

THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI)

Discipline : Sciences de la Matière physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée et Soutenue le : 01 / 06 / 2024 Par :

Khalil RIBAG

Production d'hydrogène par des photocatalyseurs 2D : Théorie de la fonctionnelle de la densité

JURY

Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Président
Mohammed LOULIDI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Rapporteur/ Examineur
Rachid BENCHRIFA	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Rapporteur/ Examineur
Noureddine MASAIF	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences - Kénitra	Rapporteur/ Examineur
Halima ZAARI	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Examineur
Mohamed HOUMAD	Dr, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Invité
Abdelilah BENYOUSSEF	PES, Expert, Académie Hassan II des Sciences et Techniques - Rabat	Co-Directeur
Abdallah EL KENZ	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Directeur de thèse

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents qui ont toujours été là pour moi tout au long de mes études.

A ma famille, qui m'a beaucoup aidé à devenir ce que je suis et pour sa présence à mes côtés.

A mes sœurs LAILA et MAROUA.

A mes professeurs, qui m'ont aidé à améliorer mes connaissances en me donnant informations et conseils.

A mes amis et tous ceux qui me sont chers.

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du 'Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires' de l'Université Mohamed V, Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Monsieur le professeur Abdallah El KENZ.

Je tiens tout d'abord à remercier mon Directeur de thèse Monsieur le professeur Abdallah El KENZ, professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, qui a accepté d'encadrer cette thèse et m'a aidé à la réaliser dans les meilleures conditions possibles. J'espère être à la hauteur de la confiance qu'il m'a accordée et que ce travail répondra à ses attentes.

Un grand merci également à Monsieur le professeur Abdelilah BENYOUSSEF, professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, en tant que Co-encadrent de ce travail. Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion pour une bonne formation et me faire aimer la recherche scientifique. Les mots ne suffisent pas pour décrire ma profonde gratitude et ma reconnaissance pour ses efforts et son soutien.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le professeur Hamdi EZ-ZAHRAOUI, professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de présider les jurys de cette soutenance.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le professeur Mohammed LOUILIDI, professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteurs et membre de Jury

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le professeur Rachid BENCHRIFA, professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteurs et membre de Jury.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le professeur Nouredine MASAIF, professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Kénitra, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteurs et membre de Jury.

Je remercie également au Madame le professeur Halima ZAARI, professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Dr. Mohamed HOUMAD, pour avoir accepté d'être invité de cette thèse. Je le remercie encore une fois pour ses idées, sa créativité, sa gentillesse et ses conseils qui m'ont beaucoup aidé pour réaliser ce travail.

Résumé

Dans notre thèse, nous avons étudié les caractéristiques photocatalytiques et la production d'hydrogène en fonction de la contrainte et du pH pour certains matériaux tétraonaux de type graphène. Notre étude théorique s'est basée sur les principes de la théorie fonctionnelle de la densité tout en utilisant les méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) afin de déduire les propriétés optoélectroniques. Ces méthodes sont implémentées dans les codes Wien2k. Les résultats de notre travail concernant les matériaux 2D des structures tétraonales et hexagonales montrent que la contrainte biaxiale peut modifier les propriétés électroniques, optiques et électriques. Ainsi nous avons montré que la production d'hydrogène varie par rapport aux propriétés du matériau et de sa structure. Les propriétés optiques et la production d'hydrogène du tétraonale t-SiC sont très élevées par rapport à celles du t-Si₃C₅ et du t-BN. On a trouvé également que la production d'hydrogène et les propriétés optiques de la structure GaN hexagonale sont meilleures à celles du AlN. En plus, nous avons montré que les caractéristiques photocatalytiques et la production d'hydrogène s'améliorent en fonction de la contrainte et du pH.

Mots clés : *Propriétés optiques, Production d'hydrogène, Wien2k, Matériaux 2D, Photocatalyse.*

Abstract

In our thesis, we studied the photocatalytic characteristics and hydrogen production as a function of stress and pH for certain graphene-type tetragonal materials. Our theoretical study was based on the principles of density functional theory using linearized augmented plane wave (FP-LAPW) methods to deduce optoelectronic properties. These methods are implemented in Wien2k codes. The results of our work on 2D materials of tetragonal and hexagonal structures show that biaxial stress can modify electronic, optical and electrical properties. We have shown that hydrogen production varies in relation to the properties of the material and its structure. The optical properties and hydrogen production of the tetragonal t-SiC are very high compared with those of t-Si₃C₅ and t-BN. We also found that the hydrogen production and optical properties of the hexagonal GaN structure are better than those of AlN. In addition, we have shown that photocatalytic characteristics and hydrogen production improve as a function of stress and pH.

Key words: Optical properties, Hydrogen production, Wien2k, 2D materials, Photocatalysis.

Table des matières

Dédicace	i
Remerciement.....	ii
Résumé	iv
Abstract	v
Introduction générale.....	1
Partie I: Généralités	4
Chapitre I : Généralités sur l'hydrogène comme vecteur énergétique	5
I. L'hydrogène	6
1. Définition	6
2. Utilisations de l'hydrogène	7
3. Classification des types d'hydrogène	8
II. Production de l'hydrogène	11
1. Introduction	11
2. Les procédures de fabrication de l'hydrogène	12
3. Photocatalyse.....	15
Chapitre II : Généralité sur les photocatalyseurs utilisés pour la production de l'hydrogène par photocatalyse	19
I. Généralité sur les photocatalyseurs.....	20
1. Nitrures métalliques	21
2. Dichalcogénures métalliques.....	23
3. Phosphorène	24
4. Nanofeuillets de graphène	26
II. Modification du photocatalyseur pour augmenter la production de H ₂	27
1. Dopage	27
2. Couplage des photocatalyseurs	29
Chapitre III : Méthode du calcul et propriétés optoélectroniques fondamentales des matériaux	30
I. Historique.....	31
II. Approches ab-initio.....	31
1. Equation de schrödinger	31
2. Approximation de Born-Oppenheimer	32
3. Approximation de Hartree.....	33
III. La théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT.....	33

1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	34
2. Les équations de Khon et Sham	35
IV. Méthode (FP-LAPW) et Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	36
1. Méthode (FP-LAPW).....	36
2. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	37
V. Approches Correctifs	39
1. Introduction	39
2. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	40
3. Fonctionnelles hybrides HSE06	40
VI. Les propriétés optiques et les phénomènes de transport	41
1. Les propriétés optiques.....	41
2. Les phénomènes de transport	42
Partie II : Production d'hydrogène par des photocatalyseurs 2D	43
Chapitre I : Amélioration des propriétés photocatalytiques du nitrure de bore tétragonale et la production d'hydrogène en fonction de la déformation et du pH.....	44
I. Introduction.....	45
1. Propriétés structurales du (t-BN)	45
II. Propriétés électroniques du (t-BN)	47
III. Propriétés optiques du (t-BN)	50
IV. Conductivité électrique du t-BN	51
V. Évaluation de l'activité photocatalytique du (t-BN).....	53
VI. Conclusions	56
Chapitre II : Amélioration des propriétés optiques et de la production d'hydrogène H ₂ pour les nanosheets AlN et GaN sous l'effet de la contrainte	57
I. Introduction.....	58
1. Propriétés structurales du AlN et GaN.....	59
II. Propriétés électroniques du AlN et GaN.....	60
III. Propriétés optiques du AlN et GaN.....	63
IV. Conductivité électrique du AlN et GaN	65
V. Évaluation de l'activité photocatalytique du AlN et GaN.....	66
VI. Conclusions	67
Chapitre III : Amélioration de la production d'hydrogène et les propriétés photocatalytiques du SiC tétragonal en fonction de la contrainte de traction biaxiale et du pH.....	68

I. Introduction.....	69
1. Propriétés structurales du (t-SiC).....	70
II. Propriétés électroniques du (t-SiC).....	72
III. Propriétés optiques du (t-SiC).....	75
IV. Conductivité électrique du (t-SiC)	78
V. Évaluation de l'activité photocatalytique du (t-SiC)	79
VI. Conclusions	82
Chapitre IV : La photocathode et les propriétés optiques de deux types de siligraphène tétragonal (t-Si ₃ C ₅).....	83
I. Introduction.....	84
1. Propriétés structurales des deux types (t-Si ₃ C ₅)	85
II. Propriétés électroniques des deux types (t-Si ₃ C ₅)	86
III. Propriétés optiques des deux types (t-Si ₃ C ₅)	89
IV. Conductivité électrique des deux types (t-Si ₃ C ₅).....	91
V. Évaluation de l'activité photocatalytique du (t-Si ₃ C ₅ _S).....	93
VI. Conclusions	94
Conclusion générale	95
Listes des publications	97
Communications.....	97
Références	98

Introduction générale

Introduction générale

L'hydrogène est un vecteur d'énergie polyvalent et propre qui attire de plus en plus l'attention en tant que solution potentielle aux défis énergétiques et environnementaux de la planète. Il peut remplacer les combustibles fossiles dans divers secteurs, tels que les transports et la production d'électricité, contribuer à réduire les émissions de gaz à effet de serre et atténuer le changement climatique. Par conséquent, les recherches actuelles s'orientent vers un hydrogène plus propre basé sur l'électrolyse de l'eau. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est respectueuse de l'environnement et permet d'obtenir de l'hydrogène pur. L'amélioration de l'absorption de la lumière visible est le principal objectif de la recherche sur la séparation photocatalytique de l'eau, car la lumière visible représente 43 % du spectre solaire et la lumière ultraviolette ne correspond qu'à 4 % de ce spectre.

La nanotechnologie basée sur les photocatalyseurs joue un rôle important dans le processus de décomposition de l'eau pour la génération d'hydrogène par leur contribution aux réactions d'oxydation sous les radiations lumineuses [1]. Les photocatalyseurs pour la séparation de l'eau doivent répondre simultanément aux deux critères suivants. Les bords de bande du photocatalyseur doivent passer par les potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau. Il est nécessaire d'avoir une bande interdite comprise entre 3.00 eV et 1.23 eV, ce qui correspond à la tension d'hydrolyse de l'eau [2]. Les technologies photocatalytiques jouent un rôle essentiel dans les applications solaires, car elles améliorent les performances et les capacités des photocatalyseurs qui transforment la lumière visible en énergie chimique [3]. Une des solutions les plus importantes, on trouve la modification de la surface avec des métaux ou des colorants, et ce afin de rendre l'énergie de bande interdite plus faible et/ou de ralentir la recombinaison des charges électrons/trous [4]. Aussi, la solution de couplage de deux semi-conducteurs, car elle permet la différence entre les écarts relatifs à chacun pour la recombinaison des électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence [5].

Ce travail a été divisé en 2 parties. La première partie contient trois chapitres :

1. Le premier chapitre présente quelques généralisations sur l'hydrogène comme vecteur énergétique, sa production et ses applications dans le domaine énergétique.

2. Dans le deuxième chapitre, nous présentons un aperçu sur photocatalyseurs utilisés pour la production photocatalytique d'hydrogène, des facteurs affectant l'activité des photocatalyseurs ainsi que des techniques d'amélioration de leurs performances dans la région visible.
3. Dans le troisième chapitre, nous présentons les méthodes générales de calcul de la théorie fonctionnelle exacte de la densité.

La deuxième partie de ce travail est subdivisée en quatre chapitres. Cette partie se concentre principalement sur des semi-conducteurs de structure, à savoir le t-BN, le t-Si₃C₅ et le t-SiC et aussi les nanofeuillets AlN et GaN. C'est pour améliorer les propriétés photocatalytiques et la production d'hydrogène en fonction de la déformation et du pH que nous avons également appliqué les différentes méthodes d'approximation pour calculer les propriétés optiques, électroniques et électriques telles que l'approximation du gradient généralisé puis la correction mBJ et la correction HSE06.

Et on termine avec une conclusion générale récapitulant les aspects étudiés.

Partie I: Généralités

Chapitre I : Généralités sur l'hydrogène comme vecteur énergétique

I. L'hydrogène

1. Définition

L'hydrogène est l'élément chimique le plus léger et le plus abondant de l'univers. Il est incolore, inodore et non toxique. Une molécule d'hydrogène est souvent appelée « vecteur énergétique », car elle est générée à partir des plusieurs sources puis utilisée pour stocker ou fournir de l'énergie. L'hydrogène joue un rôle important pour la sécurité énergétique et la croissance économique en raison de la diminution des réserves mondiales de pétrole et de l'augmentation de la demande d'énergie. Cela est particulièrement vrai à l'heure où les pays du monde cherchent des solutions alternatives au pétrole pour la production et l'utilisation de l'énergie. Si les investissements dans l'hydrogène sont intensifiés par les gouvernements et le secteur privé, il devrait devenir l'une des sources d'énergie les plus utilisées et les plus polyvalentes. En 1493, le médecin et philosophe Paracelse a découvert l'hydrogène gazeux et a mis en évidence le dégagement de gaz lors de la réaction de l'acide sulfurique sur le fer. Depuis lors, un grand nombre de scientifiques ont commencé à se concentrer sur l'exploitation de l'hydrogène. Depuis 1990, l'utilisation de l'hydrogène comme combustible a augmenté considérablement. En raison de sa sécurité, de sa haute densité énergétique et de son respect de l'environnement, il s'avère être l'énergie durable et propre la plus prometteuse pour remplacer les énergies fossiles [6, 7]. Sa combustion produit plus de chaleur que les sources énergétiques conventionnelles [8, 9]. Mais alors que le monde cherche des solutions innovantes pour lutter contre le changement climatique, l'hydrogène se révèle être une source d'énergie viable et un moteur de la croissance économique. Selon le cabinet d'études Wood Mackenzie, d'ici 2050, l'hydrogène à faible teneur en carbone représentera 7 % de la demande mondiale d'énergie finale, augmentant la demande globale de presque nul à 211 millions de tonnes métriques.

