonon mode, $w, f_0(w)$ and τ correspond to the angular frequency, Bose-Einstein distribution function and the relaxation time respectively.

3. Results and discussion

The effect of (H, F) functionalization on physical properties of GeC monolayer is studied and discussed through this section. Using *DFT*-based calculations, we investigate four ordered Janus structures namely, (i) complete fluorinated $F\text{-GeC-F}$ and full hydrogenated $H\text{-GeC-H}$ where one type of F or H-atoms bind GeC in an alternative manner, and (ii) mixed $F\text{-GeC-H}$ and $H\text{-GeC-F}$ resulting up hydrofluorination as displayed in Fig. 1.

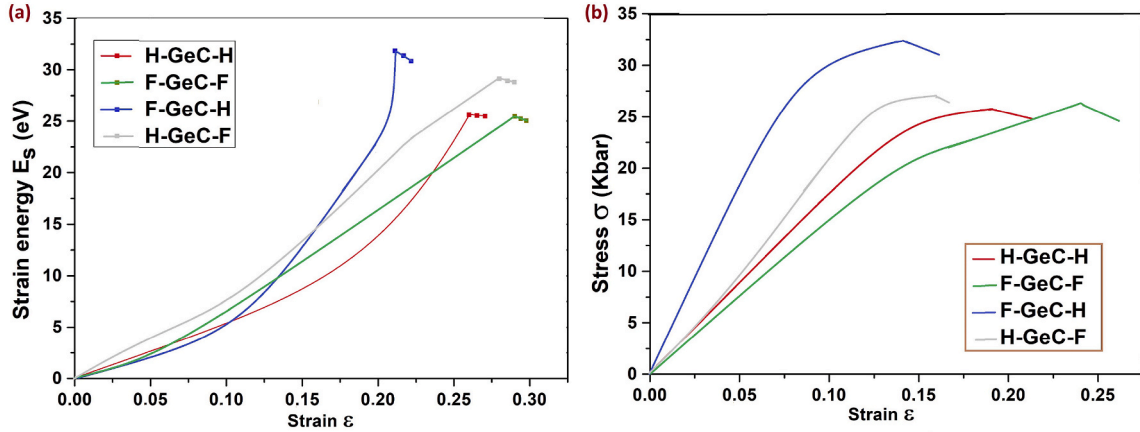


Fig. 2. (a) Strain energy E_s in (eV) and (b) stress σ in (Kbar) as functions of the applied biaxial tensile strain ϵ for decorated conformers.

Table 2

Elastic constants, Young modulus (Y), bulk modulus (β) and shear modulus (G), Poisson ratio (ν); longitudinal (V_p) and transversal (V_s) sound velocities; stress (e_{ij}) and strain (d_{ij}) piezoelectric coefficients for pure and janus GeC sheet.

	GeC	F-GeC-H	F-GeC-F	H-GeC-F	H-GeC-H
$Y(J/m^2)$	147.56	111.13 124.98	107.1	120.06	105.37
ν -ratio	0.286	0.210, 0.186	6.7×10^{-2}	4.5×10^{-2}	0.199
$\beta(J/m^2)$	1.578	1.055	0.831	0.920	0.989
$G(J/m^2)$	0.874	0.688	0.661	0.840	0.660
$V_p(Km/s)$	35.443	25.285 26.685	21.53	25.719	29.213
$V_s(Km/s)$	21.120	15.888 17.014	14.941	17.772	18.484
$e_{11}(pC/m)$	-273.91	-75.55	-80.50	-77.95	-216.75
$e_{31}^p(pC/m)$	-	4.06	3.63	4.11	3.91
$d_{11}(pm/V)$	-2.38	-0.82	-0.80	-0.67	-2.46
$d_{31}^p(pm/V)$	-	0.03	0.03	0.03	0.029

The structural properties of the optimized Janus GeC hybrids, listed in Table 1, show that all structures are buckled due to the sp^3 hybridization. The buckled height Δ along the z axis varies in the small interval

[0.58, 0.62] Å. The interatomic distances d_{Ge-C} are between the ones of fluoro-graphene, fluoro-germanene and the ones of graphene, germanene [50,57–60]. The bonds d_{C-ad} and d_{Ge-ad} are in good agreement with graphene/fluoro-graphene and germanene/fluoro-germanene monolayers. Notice that all Janus GeC conformers satisfy the Born condition $C_{11} = C_{22}$ and the Cauchy relation $2C_{44} = C_{11} - C_{12}$ confirming the isotropy of the sheets, except the lowest buckled $F-GeC-H$ structure that, due to a small trigonal symmetry-breaking, shows a very slight anisotropy that we can neglect.

Analysis of the formation and binding energy E_f and E_b reveals that the most negative E_b and E_f designates the most robust H/F atom binding which corresponds to the $F-GeC-F$ configuration. Whereas, the $H-GeC-H$ structure showing the lowest absolute value of E_b and E_f corresponds to the lowest stable structure. Furthermore, according to the values in Table 1, all functionalized GeC sheets are exothermic adsorptions and energetically favorable configurations.

Under biaxial strain, Janus GeC sheets exhibit quite similar behavior. The diagrams plotted in Fig. 2 give the values of the critical strain points ϵ_{C1} and ϵ_{C2} corresponding to the ultimate stress and yielding point, respectively. As summarized in Table 1 and plotted in Fig. 2, the $F-GeC-F$ conformer displays the largest strain at maximum stress (approximately 24%) and exhibits a very near critical strain points ϵ_{C1} and ϵ_{C2} revealing that fluorinated GeC can move faster from the elastic region to the plastic one. However, the other Janus GeC structures resist more

after the elastic region before slowly passing to the plastic range. Furthermore, the stress-strain diagrams in Fig. 2 display a linear region for ϵ ranging in the interval starting from 0 to around 0.05, then, a nonlinear region for higher values of strain up to ϵ_{C2} . At ϵ_{C1} , the stress curve displays a maximum value and start decreasing revealing that wave vectors of longitudinal acoustic modes begin to turn into imaginary, which is the signature of phonon instability.

In Janus structures, the functionalization with H and F reduces the values of acoustoelastic parameters with respect to pure GeC as reported in Table 2. For Young modulus (Y), the important values observed for Janus structures show their high rigidity which is very required in automotive industry. Furthermore, $F-GeC-H$ configuration displays a negligible anisotropy of 0.8% along x-direction compared to the y-one. For Poisson ratio (ν), both hydrogenated hybrid and $F-GeC-H$ are conventional materials presenting values around 0.2 comparable with other decorated 2D hybrid materials such as BN, AlN, SiC, BP and BAs [23,49, 61]. However, the Janus structures with very small value of ν – ratio are similar to cork materials that don't contract much in the transverse direction when they are deformed along the longitudinal axis and can naturally be morphed into tubular structures. One can deduce that H-adsorbed on the C atoms sharply diminishes the ν – ratio, whatever the decoration of the Ge-atoms in good agreement with Janus tellurene materials [62]. Consequently, these cork hybrids are useful in applications where changes in lateral dimensions caused by strain are undesired, in particular in sandwich composites with tubular structure and in biomedical applications.

For the sound velocities of waves V_p and V_s , the longitudinal V_p have higher values than the transversal V_s in all Janus hybrids showing that the acoustic wave propagate faster in the longitudinal strain than along the transversal one in 2D hybrids. The calculated value of compressional and shear waves' velocities for Janus GeC sheet is 1.5 time the one calculated for Janus SiC monolayer [39].

Like their pure GeC counterpart, the crystal symmetry of Janus (F,H)-GeC sheets makes them to display both negative piezoelectric coefficient e_{11} and positive values of out of plane piezoelectric coefficients e_{31} equal to e_{32} . The negative sign of the out of plane parameters results from the opposite direction between the parallel polarization and the deformation. The mixed $F-GeC-H$ conformer shows the smallest value as described in Table 2. The magnitude of e_{11} in $H-GeC-H$ is about three times the one in the $F-GeC-H$, $H-GeC-F$ and $F-GeC-F$ conformers. However, the situation is completely different for e_{31} since the conformers display values ranging in the small interval of [3.63, 4.11]. Smaller values are observed for hydrogenated GeC followed by the fluorinated conformer. Furthermore, the important difference between e_{11} and e_{31} piezoelectric coefficients indicates the high electric polarization in parallel deformation with respect to the perpendicular deformation. Similarly, one can deduce the stress piezoelectric constants d_{11}

Table 3

Average atomic mass M in (g.mol^{-1}), maximum acoustic mode frequency ($\omega_{\max}$) in (rad/ps), acoustic Debye temperature θ_D^{ac} in Kelvin, Grüneisen parameter γ and Thermal conductivity (K) in ($\text{W.K}^{-1}\text{m}^{-1}$) at $T = 300\text{K}$.

Structure	$\bar{M}$	$\omega_{\max}$	θ_D^{ac}	γ	K
pure GeC	42.305	65.87	500.6	-1.35	263.39
H-GeC - H	21.65	41.95	318.47	-0.31	67
F-GeC - F	30.65	24.55	186.33	-0.76	1.06
F-GeC - H	26.15	34.89	255.78	-0.55	10.04
H-GeC - F	26.15	33.69	264.89	-0.32	0.92

as well as d_{31} that are the report of e_{11} and C_{11} - C_{12} as well as e_{31} and $C_{11}+C_{12}$ respectively. The obtained piezoelectric values are comparable to 2D group - III-V monolayers, group - II oxides, SiC hybrids and metal dichalcogenide sheets [63,64].

In addition, the reported values in Table 3 show that the chemical decoration of GeC lowers its acoustic Debye temperature θ_D^{ac} that presents the temperature beyond which all acoustic phonon modes are excited. This reduction ought mainly to the strong interaction bonds sp^2 of the planar GeC with respect to the sp^3 hybridization in hydrofluorinated GeC sheets. As indicated in Table 3, H-GeC-H Janus structure exhibits the largest θ_D^{ac} , while F-GeC - F presents the smallest one due to the wide difference in their average atomic masses. It follows that complete hydrogenation enhances the rigidity of the interatomic interaction while complete fluorination weakens it. It also results that H-GeC-H should exhibit the highest thermal conductivity according to Slack's law and as explicitly demonstrated in what will found below when solving the Boltzmann phonon transport equation. On the other hand, the hydrogenated GeC shows a θ_D^{ac} higher than stanene, MoS_2 , MoSe_2 and

WS_2 hybrids [47,65], whereas the θ_D^{ac} of the remaining Janus conformers is lower than MoS_2 [47].

To describe the anharmonicity of interatomic interaction of Janus materials, Grüneisen parameter γ is listed in Table 3 at $T = 300\text{K}$. All decorated hybrids present a negative sign for γ , which means that modes will aid thermal contraction [66]. It follows that these configurations present a weird character because they contract with the increase in temperature and expand with the drop in temperature. Fig. 3 displays Grüneisen parameter modes with respect to irreducible k -points. For all configurations, the flexural mode ZA, that is a special mode of 2D materials, is the main responsible of the negative sign of γ while all other phonon modes present a small positive value of γ . Notice that this abnormal hardening of phonon mode upon expansion is a general feature of the 2D out-of-plane mode in good agreement with hexagonal 2D materials including graphene, h-BN, silicene, germanene, stanene, MoS_2 , MoSe_2 and WS_2 [23,67-69].

When varying the temperature, Fig. 4 indicates that the absolute value of γ in all hybrid structures decreases with increasing T due to the dominance of the phonon mode ZA at very low temperatures, since it is the mode presenting the lowest frequencies. Whereas at higher temperature, the contribution of the other phonon modes which present positive values of Grüneisen parameter, is the main responsible of the decrease of $|\gamma|$, in good agreement with some 2D materials such as graphene, h-BN, silicene, germanene, stanene, MoS_2 , MoSe_2 and WS_2 [23,67]. Consequently, the growth in temperature results in the thermal contraction' decrease, which leads to a reduction in interatomic anharmonicity and a low T -dependence of the lattice size. Note also that the negative sign of γ as a function of T reveals the thermal insensitivity of the specific thermal contraction behavior of Janus GeC hybrids.

Chemical modification of GeC surface with H(F) decreases the lattice

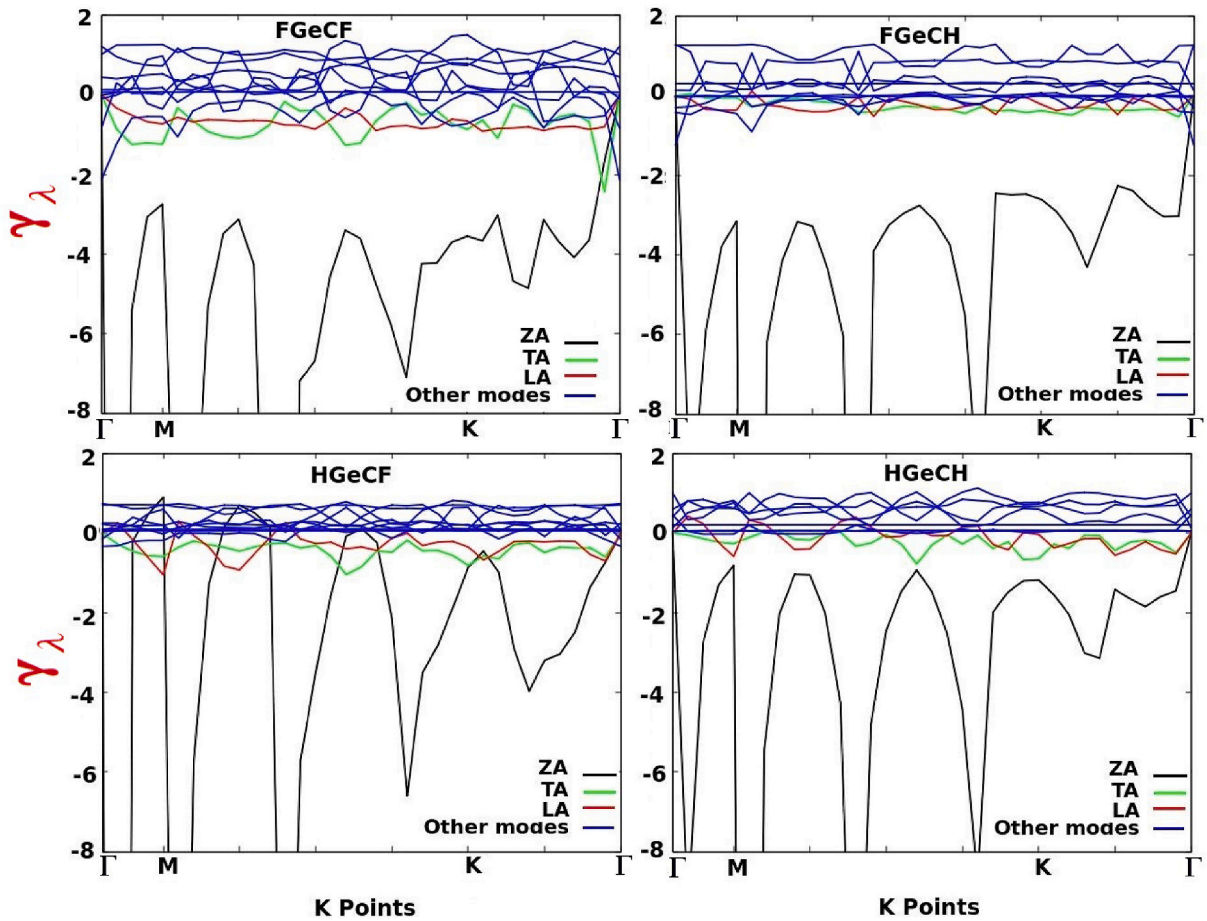


Fig. 3. Grüneisen phonon mode γ_λ as function of K -points in irreducible wedge of Brillouin zone (BZ).

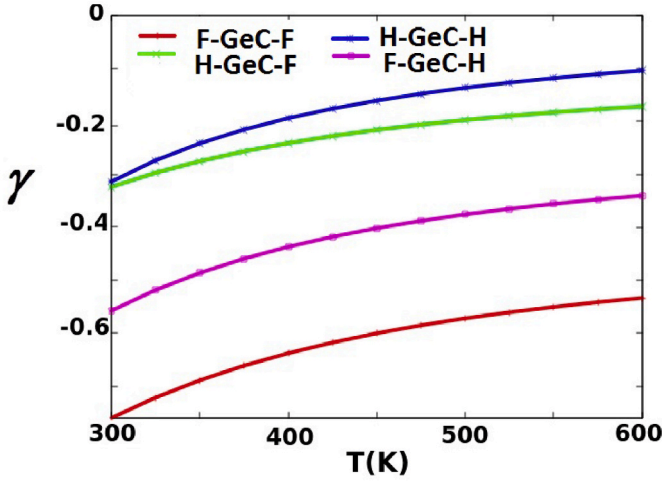


Fig. 4. Gruneisen parameter (γ) in terms of temperature (T) in Kelvin.

thermal conductivity K with increasing temperature like indicated in Fig. 5. At the fixed temperature $T = 300K$, Table 3 reports the highest value for total hydrogenated GeC sheet followed by F-GeC-H that is 6.7 times smaller. In comparison with acoustic Debye temperature θ_D^{ac} , one deduces that K shows different order in its magnitude, especially for F-GeC - F and H-GeC - F, which exhibits quite similar low value that is around $1 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$. The ultra low thermal conductivity in these Janus materials could originate from resonant bonds that are more effective in enlarging lattice anharmonicity and strengthening phonon-phonon

scattering in 2D materials [70]. Thus, although F-GeC - F and H-GeC - F hybrids exhibit a thermal conductivity which is lower than almost 2D sheets [65,71], they are highly desirable and very promising for thermoelectric devices applications.

It is worth noting that even if mixed Janus structures present almost the same Debye temperature value and close Gruneisen parameter value, comparing their thermal conductivity values, we have found 90% of difference. In order to explain this huge difference as well as the very low thermal conductivity in fluorinated F-GeC - F structure, we get a look at two physical quantities (i) the phonon scattering rates (SRs) which represent the phonon lifetimes and (ii) the weighted phase space W that gives the number of allowed scattering process. As indicated in Fig. 6(a), the SRs of H-GeC - F and F-GeC - F are more dominant than the H-GeC - H and F-GeC - H structures for all frequency. More precisely in frequency between 350–370(rad/ps), the contribution of SRs for H-GeC - F is too important reaching three order of magnitude compared with H-GeC - H structure. Furthermore, H-GeC - F and F-GeC - F present as well the highest number of allowed scattering process as plotted in Fig. 6(b). This result means low intrinsic lattice thermal conductivity of Janus structures with C-atoms decorated with fluor. Our finding is in good agreement with the functionalization of antimony films by H, F, Cl and Br atoms [72].

4. Conclusion

The present work highlights the effect of the chemical modification (F, H) on the structural, electronic, elastic and piezoelectric properties as well as the Debye temperature and the thermal conductivity of pure and decorated GeC monolayers. It has been found that all Janus hybrids are

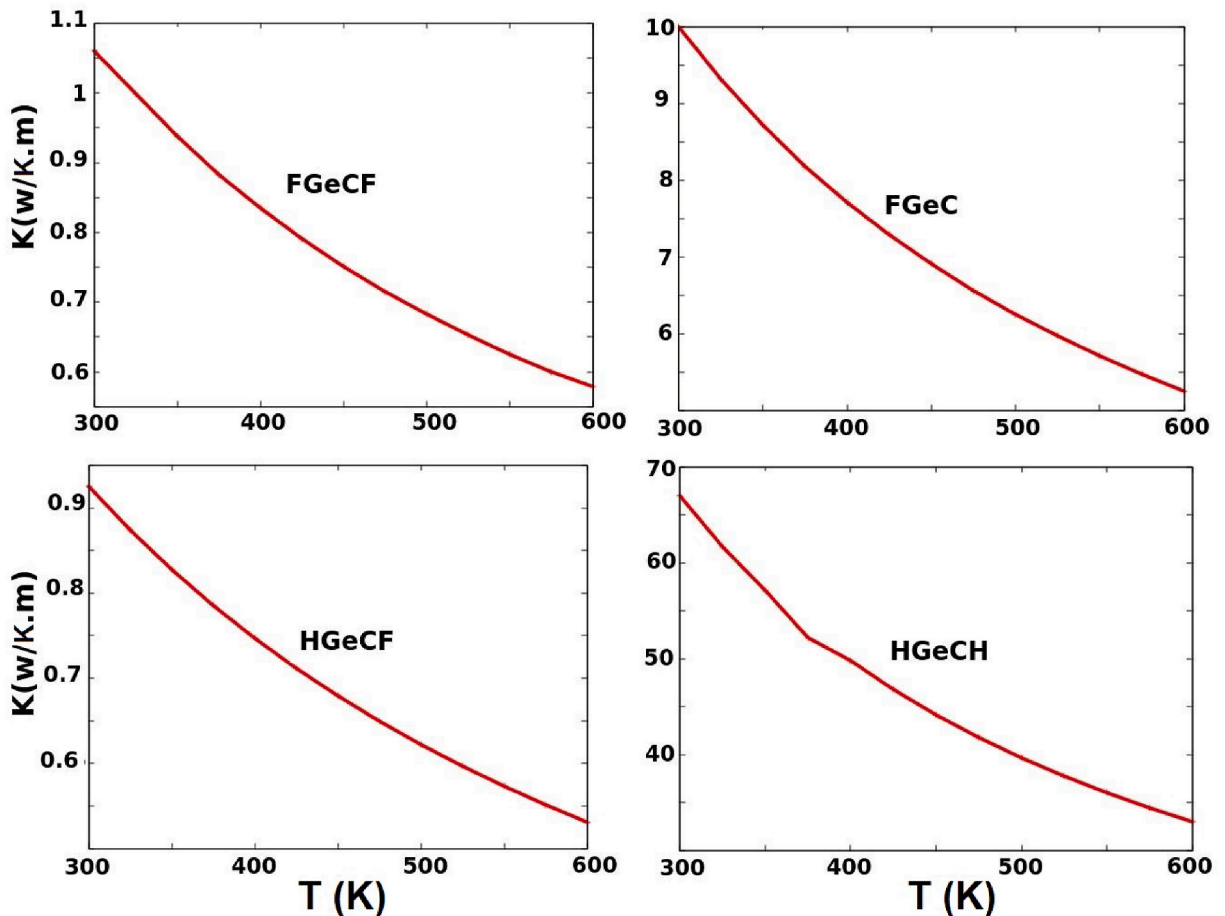


Fig. 5. Thermal conductivity (K) as function of temperature (T) for Janus GeC conformers.

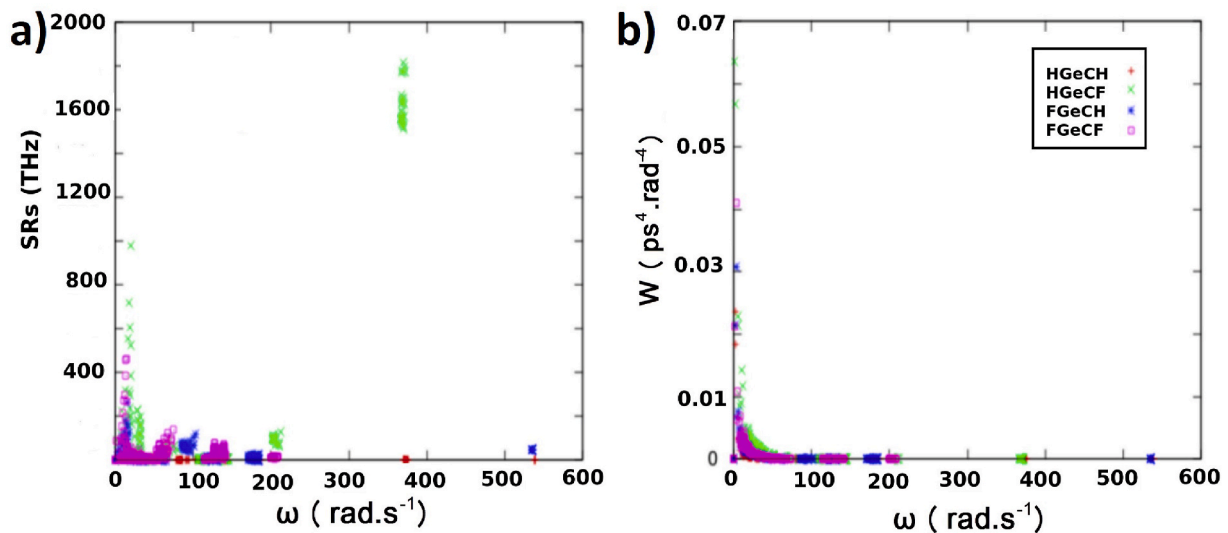


Fig. 6. (a) Anharmonic SRs and (b) weighted phase space (W) dependency of frequency for Janus (F,H)-GeC structures at room temperature.

mechanically stable and have isotropic structures. Furthermore, the functionalization of the GeC surface leads to a variable band gap in (F, H) Janus semiconductors. Examination of Young's module reveals rigid materials while the Poisson's ratio shows how the type of decoration changes Janus' configurations from conventional to cork materials. In all the structures, one can observe that the transversal waves propagate faster than the longitudinal modes as well as the existence of the plane and out of plane piezoelectric responses. For thermal conductivity, sp^3 hybridization leads to a decrease in its value when the temperature increases, which makes Janus GeC very useful in thermoelectric applications, while pure GeC, due to its high K value, is a potential material for application in thermal management such as the cooling of microelectronic products. Our results show that hydro-fluorination of GeC can open new paths for new applications in nano-devices.

Author statement

K. Sadki and M. H. Kourra performed numerical calculations, collected the data, generated the results and writing part of manuscript. The analysis, discussion and writing were carried out in cooperation with L. B. Drissi, who conceived the study and were in charge of overall direction and planning. She also made contributions and improvements in the initial and reviewed version of the work.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

L. B. Drissi would like to acknowledge "Académie Hassan II des Sciences et Techniques-Morocco" for financial support. The authors also thank the LPHE-MS, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Morocco for the technical support through computer facilities, where all the calculations have been performed.

References

- [1] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, R.S. Ruoff, Thermal conductivity of isotopically modified graphene, *Nat. Mater.* 11 (2012) 203.
- [2] G. Fugallo, A. Cepellotti, L. Paulatto, M. Lazzeri, N. Marzari, F. Mauri, Thermal conductivity of graphene and graphite: collective excitations and mean free paths, *Nano Lett.* 14 (2014) 6109.
- [3] V.P. Gusynin, S.G. Sharapov, Unconventional integer quantum Hall effect in graphene, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 146801.
- [4] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, A. K. Geim, Room-temperature quantum Hall effect in graphene, *Science* 315 (2007) 1379.
- [5] X. Wei, W. Kysar, C. Lee, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385.
- [6] M. Arroyo, T. Belytschko, Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy-Born rule, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 115415.
- [7] J. Zhou, R. Huang, Internal lattice relaxation of single-layer graphene under in-plane deformation, *J. Mech. Phys. Solid.* 56 (2008) 1609.
- [8] G.E. Scuseria, K.N. Kudin, B.I. Yakobson, C 2 F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 235406.
- [9] K.H. Michel, B. Verberck, Theory of the elastic constants of graphite and graphene, *Phys. Stat. Sol. (B)* 245 (2008) 2177.
- [10] J.-L. G. Gui, J. Zhong, Band structure engineering of graphene by strain: first-principles calculations, *Phys. Rev. B* 78 (2008), 075435.
- [11] S. Patchkovskii, S.T. John, S.N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, G. Seifert, Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 102 (2005) 10439.
- [12] V. Tozzini, V. Pellegrini, Prospects for hydrogen storage in graphene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 80.
- [13] G. Wang, X. Shen, J. Yao, J. Park, Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries, *Carbon* 47 (2009) 2049.
- [14] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 902.
- [15] Z. Lu, J. Zhu D. Sim, W. Zhou, W. Shi, H.H. Hng, Q. Yan, Synthesis of ultrathin silicon nanosheets by using graphene oxide as template, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5293.
- [16] L.H. Li, Y. Chen, G. Behan, H. Zhang, M. Petracic, A.M. Glushenkov, Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 11862.
- [17] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single layer MoS 2 transistors, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 147.
- [18] R. Lv, J.A. Robinson, R.E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T.E. Mallouk, M. Terrones, Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets, *Acc. Chem. Res.* 48 (2014) 56.
- [19] M.E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, G. Le Lay, Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene, *New J. Phys.* 16 (2014), 095002.
- [20] B. Mortazavi, O. Rahaman, M. Makaremi, A. Dianat, G. Cuniberti, T. Rabczuk, First-principles investigation of mechanical properties of silicene, germanene and stanene, *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 87 (2017) 228.
- [21] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, G. Ni, R. Zhang, H. Zhu, Phonon transport properties of two-dimensional group-IV materials from ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 245420.
- [22] K. Sadki, M.H. Kourra, L.B. Drissi, Non linear and thermoelastic behaviours of group-IV hybrid 2D nanosheets, *Superlattice. Microst.* (2019) 106172.
- [23] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: first-principles calculations, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 155453.
- [24] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, Excitonic effects in GeC hybrid: many-body Green's function calculations, *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 74 (2015) 377.
- [25] Q. Peng, C. Liang, W. Ji, S. De, A first-principles study of the mechanical properties of g-GeC, *Mech. Mater.* 64 (2013) 135.
- [26] D.C. Elias, et al., Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane, *Science* 323 (2009) 610.