Il existe des problèmes qui doivent être réglés pour généraliser l'utilisation de l'hydrogène tel que: Infrastructures de stockage, les moyennes de transport et les méthodes de production [10]. Pour résoudre ce problème les chercheurs se concentrent principalement sur la recherche et la prédiction de nouveaux matériaux capables de produire et de stocker l'hydrogène. Il est actuellement possible de le produire à l'aide de diverses techniques (méthode de reformage, électrolyse de l'eau, gazéification de biomasse, photocatalyse, etc.) (Figure I.1). Aussi, il est

possible de stocker sous forme de liquide cryogénique, gaz à haute compression ou de matériaux à l'état solide [11].

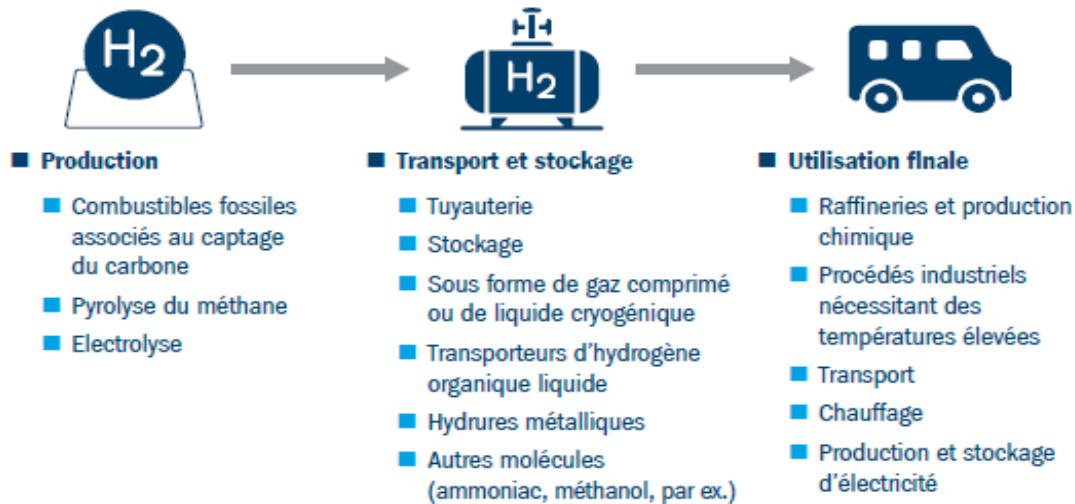


Figure I.1 : Production, stockage et utilisations finales d'hydrogène dans l'ensemble du système [12]

2. Utilisations de l'hydrogène

L'hydrogène est utilisé dans une variété d'applications, mais 38 % de sa production est utilisée pour produire de l'ammoniac (NH_3), qui est essentiel à la fabrication d'engrais [13]. L'industrie pétrochimique produit près de 44 % du dihydrogène pour le raffinage du pétrole, en particulier pour la conversion des bruts lourds et la désulfuration de l'essence. Cependant, l'hydrogène est très prometteur pour décarboner un certain nombre de secteurs et accompagner la transition énergétique, et il existe de nombreux usages possibles (Figure I.2). L'hydrogène peut être transformé en une variété d'énergies qui sont utilisées dans divers secteurs d'activité, tels que :

Utilisation dans le secteur des transports deux méthodes sont envisagées :

- Utiliser des véhicules électriques avec une pile à combustible fonctionnant à l'hydrogène.
- Remplacer les carburants fossiles par des carburants synthétiques, produits avec de l'hydrogène.

Utilisation pour stocker de l'énergie, quelques exemples d'utilisations possibles :

- Stocker de l'énergie pour l'utiliser dans des régions non raccordées au réseau électrique.

- Entreposer de l'énergie pour soutenir la production d'électricité à partir des panneaux solaires ou des parcs éoliens.

Utilisation dans le réseau gazier :

- Avec de nouvelles technologies et des normes précises, il sera possible d'injecter de l'hydrogène directement dans le réseau de gaz naturel, en profitant du réseau de distribution déjà en place.



Figure I.2 : Utilisations de l'hydrogène [14]

3. Classification des types d'hydrogène

L'hydrogène devient un élément essentiel dans les domaines, notamment l'économie, le transport et la production d'énergie. Mais tous les hydrogènes ne sont pas fabriqués de la même manière [15]. La classification de l'hydrogène se base généralement sur la méthode de production et les émissions de dioxyde de carbone associées, chacun avec ses propres caractéristiques et méthodes de production. Les principaux types d'hydrogène (Figure I.3) :

a. Hydrogène blanc

L'hydrogène blanc n'est pas le résultat d'un processus « humain » tel que la magnétisation. Sa formation est dite « naturelle » et peut être le résultat des mécanismes :

- ✓ Une réaction redox transforme hydro thermiquement les métaux contenant du fer et produit de l'hydrogène.
- ✓ L'eau contenant des niveaux élevés d'éléments tels que le plutonium ou l'uranium subit une désintégration radioactive. Les rayonnements ionisants peuvent alors provoquer une décomposition de l'eau, une division pouvant provoquer la libération d'hydrogène naturel.

b. Hydrogène noir/brun

Le charbon est utilisé depuis longtemps pour produire l'hydrogène noir et brun grâce au procédé de gazéification. Il permet de convertir les matières carbonées en monoxyde de carbone, hydrogène et dioxyde de carbone à l'aide d'une thermochimie à haute température entre (1200°C et 1500°C). Le gaz ainsi produit, appelé Syngas, est ensuite séparé pour récupérer l'hydrogène. Selon le type de charbon utilisé, l'hydrogène peut être qualifié de brun ou de noir. Le lignite produit de l'hydrogène brun, tandis que le bitumineux produit de l'hydrogène noir.

c. Hydrogène jaune

L'hydrogène jaune peut être produit par électrolyse de l'eau à l'aide de l'électricité produite à partir de l'énergie solaire ou lorsque l'électricité utilisée provient d'une combinaison de sources d'énergie renouvelables disponibles sur le réseau. L'électricité utilisée n'est donc pas neutre en carbone.

d. Hydrogène gris

Aujourd'hui, l'hydrogène gris est le plus fréquemment utilisé. Le reformage du produit à partir de combustibles fossiles comme le gaz naturel ou le pétrole. L'industrie chimique et pétrochimique, ainsi que la production d'ammoniac, fréquentent ce type d'hydrogène. Cependant, l'hydrogène gris est considéré comme polluant, car il produit du dioxyde de carbone [16].

e. Hydrogène turquoise

L'hydrogène turquoise est un type plus rare d'hydrogène, produit à partir de fondus de carbonates. Il s'agit d'un procédé plus complexe et nécessite des températures élevées pour être réalisé. L'hydrogène turquoise est considéré comme étant plus propre que gris et bleu, car il ne génère pas d'émissions de CO₂ lors de sa production. Cependant, la technologie nécessaire pour produire

de l'hydrogène turquoise est encore en développement et sa production à grande échelle limitée [17, 18].

f. Hydrogène bleu

L'hydrogène bleu est un hydrogène produit à partir de gaz naturel, comme l'hydrogène gris classique. Toutefois, la principale distinction réside dans la méthode de fabrication. Le dioxyde de carbone (CO_2) produit lors de la production d'hydrogène bleu est stocké et non libéré dans l'atmosphère. Cela implique que l'hydrogène bleu présente un bilan carbone bien supérieur à celui de l'hydrogène gris, qui est produit sans prendre en compte le CO_2 émis.

g. Hydrogène rose

Présenté comme une alternative à l'hydrogène vert, l'hydrogène rose est également produit par électrolyse. Seule différence : au lieu d'utiliser de l'électricité issue de sources renouvelables, on utilise l'énergie nucléaire. Ce procédé de production d'hydrogène ne dégage pas de dioxyde de carbone, ce qui constitue un réel bénéfice pour l'environnement.

h. Hydrogène vert

L'hydrogène vert est considéré comme la forme d'hydrogène la plus propre et la plus durable. Il est créé par un processus appelé électrolyse à partir de sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie éolienne ou hydroélectrique. L'hydrogène vert peut être utilisé dans de nombreux domaines, comme les transports ou la production d'électricité, sans émission de CO_2 . Cependant, la production d'hydrogène vert à grande échelle nécessite des investissements importants et des avancées technologiques supplémentaires.

En résumé, chaque type d'hydrogène présente des avantages et des inconvénients en termes de coûts de production, d'efficacité énergétique, de disponibilité des ressources et d'impact environnemental. L'hydrogène vert est souvent considéré comme idéal pour la durabilité et la décarbonisation, mais des défis technologiques et économiques doivent encore être surmontés pour une production à grande échelle.



Figure I.3 : L'hydrogène et ses multiples couleurs [19]

II. Production de l'hydrogène

1. Introduction

La production d'hydrogène est un sujet d'intérêt croissant en raison de son potentiel de devenir une source d'énergie propre et renouvelable. Le combustible le plus abondant de l'univers, l'hydrogène, peut être obtenu de diverses sources. Les principales sources d'hydrogène pour la production et l'utilisation d'énergie sont l'eau, le gaz naturel, le charbon et la biomasse. Selon la formule H_2O , chaque molécule d'eau est formée par la combinaison d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène, ainsi que par la combinaison d'atomes de carbone et d'hydrogène pour former des hydrocarbures. Les principales sources d'hydrogène (environ 95 %), sont le gaz naturel (environ 49 %), les hydrocarbures liquides (environ 29 %) et le charbon (environ 18%). Les cinq pour cent restants sont principalement obtenus par électrolyse de l'eau, qui, en raison de son prix élevé, est exclusivement utilisée pour produire de l'hydrogène de haute pureté. L'hydrocarbure le plus utilisé pour la production d'hydrogène est le méthane (CH_4), qui possède le meilleur rapport hydrogène/carbone ($H/C = 4$) [20, 21]. Actuellement, les processus de production d'hydrogène les plus connus comprennent la vaporisation, la gazéification de la biomasse, l'électrolyse de l'eau, etc (Figure I.4). La disponibilité des matières premières, les coûts associés, l'efficacité énergétique et les objectifs environnementaux déterminent souvent la

méthode de production d'hydrogène. Il est important d'indiquer de noter que la photocatalyse, une source d'énergie renouvelable, est une méthode prometteuse pour produire de l'hydrogène propre et respectueux de l'environnement.

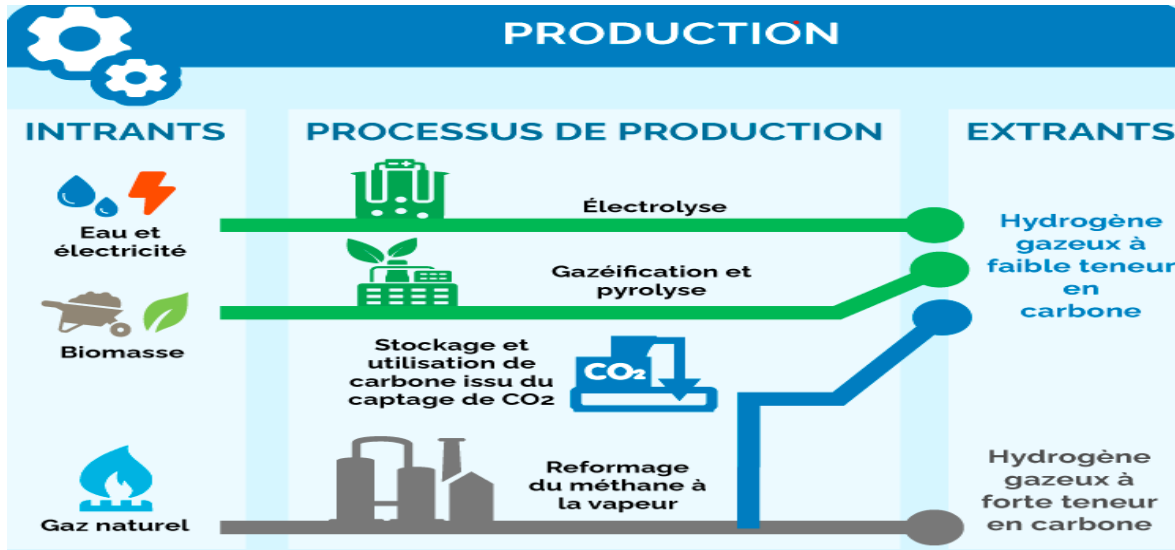


Figure I.4 : Les processus de production d'hydrogène [22]

2. Les procédures de fabrication de l'hydrogène

a. Le vaporeformage

Le reformage humide du méthane est la méthode la plus courante pour produire du H₂ (Figure I.5), avec un rendement de 74 à 85 % [23]. Il existe plusieurs types de reformage, mais le vaporeformage du gaz naturel (exposition du gaz naturel à une vapeur d'eau très chaude) est le plus couramment utilisé en raison de son prix convenable. La quantité de gaz carbonique rejetée dans l'atmosphère est le principal inconvénient de cette méthode. Les réactions qui se produisent lors de la vaporisation :



Aujourd'hui, environ 95 % de l'hydrogène est produit par reformage des combustibles fossiles