- [27] V. Tozzini, V. Pellegrini, Reversible hydrogen storage by controlled buckling of graphene layers, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 25523.
- [28] S. Mathew, et al., Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nat. Chem.* 6 (2014) 242.
- [29] F. Karlický, R. Zboril, M. Otyepka, Band gaps and structural properties of graphene halides and their derivatives: a hybrid functional study with localized orbital basis sets, *J. Chem. Phys.* 137 (2012), 034709.
- [30] S.W. Chu, S.J. Baek, D.C. Kim, S. Seo, J.S. Kim, Y.W. Park, Charge transport in graphene doped with diatomic halogen molecules (I₂, Br₂) near Dirac point, *Synth. Met.* 162 (2012) 1689.
- [31] W.B. Zhang, Z.B. Song, L.M. Dou, The tunable electronic structure and mechanical properties of halogenated silicene: a first-principles study, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 3087.
- [32] T. Zhang, Y.Y. Qi, X.R. Chen, L.C. Cai, Predicted low thermal conductivities in antimony films and the role of chemical functionalization, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 30061.
- [33] R. Singh, G. Bester, Hydrofluorinated graphene: two-dimensional analog of polyvinylidene fluoride, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 155427.
- [34] L. Zhang, J. Yu, M. Yang, Q. Xie, H. Peng, Z. Liu, Janus graphene from asymmetric two-dimensional chemistry, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1443.
- [35] M.T. Ong, K.A.N. Duerloo, E.J. Reed, The effect of hydrogen and fluorine coadsorption on the piezoelectric properties of graphene, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 3615.
- [36] M. Sun, Q. Ren, S. Wang, J. Yu, W. Tang, Electronic properties of Janus silicene: new direct band gap semiconductors, *J. Phys. Appl. Phys.* 49 (2016) 445305.
- [37] W. Tang, M. Sun, Q. Ren, Y. Zhang, S. Wang, J. Yu, First principles study of silicene symmetrically and asymmetrically functionalized with halogen atoms, *RSC Adv.* 6 (2016) 95846.
- [38] M.T. Ong, E.J. Reed, Engineered piezoelectricity in graphene, *ACS Nano* 6 (2012) 1387.
- [39] L.B. Drissi, K. Sadki, M.H. Kourra, M. Bousmina, Strain-engineering of Janus SiC monolayer functionalized with H and F atoms, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 185106.
- [40] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, S. Lounis, Halogenation of SiC for band-gap engineering and excitonic functionalization, *J. Phys. Condens. Matter* 29 (2017) 455001.
- [41] W.Z. Yu, J.A. Yan, S.P. Gao, Band gap characters and ferromagnetic/antiferromagnetic coupling in group-IV monolayers tuned by chemical species and hydrogen adsorption configurations, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 351.
- [42] S. Li, A. Lu, R. Xie, H. Xing, Y. Zeng, Y. Huang, X. Chen, Tunable electronic and magnetic properties of functionalized (H, Cl, OH) germanium carbide sheet, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (2017) 3927.
- [43] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [44] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 395502.
- [45] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [46] A.L. Fetter, J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Courier Corporation, 2012.
- [47] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, H. Zhu, Thermal conductivity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WS₂: interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity, *RSC Adv.* 6 (2016) 5767.
- [48] H.B. Huntington, The elastic constants of crystals, *Solid State Phys.* 7 (1958) 213.
- [49] L.B. Drissi, K. Sadki, Elastic properties and sound velocities of silicene/graphene hybrids, *Mech. Mater.* 89 (2015) 151.
- [50] O. Leenaerts, H. Peelaers, A.D. Hernández-Nieves, B. Partoens, F.M. Peeters, First-principles investigation of graphene fluoride and graphane, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 195436.
- [51] J. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [52] D.T. Morelli, J.P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 5126.
- [53] W. Li, J. Carrete, N.A. Katcho, N. Mingo, ShengBTE, A solver of the Boltzmann transport equation for phonons, *Comput. Phys. Commun.* 185 (2014) 1747.
- [54] D. Xiao, M.C. Chang, Q. Niu, Berry phase effects on electronic properties, *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010) 1959.
- [55] P. Carmier, D. Ullmo, Berry phase in graphene: semiclassical perspective, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 245413.
- [56] R.R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, M.I. Katsnelson, Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon, *Small* 6 (2010) 2877.
- [57] H. Shu, Y. Li, S. Wang, J. Wang, Quasi-particle energies and optical excitations of hydrogenated and fluorinated germanene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 4542.
- [58] A.Z. AlZahrani, G.P. Srivastava, Structural and electronic properties of H-passivated graphene, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5783.
- [59] M. Houssa, E. Scalise, K. Sankaran, G. Pourtois, V.V. Afanas' Ev, A. Stesmans, Electronic properties of hydrogenated silicene and germanene, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 223107.
- [60] X.F. Liu, et al., J.Z. Luo, X. Zhou, J.M. Wei, Y. Wang, X. Guo, Z. Ding, Structural, mechanical, and electronic properties of 25 kinds of III-V binary monolayers: a computational study with first-principles calculation, *Chin. Phys. B* 28 (2019), 086105.
- [61] Y. Chen, J. Liu, J. Yu, Y. Guo, Q. Sun, Symmetry-breaking induced large piezoelectricity in Janus telluride materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 1207.
- [62] M.N. Blonsky, H.L. Zhuang, A.K. Singh, R.G. Hennig, Ab initio prediction of piezoelectricity in two-dimensional materials, *ACS Nano* 9 (2015) 9885.
- [63] W. Li, J. Li, Piezoelectricity in two-dimensional group-III monochalcogenides, *Nano Res.* 8 (2015) 3796.
- [64] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, H. Zhu, Low lattice thermal conductivity of stanene, *Sci. Rep.* 6 (2016) 20225.
- [65] W.H. Li, S.Y. Wu, C.C. Yang, S.K. Lai, K.C. Lee, H.L. Huang, H.D. Yang, Thermal contraction of Au nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 135504.
- [66] X.J. Ge, K.L. Yao, J.T. La, Comparative study of phonon spectrum and thermal expansion of graphene, silicene, germanene, and blue phosphorene, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 165433.
- [67] S. Mann, R. Kumar, V.K. Jindal, Negative thermal expansion of pure and doped graphene, *RSC Adv.* 7 (2017) 22378.
- [68] C. Sevik, Assessment on lattice thermal properties of two-dimensional honeycomb structures: graphene, h-BN, h-MoS₂, and h-MoSe₂, *Phys. Rev. B* 89 (2014), 035422.
- [69] S.Y. Yue, T. Xu, B. Liao, Ultralow thermal conductivity in a two-dimensional material due to surface-enhanced resonant bonding, *Mater. Today Phys.* 7 (2018) 89.
- [70] W. Li, J. Carrete, N. Mingo, Thermal conductivity and phonon linewidths of monolayer MoS₂ from first principles, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 253103.
- [71] T. Zhang, Y.Y. Qi, X.R. Chen, L.C. Cai, Predicted low thermal conductivities in antimony films and the role of chemical functionalization, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 30067.

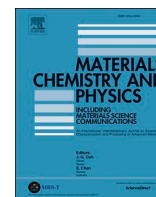
IV.3.5 Contribution 5 :Mechanical response, thermal conductivity and phononic properties of group III-V 2D hexagonal compounds

Les composés hexagonaux bidimensionnels ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications potentielles en énergie, photovoltaïque, mécanique et optoélectronique. Dans ce travail publié dans le journal *Materials Chemistry and Physics*, nous étudions les propriétés mécaniques, thermiques et les propriétés phononiques des composés binaires des groupes III-V en utilisant des calculs *ab-initio*. La dépendance à la pression et à la contrainte sont également explorés. Les quatre composés, BN, BP, AlN et AlP, présentent un comportement de ramollissement hyperélastique et une rigidité interatomique élevée ce qui est hautement souhaitable dans les industries automobiles et aéronautiques. Outre, une réponse élastique anisotrope qui apparaît dans le régime non linéaire et à pression non nulle, les composés se contractent lorsque la température augmente. Les résultats liés à la conductivité thermique révèlent l'application potentielle du BN dans la gestion thermique. Cependant, le paramètre de Grüneisen élevé et le Le taux de diffusion des phonons rend les composés BP et AlN des bons candidats dans les dispositifs thermoélectriques.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Mechanical response, thermal conductivity and phononic properties of group III-V 2D hexagonal compounds

M.H. Kourra^a, K. Sadki^{a,b}, L.B. Drissi^{a,b,c,*}, M. Bousmina^{c,d}^a LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco^b CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco^c Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco^d Euromed Research Institute, Euro-Mediterranean University of Fes, Morocco

HIGHLIGHTS

- Mechanical response, thermal conductivity and phononic properties of group III-V 2D compounds are investigated.
- The materials show hyperelastic softening behavior and high interatomic rigidity.
- In non linear regime, an anisotropic elastic response is observed.
- Thermal conductivity, Gruneisen parameter and phonon scattering rate are all determined.
- BN is suitable in thermal management, while BP and AlN are good candidates for thermoelectric devices.

ARTICLE INFO

Keywords:

Two-dimensional hexagonal compounds
DFT calculations
Elastic modulus
Phonon scattering
Thermal parameters

ABSTRACT

Two-dimensional hexagonal compounds have gained a lot of attention due to their potential application in energy, photovoltaics, mechanics and optoelectronics. In this work, we investigate the mechanical, thermal and phononic properties of group III-V binary compounds using ab-initio calculations. Pressure and strain dependency are also explored. The four compounds, BN, BP, AlN and AlP, are found to exhibit hyperelastic softening behavior and high interatomic rigidity that is highly desirable in the automotive and aeronautical industries. Besides an anisotropic elastic response that appears in the nonlinear regime and at non-zero pressure, the compounds contract when the temperature increases. The results related to thermal conductivity reveal the potential application of BN in thermal management. However, the high Gruneisen parameter and the high phonon scattering rate render BP and AlN compounds good candidates for thermoelectric devices.

1. Introduction

Two dimensional hexagonal nanomaterials have attracted a lot of interest after the first isolation of graphene from 3D graphite [1]. Theoretical and experimental investigations on graphene showed very unique and unusual properties including massless Dirac fermions behavior [2], the remarkable quantum Hall effect [3], the exceptional optical properties [4,5] as well as a very high thermal conductivity which is so desirable for thermal management of electronic devices applications [6]. Furthermore, graphene is the strongest material ever measured with high intrinsic strength and can undergo a deformation well beyond the linear regime leading to potential applications in the automotive and aeronautical industries [7].

During the latest years, the list of graphene's analogs has continued to grow by going beyond the conventional silicene, germanene, and stanene, to include binary compounds of group-IV elements, hexagonal group III-V sheets, transition metal dichalcogenide among others. Some of them have been successfully synthesized using either mechanical and liquid-phase exfoliation or chemical vapor deposition (CVD) methods [8–12]. Others, have been investigated theoretically but their manufacture are still in progress [13,14].

Interestingly, 2D graphene-based compounds, namely SiC, GeC and SnC monolayers, inherit some important properties of their parent materials such as the planar honeycomb structure due to sp^2 hybridization making a covalent bonds between the atoms [15,16]. However, the sublattice asymmetry in these 2D hexagonal materials results in a non

* Corresponding author. LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco.

E-mail addresses: lalla-btissam.drissi@um5.ac.ma, b.drissi@academiesciences.ma (L.B. Drissi).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124685>

Received 8 December 2020; Received in revised form 2 April 2021; Accepted 20 April 2021

Available online 4 May 2021

0254-0584/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

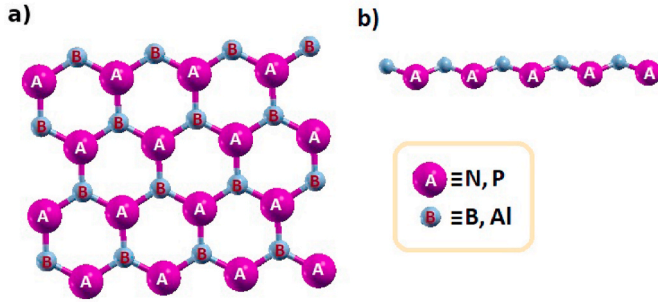


Fig. 1. Geometric structures of AB sheets. Purple atoms in the A-sites present (A = N or P) while blue atoms in the B-sites present (B = B or Al). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 1

Second C_{ij} and third C_{ijk} order elastic constants in (N/m), linear Υ , and non linear D elastic constants in (N/m) Poisson ratio ν , ultimate stress σ_{ult} in (N/m) and strain η_{ult} of BN, BP, AlN and AlP monolayers.

	BN	BP	AlN	AlP
C_{11}	292.15	150.94	148.06	74.52
C_{12}	72.92	45.8	75	37.53
C_{111}	-2465.76	-1200	-1065	-538.9
C_{222}	-2234.15	-1130.6	-788.55	-474.32
C_{112}	-413	-290.32	-416.25	-263.415
Υ	273.96	137.04	110.06	65.61
ν	0.25	0.3	0.5	0.5
D	-1007.98	-464.42	-197.52	-179.73
ϵ_{ult}	0.136	0.147	0.278	0.154
σ_{ult}	18.6	10.10	15.33	6.4

zero band gap, which is very important for transistor applications [16, 17]. In addition, the strong bound exciton, high stiffness modulus and high thermal conductivity of SiC and GeC make them promising candidates for optoelectronics, aeronautics, automotive industry and thermal management application in nanoelectronic devices [18]. However, the low thermal conductivity of SnC renders it a potential material for thermoelectric applications [19]. Important piezoelectric response has been observed in SiC monolayer, which is promising for nano-electromechanical applications [20].

Group III-V 2D materials, namely BN, AlN, BP and AlP, which are the subject of the present work, present all stable planar honeycomb structures [15] with large gap energy, direct in BN and BP compounds, but indirect in AlN and AlP semiconductors [21,22] which enlarges the spectrum of their potential applications. Indeed, BN monolayer that has been intensively investigated, presents a very high specific surface area very required for effective water cleaning [23], and can resist oxidation at temperatures above 800C making it suitable for high-temperature applications [24]. It is also used in polymer composites to improve their thermal and mechanical properties [25].

In his role, boron phosphide BP has shown strong optical absorption and a high carrier mobility. With such gorgeous behaviors, BP presents a good candidate for electronic and optoelectronic applications [26], and is considered as superior sensors [28]. It also showed a potential application in anode material for metal-based batteries [27,28]. According to Ref. [29], the aluminium phosphide (AlP) graphene-like structure is a semiconductor with a high stretch-ability and high mechano-sensitivity of its electronic and optical features. The aluminum nitride AlN is a promising material in the optoelectronic and energy engineering applications [30]. It presents tunable sound velocities property that is promising for applications in nano waveguide and surface acoustic wave sensors [31].

Interested by mechanical properties which present a key criteria in seeking strong or rigid materials, and by thermal response which plays vital role in the design of devices for thermal management applications, this work investigates the mechanical, thermal and phononic properties of BN, BP, AlN and AlP hexagonal monolayer hybrid structures. To have a global vision on their mechanical response, we study both linear and nonlinear elastic region. It is found that the four systems are stiff materials with a high Young's modulus value. Besides, compounds have been shown to be uncompressed materials with a large elastic region and hyperelastic softening behavior. The negative sign of the Grüneisen parameter indicates the thermal contraction behavior in the compounds, which is mainly due to the contribution of ZA phonon modes. Thermal conductivity analysis reveals a high thermal conductivity value for BN that is required for nanoelectronic thermal management applications. However, low thermal conductivity is observed for BP and AlP rendering these two compounds desirable for thermoelectric devices.

The present work is organized as follows: Section 2 reports the computational approach. In Section 3, the obtained results are presented and discussed. We end with a conclusion.

2. Computational approach

Quantum Espresso package which is based on the pseudopotential approximation is used for calculating the properties of BN, BP, AlN and AlP [32]. The generalized gradient approximation (GGA) in the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrization is employed for the exchange-correlation functional. A plane-wave basis set is used with a kinetic-energy cutoff of 460eV. The convergence conditions of geometric optimization such as, energy tolerance less than 10^{-5} eV, tolerance of the force below $0.01\text{eV}/\text{\AA}$, maximum stress less than 0.05GPa and displacement within $2 \times 10^{-3}\text{\AA}$ are considered. The Brillouin zone is sampled with $8 \times 8 \times 1$ Monkhorst-Pack k-point mesh.

In 2D hexagonal materials undergoing a stress σ , the elastic response is expressed by Ref. [7]:

$$\sigma = \Upsilon \eta + D \eta^2 \quad (1)$$

where Υ and D present the Young's modulus and the average nonlinear effective modulus, respectively, while η is the Lagrangian strain. In our case, the compounds exhibit all hexagonal symmetry characterized by 2 s order elastic constants (SOECs) and three third order elastic constants (TOECs). Hence, zigzag, armchair and biaxial deformations are investigating using the Lagrangian strain. The elastic energy U as a function of the strain is expressed by:

$$U = U_0 + \frac{1}{2} U^{(2)} \eta^2 + \frac{1}{6} U^{(3)} \eta^3. \quad (2)$$

U_0 presents elastic energy of non strained material, $U^{(2)}$ and $U^{(3)}$ are a combination of the independent second and third elastic constants.

The Young's modulus Υ and poisson ratio ν are expressed as function of second order elastic constants as follow:

$$\Upsilon = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}} \quad \text{and} \quad \nu = \frac{C_{12}}{C_{11}}, \quad (3)$$

while the average nonlinear effective modulus is given by the following formula [33]:

$$D = \frac{3}{24} (1 - \nu)^3 (2C_{111} - C_{222} + 3C_{112}) + \frac{3}{8} (1 - \nu)(1 + \nu)^2 (C_{222} - C_{112}). \quad (4)$$

with $C_{111}, C_{222}, C_{112}$ are the three independent third order elastic constants.

Thermal properties are calculated starting from a set of interatomic force constants (IFCs) using ab initio calculations [32] in such a way to solve the Boltzmann transport equation for phonon as implemented in the shengBTE code [34]. We use the phonon frequency to calculate the

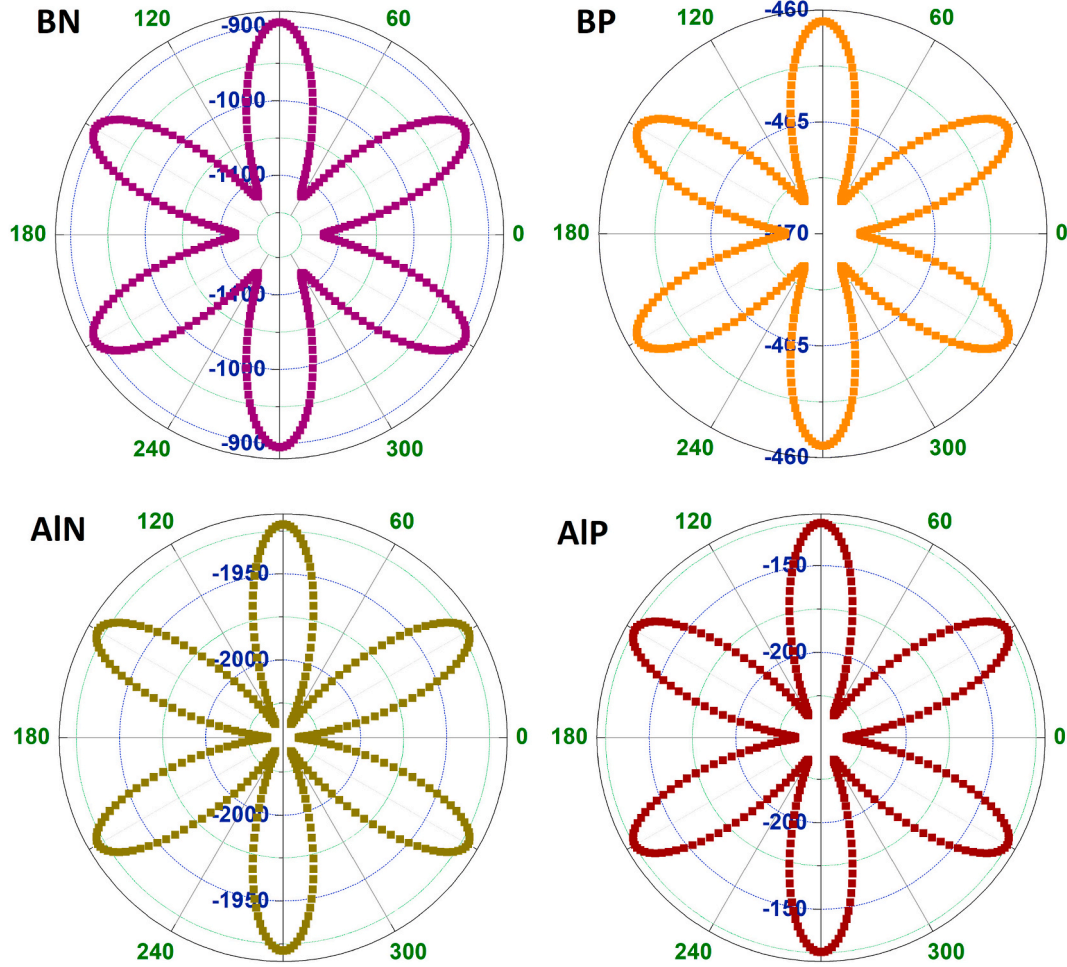


Fig. 2. Polar plot describing the nonlinear effective modulus D of the four group III-V compounds.

Debye temperature expressed as function of maximum acoustic phonon frequency ω_{max} as follows [35]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_{max} \quad (5)$$

with $\hbar$ and k_B are the Planck constant and the Boltzmann constant, respectively. Lattice thermal conductivity calculations require the harmonic second-order interatomic force constants (IFCs) which we determine using density functional perturbation theory (DFPT) in a real-space supercell approach [36]. Furthermore, the anharmonic third-order IFCs are obtained within the third order code where interactions up to the third nearest neighbors are considered. To evaluate the forces, a $5 \times 5 \times 1$ supercell along with a $8 \times 8 \times 1$ Monkhorst-Pack k-mesh are employed.

To investigate the anharmonicity of interatomic bonding in our systems, we calculate the Grüneisen parameter γ given by the following formula [37]:

$$\gamma = \frac{1}{C_v} \sum_{\lambda, q} \gamma_{\lambda}(q) C_{v, \lambda}(q) \quad (6)$$

where q , C_v and $C_{v, \lambda}$ are the wave vector, the specific heat and the specific heat for the γ phonon mode, respectively. Notice that The Grüneisen mode γ_{λ} is defined as phonon frequency shift to thermal expansion and takes the form

$$\gamma_{\lambda} = - \frac{d\omega_{\lambda}}{dV}, \quad (7)$$

where ω_{λ} is the frequency of the phonon mode λ and V is the unit cell volume.

The phonon Boltzmann transport calculates the converged set of phonon scattering rates and uses them to obtain the lattice thermal conductivity κ using the equation:

$$\kappa = \frac{1}{N k_B V T^2} \sum_{\lambda} f_0(\omega_{\lambda}) f_0(\omega_{\lambda} + 1) (\hbar \omega_{\lambda})^2 v_{\lambda}^{\alpha} v_{\lambda}^{\alpha} \tau_{\lambda} \quad (8)$$

where T and N represent temperature and number of k-points in the Brillouin zone respectively. α is the Cartesian components of x , y or z , while ω , $f_0(\omega)$ and τ correspond to the angular frequency, the Bose-Einstein distribution function and the relaxation time respectively.

3. Results and discussion

Four configurations of group III-V compounds, namely BN, AlN, BP and AlP monolayers are investigated. As displayed in Fig. 1, the structures are hexagonal lattices composed of group-V atoms located in sublattice A, which are linked by a covalent bond to their three adjacent atoms of group-III positioned in sublattice-B. The interatomic distances in BN, AlN, BP and AlP are 1.45, 1.8, 1.85 and 2.27 Å respectively, while $\bar{A}BA$ angles are all 120° in the four structures due to the sp^2 hybridization between atoms. These values are in good agreement with previous studies [15,31].

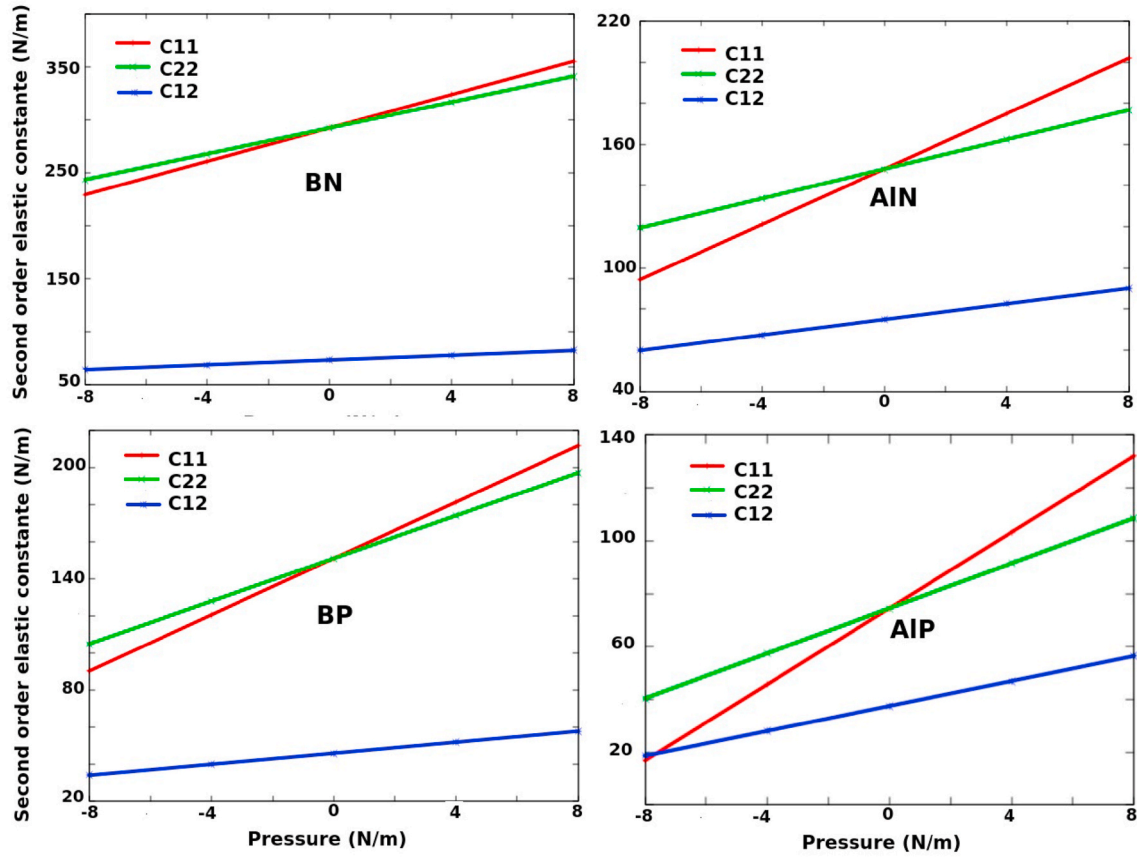


Fig. 3. Second order elastic constants dependency of pressure for group III-V compounds.

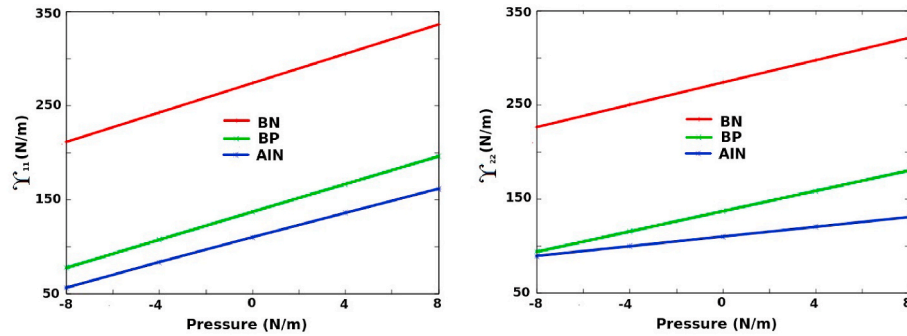


Fig. 4. The dependence on pressure of Young modulus Y_{11} and Y_{22} corresponding to zigzag and armchair directions, respectively.

3.1. Linear and non linear elastic behavior

To test the accuracy of our calculations, we start by reproducing the linear elastic parameters of the compounds. As summarized in Table-1, they present Young's modulus values which are very close to 278.3, 139, 112 and 64 N/m reported for BN, BP, AlN and AlP respectively [38], ensuring the stiffness of these 2D compounds nanosheets. Besides, the BN compound has the highest Young modulus, while AlP shows the lowest value of Y . Compared to their group IV analogs, these compounds are all less robust than graphene the most rigid material ever measured, since the largest Y_{BN} is 20% lower [7]. However, they are all more rigid with respect to silicene whose Young's modulus is 4.55 times lower than the smallest Y_{AlP} [39]. Compared to their parent counterparts borophene, phosphorene and aluminene, except Y_{BN} which is bigger, the stiffness of BP, AlN and AlP is bounded below by the ones of phosphorene and aluminene and above by the one of borophene [40,41].

Furthermore, while BN is more rigid than SiC and GeC compounds, BP, AlN and AlP are less robust [19]. It follows that the Young's modulus reduces when the atomic mass of the constituents of the hexagonal lattice increase. The compressibility of the four hybrid materials is also investigated by calculating the Poisson ratio listed in Table-1. The values are comparable almost with a lot of two dimensional hexagonal materials [15] and indicate the group III-V compounds are incompressible materials.