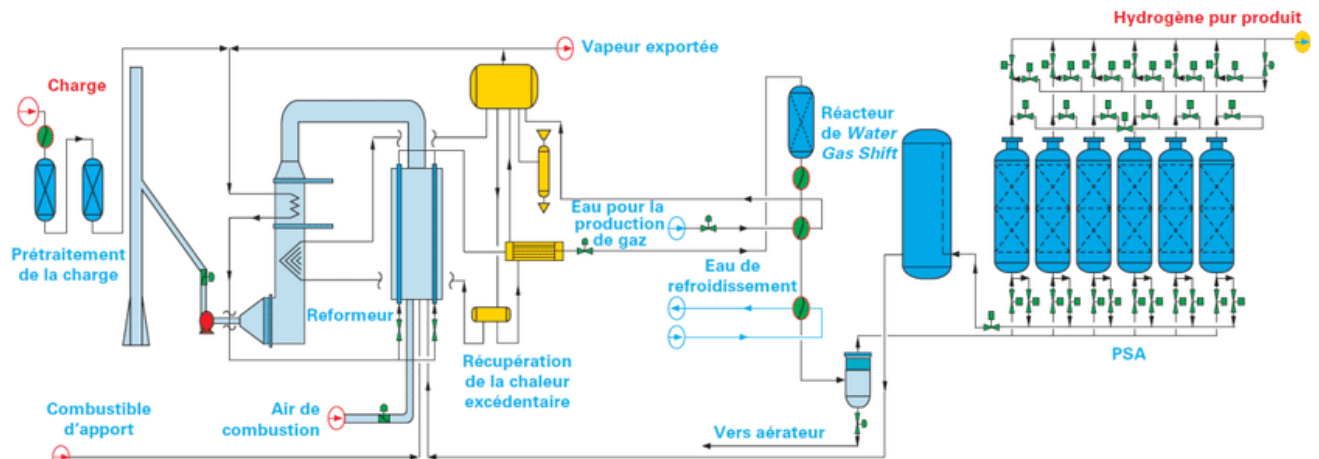


Figure I.5 : Schéma d'une unité de vaporeformage (Boyer, 2012) [24]

b. La gazéification de la biomasse

Toutes les matières organiques capables de produire de l'énergie et qui se renouvellent à la surface de la Terre sont appelées biomasse (Figure I.6). Le principal moyen de produire de l'hydrogène à partir de la biomasse est la gazéification thermique des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles et les déchets urbains. La gazéification thermique crée un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone qui est ensuite purifié. Dans cette situation, la quantité de CO_2 émise est égale à la quantité nécessaire pour sa régénération. [25].

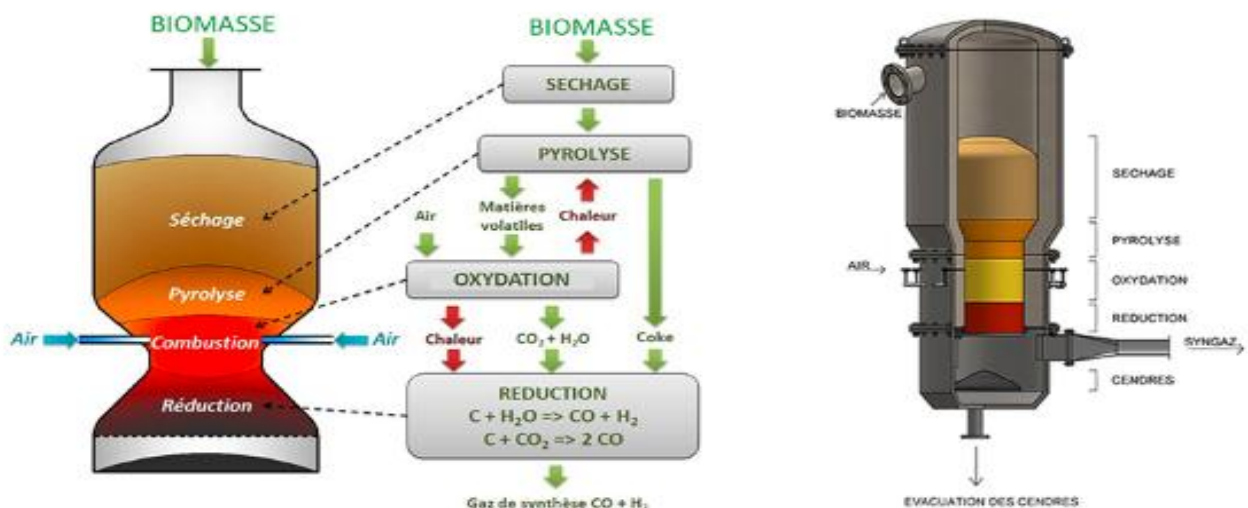


Figure I.6 : Schéma de processus de gazéification biomasse [26]

c. L'électrolyse de l'eau

L'eau, l'une des matières premières les plus abondantes, peut être utilisée pour produire du H_2 par l'électrolyse. Bien que cette méthode soit la plus efficace, elle est extrêmement endothermique et nécessite une quantité supplémentaire d'énergie [27]. Le processus d'électrolyse consiste à dissocier la molécule d'eau en deux composants constitutifs (hydrogène et oxygène) comme suivant (Figure I.7) :

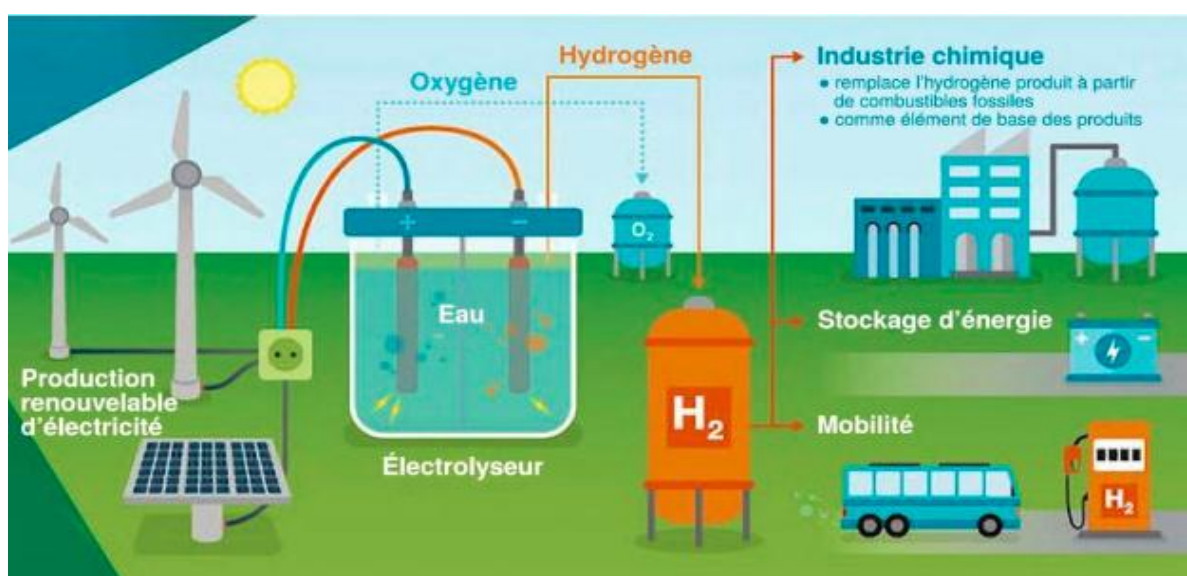
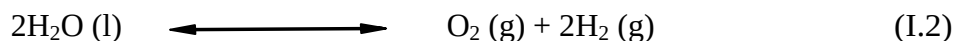


Figure I.7 : Le processus d'électrolyse de l'eau [28]

Le point de vue écologique est intéressant car il ne produit aucun rejet de gaz à effet de serre, mais le coût de production est trois à quatre fois supérieur à celui du vaporeformage. L'électrolyse donne une idée claire de la consommation d'énergie nécessaire : pour obtenir 1 kg d'hydrogène, il faut 9 litres d'eau et... 55 kWh électriques. Le rendement en sortie d'électrolyseur est de l'ordre de 60-70 % [29]. Il existe actuellement trois types d'électrolyse, qui varient de la recherche en laboratoire à la commercialisation, et qui diffèrent par l'électrolyte utilisé [30] : L'électrolyse alcaline, l'électrolyse acide (proton exchange membrane) et l'électrolyse à haute température.

3. Photocatalyse

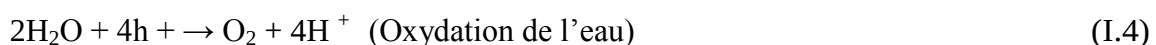
a. Définition

La photocatalyse a été introduite dans plusieurs laboratoires européens au cours des années 60 [31]. Le titre d'un travail de Doerffler et Hauffe de 1964 qui étudiait l'oxydation du CO sur du ZnO a utilisé le terme « photocatalyse » pour la première fois [32]. Ensuite, Juillet et Teichner ont examiné la photo-oxydation d'alcanes légers en phase gaz pour déterminer la capacité de l'oxyde de titane (TiO_2) à absorber des photons [33]. La photocatalyse est un processus chimique qui utilise des catalyseurs appelés photocatalyseurs pour accélérer une réaction chimique en utilisant la lumière, généralement la lumière solaire (Figure I.8). En raison du fait que le catalyseur n'est pas utilisé par la réaction et doit rester inchangé jusqu'à la fin de celle-ci, il se trouve généralement en plus faible quantité que les réactifs. Il existe deux principaux types de catalyseurs en fonction de la nature du catalyseur :

Homogène : Le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (liquide en général).

Hétérogène : Le catalyseur est souvent sous forme solide, tandis que les réactifs et le catalyseur sont deux phases distinctes. De nombreuses études de recherche ont été effectuées sur le processus complexe de la photocatalyse. Le concept est basé sur le fait qu'un matériau semi-conducteur, également connu sous le nom de photocatalyseur, absorbe les photons d'un rayonnement pour réaliser ou accélérer certaines réactions chimiques gazeuses ou liquides [34].

La photocatalyse est un type de catalyse hétérogène dans lequel la lumière, plutôt que la chaleur, sert d'énergie pour activer les réactions. La génération d'un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction est facilitée par les photocatalyseurs (semi-conducteurs) qui absorbent les photons. Ces bandes sont séparées énergétiquement par une bande interdite appelée énergie de gap (E_g). Il est important de noter que le processus de photocatalyse de l'eau se déroule selon quatre réactions suivantes [35] :



L'équation bilan est donnée par la réaction suivante :



De plus, un matériau semi-conducteur utilisé dans les procédés de photocatalyse sous lumière visible doit vérifier plusieurs conditions, dont les plus importantes sont les suivantes [36, 37] :

- Les potentiels redox de BV et BC adaptés aux réactions d'oxydation et de réduction, respectivement, et une énergie de bande interdite inférieure à 3 eV. Une capacité de séparation des électrons et des trous photoexcités.
- Une stabilité chimique contre la photo corrosion dans des milieux aqueux.
- Des propriétés cinétiques appropriées pour transférer les électrons de la surface du SC vers l'eau.
- Faible coût.

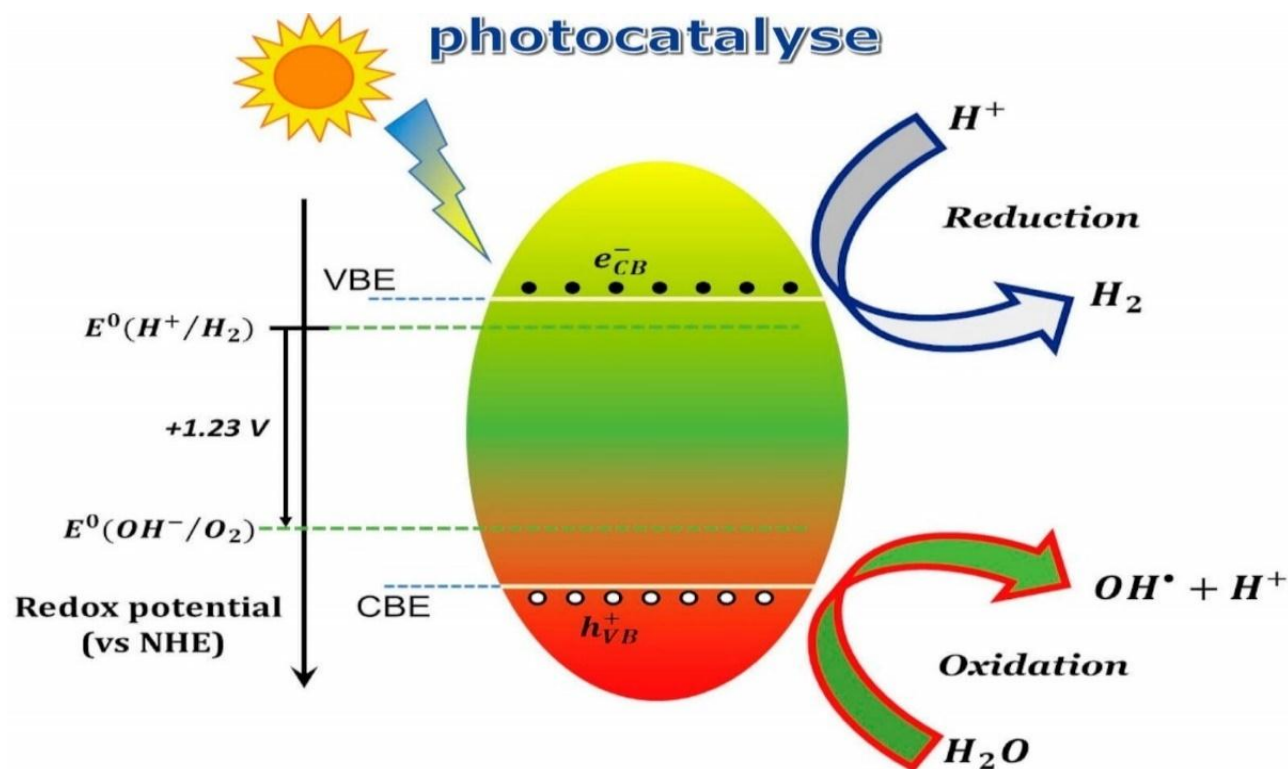


Figure I.8 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse [38]

b. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est une réaction redox (réduction-oxydation) qui se produit lorsque la lumière excite un semi-conducteur (par exemple TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZnS , CdS ...). Grâce à cette réaction, les polluants sont décomposés et dégradés par l'utilisation des rayons lumineux projetés sur un catalyseur (photocatalyseur) [39]. Le processus photocatalytique peut être divisé en cinq étapes (Figure I.9) :

1. Migration diffusionnelle des polluants d'une phase fluide vers celle du photocatalyseur, y compris dans la porosité du photocatalyseur.
2. Adsorption des polluants à la surface du catalyseur.
3. Réaction chimique en phase adsorbée.
4. Désorption des produits.
5. Migration diffusionnelle des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide.

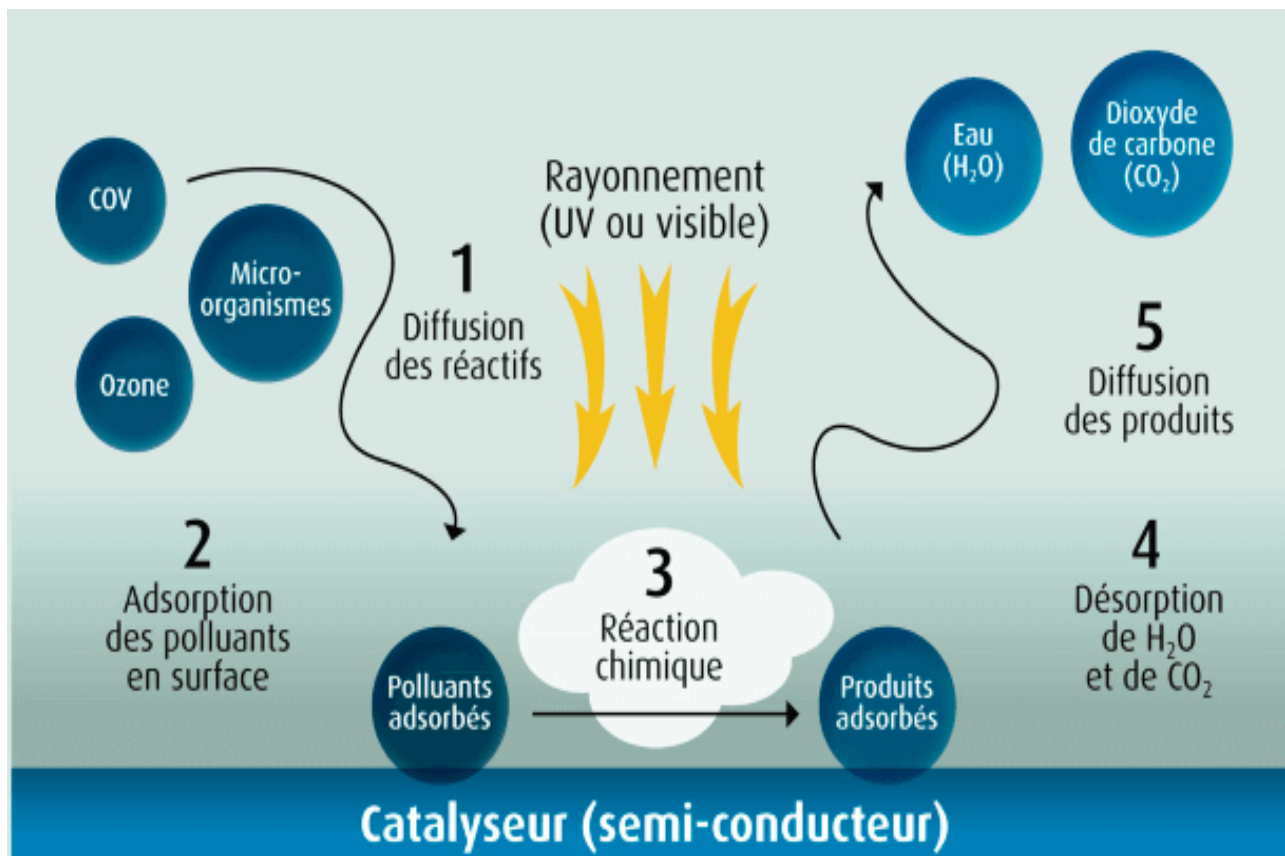


Figure I.9 : Schéma présentant le processus photocatalytique [40]

c. Les facteurs influençant la photocatalyse

i. Effet du pH

La charge des particules, la taille du potentiel combiné et les positions des bandes de conduction et de valence sont fortement influencées par le pH de la solution aqueuse à la surface du catalyseur [41]. L'activité de l'amphotère photocatalytique et le pH de la solution réactionnelle déterminent grandement l'efficacité des procédés. La charge superficielle du photocatalyseur est affectée par le pH de la solution. Le pH auquel la charge superficielle du catalyseur est nulle est appelé point de charge zéro ou point isoélectrique (pH pzc) [42].

ii. Effet de la température

La dépendance des réactions photocatalytiques à la température de réaction a été largement étudiée [43]. Le système photocatalytique fonctionne à température ambiante lors de l'activation photonique et ne nécessite pas de chauffage. Alors que l'énergie d'activation apparente est souvent très faible dans la plage de température intermédiaire entre (20 et 80 °C), l'énergie réelle est nulle [44]. L'adsorption, phénomène exothermique spontané, est favorisée par la diminution de la température [45]. L'absence de chauffage favorisera les réactions photocatalytiques dans l'environnement, notamment la purification photocatalytique de l'eau. La cinétique du processus de décomposition n'est que peu influencée par la température, ce qui permet un fonctionnement à température contrôlée entre (20°C et 80°C) et donc d'importantes économies d'énergie.

iii. Effet de la longueur d'onde

La longueur d'onde utilisée détermine la vitesse de la réaction photocatalytique. Cette dernière doit correspondre au moins à l'énergie de la bande interdite du SC pour l'activation du photocatalyseur. Cependant, des énergies beaucoup plus élevées risquent d'augmenter les réactions parasites de la photochimie, perturbant ainsi le mécanisme réactionnel [46].

iv. Effet d'énergie de bande interdite

Une des principales limitations de la photocatalyse est l'énergie de bande interdite, car ce processus ne peut être effectué que si le photocatalyseur a une énergie de bande interdite suffisante. Par conséquent, l'utilisation de photocatalyseurs ayant des énergies interdites peu élevées (1-3eV) est essentielle pour l'absorption du rayonnement visible [47].

***Chapitre II : Généralité sur les
photocatalyseurs utilisés pour la
production de l'hydrogène par
photocatalyse***

I. Généralité sur les photocatalyseurs

La production d'hydrogène par photocatalyse est une méthode prometteuse pour produire de l'hydrogène propre et renouvelable à partir de l'eau. Les matériaux utilisés dans cette technologie sont appelés photocatalyseurs, qui sont capables de réaliser deux fonctions essentielles : la fonction optique, qui consiste à absorber le plus d'énergie solaire, et la fonction catalytique, qui permet la décomposition de la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène [48]. Les recherches sur des photocatalyseurs ayant une efficacité élevée tout en respectant les conditions du photoclivage de l'eau n'ont pas cessé d'augmenter, notamment, depuis que ce procédé a été démontré par Fujishima et Honda, et depuis, Plusieurs types de matériaux peuvent être utilisés comme photocatalyseurs pour la production d'hydrogène par photocatalyse [49].

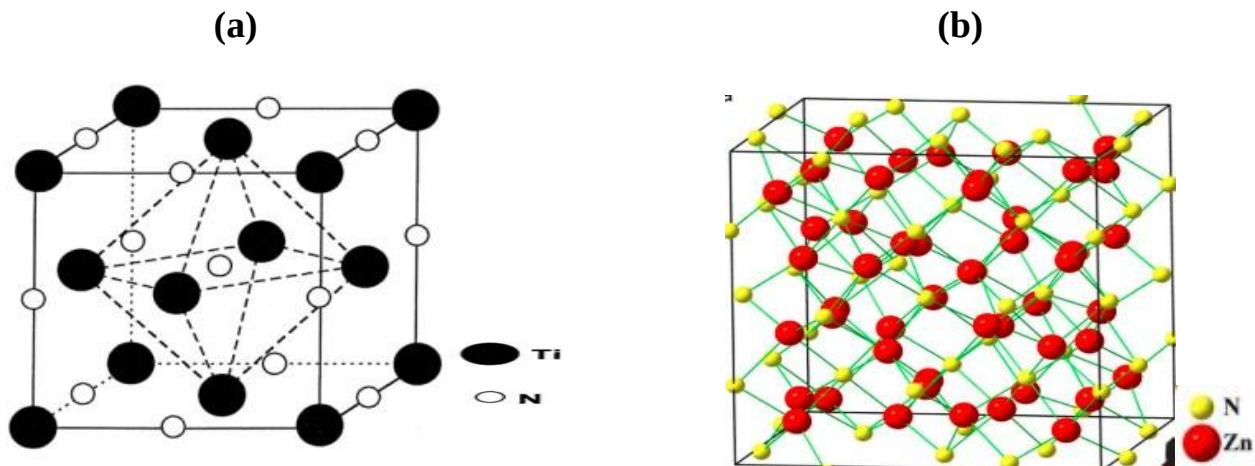
Le dioxyde de titane (TiO_2), le sulfure de zinc (ZnS) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont les oxydes métalliques les plus couramment utilisés. En raison de leurs propriétés photocatalytiques élevées et de leur stabilité chimique, ces matériaux ont été largement étudiés [50, 51]. Le dioxyde de titane (TiO_2) est l'un des photocatalyseurs les plus étudiés et les plus utilisés pour produire de l'hydrogène par photocatalyse. Grâce à sa structure cristalline stable et à sa large bande interdite, il possède une activité photocatalytique exceptionnelle en présence de lumière ultraviolette. Un autre catalyseur largement étudié pour la production d'hydrogène par photocatalyse est le sulfure de zinc (ZnS). En raison de sa structure cristalline stable et de sa large bande interdite, il présente une activité photocatalytique élevée dans le visible. De plus, il est abondant, peu coûteux et respectueux de l'environnement, ce qui en fait un matériau attrayant pour la production d'hydrogène. L'oxyde de zinc (ZnO) est un autre photocatalyseur utilisé pour produire de l'hydrogène par photocatalyse. Il a une bonne stabilité chimique et une bonne activité photocatalytique visible. De plus, il est peu coûteux et facilement accessible, ce qui en fait un matériau intéressant pour l'application industrielle de la production d'hydrogène. En plus des oxydes métalliques, d'autres types de matériaux sont également étudiés pour produire de l'hydrogène par photocatalyse, comme : En raison de leur sensibilité à la lumière visible et de leur bande interdite plus étroite par rapport aux oxydes métalliques, les sulfures métalliques (CdS et ZnS) sont considérés comme des candidats potentiels pour la photocatalyse. Selon Zhu et Zach, les matériaux nanocomposites, schéma Z et systèmes à hétérojonctions sous forme de nanoparticules, peuvent être utilisés comme photocatalyseurs. Contrairement aux

photocatalyseurs simples, les semi-conducteurs à hétérojonctions offrent un meilleur système de séparation électron-trou et peuvent réduire l'énergie gaspillée par leur recombinaison, ce qui conduit à une activité photocatalytique plus élevée [52].

Cependant, d'autres types des photocatalyseurs à deux dimensions ont également été étudiés pour améliorer l'efficacité de cette technologie tels que : les nitrures métalliques, les dichalcogénures métalliques, les nanotubes de carbone et les nanofeuillets de graphène, offrent une plateforme idéale pour améliorer l'efficacité de la photocatalyse. Ces matériaux présentent des propriétés uniques qui les rendent particulièrement adaptés à la photocatalyse et ouvrent la voie à de nombreuses applications potentielles dans le domaine de l'énergie et de l'environnement.

1. Nitrures métalliques

Les nitrures métalliques récemment présentent un nouvel intérêt en tant que matériau prometteur dans diverses applications, notamment, en tant que photocatalyseur, tels que le nitrure de titane (TiN), le nitrure de zinc (Zn_3N_2) et le nitrure de tungstène (WN) (Figure II.1).