The polar plot of the nonlinear effective modulus D , depicted in Fig. 2 shows an anisotropic behavior for the four configurations resulting from the difference between C_{111} and C_{222} . The minimal value of $|D|$ is observed along the x-direction and while the maximum is along the y-axis. The negative sign of D indicates that our compounds present softening hyperelastic response similar to graphene and graphene-group IV hybrid materials [7,19,42]. The BN structure exhibits the greatest value of $|D|$, while the AlP compound has the minimum one. More precisely,

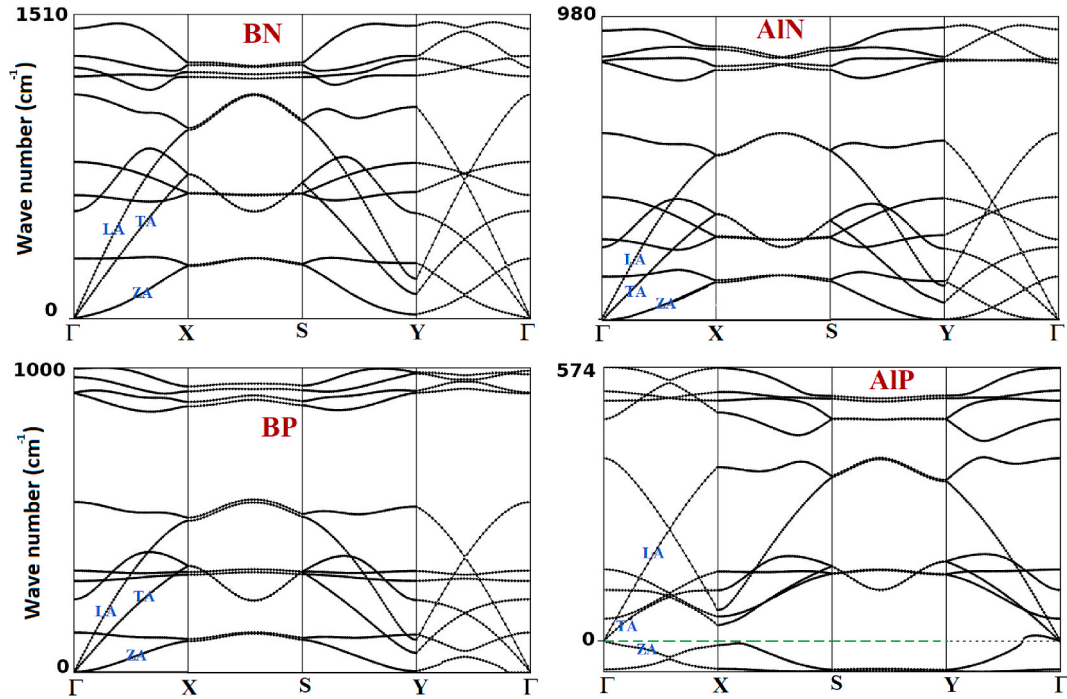


Fig. 5. Phonon dispersion along the Brillouin zone of BN, BP, AlN and AlP monolayers.

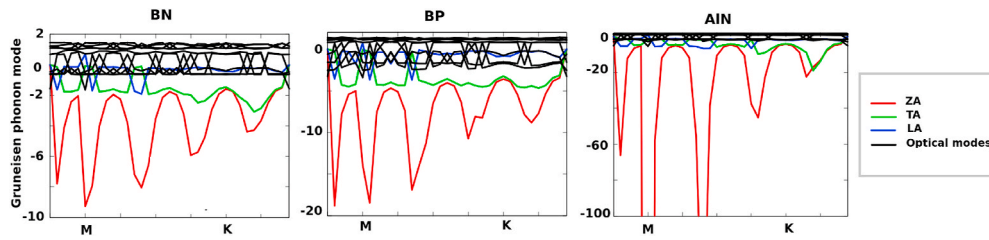


Fig. 6. Grüneisen phonon modes as function of K-points in irreducible wedge of Brillouin zone for BN, BP and AlN monolayers.

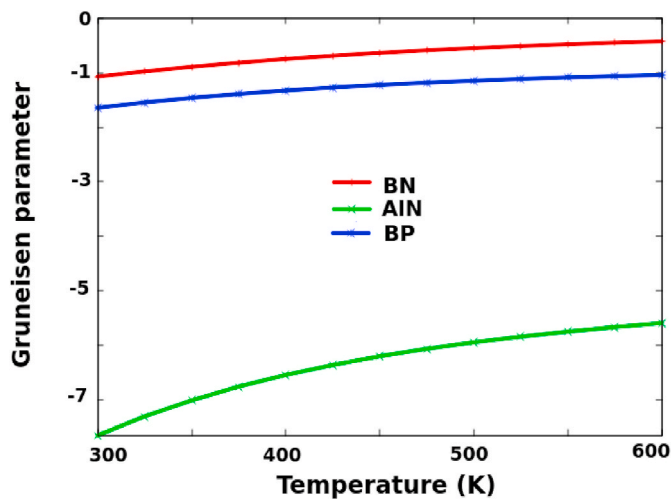


Fig. 7. Grüneisen parameter γ in terms of temperature T for BN, BP and AlN monolayers.

BN presents an absolute value of D which is 2.17, 5.10 and 5.6 times higher than its analogs BP, AlN and AlP respectively. It follows that at high strain, BN responds much softly with strain than its analogs monolayers which opens a larger interval of applications in automotive

and aeronautical industries.

To determine the ultimate stress σ_{ult} and its corresponding ultimate strain η_{ult} , we investigate the stress-strain nonlinear elastic response of the four compounds. The stress increases with strain until reaching σ_{ult} at η_{ult} which presents the strain beyond the material becomes in a metastable structure and the breakup of some atomic bond appears. σ_{ult} and η_{ult} can be expressed by $-E^2/4D$ and $-E/2D$ respectively. The values listed in Table-1 reveals that while BN has the highest σ_{ult} , AlP presents the lowest value. The situation is different regarding the ultimate strain, since AlN exhibits the highest η_{ult} followed by AlP. One deduces that despite the large elastic region found for AlN, its low stiffness reduces its ultimate stress with respect to the other compounds. Therefore, the BN sheet is the stiffest monolayer while, the AlP is the softest compound. Compared with silicene, and group IV-IV compounds, namely SiC and GeC, the ultimate stress of BN, BP and AlN is higher, while $\eta_{ult}(AlP)$ is smaller than SiC and GeC [19]. So, the interatomic interaction of these compounds could resist higher value of stress without been broken. But compared to graphene, our compound nanosheets are less resistable to the stress [33].

Like strains, pressure is an other useful approach to tailor the properties of materials by mechanical load without introducing alien species. Here, we focus on the pressure dependency on elastic properties expressed in terms of the independent third order elastic constants given in Table-1. According to Ref. [31], we have

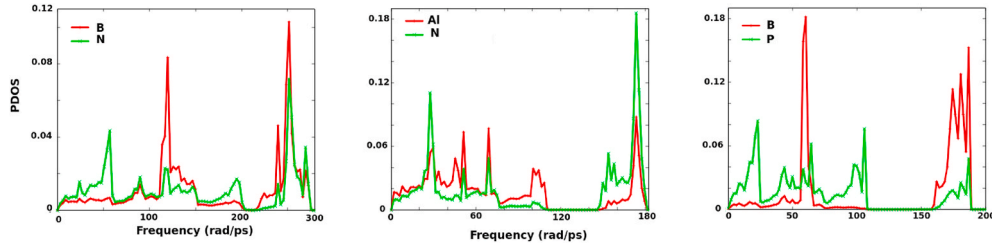


Fig. 8. Phonon density of state for BN, BP and AlN monolayers.

Table 2

Debye temperature θ_D , thermal conductivity K and group velocities for the ZA, TA and LA phonon modes corresponding to BN, BP and AlN monolayers at 300K.

Materials	$\theta_D(K)$	$K(w/km)$	$V_{ZA}(km/s)$	$V_{TA}(km/s)$	$V_{LA}(km/s)$
BN	718	899.62	0.73	0.64	0.78
BP	459.04	161.86	0.38	0.35	0.5
AlN	326.72	78.28	0.46	0.49	0.20

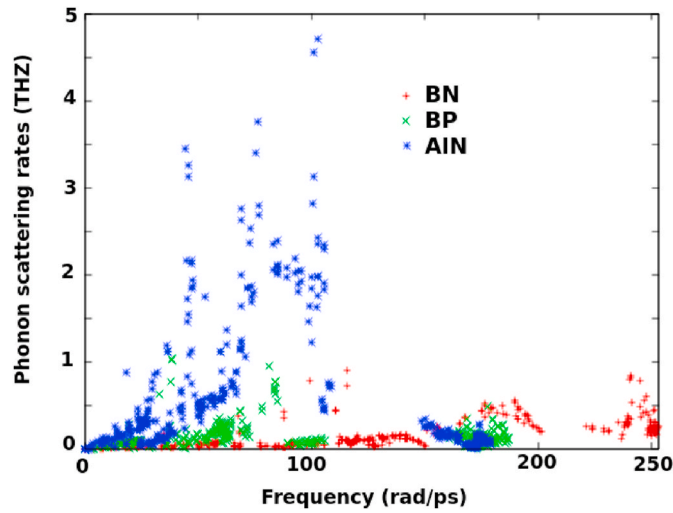


Fig. 9. Phonon scattering rate as function of frequencies for BN, BP and AlN monolayers.

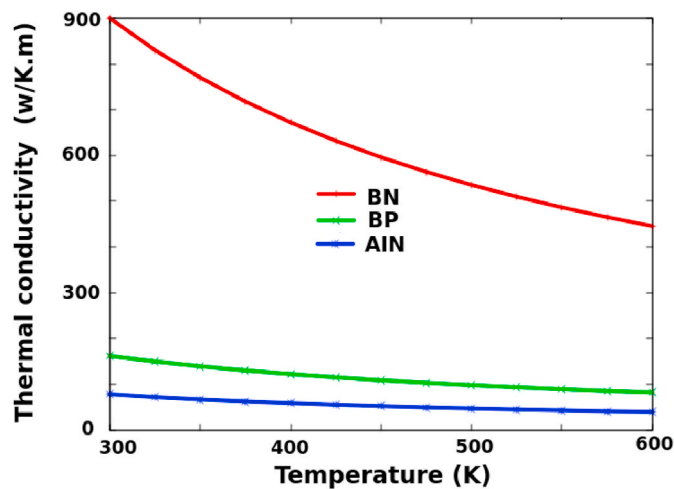


Fig. 10. Thermal conductivity as function of temperature for BN, BP and AlN monolayers.

$$\begin{aligned}\widetilde{C}_{11} &= C_{11} - (C_{111} + C_{112}) \frac{1-\nu}{E} P \\ \widetilde{C}_{22} &= C_{11} - C_{222} \frac{1-\nu}{E} P \\ \widetilde{C}_{12} &= C_{12} - C_{112} \frac{1-\nu}{E} P,\end{aligned}\quad (9)$$

As shown in Fig. 3, the four systems present isotropic linear elasticity at zero pressure. But with the applied pressure (P), an anisotropic linear elastic behavior appears. A deep analysis shows that when increasing P , the slope of $\widetilde{C}_{11}$, which corresponds to the stiffness in the zigzag direction of the compound, is higher than the slope of $\widetilde{C}_{22}$ along the armchair direction. Thus, when increasing the pressure, the four systems become much stiffer along the zigzag direction with respect to the armchair one. The curves also reveal that BN and BP present small degree of anisotropic linear elasticity than AlN and AlP. This can be interpreted by the anharmonic interatomic interaction due to the large unusual vibrational amplitudes of the atoms in the solid which are more presented in AlN and AlP than BN and BP monolayers.

The effect of the pressure on the Young's modulus along zigzag and armchair direction is also illustrated in Fig. 4 for all configurations. The linear increase of Y_{11} and Y_{22} when increasing the pressure, reveals that the compounds become much stiffer at high pressure. Furthermore, along the zigzag-axis, the pressure affects all materials in the same way, while in the armchair direction, the slope of the curves are different. Indeed, it is higher for BN and BP than AlN and AlP, which means that the pressure enhances much more the stiffness of BN and BP than their analogs.

3.2. Phonon and thermal properties

The phonon dispersion curves in Fig. 5, which are a reliable test for examining the signature of the stability of hexagonal compounds, display 12 phonon modes with three acoustics, namely longitudinal (LA), transverse (TA), and out-of-plane (ZA), and nine optical branches, along high-symmetry directions in the Brillouin zone. Similar to their 2D group-IV analogs such as graphene, silicene, SiC and GeC [18,47–49], the LA and TA modes of group III-V compounds exhibit a linear dependence around Γ -point with regard to the ZA mode showing a quadratic behavior. For, BN, BP and AlN, the structures are stable since all phonon branches have positive frequencies along any of BZ's high-symmetry direction. However, the AlP compound shows some imaginary phonon frequencies in good agreement with literature [15, 31].

The anharmonicity of interatomic bonding is explored by studying the Grüneisen parameter γ given in eq (6) for only the three BN, BP and AlN that are stable planar honeycomb monolayers. At $T = 300K$, the Grüneisen parameter of BN, BP and AlN is -1.09 , -1.64 and -7.65 respectively. With negative value of γ , such materials indicate thermal contraction behavior. AlN presents a very high absolute value of Grüneisen parameter compared to BN and BP which predict a diminution in the thermal conductivity value, because from Slack theory the thermal conductivity is inversely proportional to γ^2 [35]. Fig. 6 displays the Grüneisen phonon modes in terms of the irreducible K points of the

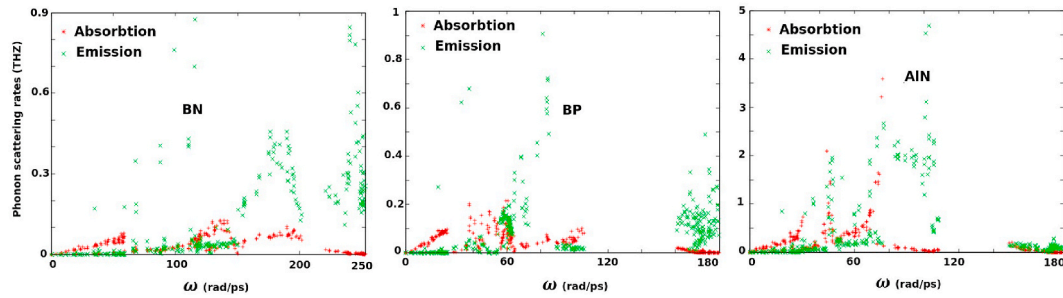


Fig. 11. Emission and absorption process for phonon scattering as function of frequencies for BN, BP and AlN monolayers.

Brillouin zone. One can deduce that the negative sign of γ mainly originates from the ZA mode contribution. This finding confirms that, in contrary to the 3D materials, the presence of special phonon mode ZA in 2D hexagonal materials, is the main cause for the thermal contraction behavior as already reported for graphene and graphene-group IV hybrid monolayers [19,43].

The effect of temperature is plotted in Fig. 7. The maximum absolute value of γ is observed at $T = 300\text{K}$, and by increasing temperature the absolute value of γ decreases. This change is due to the dominance only the frequencies of low phonon modes at low temperatures (namely the acoustic ZA modes), with respect to the presence of all frequencies of the acoustic and optic phonon modes at high temperatures.