(c)

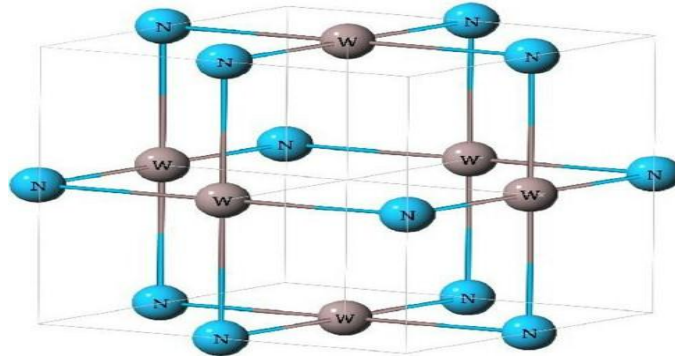


Figure II.1 : Structures cristallines des nitrures métalliques, tels que (a) le nitrure de titane (TiN) (b) et nitrure de zinc (Zn_3N_2) (c) du nitrure de tungstène (WN) [53, 54, 55]

Dans la production d'hydrogène par photocatalyse, les nitrures métalliques présentent plusieurs avantages. Ils sont des matériaux largement étudiés pour leur capacité à agir comme des photocatalyseurs efficaces dans ce processus. Ils sont capables d'absorber la lumière du soleil sur une large gamme de longueurs d'onde et de générer des paires électron-trou impliquées dans la réaction d'hydrogène, et ils sont abondants dans la nature, ce qui les rend économiquement viables. De plus, leur structure cristalline et leurs propriétés électroniques les rendent utiles dans la lutte contre le réchauffement climatique car ils absorbent bien la lumière et convertissent l'eau en hydrogène avec une efficacité élevée [56]. La photocatalyse des nitrures métalliques produit de l'hydrogène grâce à l'excitation électronique induite par la lumière. Les électrons de valence sont excités de leur état fondamental à un état d'énergie supérieure lorsque les nitrures métalliques sont exposés à la lumière ou à toute autre source de lumière. Les électrons excités peuvent alors réagir avec les molécules d'eau adsorbées à la surface du catalyseur, ce qui entraîne la production d'hydrogène [57].

Malgré les nombreux avantages des nitrures métalliques, il existe encore des défis à relever pour améliorer l'efficacité de la production d'hydrogène par photocatalyse. Par exemple, la recombinaison des électrons excités et les trous (lacunes d'électrons) à la surface du catalyseur limitent la réaction de production d'hydrogène. De plus, la largeur de bande interdite des nitrures métalliques réduit leur absorption de la lumière solaire, ce qui réduit leur efficacité de production d'hydrogène. La production d'hydrogène par photocatalyse des nitrures métalliques est une

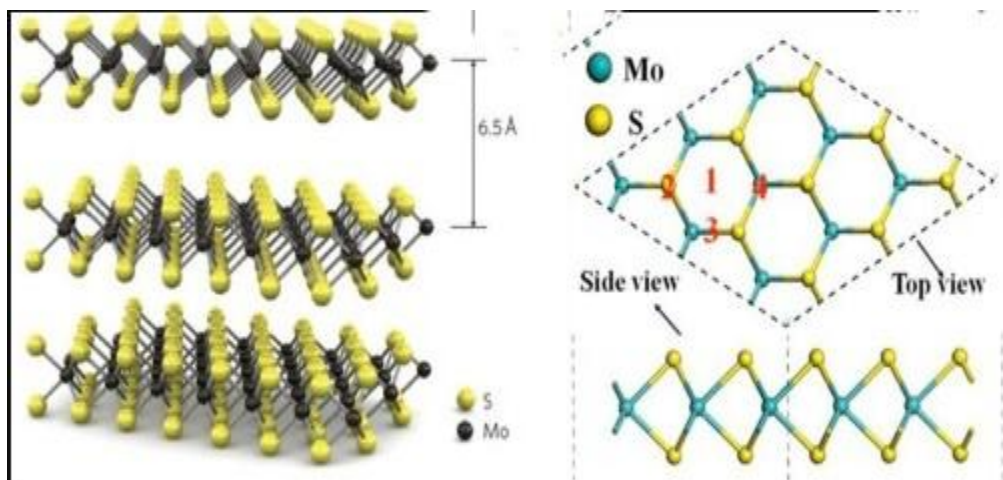
méthode prometteuse pour répondre aux besoins énergétiques actuels et réduire notre dépendance aux combustibles fossiles. Ces catalyseurs sont abondants, non toxiques et excellents pour le photovoltaïque. Mais des recherches supplémentaires sont nécessaires pour surmonter les défis liés à la recombinaison des charges et à l'absorption de la lumière afin d'améliorer l'efficacité de cette technologie et d'encourager sa mise en œuvre à grande échelle.

2. Dichalcogénures métalliques

Les dichalcogénures métalliques comprennent le diséléniure de tungstène (WSe_2) et le disulfure de molybdène (MoS_2) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs pour la production d'hydrogène par photocatalyse (Figure II.2). Ces matériaux ont une structure en feuille, dans laquelle chaque atome de métal est lié à deux atomes de chalcogène (soufre, sélénium ou tellure). Ils ont des bandes interdites directes et une forte interaction entre les électrons et les trous, ce qui favorise la séparation des charges et l'efficacité de la photocatalyse [58].

La production d'hydrogène à l'aide de photocatalyseurs métalliques a plusieurs avantages : ils sont abondants dans la nature, économiquement viables et réduisent les coûts de production. De plus, ils sont durables et stables, ce qui permet une production continue d'hydrogène.

(a)



(b)

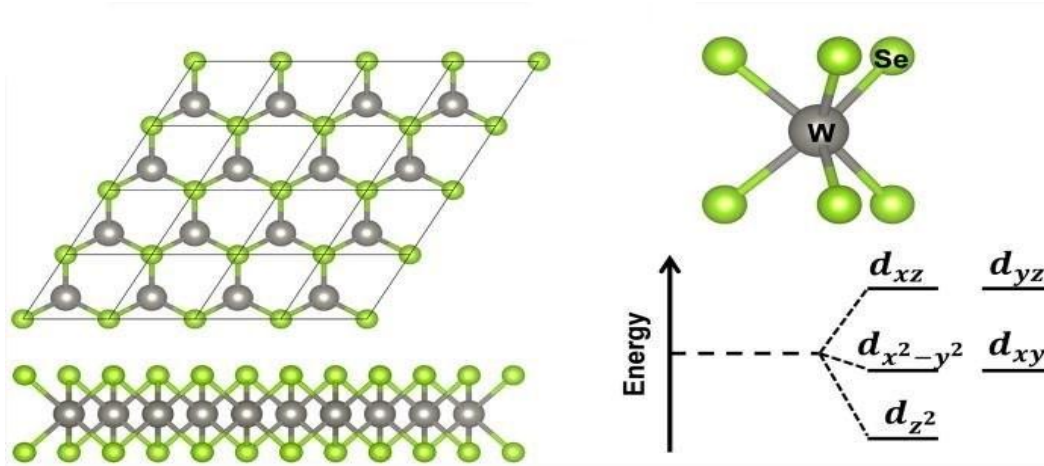


Figure II.2 : Structures cristallines des dichalcogénures métalliques, tels que (a) le disulfure de molybdène (MoS₂) (b) et disélénure de tungstène (WSe₂) [59, 60]

Les dichalcogénures métalliques sont capables de convertir efficacement la lumière solaire en hydrogène grâce à leur activité photocatalytique avantageuse [61]. Cela les rend plus efficaces que d'autres matériaux photocatalytiques comme le dioxyde de titane (TiO₂), qui nécessite une lumière ultraviolette pour être activé. Une méthode prometteuse pour la production d'hydrogène propre et durable par photocatalyse à partir de dichalcogénures métalliques [62]. Cependant, pour améliorer leur efficacité et leur recyclabilité, il y a encore des problèmes techniques à résoudre. La recherche future dans ce domaine devrait se concentrer sur la création de nouveaux matériaux photocatalytiques et sur l'optimisation des conditions de réaction afin de rendre la production d'hydrogène par photocatalyse plus efficace et viable à grande échelle.

3. Phosphorène

Parmi les divers semi-conducteurs, le phosphorène est le plus étudié en raison de sa forte activité photocatalytique. Le phosphorène est un matériau 2D composé de phosphore qui a récemment attiré l'attention en raison de ses propriétés uniques (Figure II.3). Il a une structure en feuille de graphène, une excellente conductivité électronique et une large bande interdite, ce qui en fait un excellent photocatalyseur pour la production d'hydrogène. La photocatalyse utilise la lumière

solaire comme source d'énergie pour favoriser des réactions chimiques, et le phosphorène est un candidat idéal pour ce processus en raison de sa sensibilité élevée à la lumière visible [63].

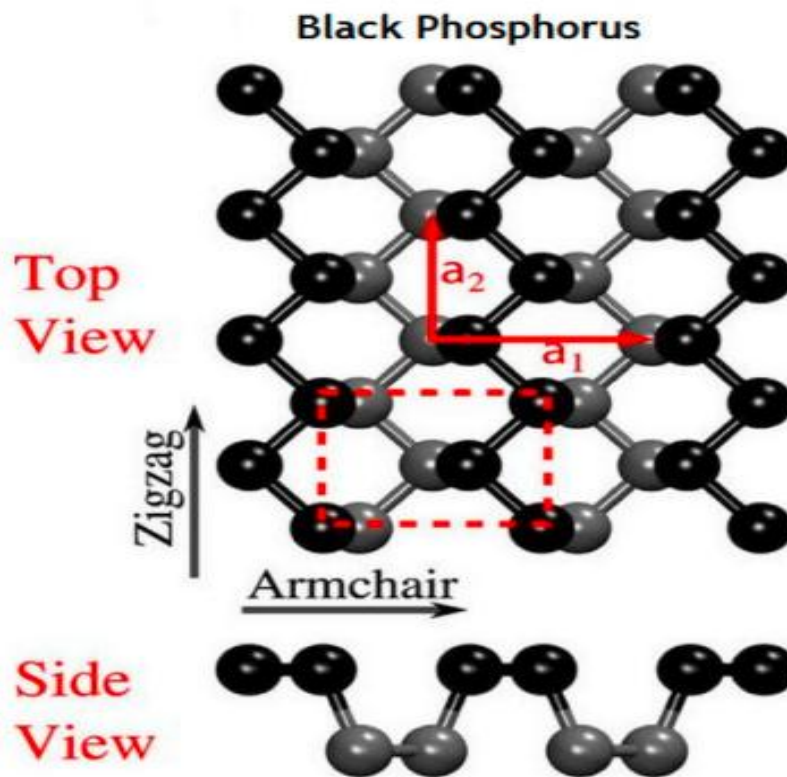


Figure II.3 : Structure cristalline du phosphorène [64]

La photocatalyse du phosphorène produit de l'hydrogène en séparant les charges à la surface du matériau sous l'irradiation solaire. Les électrons sont excités par la lumière incidente dans la bande de valence du phosphorène. Ils sont ensuite transférés dans la bande de conduction [65]. Ce transfert de charges crée des trous dans la bande de valence, qui sont des sites actifs pour diverses réactions chimiques notamment la réduction de l'eau en hydrogène. Par rapport aux autres photocatalyseurs la photocatalyse à partir de phosphorène présente plusieurs avantages. En premier lieu, elle utilise l'énergie solaire, une source d'énergie renouvelable abondant et gratuite. Cela permet de diminuer l'utilisation des combustibles fossiles et de réduire les émissions de gaz à effet de serre. De plus, le phosphorène a une excellente efficacité de conversion de l'énergie solaire en hydrogène, ce qui le rend intéressant pour les applications de production d'hydrogène à grande échelle [66].

4. Nanofeuillets de graphène

Un domaine de recherche en expansion est la production d'hydrogène par photocatalyse à partir de nanofeuillets de graphène. Les nanofeuillets de graphène sont des structures bidimensionnelles constituées d'une seule feuille de graphène et peuvent être utilisées comme photocatalyseurs (Fig. II.4). De plus, ils ont une surface spécifique élevée, ce qui favorise les réactions chimiques impliquées dans la photocatalyse qui produisent de l'hydrogène [67]. Les nanofeuillets de graphène peuvent également transférer efficacement les électrons produits lors du processus de photocatalyse, ce qui les rend utiles pour une production efficace d'hydrogène. En revanche, la photocatalyse implique l'utilisation de catalyseurs photosensibles pour provoquer des réactions chimiques sous l'effet de la lumière [68]. Les caractéristiques uniques des nanofeuillets de graphène en font d'excellents catalyseurs pour cette réaction. Pour commencer, la large bande interdite du graphène lui permet d'absorber une grande partie du spectre solaire, y compris la lumière visible [69]. Cela permet aux nanofeuillets de graphène d'utiliser efficacement la lumière du soleil pour produire de l'hydrogène dans une réaction.

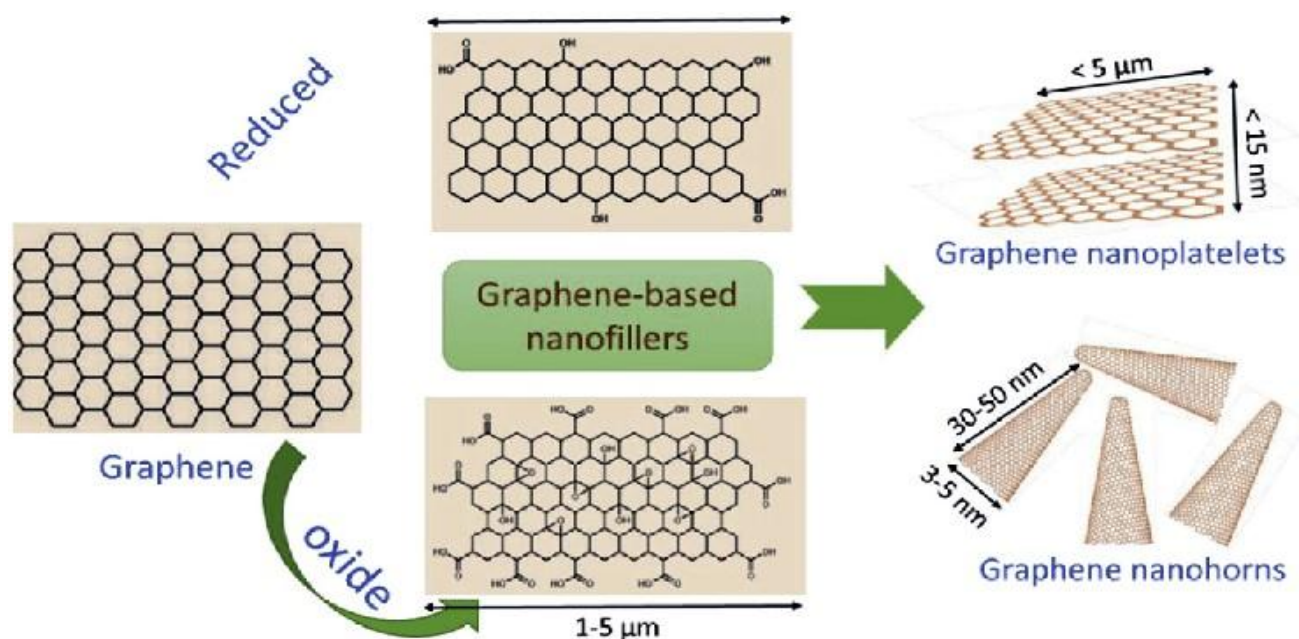


Figure II.4 : Structures cristallines des nanofeuillets de graphène [70]

Par conséquent, le graphène offre une alternative prometteuse aux catalyseurs traditionnels, comme le dioxyde de titane, qui sont moins efficaces dans l'utilisation de la lumière visible. Les nanofeuillets de graphène ont un avantage en raison de leur surface spécifique élevée. En raison

de leur structure en feuilles, ils ont une surface en contact avec l'eau importante, ce qui favorise l'adsorption et la dissociation des molécules d'eau pour produire de l'hydrogène. De plus, leur taille nanométrique facilite la réaction de photocatalyse en permettant une dispersion homogène dans les solutions. Il existe un fort potentiel pour la production d'hydrogène par photocatalyse à partir de nanofeuillets de graphène pour répondre aux besoins énergétiques croissants de notre société. Le graphène est un candidat idéal pour la photocatalyse en raison de sa conductivité, de son absorption de lumière et de sa surface particulière. Cependant, pour optimiser les performances de cette technologie prometteuse et surmonter les défis liés à la stabilité du graphène, des recherches supplémentaires sont nécessaires [71].

II. Modification du photocatalyseur pour augmenter la production de H₂

Pour améliorer l'activité et le rendement de la production d'hydrogène photocatalytique, la modification est apportée sur la surface du photocatalyseur et sur le système réactionnel. La modification vise à développer un photocatalyseur avec des meilleures propriétés pour la production d'hydrogène photocatalytique, qui est affectée par trois facteurs, à savoir : l'efficacité de séparation pour les électrons-trous photo-générés ; l'efficacité de réduction de l'eau des électrons photo-générés et l'activité de la lumière visible du photocatalyseur. Les modifications les plus importantes pouvant être apportées à la photocatalyseur, c'est le dopage et le couplage des photocatalyseurs pour améliorer l'activité et la génération d'hydrogène photocatalytique [72].

1. Dopage

Les propriétés d'un semi-conducteur sont profondément modifiées lorsqu'il reçoit des impuretés. Le terme "dopé" est utilisé pour décrire le semi-conducteur. La plupart du temps, lorsque l'on parle de semi-conducteurs, on parle de semi-conducteurs extrinsèques, qui sont les plus courants dans les applications et ont des propriétés particulières qui découlent de la présence d'impuretés ou des écarts de composition entre les divers constituants. Dans le domaine des semi-conducteurs, un dopant est une impureté en petites quantités ajoutée à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. La quantité de porteurs de charge des semi-conducteurs influence en grande partie leurs propriétés. Les électrons ou les trous sont responsables de ces transporteurs. Le dopage consiste à incorporer des atomes provenant d'un autre matériau dans la

matrice d'un matériau donné. Certains atomes initiaux seront remplacés par ces atomes, introduisant ainsi plus d'électrons ou de trous. Les atomes du matériau dopant, également connu sous le nom d'impuretés, sont en phase diluée et leur concentration est inférieure à celle des atomes du matériau initial [73].

Selon la figure II.5, il existe deux types de dopage : le dopage de type N, qui consiste à produire un excès des électrons, qui sont chargés négativement ; et le dopage de type P, qui consiste à produire un manque des électrons, donc un excès des trous. Un électron périphérique est nécessaire pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales si l'atome dopant est de la colonne précédente. Une carence en électron, ou un trou, se manifeste alors. Comme il est capable de recevoir un électron supplémentaire de la bande de valence, l'atome inséré est appelé accepteur (d'électron) s'agit d'un dopage p. L'atome dopant de la colonne suivante possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un élément n'est pas utilisé. Ainsi, il se trouve dans un état de système ouvert. Le donneur (d'électron) est l'atome qui a été inséré. Cela constitue une forme de dopage n [74].

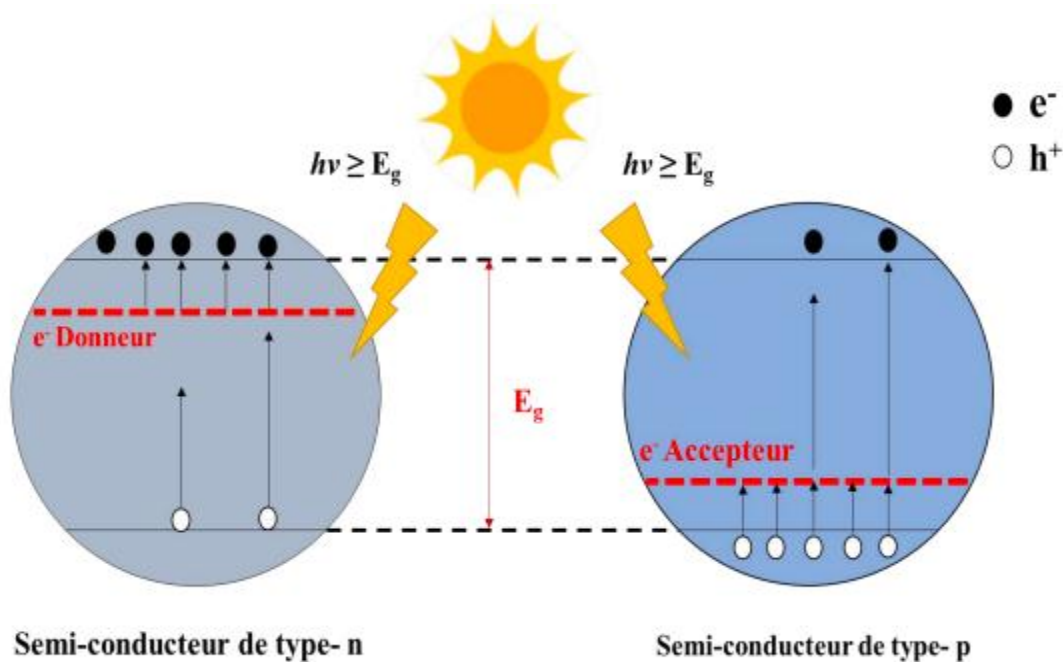


Figure II.5 : Illustration du dopage de type n et p dans un matériau semi-conducteur [75]

2. Couplage des photocatalyseurs

Une autre façon de produire de l'hydrogène en utilisant la lumière visible est le couplage. Le semi-conducteur à grande bande interdite et le semi-conducteur à petite bande interdite peuvent recevoir des électrons CB lorsqu'ils sont connectés à un niveau CB plus négatif. Par conséquent, il y a une séparation importante des trous et des électrons. La sensibilisation au colorant est similaire à ce processus (Figure II.6). Les électrons sont injectés d'un semiconducteur à un autre semiconducteur au lieu d'un colorant excité au semi-conducteur.

Lorsque les conditions suivantes sont remplies, le couplage réussi des deux semi-conducteurs pour la production d'hydrogène photocatalytique à division d'eau sous irradiation à la lumière visible est possible : (1) Les semi-conducteurs doivent être exempts de photo corrosion, (2) Les semi-conducteurs à petite bande interdite doivent pouvoir être excités par la lumière visible, (3) Les semi-conducteurs à grande bande interdite doivent avoir un CB plus négatif que $E(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$, et (4) L'injection d'électrons doit être rapide et efficace [76].

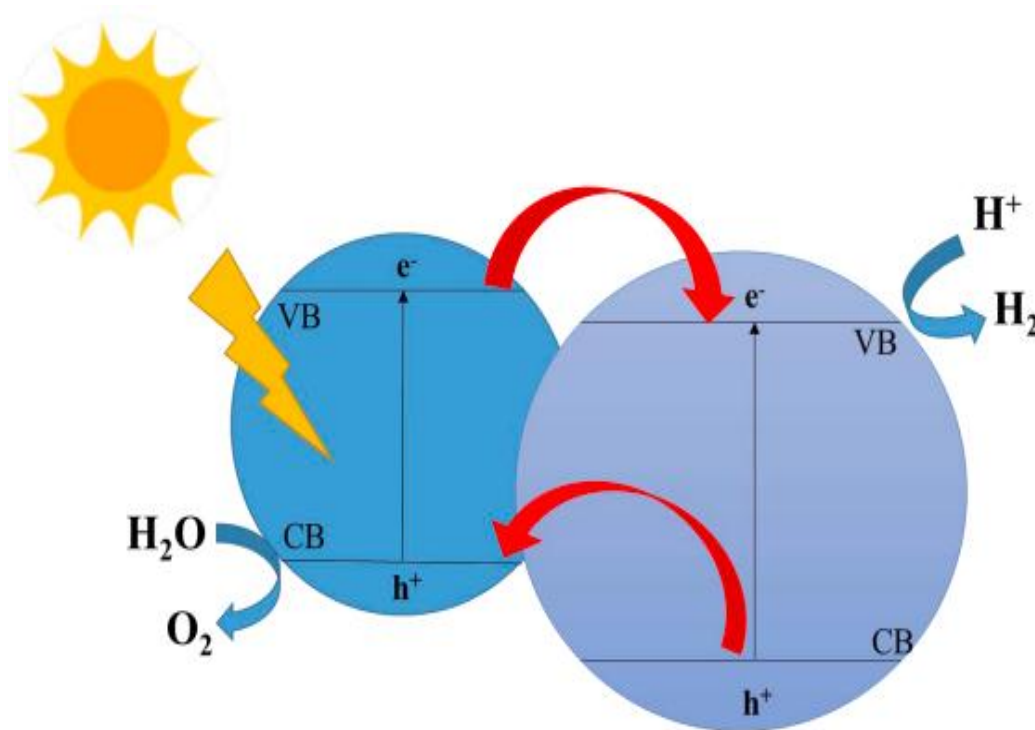


Figure II.6 : Représente le processus de couplage des photocatalyseurs [77]

***Chapitre III : Méthode du calcul et
propriétés optoélectroniques
fondamentales des matériaux***

I. Historique

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. En plus, la majorité des propriétés des matériaux peuvent être déduites par simulations numériques de système à N corps décrit par la mécanique quantique.

La formulation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons sous la forme d'une équation d'onde a été donnée par Erwin Schrödinger dans les années 1920. La physique quantique dépend de cette équation. Malheureusement, la seule solution correcte concerne les systèmes moléculaires à un seul électron. En conséquence, la plupart des équations sont trop grandes pour accepter des solutions analytiques, elles sont donc approximatives ou numériques. Pour les systèmes comportant de nombreux électrons, il est préférable de se contenter d'une solution approximative. Le but de la physique quantique est de trouver l'une des équations de Schrödinger la plus proche de l'équation d'un système physique réel. Comprendre et maîtriser l'organisation intime des particules qui composent les cristaux est l'une des problématiques de la physique qui constitue toujours un défi pour les physiciens de la matière.

Ce chapitre présente les principaux concepts physiques utilisés dans ce domaine. Nous commençons par un bref résumé des concepts de base et introduisons l'équation de Schrödinger, très utile en physique de la matière condensée. Nous détaillons ensuite les approximations utilisées pour simplifier le problème, où nous montrons les limites d'une résolution directe basée sur la fonction d'onde. Nous présentons également le théorème de Hohenberg-Kohn, qui constitue la base de la DFT et repose sur la densité électronique remplaçant la fonction d'onde. Nous définissons ensuite les principales approximations utilisées dans le domaine sous le titre de corrélation d'échange.

II. Approches ab-initio

1. Equation de schrödinger

La structure géométrique, les modes de vibration et d'autres observables fournissent une description de la structure électronique du système étudié, qui comprend (N électron) et (M

noyaux). Il est nécessaire de recourir à la mécanique quantique, qui repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger, car la mécanique classique se trouve incapable d'étudier ces systèmes. La structure électronique est obtenue à partir de l'équation de Schrödinger, qui est indépendante du temps :

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

Avec : H l'opérateur hamiltonien, ψ la fonction d'onde du système et E sa propre énergie.