To highlight the contribution of phonons in the variation of thermal properties, Fig. 8 plots the phonon density of state (ph-DOS) corresponding to each atom in the group III-V compounds, except the planar structure of AIP which presents some negative phonon frequency in good agreement with [14]. For BN and BP structures, the partial DOS of N- and P-atoms is more dominant, at low frequency range, with respect to PDOS of B-atoms that show important pics at some specific frequency and become manifest at high frequency. Thus, the vibration of heavy atoms is more dominant at low frequencies with respect to high frequencies. However, for AlN compound, although the Al-PDOS exhibits very high pics at some frequency, one can see that the contribution of N is also important in some regions-frequency. Consequently, with increasing the atomic mass, the vibration frequencies of heavy atoms reduce.

Debye temperature, the temperature beyond all acoustic phonon mode are excited, is reported in Table-2. BN exhibits the highest value of θ_D , which is another argument besides the high value of Young modulus, indicating a stiff interatomic bond in this structure. Compared with two-dimensional group-IV monoelements and compounds materials, $\theta_D(\text{BN})$ is about 1.3 times $\theta_D(\text{silicene})$, two times $\theta_D(\text{germanene})$ [37], 3 times $\theta_D(\text{stanene})$ [37], 70% lower than $\theta_D(\text{graphene})$ [44] and 48% higher than the one of SiC monolayer [19]. For the case of BP and AlN compounds, their θ_D is 1/3 the one of the GeC and SnC sheets, respectively [19]. Furthermore, BP presents higher Debye temperature value than germanene and stanene, which also is higher than stanene but lower than germanene for AlN [37]. Notice also that Debye temperature of group III-V compounds is higher than transition metal dichalcogenides MoS_2 , MoSe_2 and WS_2 [35]. Because of their high Debye temperature, Slack's law predicts high thermal conductivity for these compounds materials [35].

To examine the ability of the compounds to transfer or conduct heat, we investigate the thermal conductivity (κ) using eq (8). Table-2 indicates that the thermal conductivity of BN is 11.5 and 5.55 times higher than that of AlN and BP respectively, while the difference found for their Debye temperature was only 2.19 and 1.56 respectively. Compared to 2D analogs, the thermal conductivity of BN is higher than that of SiC and GeC which exhibit as well high value of κ [19]. One deduces that while BN can be a potential material as heat spreader in electronics, the AlN compounds can be a candidate for thermoelectric devices.

On the other hand, thermal conductivity κ is proportional to phonon

lifetime which presents the phonon scattering as shown in eq-(8). To highlight this dependence, Fig. 9 plots the three phonons scattering rate with respect to frequency. It is clear that AlN presents much phonon scattering which can reach 5 THz for some frequencies. It is followed by BP then BN characterized by a small phonon scattering that don't exceed 1 THz. Thus, the small phonon scattering is responsible for the high thermal conductivity and the high Debye temperature of BN, while the high phonon scattering lead to low thermal conductivity of AlN and AIP in good agreement with the works investigating $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ and Bi_2Te_3 nanosheets [45,46].

The difference between the thermal conductivities of BN, BP and AIP is also confirmed through the group velocities of the phonon modes ZA, TA and LA corresponding to the monolayers. As listed in Table-2, the acoustic phonon group velocities of the BP monolayer at 300 K intermediate between those of BN and those of AlN sheets. It follows that a high group velocity is generally responsible for a high thermal conductivity as indicated in the Boltzmann transport equation where the group velocities contribute to the thermal conductivity quadratically [34,50]. The phonon group velocities of the 3 compounds are comparable to those reported for borophane, arsenene and stanene, but they are lower than those of their counterparts InTe, InS and InSe [51].

To shed light on how these compounds resist temperature, Fig. 10 depicts the effect of temperature T on the variation of the thermal conductivity κ . It is shown that κ decreases slowly with decreasing temperature. Furthermore, except BN where κ significantly reduces from 300K to 600K, the slope of the curves corresponding to BP and AlN is monotone because beyond the Debye temperature, which is small in these two compounds, κ is not affected by the temperature.

Finally, to specify the type of phonon scattering for each frequency zone, we study the phonon scattering process, namely the contribution of the absorption and the emission processes with respect to frequency as displayed in Fig. 11. One can deduce that for BN, BP and AlN nanosheets, both absorption and emission processes appear for all frequencies but with different magnitude. At low frequencies the absorption process is very dominant while at high frequencies the emission process contribute the most. Furthermore the magnitude of absorption phonon scattering is higher than emission phonon scattering process which means that optical modes are the modes which enhance a lot the phonon scattering rates leading to low thermal conductivity.

4. Conclusion

This work investigates the properties of four elements of the two-dimensional group III-V binary compounds, namely BN, BP, AlN and AIP. These hexagonal monolayers show a high value of Young's modulus specifically for BN, confirming their stiffness, and the high Poisson ratio value that reaches 0.5 for AlN and AIP indicating the incompressible nature of the compounds. In the nonlinear regime, the negative sign of effective modulus reveals hyperelastic softening behavior, while the nonlinear elastic stress-strain response shows the large elastic region for the four group III-V compounds. At nonzero pressure, the anisotropic compartment, observed along the zigzag direction with respect to the

armchair one, is due to the unusual large vibrational amplitudes of the atoms. Furthermore, BN, BP and AlP present negative Grüneisen parameter indicating a thermal contraction behavior which is mainly due to the contribution of ZA phonon modes. Concerning the thermal conductivity, while BN exhibits a high value due to its high Debye temperature, BP and AlP show a low thermal conductivity value resulting from their high phonon scattering rate. One deduces that these binary compounds are promising materials for thermal management, thermoelectric, mechanical and optoelectronic applications.

CRedit authorship contribution statement

M.H. Kourra: performed numerical calculations, Data curation, Validation, Writing – original draft. **K. Sadki:** performed numerical calculations, Data curation, Validation, Writing – original draft. **L.B. Drissi:** Formal analysis, discussion, Writing – original draft, Conceptualization, Project administration, Writing – review & editing, Funding acquisition. **M. Bousmina:** Formal analysis, the discussion of the results.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the “Académie Hassan II des Sciences et Techniques”-Morocco for its financial support. The authors also thank the LPHE-MS, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Morocco for the technical support through computer facilities, where all the calculations have been performed.

References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666.
- [2] K. Nomura, A.H. MacDonald, Quantum transport of massless Dirac fermions, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), 076602.
- [3] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, et al., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature* 438 (2005) 201.
- [4] P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto, et al., Making graphene visible, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), 063124.
- [5] C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis, et al., Rayleigh imaging of graphene and graphene layers, *Nano Lett.* 7 (2007) 2711.
- [6] A.A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nat. Mater.* 10 (2011) 569.
- [7] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385.
- [8] Z. Lu, J. Zhu D. Sim, W. Zhou, W. Shi, H.H. Hng, Q. Yan, Synthesis of ultrathin silicon nanosheets by using graphene oxide as template, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5293.
- [9] L.H. Li, Y. Chen, G. Behan, H. Zhang, M. Petracic, A.M. Glushenkov, Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling, *J. Mater. Chem.* 21 (2011), 11862.
- [10] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 147.
- [11] R. Lv, J.A. Robinson, R.E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T.E. Mallouk, M. Terrones, Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets, *Acc. Chem. Res.* 48 (2014) 56.
- [12] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K.P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nat. Chem.* 5 (2013) 263.
- [13] K. Sadki, F.Z. Zanane, M. Ouahman, L.B. Drissi, Molecular dynamics study of pristine and defective hexagonal BN, SiC and SiGe monolayers, *Mater. Chem. Phys.* 242 (2020), 122474.
- [14] H.L. Zhuang, A.K. Singh, R.G. Hennig, Computational discovery of single-layer III-V materials, *Phys. Rev. B* 87 (2013), 165415.
- [15] H. Azahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: first-principles calculations, *Phys. Rev. B* 80 (2009), 155453.
- [16] L.B. Drissi, E.H. Saidi, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012), 485502.
- [17] T.Y. Lü, X.X. Liao, H.Q. Wang, J.C. Zheng, Tuning the indirect-direct band gap transition of SiC, GeC and SnC monolayer in a graphene-like honeycomb structure by strain engineering: a quasiparticle GW study, *J. Mater. Chem.* 22 (2012), 10062.
- [18] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, Many body effects study of electronic and optical properties of silicene-graphene hybrid, *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 68 (2015) 38.
- [19] K. Sadki, M.H. Kourra, L.B. Drissi, Non Linear and Thermoelastic Behaviours of Group-IV Hybrid 2D Nanosheets, Superlattices and Microstructures, 2019, p. 106172.
- [20] L.B. Drissi, K. Sadki, M.H. Kourra, Mechanical response of SiC sheet under strain, *Mater. Chem. Phys.* 201 (2017) 199.
- [21] B. Arnaud, S. Lebague, P. Rabiller, M. Alouani, Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), 026402.
- [22] T. Suzuki, Y. Yokomizo, Energy bands of atomic monolayers of various materials: possibility of energy gap engineering, *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 42 (2010) 2820.
- [23] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, Y. Chen, Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1777.
- [24] L.H. Li, Y. Chen, Atomically thin boron nitride: unique properties and applications, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 2594.
- [25] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2889.
- [26] S.F. Wang, X.J. Wu, First-principles study on electronic and optical properties of graphene-like boron phosphide sheets, *Chin. J. Chem. Phys.* 28 (2015) 588.
- [27] H.R. Jiang, W. Shyy, M. Liu, L. Wei, M.C. Wu, T.S. Zhao, Boron phosphide monolayer as a potential anode material for alkali metal-based batteries, *J. Mater. Chem.* 5 (2017) 672.
- [28] Y. Cheng, R. Meng, C. Tan, X. Chen, J. Xiao, Selective gas adsorption and I-V response of monolayer boron phosphide introduced by dopants: a first-principle study, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 176.
- [29] A. Akbari, M. Naseri, J. Jalilian, Tuning the electronic and optical properties of XP (X= Al, Ga) monolayer semiconductors using biaxial strain effect: modified Becke-Johnson calculations, *Chem. Phys. Lett.* 691 (2018) 181.
- [30] E.F. de Almeida Jr., F. de Brito Mota, C.M.C. de Castilho, A. Kakanakova-Georgieva, G.K. Gueorguiev, Defects in hexagonal-AlN sheets by first-principles calculations, *Eur. Phys. J. B* 85 (2012) 48.
- [31] Q. Peng, X.J. Chen, S. Liu, S. De, Mechanical stabilities and properties of graphene-like aluminum nitride predicted from first-principles calculations, *RSC Adv.* 3 (2013) 7083.
- [32] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitzone, Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009), 395502.
- [33] X. Wei, B. Fragneaud, C.A. Marianetti, J.W. Kysar, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 80 (2009), 205407.
- [34] W. Li, J. Carrete, N.A. Katcho, N. Mingo, ShengBTE: a solver of the Boltzmann transport equation for phonons, *Comput. Phys. Commun.* 185 (2014) 1747.
- [35] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, H. Zhu, *RSC Adv.* 6 (2016) 5767.
- [36] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515.
- [37] B. Peng, H. Zhang, H.Z. Shao, Y.F. Xu, G. Ni, R.J. Zhang, H.Y. Zhu, Phonon transport properties of two-dimensional group-IV materials from ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 94 (2016), 245420.
- [38] X.F. Liu, Z.J. Luo, X. Zhou, J.M. Wei, Y. Wang, X. Guo, et al., Structural, mechanical, and electronic properties of 25 kinds of III-V binary monolayers: a computational study with first-principles calculation, *Chin. Phys. B* 28 (2019), 086105.
- [39] B. Mortazavi, O. Rahaman, M. Makaremi, A. Dianat, G. Cuniberti, T. Rabczuk, First-principles investigation of mechanical properties of silicene, germanene and stanene, *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 87 (2017) 228.
- [40] B. Mortazavi, O. Rahaman, A. Dianat, T. Rabczuk, Mechanical responses of borophene sheets: a first-principles study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016), 27405.
- [41] L.B. Drissi, S. Sadki, K. Sadki, Phosphorene under strain: electronic, mechanical and piezoelectric responses, *J. Phys. Chem. Solid.* 112 (2018) 137.
- [42] E. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, Elastic properties of hydrogenated graphene, *Phys. Rev. B* 82 (2010), 235414.
- [43] S. Mann, R. Kumar, V.K. Jindal, Negative thermal expansion of pure and doped graphene, *RSC Adv.* 7 (2017), 22378.
- [44] D.K. Efetov, P. Kim, Controlling electron-phonon interactions in graphene at ultrahigh carrier densities, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 256805.
- [45] M. Zulfikar, Y. Zhao, G. Li, Z. Li, J. Ni, Intrinsic Thermal conductivities of monolayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M= Mo, W; X= S, Se, Te), *Sci. Rep.* 9 (2019) 1.
- [46] Z. Rashid, A.S. Nissimagoudar, W. Li, Phonon transport and thermoelectric properties of semiconducting Bi₂Te₃ (X= S, Se, Te) monolayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 5679.
- [47] F. Liu, P. Ming, J. Li, *Phys. Rev. B* 76 (2007), 064120.
- [48] E. Scalise, M. Houssa, G. Pourtois, B. van den Broek, V. Afanas'ev, A. Stesmans, *Nano Res.* 6 (2013) 19.

- [49] L.B. Drissi, F.Z. Ramadan, Excitonic effects in GeC hybrid: many-body Green's function calculations, *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 74 (2015) 377.
- [50] M. Zeraati, et al., Highly anisotropic thermal conductivity of arsenene: an ab initio study, *Phys. Rev. B* 93 (2016), 085424.
- [51] G. Liu, H. Wang, Y. Gao, J. Zhou, H. Wang, Anisotropic intrinsic lattice thermal conductivity of borophane from first-principles calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 2843.

Conclusion générale

La découverte du graphène et son énorme impact sur la recherche scientifique a lancé la recherche sur d'autres éléments bidimensionnels (2D) à structure en nid d'abeilles qui ont des propriétés potentiellement similaires. Dans la présente thèse, nous avons mis l'accent sur l'étude des propriétés élastiques linéaires et non linéaires et les propriétés thermiques de familles de matériaux 2D composés tout en traitant l'effet de la fonctionnalisation.

Dans le premier chapitre on a présenté des généralités sur les méthodes de calculs numériques en commençant par le problème à N corps rencontré dans la résolution de l'équation de Schrödinger, puis on a présenté les premières approximations, suivie par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité DFPT.

Le deuxième chapitre a été consacré au concept de base de la théorie de l'élasticité, ainsi que les grandeurs de base de l'élasticité linéaire qui sont le module de Young et le coefficient de Poisson. Deux modèles de calcul de la conductivité thermique, par le biais du modèle de Slack et l'équation de transport de Boltzmann BTE est aussi donné. Des grandeurs thermiques tels que la température de Debye, le paramètre de Gruneisen et le temps de relaxation des phonons sont aussi évoqués.