En fait, plusieurs hypothèses ont été développées en raison de la simplicité de cette formule, ce qui implique certains problèmes [78]. Une équation du mouvement de toutes les particules d'un cristal peut être utilisée pour résoudre le problème général [79]:

$$H_{total} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{III.2})$$

Avec : T_e L'énergie cinétique des électrons, T_N L'énergie cinétique des noyaux, V_{ee} L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons, V_{NN} L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux et V_{Ne} L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

La solution de l'équation (III.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps par certaines approximations.

2. Approximation de Born-Oppenheimer

La seule option permettant cette simplification et cette résolution de l'équation de Schrödinger est de séparer l'électron et le noyau, selon Max Born-Oppenheimer (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967). La grande différence de masse entre les électrons et le noyau sert de base à l'approximation adiabatique, également « approximation adiabatique BO » [80, 81].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [82]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [83] .

L'hamiltonien total (III.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant [84] :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{III.3})$$

3. Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree a été développée par Douglas Hartree en 1920 [85]. Cette approximation définit le potentiel qu'il sépare en un potentiel électronique et un potentiel ionique. Chaque électron se sent dans un champ électrique créé par tous les électrons du système. L'équation de Hartree s'écrit donc sous la forme suivante :

$$e_i \psi_i(r) = [T_e + V_{ion}(r) + V_{elec}(r)] \psi_i(r) \quad (\text{III.4})$$

Avec la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{III.5})$$

D'après cette approximation cette approximation, l'énergie totale du système est :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + V_{ee} + V_{en} | \psi \rangle \quad (\text{III.6})$$

L'approximation de Hartree peut être très utile, par exemple quand appliqué aux atomes à plusieurs électrons, est aussi utile pour avoir une compréhension brute de la validité du modèle des électrons quasi-libres de métaux. Alors, c'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

III. La théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT

La solution d'un tel problème ainsi que sa représentation analytique s'annoncent une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

La théorie de la fonctionnelle de la densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par *Kohn* et *Sham* [86] ,Walter Kohn a proposé une

approximation de la théorie fonctionnelle de la densité dans les années (1970 ; 1998). Cette approximation est la plus importante en physique et en chimie du solide pour calculer la structure électronique, bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique. Mais elle est plutôt utilisée pour trouver une équation avec un modèle hamiltonien dont la solution fournit la densité électronique de ce système. C'est un modèle simple car la densité électronique est une unité moins complexe que la fonction d'onde.

1. Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie fonctionnelle de la densité est basée sur 2 théorèmes de Hohenberg et Kohn [87] :

Théorème 1 :

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{\text{fond}}] = F_{HK}[\rho_{\text{fond}}] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{\text{fond}}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{III.8})$$

Où : $F_{HK}[\rho_{\text{fond}}]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Théorème 2 :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$.

$$E[\rho_{\text{fond}}] = \min E[\rho] \quad (\text{III.9})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnelle dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$(T_{test}|H|T_{test})=E|\rho_{test}| \geq E_{fond} = (T_{fond}|H|T_{fond}) \quad (III.10)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

2. Les équations de Kohn et Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 a permis à la théorie de la densité fonctionnelle de rester la méthode la plus utilisée dans les calculs de structure électronique [88]. En utilisant des méthodes à particules indépendantes, cette méthode vise à déterminer les propriétés précises d'un système à plusieurs particules. Les équations de particules indépendantes obtenues en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$, l'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexe :

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_s[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (III.11)$$

L'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées est T_s :

$$T_s[n] = \langle \psi | T_e | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{Ne} \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (III.12)$$

L'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associé à l'auto interaction de la densité électronique est E_H définie par :

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (III.13)$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vue comme un problème de minimisation tout en respectant la densité, il est possible de faire varier les fonctions d'onde en ainsi l'équation variationnelle :

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial \varphi_i^*(r)} = \frac{\partial T_s}{\partial \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\partial E_{ext}}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{Hartree}}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)} \right] \frac{\partial n(r)}{\partial \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{III.14})$$

IV. Méthode (FP-LAPW) et Fonctionnelle d'échange-corrélation

1. Méthode (FP-LAPW)

L'équipe de Schwarz a développé la méthode « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) » qui repose sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire [89, 90]. On peut utiliser une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires, où la région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas de rayon R_{mt} , est la région II est appelée la zone interstitielle entre les sphères. La Figure III.1 représente schématiquement les deux catégories de région.

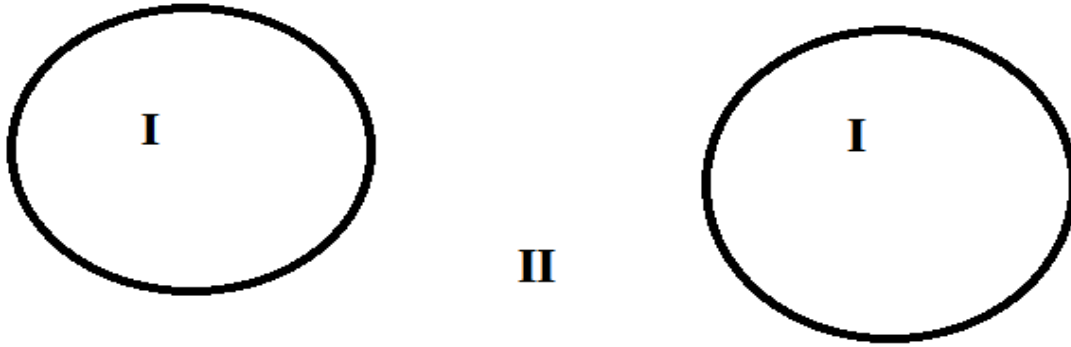


Figure III.1 : Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II

[91]

Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associé à l'auto interaction de la densité électronique est E_H définie par : Un paramètre de « coupure » $R_{mt} * K_{max}$, qui est le produit du

rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes plane, contrôle la convergence de cette base. La considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se limite pas à la composante sphérique est possible grâce à cette méthode. Les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul, contrairement aux techniques utilisant des pseudo-potentiels. En conséquence, une description précise des fonctions d'onde près du noyau est obtenue. Bien que ce soit la méthode la plus précise, elle nécessite beaucoup de temps de calcul. Depuis 1990, Blaha et Schwarz ont développé le code Wien2k à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne pour mettre en œuvre cette technique.

2. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Fondamentalement les fonctions d'onde du système électronique à plusieurs corps doivent toujours être antisymétriques, les contributions électroniques dans l'équation de Kohn-Sham sont traitées avec un terme appelé corrélation d'échange. La résolution de l'équation de Kohn-Sham est difficile en raison de la complexité formelle de ce dernier, mais cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, l'énergie E_{xc} écrite sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3r \quad (\text{III.15})$$

Plusieurs scientifiques ont été intéressés par ces approximations et ont fait d'énormes progrès en la matière. Nous allons présenter quelques définitions les plus courantes, qui sont les deux types d'approximations [92] :

- L'approximation de la densité locale (LDA)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA)

a. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA), qui considère la densité électronique des solides comme similaire à celle des gaz d'électrons, a été proposée par Kohn et Sham. Par conséquent, ils concluent que les effets de corrélation d'échange sont localisés. Cette approximation est exprimée par $E_{xc}[n(r)]$ sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)] d^3r = \int n(r) \{ \varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \varepsilon_c^{hom}[n(r)] \} d^3r \quad (\text{III.16})$$

Selon l'approximation LDA, la distribution de la densité ne produit pas une variation rapide. Malgré sa simplicité, cette approximation a fait ses preuves en traitant des systèmes non homogènes.

b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour cette approximation, il faut considérer le terme d'échange-corrélation non seulement comme une fonction de la densité, mais plutôt comme une fonction de la densité n et de sa variation locale. Une première méthode Kohn et Sham ont introduit l'approximation du Gradient d'Expansion (GEA), qui sera utilisée par d'autres auteurs, notamment dans les travaux d'Herman et al. [93]. Cependant, cette approximation n'a pas permis d'améliorer la LDA, ce qui a donné de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) est basée sur le choix des fonctions, qui permet une meilleure adaptation aux variations importantes afin de préserver les propriétés désirées. La forme générale du terme exchange-corrélation est écrite comme suit [94] :

$$E_{xc}^{GGA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n_\alpha, n_\beta \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3r \quad (\text{III.17})$$

Le potentiel d'échange corrélation est calculé à partir de :

$$V_{xc}^{LDA}(x) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) + \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)}{\delta \rho_\sigma(\vec{r})} \rho(\vec{r}) \quad (\text{III.18})$$

Où l'énergie d'échange d'un système de densité non polarisée $n(r)$. Il existe plusieurs versions de la GGA, mais celles de Perdew et Wang sont les plus courantes. En 2003, Tao et al ont présenté Meta-GGA, et Wu-Cohen a présenté GGA-WC en 2006.

V. Approches Correctifs

1. Introduction

La capacité théorique de la théorie de la densité fonctionnelle à décrire les propriétés de l'état fondamental des molécules et des solides a été reconnue. En principe, cette méthode fonctionne pour des densités qui changent lentement. Son avantage réside principalement dans le fait qu'il traite l'énergie d'échange et de corrélation de manière égale, ce qui n'est pas le cas dans la méthode de Hartree-Fock. Cependant, l'expérience ne soutient pas toutes les prédictions de la LDA. Par exemple, l'énergie de liaison des molécules et l'énergie de cohésion de la plupart des solides sont souvent surestimées alors que leur distance à l'équilibre est sous-estimée. Autre exemple, l'approximation LSDA est basée sur la théorie des gaz homogènes d'électrons ; il semble logique d'imputer le désaccord relevé pour ce type de matériaux à la présence d'électrons fortement localisés. Une densité qui ne change plus lentement en raison de cette forte localisation entraîne des inhomogénéités. LSDA sous-évalue alors l'énergie de corrélation et ne corrige pas suffisamment le terme de répulsion coulombienne. Les systèmes avec des électrons d ou f en couche ouverte présentent généralement ce défaut. De nombreuses améliorations ont été proposées pour réduire le désaccord survenant lors de l'application pratique de la théorie de Kohn-Sham. Ces améliorations visent à corriger l'approximation elle-même. La question est donc de savoir si ce désaccord et notamment l'erreur sur la prédiction de la bande interdite dans les calculs DFT-GGA est imputable à l'utilisation de la GGA ou inhérente la DFT elle-même.

Pour les systèmes périodiques, l'équation de KS pour une fonction d'onde d'un seul électron s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff,\sigma}^{KS}(r)\right)\psi_{i,\sigma}(r) = \varepsilon_{i,\sigma}\psi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{III.19})$$

Avec $v_{eff,\sigma}^{KS}(r) = v_{ext} + v_H + v_{xc,\sigma}$, est le potentiel multiplicatif efficace, qui est la somme du terme de corrélation d'échange (XC), du potentiel externe et de Hartree. Alors que les autres termes sont calculés numériquement, le dernier terme est donné approximativement.

La DFT ne peut pas prédire les propriétés des états excités, cela dit que les équations de KS sous-estiment le gap des semi-conducteurs ou les isolants. Parmi les solutions possibles l'utilisation du

potentiel optimisé effective appliqué au fonctionnel exchange exacte permet d'avoir le gap proche de l'expérimental mais cette méthode est trop lourde et le terme xc est peut-être empirique [95]. Alors on propose d'étudier les approches suivantes :

- Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ
- Fonctionnelles hybrides HSE06

2. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

La première version du potentiel d'échange proposée par Becke et Johnson [96] a récemment été publiée par Tran et Blaha [97] . Il s'agit du potentiel mBJ qui a été utilisé dans la version Wien2k la plus récente. Tran et Blaha ont proposé une simple modification du potentiel (BJ) proposée par Becke et Johnson [98] pour améliorer ces résultats et ont obtenu un accord favorable avec d'autres méthodes plus coûteuses en raison de leur grande auto-cohérence. La forme du potentiel (mBJ) proposé par Tran et Blaha est la suivante :

$$U_{\chi,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{\chi,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{III.20})$$

Le potentiel de Becke-Roussel et :

$$U_{\chi,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}) \quad (\text{III.21})$$

$U_{\chi,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [Becke (1989)] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice σ est la notation de spin.

3. Fonctionnelles hybrides HSE06

L'approche de fonctionnelles hybrides HSE06 est une méthode de calcul utilisée pour décrire les propriétés électroniques des systèmes moléculaires et solides. Cette approche combine à la fois les avantages des fonctionnelles de la densité locale (LDA) et des fonctionnelles de la densité non-locale (GGA) en incorporant un facteur d'échange non-local dans le calcul. Malheureusement, l'échange non local est problématique dans les solides. Pour cette raison Heyd Scuseria et Ernzerhof ont introduit l'hybride criblé Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [99, 100]. Fonction HSE06, divisant l'opérateur de Coulomb en une partie à courte portée (SR) et une partie à longue portée (LR) comme suit [101] :

$$\frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}}}_{(SR)} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}}_{(LR)} \quad (\text{III.22})$$

Pour les systèmes étendus, en évitant l'échange HF à longue portée qui pose problème. L'expression de HSE06 est la suivant :

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4} E_x^{SR-HF}(\omega) + \frac{3}{4} E_x^{SR-PBE}(\omega) + E_x^{LR-PBE}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (\text{III.23})$$

Avec un paramètre de filtrage ω qui est numériquement $\omega = 0.11a_0^{-1}$ dans la dernière variante de la fonction (HSE06). Les parties à courte et longue portée de la fonction PBE sont calculées selon la méthode décrite dans **Réf** [102].