Le troisième chapitre a présenté les matériaux 2D, en commençant tout d'abord par le graphène et ses dérivés puis le silicène, le germanène et le stanène, et finalement les matériaux 2D composés. Leurs propriétés structurales ainsi que leurs méthodes de fabrications sont présentées.

Le dernier chapitre rapporte nos contributions et résultats dans le domaine.

Concernant l'étude de l'élasticité linéaire des matériaux 2D composés, notamment le SiC, le GeC, le SnC, le BN, le BP, le AlN et le AlP, ils présentent des structures rigides, et le BN qui est le plus rigide, il possède un module de Young qui est seulement 20% inférieur à celui du graphène le matériau le plus rigide jamais mesuré.

De la fonctionnalisation chimique du SiC et du GeC par les atomes de l'hydrogène et du fluor résulte quatre configurations janus. La modification de la surface est un moyen pour ajuster les constantes élastiques, et par conséquent la rigidité et la compressibilité des matériaux janus. Le AlN et le AlP ont des valeurs de coefficient de Poisson ν qui atteignent 0.5 qui est la valeur maximale pour un coefficient de Poisson, ce qui indique que les composés du groupe *III* – *V* et ceux du groupe *IV* sont des matériaux incompressibles. Par contre deux configurations du janus GeC nommées H-GeC-F et le F-GeC-F présentent une valeur très faible de ν ce qui signifie que ces configurations janus ne se contractent presque pas dans le sens transversal lorsqu'ils se déforment longitudinalement.

Par ailleurs, l'étude de l'élasticité non linéaire a montré un comportement d'adoucissement hyperélastique pour la famille de SiC, GeC, SnC, BN, BP, AlN et AlP. Une grande anisotropie est observée dans le cas du BN et du SnC comparée à le SiC et le BP. Il est également constaté que la direction zigzag est la plus rigide pour SiC et GeC,

Conclusion générale

alors que c'est la direction fauteuil qui est trouvée dans le cas du SiC, BN, BP, AlN et AlP.

L'étude de la conductivité thermique révèle que le BN, le SiC et le GeC présentent des valeurs élevées de la conductivité thermique ce qui est souhaitable dans les applications du management thermique dans les dispositifs électroniques. Cependant, le SnC aussi que le GeC fluoré et hydrogéné présentent de très faible valeurs de conductivité thermique qui les rendent de bons candidats pour les appareils thermoélectriques de la nouvelle génération.

Bibliographie

- [1] C.L. Kane, and E.J. Mele, Quantum spin Hall effect in graphene, Physical review letters 95 (2005) 226801.
- [2] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, Phys. Rev. Lett, 108 (2012) 155501.
- [3] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, K. Wu, Nano Lett, 12 (2012) 3507.
- [4] M.E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, G. Le Lay, New J. Phys. 16 (2014) 095002.
- [5] F.F. Zhu, W.J. Chen, Y. Xu, C.L. Gao, D.D. Guan, C.H. Liu, D. Qian, S.C. Zhang, J.F. Jia, Nat. Mater. 14 (2015) 1020.
- [6] L.B. Drissi, and F.Z. Ramadan, Many body effects study of electronic and optical properties of silicene-graphene hybrid, Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures 68 (2015) 38.
- [7] L.B. Drissi, N.B. Kanga, S. Lounis, F. Djeflal, and S. Haddad, Electron-phonon dynamics in 2D carbon based-hybrids XC (X= Si, Ge, Sn), Journal of Physics : Condensed Matter, 31 (2019) 135702.
- [8] L.B. Drissi, and F.Z. Ramadan. Excitonic effects in GeC hybrid : Many-body Green's function calculations, Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures 74 (2015) 377.
- [9] S.S. Lin, Light-emitting two-dimensional ultrathin silicon carbide, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 3951.
- [10] S. Lin, S. Zhang, X. Li, W. Xu, X. Pi, X. Liu, . . . , H. Chen, Quasi-two-dimensional SiC and SiC₂ : Interaction of silicon and carbon at atomic thin lattice plane, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 19772.
- [11] L.B. Drissi, and K. Sadki, Elastic properties and sound velocities of silicene/graphene hybrids, Mechanics of Materials, 89 (2015) 151.
- [12] L.B. Drissi, and K. Sadki, Effect of hydrogen coverage on elastic response and acoustic wave propagation of SiC sheet, Mechanics of Materials 96 (2016) 76.
- [13] H. Azahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R.T. Senger, S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds : first-principles calculations, Phys. Rev. B 80 (2009), 155453.

- [14] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, Y. Chen, Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1777.
- [15] L.H. Li, Y. Chen, Atomically thin boron nitride : unique properties and applications, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 2594.
- [16] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2889.
- [17] S.F. Wang, X.J. Wu, First-principles study on electronic and optical properties of graphene-like boron phosphide sheets, *Chin. J. Chem. Phys.* 28 (2015) 588.
- [18] Y. Cheng, R. Meng, C. Tan, X. Chen, J. Xiao, Selective gas adsorption and I–V response of monolayer boron phosphide introduced by dopants : a first-principle study, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 176.
- [19] H.R. Jiang, W. Shyy, M. Liu, L. Wei, M.C. Wu, T.S. Zhao, Boron phosphide monolayer as a potential anode material for alkali metal-based batteries, *J. Mater. Chem.* 5 (2017) 672.
- [20] A. Akbari, M. Naseri, J. Jalilian, Tuning the electronic and optical properties of XP (X= Al, Ga) monolayer semiconductors using biaxial strain effect : modified Becke- Johnson calculations, *Chem. Phys. Lett.* 691 (2018) 181.
- [21] E.F. de Almeida Jr., F. de Brito Mota, C.M.C. de Castilho, A. Kakanakova-Georgieva, G.K. Gueorguiev, Defects in hexagonal-AlN sheets by first-principles calculations, *Eur. Phys. J. B* 85 (2012) 48.
- [22] Q. Peng, X.J. Chen, S. Liu, S. De, Mechanical stabilities and properties of graphe-nelike aluminum nitride predicted from first-principles calculations, *RSC Adv.* 3 (2013) 7083.
- [23] R. Singh, G. Bester Hydrofluorinated graphene : two-dimensional analog of po-lyvinylidene fluoride *Phys. Rev. B*, 84 (2011), 155427
- [24] L. Zhang, J. Yu, M. Yang, Q. Xie, H. Peng, Z. Liu Janus graphene from asym-metric two-dimensional, *chemistry Nat Commun*, 4 (2013) 1443.
- [25] M.T. Ong, K.A.N. Duerloo, E.J. Reed The effect of hydrogen and fluorine co-adsorption on the piezoelectric properties of graphene, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 3615.
- [26] M. Sun, Q. Ren, S. Wang, J. Yu, W. Tang Electronic properties of Janus silicene : new direct band gap semiconductors *J. Phys. Appl. Phys.* 49 (2016), 445305.
- [27] W. Tang, M. Sun, Q. Ren, Y. Zhang, S. Wang, J. Yu First principles study of silicene symmetrically and asymmetrically functionalized with halogen atoms *RSC Adv*, 6 (2016), 95846.
- [28] T. Clark, *Handbook of Computational Chemistry*, Edition, Wiley, London, (1985).

- [29] S. Belaidi, Thèse de doctorat, Université de Batna, (2002).
- [30] W.C. Ripka and J.M. Blaney, Topics In Stereochemistry, Eds .Eliel and Wilen, (1991).
- [31] N. Vulliermet, Thèse de doctorat, Université de Genève (Suisse), (2000).
- [32] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [33] M. Born, J.R. Oppenheimer, Zur Quanten theorie der Molekel, Annalen der Physik, 87 (1927) 457.
- [34] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.
- [35] Frank Jensen, Introduction to Computatinal Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [36] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24 (1928) 89.
- [37] C.J. Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England : John Wiley and Sons Ltd, (2004)).
- [38] M. MA, G. Silk, Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd, Accord, (1984).
- [39] V. Fock, D.R. Hartree, Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126.
- [40] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 5390.
- [41] Y. POUILLON, Thèse : Propriétés structurales et électroniques d'agrégats CuOn (n=1-6) et du composé solide Cu₂(OH)₃(NO₃) : une étude par la fonctionnelle de densité, (2002).
- [42] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}, Physical Review B 42 (1990) 2051.
- [43] Richard M. Martin, electronic structure Basic Theory and practical methods, Cambridge University Press (2004).
- [44] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical Review B 136 (1964) 864.
- [45] R.G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Uni-versity Press, Oxford, (1989).
- [46] L.H. Proc, Cambridge Phil. Soc, 23 (1927) 452.
- [47] E.Rend. Accard. 6 (1927) 602.
- [48] theoreme1 : Rend. Accard. 7 (1928) 342.

- [49] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133.
- [50] T. Chanier, Thèse : Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI, (2008).
- [51] V. TRINITE, Thèse : Etude théorique des phases du titane, (2010).
- [52] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron- gas correlation energy, *Physical Review B* 45 (1992) 244.
- [53] P.A. M.Dirac, "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26 (1930) 376.
- [54] D.M. Ceperley, and B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett*, 45 (1980) 566.
- [55] J.P. Perdew, Y .Wang, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation, *Physical Review B* 33 (1986) 8800.
- [56] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [57] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [58] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84, 4524 (1986).
- [59] J.P. Perdew, K. Burke, M .Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865.
- [60] K. BURKE, Perspective on density functional theory. *The Journal of chemical physics* 136, 15 (2012) 150901.
- [61] S. Baroni, A. dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Reviews of Modern Physics* 73 (2001) 1.
- [62] X. Gonze, D.C. Allan, M. Peter, Dielectric tensor, effective charges, and phonons in aquartz by variational density-functional perturbation theory, *Physical Review Letters*, 68 (1994) 3603.
- [63] X.Gonze, First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields : Implementation of a conjugate-gradient algorithm, *Physical Review B* 55 (1997) 10337.
- [64] S. Baroni, P. Giannozzi, A. testa, Green's-function approach to linear response in solids, *Physical Review Letters*, 58 (1987) 1861.
- [65] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, Leipzig, 1937) ; R.P. Feynman, *Physical Review*, 56 (1939) 340.

- [66] R.M. Pick, M.H. Cohen, and R.M. Martin, Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation, *Physical Review B* 1 (1970) 910.
- [67] P. Giannozzi, S. De Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Ab initio calculation of phonon dispersion in semiconductors, *Physical Review B* 43 (1991) 7231.
- [68] A. Allared, Thèse doctorat, Etude ab initio des phonons du graphène sur substrat métallique, Université des sciences et technologies de lille, (2011).
- [69] X. Gonze, and J.P. Vigneron, Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids, *Physical Review B*, 39 (1989) 13120.
- [70] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, Oxford, (1954) 1.
- [71] D.R. Hamann, M. Shluter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [72] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [73] W.C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [74] W.C. Herring and A.G. Hcill, *Phys. Rev.* 58 (1940) 132.
- [75] F. Herman, *Rev. Mod. Phys.* 30 (1958) 102.
- [76] P.E. Blochl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [77] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [78] N.A. W. Holzwarth, G.E. Matthews, A.R. Tackett, and R.B. Dunning, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 2055.
- [79] <http://www.quantum-espresso.org/>.
- [80] <http://www.abinit.org/>.
- [81] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [82] R. Segev, Forces and the existence of stresses in invariant continuum mechanics, *Journal of Mathematical Physics*, 27 (1986) 163.
- [83] C. Pickover, *Archimedes to Hawking : laws of science and the great minds behind them*, Oxford University Press, (2008).
- [84] M. Pacheo, Elasticity and geomechanics, *Engineering Geology*, 1 (1997) 157.
- [85] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, *Mechanical behaviour of engineering materials : metals, ceramics, polymers, and composites*, Springer Science and Business Media, (2007).
- [86] A.K. Kaw, *Mechanics of composite materials*, CRC press, (2005).
- [87] BALAVADZE, VK, GOBEDZHISHVILI MS, and LORDKIPANIDZE MM, *NATURE PHYSIQUE DE LA LOI DE HOOK*, (1977).

- [88] D. KHADIDJA, Propriétés électroniques et élastiques des semiconducteurs anorganiques, doctorat en sience de la physique du solide, Algerie, Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas de Sétif 1, (2012).
- [89] A.R.A. Ragab, S.E.A. Bayoumi, Engineering solid mechanics : fundamentals and applications, CRC Press, (1998).
- [90] A. Kanninen, D. Feddersen, R. Saff, S. Impellizzeri, N. Sheets, G. Schutz, D. Reifsnider, Cyclic Stress-Strain and Plastic Deformation Aspects of Fatigue Crack Growth, ASTM International, (1977).
- [91] S. Alexandrov, Elastic/Plastic Discs Under Plane Stress Conditions, Cham : Springer International Publishing, (2015).
- [92] I.H. Shames, Elastic and inelastic stress analysis, CRC Press, (1997) 167.
- [93] K. Hashiguchi, Y. Yamakawa, Introduction to finite strain theory for continuum elastoplasticity, John Wiley and Sons, (2012).
- [94] J. Mandel, L. Brun, Mechanical waves in solids, Springer, 222 (2014).
- [95] A. Wolfenden, Dynamic elastic modulus measurements in materials, Astm International 1045 (1990).
- [96] T. M. Atanackovic, A. Guran, Theory of elasticity for scientists and engineers, Springer Science and Business Media, (2012).
- [97] M. Zyczkowski, Combined loadings in the theory of plasticity, Springer Science and Business Media, (1981).
- [98] J.E. Marsden, T.J. Hughes, Mathematical foundations of elasticity, Courier Corporation, (1994).
- [99] A.P. Boresi, K. Chong, J.D. Lee, Elasticity in engineering mechanics, John Wiley and Sons, (2010).
- [100] M.H. Sadd, Elasticity : theory, applications and numerics, Academic Press, (2009).
- [101] L.E. Malvern, Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium, (1969).
- [102] M.E. Gurtin, A.I. Murdoch, A continuum theory of elastic material surfaces, Archive for Rational Mechanics and Analysis, 57 (1975) 291.
- [103] T.C. Lim, Auxetic Materials and Structures, Springer, (2015).
- [104] K.M. Gupta, Engineering Materials : Research, Applications and Advances, CRC Press, (2014).
- [105] V. Kompis, Composites with Micro-and Nano-structure : Computational Modeling and Experiments, Springer Science and Business Media, 9 (2010).
- [106] P.B. NAGY, An Introduction to Metamaterials and Waves in Composites, The Journal of the Acoustical Society of America, 131 (2012) 1665.

- [107] M.S. Tatlier, Toward negative Poisson's ratio composites : Investigation of the auxetic behavior of fibrous networks, (2009).
- [108] W. Yang, Z.M. Li, W. Shi, B.H. Xie, M.B. Yang, Review on auxetic materials, Journal of materials science, 39 (2004) 3269.
- [109] A. Alderson, K.L. Alderson, Auxetic materials, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G : Journal of Aerospace Engineering, 221 (2007) 565.
- [110] J.M. Ziman, Electrons and Phonons : The Theory of Transport Phenomena in Solids, Clarendon Press, (1960).
- [111] G.A. Slack, Journal of Physics and Chemistry of Solids 34 (1973) 321.
- [112] A. Jain and A.J. McGaughey, Journal of Applied Physics 116 (2014) 073503.
- [113] C.L. Julian, Phys. Rev. 137 (1965) A128.
- [114] R.E. Peierls, Zur kinetischen theorie der warmeleitung in kristallen, Ann. Phys. Lpz. 3 (1929) 1055.
- [115] M. Omini, A. Sparavigna, An iterative approach to the phonon Boltzmann equation in the theory of thermal conductivity, Physica B 212 (1995) 101.
- [116] M. Omini, A. Sparavigna, Beyond the isotropic-model approximation in the theory of thermal conductivity, Phys. Rev. B 53 (1996) 9064.
- [117] L. Lindsay, D.A. Broido, Three-phonon phase space and lattice thermal conductivity in semiconductors, J. Phys. : Condens. Matter 20 (2008) 165209.
- [118] A. Ward, D.A. Broido, D.A. Stewart, G. Deinzer, Ab initio theory of the lattice thermal conductivity in diamond, Phys. Rev. B 80 (2009) 125203.
- [119] A. Kundu, N. Mingo, D.A. Broido, D.A. Stewart, Role of light and heavy embedded nanoparticles on the thermal conductivity of SiGe alloys, Phys. Rev. B 84 (2011) 125426.
- [120] S.I. Tamura, Isotope scattering of dispersive phonons in Ge, Phys. Rev. B 27 (1983) 858.
- [121] D. Haneman, Surface structures and properties of diamond-structure semiconductors, Physical Review, 121 (1961) 1093.
- [122] H. Lipson, A. R. Stokes, The structure of graphite, In Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, The Royal Society, 181 (1942) 101.
- [123] V.V. Pérez, Synthesis of highly quenching fullerene derivatives for biosensor applications, Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology, (2004).
- [124] R.D. Johnson, D.S. Bethune, C.S. Yannoni, Fullerene structure and dynamics : a magnetic resonance potpourri, Accounts of chemical research, 25 (1992) 169.

- [125] J. P Lu, Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes, *Physical Review Letters*, 79 (1997) 1297.
- [126] S. Rols, Structure et dynamique des nanotubes de carbone, Une étude par diffusion élastique et inélastique des neutrons, Doctoral dissertation, (2000).
- [127] B. Lang, A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces, *Surface Science* 53 (1975) 317.
- [128] X.K. Lu, M.F. Yu, H. Huang, R.S. Ruoff, Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets, *Nanotechnology* 10 (1999) 269.
- [129] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature materials*, 6 (2007) 183.
- [130] A.A. Balandin, S. Ghosh, W.Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of singlelayer graphene, *Nano. Lett*, 8 (2008) 902.
- [131] J. Moser, A. Barreiro, A. Bachtold, Current-induced cleaning of graphene, *Appl. Phys. Lett*, 91 (2007) 163513.
- [132] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov : Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666.
- [133] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner : Honeycomb carbon : a review of graphene, *Chem. Rev.* 110 (2010) 132.
- [134] L.M. Viculis, J.J. Mack, R.B. Kaner : A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science* 299 (2003) 1361.
- [135] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol*, 4 (2009) 217.
- [136] A. Reina, X.T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, S. Mildred Dresselhaus, J. Kong, Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Lett*, 9 (2009) 30.
- [137] L.Y. Jiao, X.R. Wang, G. Diankov, H.L. Wang, H.J. Dai, Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons, *Nat. Nanotechnol*, 5 (2010) 321.
- [138] D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, Tour, J.M. : Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature* 458 (2009) 872.
- [139] L.Y. Jiao, L. Zhang, X.R. Wang, G. Diankov, H.J. Dai, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, *Nature* 458 (2009) 877.
- [140] G.Q. Xin, W. Hwang, N. Kim, S.M. Cho, and H. Chae, A graphene sheet exfoliated with microwave irradiation and interlinked by carbon nanotubes for high-performance transparent flexible electrodes, *Nanotechnology*, 21 (2010) 40.
- [141] A.K. Geim, Graphene : status and prospects, *Science* 324 (2009) 1530.

- [142] A.H. Castro Nero, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys*, 81 (2009) 109.
- [143] E. Pop, V. Varshney, et A.K. Roy, Thermal properties of graphene : Fundamentals and applications, *MRS bulletin* 37 (2012) 1273.
- [144] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar and J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385.
- [145] F. Liu, P. Ming and J. Li, Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension, *Phys. Rev. B*, 76 (2007) 064120.
- [146] P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov, ... and A.K. Geim, Making graphene visible, *Applied physics letters*, 91 (2007) 063124.
- [147] S. Dutta, and S.K. Pati, Novel properties of graphene nanoribbons : a review, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 8207.
- [148] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin and L. P. Biro, *Nat. Nanotechnol*, 3 (2008) 397.
- [149] C. Berger, Z. M. Song, X. B. Li, X. S. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. B. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, *Science*, 312 (2006) 1191.
- [150] C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 19912.
- [151] S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis and A. T. C. Johnson, *Nano Lett*, 8 (2008) 1912.
- [152] X. Y. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. J. Zhi, H. J. Rader and K. Mullen, *J. Am. Chem. Soc* 130 (2008) 4216.
- [153] L. J. Zhi and K. Mullen, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 1472.
- [154] S. Muller and K. Mullen, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2007, 365, 1453.
- [155] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* 54, 1 (1996).
- [156] P. Wagner et al., *J. Phys. Chem. C* 117, 26790 (2013).
- [157] F. Ma, Z. Guo, K. Xu, and P. K. Chu, *Solid State Communications* 152, 1089 (2012).
- [158] H. Sahin, O. Leenaerts, S.K. Singh, and F. M. Peeters. *Graphane. Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, 5 (2015) 255.
- [159] Sofo JO, Chaudhari AS, Barber GD. Graphane : a two-dimensional hydrocarbon. *Phys Rev B Condens Matter*, 75 (2007) 153401.

- [160] E. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, and L. Colombo, Elastic properties of hydrogenated graphene; *Physical Review B*, 82 (2010) 235414.
- [161] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett*, 102 (2009) 236804.
- [162] L. Chen , C.C. Liu , B. Feng , X. He , P. Cheng , Z. Ding , S. Meng , Y. Yao , K. Wu , *Phys. Rev. Lett*, 109 (2012) 056804.
- [163] C.C. Liu , H. Jiang , Y. Yao , *Phys. Rev. B*, 84 (2011) 195430.
- [164] P. De Padova , P. Vogt , A. Resta , J. Avila , I. Razado-Colambo , C. Quaresima , C. Ottaviani , B. Olivieri , T. Bruhn , T. Hirahara , T. Shirai , S. Hasegawa , M. C. Asensio , G. Le Lay , *Appl. Phys. Lett*, 102 (2013) 163106.
- [165] R. Arafune , C. L. Lin , R. Nagao , M. Kawai , N. Takagi , *Phys. Rev. Lett*, 110 (2013) 229701.
- [166] C.L. Lin , R. Arafune , K. Kawahara , M. Kanno , N. Tsukahara , E. Minamitani , Y. Kim , M. Kawai , N. Takagi , *Phys. Rev. Lett*, 110 (2013) 076801.
- [167] M. Houssa , G. Pourtois , V. V. Afanasev , A. Stesmans , *Appl. Phys. Lett*, 96 (2010) 082111.
- [168] S. Lebegue , O. Eriksson , *Phys. Rev. B*, 79 (2009) 115409.
- [169] A. Manjanath , V. Kumar , A. K. Singh , *Phys. Chem. Chem. Phys*, 16 (2014) 1667.
- [170] R. John, and B. Merlin, Theoretical investigation of structural, electronic, and mechanical properties of two dimensional C, Si, Ge, Sn, *Crystal Structure Theory and Applications* 5 (2016) 43.
- [171] M. Hu , X. Zhang , D. Poulikakos , *Phys. Rev. B*, 87 (2013) 195417.
- [172] X. L. Zhang , H. Xie , M. Hu , H. Bao , S. Y. Yue , G. Z. Qin , G. Su , *Phys. Rev. B*, 89 (2014) 054310.
- [173] Q.X. Pei , Y.W. Zhang , Z.D. Sha , V. B. Shenoy , *J. Appl. Phys*, 114 (2013) 033526.
- [174] L.B. Drissi, E.H. Saidi, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids, *J. Phys. : Condens. Matter* 24 (2012) 485502.
- [175] L. Sun, B. Wang, Y. Wang, A novel silicon carbide nanosheet for high-performance humidity sensor, *Adv. Mater. Interfaces* 5 (2018) 1701300.
- [176] Y. Cao, H. Dong, S. Pu, X. Zhang, Photoluminescent two-dimensional SiC quantum dots for cellular imaging and transport, *Nano Res.* 11 (2018) 4074.
- [177] S. Majidi, S.M. Elahi, A. Esmailian, F. Kanjouri, First principle study of electronic and optical properties of planar GeC, SnC and SiC nanosheets, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 53 (2017) 773.

- [178] E. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, Nonlinear elasticity of monolayer graphene, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 235502.
- [179] M.T. Ong, E.J. Reed Engineered piezoelectricity in graphene *ACS Nano*, 6 (2012) 1387.
- [180] X. Wei W. Kysar C. Lee and J. Hone. *Science*, 321 (2008) 385.
- [181] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, and A.K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102 (2005) 10451.
- [182] P. Nemes-Incze, Z. Osva'th, K. Kamaras, and L.P. Biro, *Carbon* 46 (2008) 1435.
- [183] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 187401.
- [184] R. N. Thurston and K. Brugger, *Phys. Rev.* 133 (1964) A1604.
- [185] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Theory of Elasticity*, ButterworthHeinemann, Oxford, (1986).
- [186] J.F. Nye, *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*, Oxford university press, USA, ISO 690 (1985).
- [187] M. Łopuszynski and J.A. Majewski, *Phys. Rev. B*, 76 045202.
- [188] O.H. Nielsen. *Phys. Rev. B*, 34 (1986) 5808.
- [189] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals* Oxford Science Publications, Oxford (1995).
- [190] S.Y. Davydov *Phys, Solid State*, 53 (2011) 665.
- [191] B. Mortazavi, O. Rahaman, M. Makaremi, A. Dianat, G. Cuniberti, T. Rabczuk, First-principles investigation of mechanical properties of silicene, germanene and stanene, *Physica E* 87 (2017) 228.
- [192] E. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, Elastic properties of hydrogenated graphene, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 235414.
- [193] B. Peng, H. Zhang, H.Z. Shao, Y.F. Xu, G. Ni, R.J. Zhang, H.Y. Zhu, Phonon transport properties of two-dimensional group-IV materials from ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 94 (2016) 245420.
- [194] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, H. Zhu, Thermal conductivity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WS₂ : interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity, *RSC Adv.* 6 (2016) 5767.
- [195] K. Sadki, M.H. Kourra, L.B. Drissi, Non Linear and Thermoelastic Behaviours of Group-IV Hybrid 2D Nanosheets, Superlattices and Microstructures, 2019, 106172.

- [196] D.K. Efetov, P. Kim, Controlling electron-phonon interactions in graphene at ultrahigh carrier densities, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 256805.
- [197] W.H. Li, S.Y. Wu, C.C. Yang, S.K. Lai, K.C. Lee, H.L. Huang, H.D. Yang Thermal contraction of Au nanoparticles *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002), p. 135504.
- [198] X.J. Ge, K.L. Yao, J.T. La Comparative study of phonon spectrum and thermal expansion of graphene, silicene, germanene, and blue phosphorene *Phys. Rev. B*, 94 (2016) 165433.
- [199] S. Mann, R. Kumar, V.K. Jindal Negative thermal expansion of pure and doped graphene *RSC Adv*, 7 (2017) 22378.
- [200] C. Sevik Assessment on lattice thermal properties of two-dimensional honeycomb structures : graphene, h-BN, h-MoS₂, and h-MoSe₂ *Phys. Rev. B*, 89 (2014) 035422.
- [201] T. Zhang, Y.Y. Qi, X.R. Chen, L.C. Cai Predicted low thermal conductivities in antimony films and the role of chemical functionalization *Phys. Chem. Chem. Phys*, 18 (2016) 30067.
- [202] M. Zulfiqar, Y. Zhao, G. Li, Z. Li, J. Ni, Intrinsic Thermal conductivities of monolayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M= Mo, W; X= S, Se, Te), *Sci. Rep.* 9 (2019) 1.
- [203] Z. Rashid, A.S. Nissimagoudar, W. Li, Phonon transport and thermoelectric properties of semiconducting Bi₂Te₂X (X= S, Se, Te) monolayers, *Phys. Chem. Phys.* 21 (2019) 5679.

THÈSE DE DOCTORAT

Résumé de la thèse

Discipline : **Physique**

Spécialité : **Physique Mathématique**

UFR : **Physique des Hautes Energies, Modélisation et Simulation**

Responsable de l'UFR : **Professeur El Hassan SAIDI**

Période d'accréditation : **2016-2021**

Contribution à l'étude par simulation numérique de l'élasticité linéaire et non linéaire et les propriétés thermiques des familles de matériaux 2D composés.

Prénom, Nom : **Mohammed Hamza Kourra**

Résumé

Cette thèse est une contribution à l'étude par l'usage de la simulation numérique, de l'élasticité linéaire et non linéaire et les propriétés thermiques de familles de matériaux 2D composés. Nos calculs ont montré des résultats très intéressants, tels que toutes les familles de matériaux 2D traités sont caractérisées par une rigidité, un comportement d'adoucissement hyperélastique et une grande région élastique. Des caractéristiques qui sont très souhaitables dans les applications des batteries, et les industries automobiles et aéronautiques. Les propriétés thermiques investies à la base de l'équation de transport de Boltzmann BTE ont montré des résultats importants et diverses pour la conductivité thermique. En effet, le BN, SiC et GeC présentent des valeurs très élevées de la conductivité thermique ce qui les rendent de bons candidats dans les applications de management thermique dans les dispositifs électroniques. Cependant, le SnC et le AlP présentent des valeurs faibles de la conductivité thermique indiquant de potentiels candidats pour les dispositifs thermoélectriques. Par ailleurs, les matériaux 2D qui font l'objet de cette thèse, présentent un comportement de contraction thermique dû à un paramètre de Grüneisen de signe négatif. En outre, la fonctionnalisation chimique des matériaux hybrides à base du carbone par les atomes de l'hydrogène et le fluor module leur rigidité et leur conductivité thermique par rapport à leur analogues purs. Autres propriétés tel que la réponse piezoelectrique, la température de Debye, la diffusion des phonons et l'effet de la pression sur les propriétés élastiques linéaires sont également déterminées et traitées.