VI. Les propriétés optiques et les phénomènes de transport

1. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques (coefficient d'absorption, la réflectivité, gap optique et la conductivité optique...) sont très utiles pour évaluer les caractéristiques optiques des matériaux. Le coefficient d'absorption et la conductivité optique sont obtenus à l'aide de la relation suivante [103, 104] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{III.24})$$

$$\text{Re}\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im}\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) \quad (\text{III.25})$$

La réflectivité $R(\omega)$ est calculée à l'aide de la formule de Fresnel [105] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)-1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega)+1}} \right|^2 \quad (\text{III.26})$$

La bande interdite optique peut être estimée par l'équation suivante [106] :

$$(\alpha \hbar \nu)^n = A(\hbar \nu - E_g) \quad (\text{III.27})$$

Où A est une constante dépendant de la probabilité de transition et α est le coefficient d'absorption, $\hbar \nu$ l'énergie du photon.

2. Les phénomènes de transport

Pour étudier la conductivité électrique du matériau, nous avons utilisé la théorie de Boltzmann, qui est implantée dans le package Boltztrap [107], et qui est donc calculée en fonction de la température sur la base de l'équation suivante :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[\frac{-\partial f_{\mu}(T; \mu)}{\partial \varepsilon} \right] \partial \varepsilon \quad (\text{III.28})$$

La conductivité électrique $\sigma_{\alpha\beta}$ est donnée par :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}) \quad (\text{III.29})$$

α et β indiquent les indices tensoriels, $\varepsilon(k)$ est (SB) et Ω est le volume de la cellule unitaire. N est le nombre de points k qui sont enlevés dans la zone de Brillouin. $v(k)$, $T(k)$ et f signifient respectivement la vitesse de la bande, le temps de relaxation et la fonction de Fermi.

Partie II : Production d'hydrogène par des photocatalyseurs 2D

***Chapitre I : Amélioration des propriétés
photocatalytiques du nitrure de bore
tétragonale et la production d'hydrogène en
fonction de la déformation et du pH***

I. Introduction

Les cristaux atomiques bidimensionnels, notamment le nitrure de bore, le graphène, le silicène, le germanène et le stanène, ont de nombreuses utilisations [108]. La création ou la manipulation de dispositifs nanoélectroniques, de cellules solaires et de dispositifs de stockage de l'énergie est possible grâce à l'utilisation de ces matériaux bidimensionnels. Les propriétés fondamentales du nitrure de bore ont attiré l'attention des scientifiques pour la recherche et l'expérimentation.

Les matériaux 2D sont considérés comme viables pour des applications en raison de leur diversité de structures cristallines. La production photocatalytique d'hydrogène a attiré l'attention pour sa transformation de l'énergie solaire en énergie chimique. Les matériaux bidimensionnels sont des options souhaitables pour des systèmes photocatalytiques efficaces, grâce à leur rapport surface-volume et à leur adaptabilité. Les avantages de l'utilisation de ces matériaux incluent une meilleure récolte de la lumière, un alignement approprié des bords de bande, une plus facile séparation des charges et une stabilité [109]. Le nitrure de bore hexagonal (BN) est un matériau unique pour la production de systèmes photocatalytiques durables et respectueux de l'environnement, et il présente des avantages significatifs comparés à d'autres matériaux pour la production photocatalytique d'hydrogène [110, 111].

Notre étude se concentre sur un nouveau matériau, le nitrure de bore tétragonal (t-BN), au coefficient d'absorption élevé. Les longueurs de bande entre les atomes de bore et de nitrure dans les carrés et les octogones, qui constituent le t-BN, sont respectivement égales à 1.73 Å et 1.63 Å. Les caractéristiques de photocatalyse et la production d'hydrogène sont calculées en fonction de la traction et du pH pour le nitrure de bore tétragonal (t-BN).

1. Propriétés structurelles du (t-BN)

Pour le nitrure de bore tétragonal (t-BN), les paramètres longueur de liaison, angles et flambage de la cellule unitaire formée des carrés et des octogones dans la supercellule (2 x 2 x 1) sont indiqués dans la Figure I.1. La structure de surface du t-BN est constituée de quatre atomes de bore et de quatre atomes de nitrure. Tout d'abord, nous avons calculé la relaxation du paramètre tétragonal t-BN, ce qui donne $a=b=10.81$ Bohr et $c=25.52$ Bohr [112]. En outre, nous avons trouvé les longueurs de bande des octogones et des carrés (B-N) à 1.73 Å et 1.63 Å, le flambage de (t-BN) à 15 Å, et le groupe spatial à 127_P4 /mbm. Le paramètre de relaxation et

l'énergie totale pour le nitrure de bore tétragonal (t-BN) ont été calculés en fonction de la traction dans le tableau I.1.

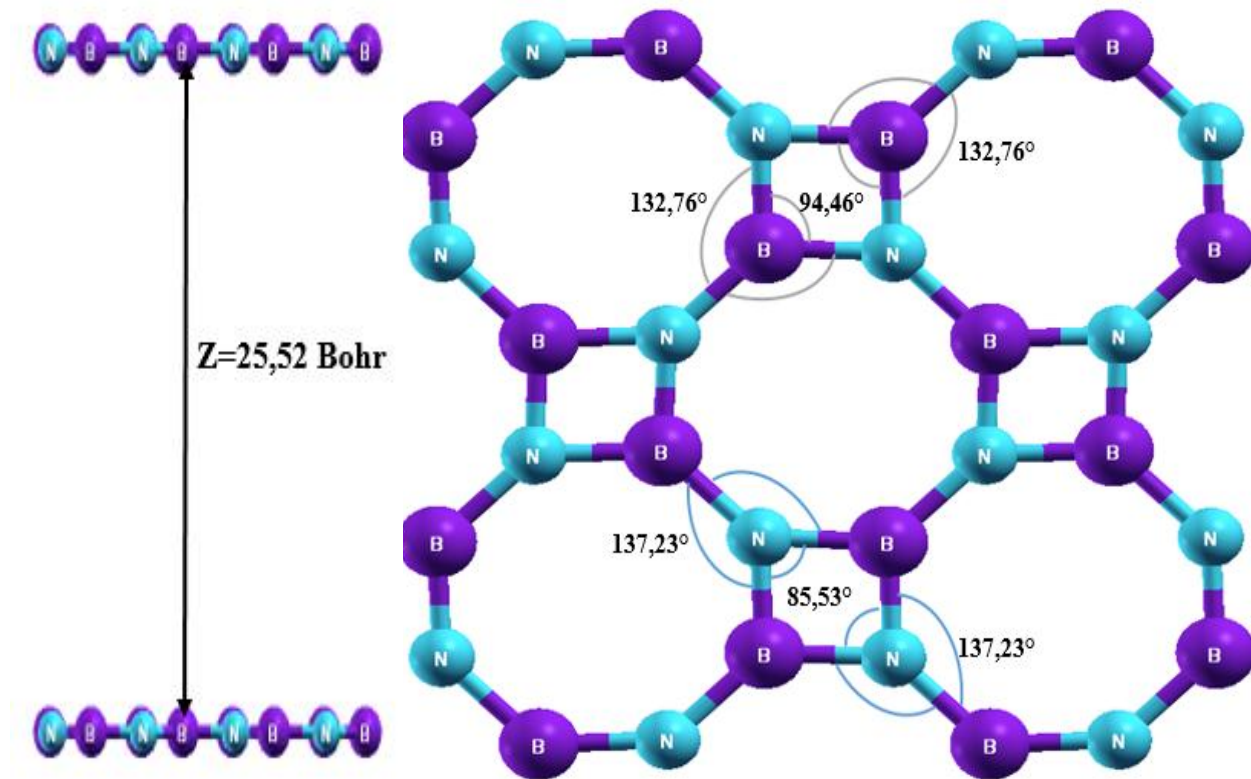


Figure I.1 : La structure cristalline du nitrure de bore tétragonal (t-BN)

ϵ (Strain)	$a=b$ (bohr)	c (bohr)	$E_t(R_y)$
0%	10.81	25.52	-636.53
2%	11.05	25.52	-636.38
4%	11.26	25.52	-636.24
6%	11.50	25.52	-636.08

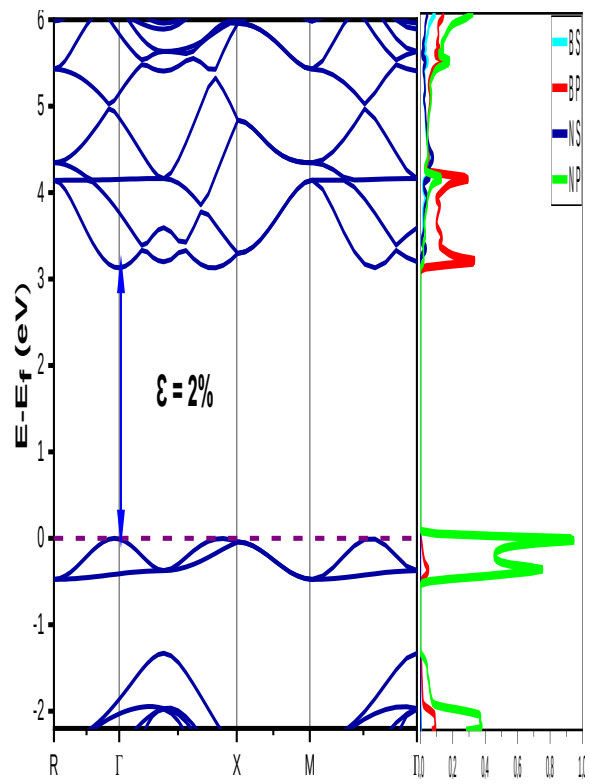
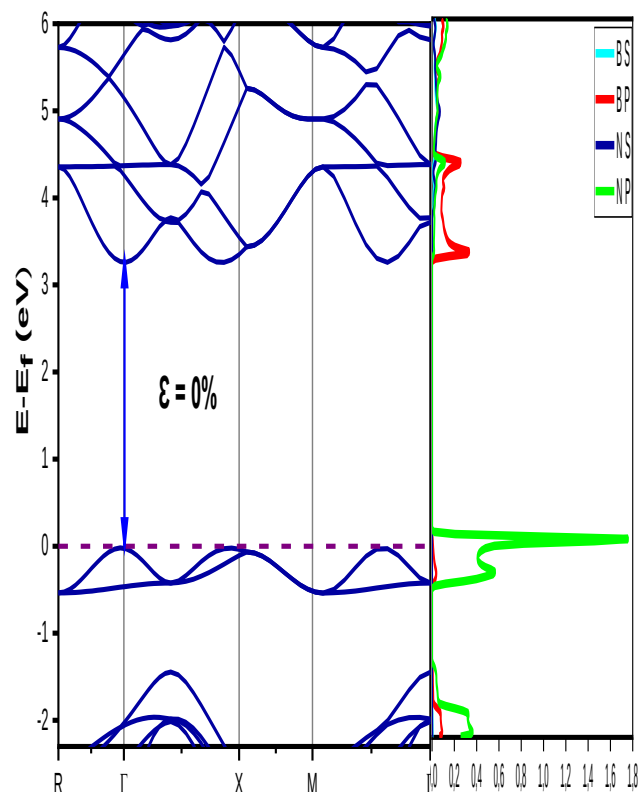
Tableau I.1 : Les paramètres de relaxation et l'énergie totale du t-BN sous contrainte (traction)

II. Propriétés électroniques du (t-BN)

La structure des bandes et la densité d'état sont des caractéristiques importantes qui expliquent le comportement et la composition électrique d'un matériau. Ils permettent une compréhension des liaisons chimiques et des états électriques des atomes du matériau. Les bandes de conduction partiellement remplies de métaux offrent une conductivité électrique élevée en favorisant la circulation du courant électrique, en contraste avec les isolants qui présentent une faible conductivité électrique.

D'après les calculs électroniques, la bande interdite sous contrainte de traction du nitrure de bore tétragonale (t-BN) le long des directions de haute symétrie (R- Γ -X-M- Γ) dans la zone de Brillouin est de (3.28 ; 3.12 ; 2.72 et 2.13 eV) pour le t-BN illustré à la Figure I.2. Le maximum de la bande de valence E_{VBM} et le minimum de la bande de conduction E_{CBM} pour les systèmes 0% et 2 % se trouvent au point Γ , tandis que pour les systèmes 4 % et 6 %, ils se trouvent à X et Γ , respectivement. Ces résultats démontrent que la bande interdite reste directe à 0 % et 2 %, mais à 4 % et 6 % la structure de bande passe d'une bande interdite directe à une bande interdite indirecte ($\Gamma \rightarrow \Gamma$ à $X \rightarrow \Gamma$). Notre matériau devient un semi-conducteur de type n lorsque le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction le E_{VBM} provient principalement des orbitales p de l'atome N pour tous les nitrures de bore tétragonaux (t-BN) soumis à une contrainte de traction (0 % à 6 %), selon l'analyse de la densité partielle d'états (PDOS). Cependant, la région de la bande de conduction E_{CBM} est principalement formée par les orbitales p des atomes B et N, avec une petite quantité d'orbitales S des atomes B et N.

Le tableau I.2 donne un aperçu des positions de la bande interdite et du bord de bande de E_{CBM} et E_{VBM} pour le nitrure de bore tétragonale (t-BN) à toutes les valeurs de traction (0 % à 6 %) par rapport à une électrode à hydrogène normale (NHE). La discussion qui précède montre que la déformation est une méthode utile pour accorder la structure de bande du nitrure de bore tétragonale (t-BN). Le gap peut être réglé dans une plage approximative de 3.28 eV à 2.13 eV avec différentes contraintes.



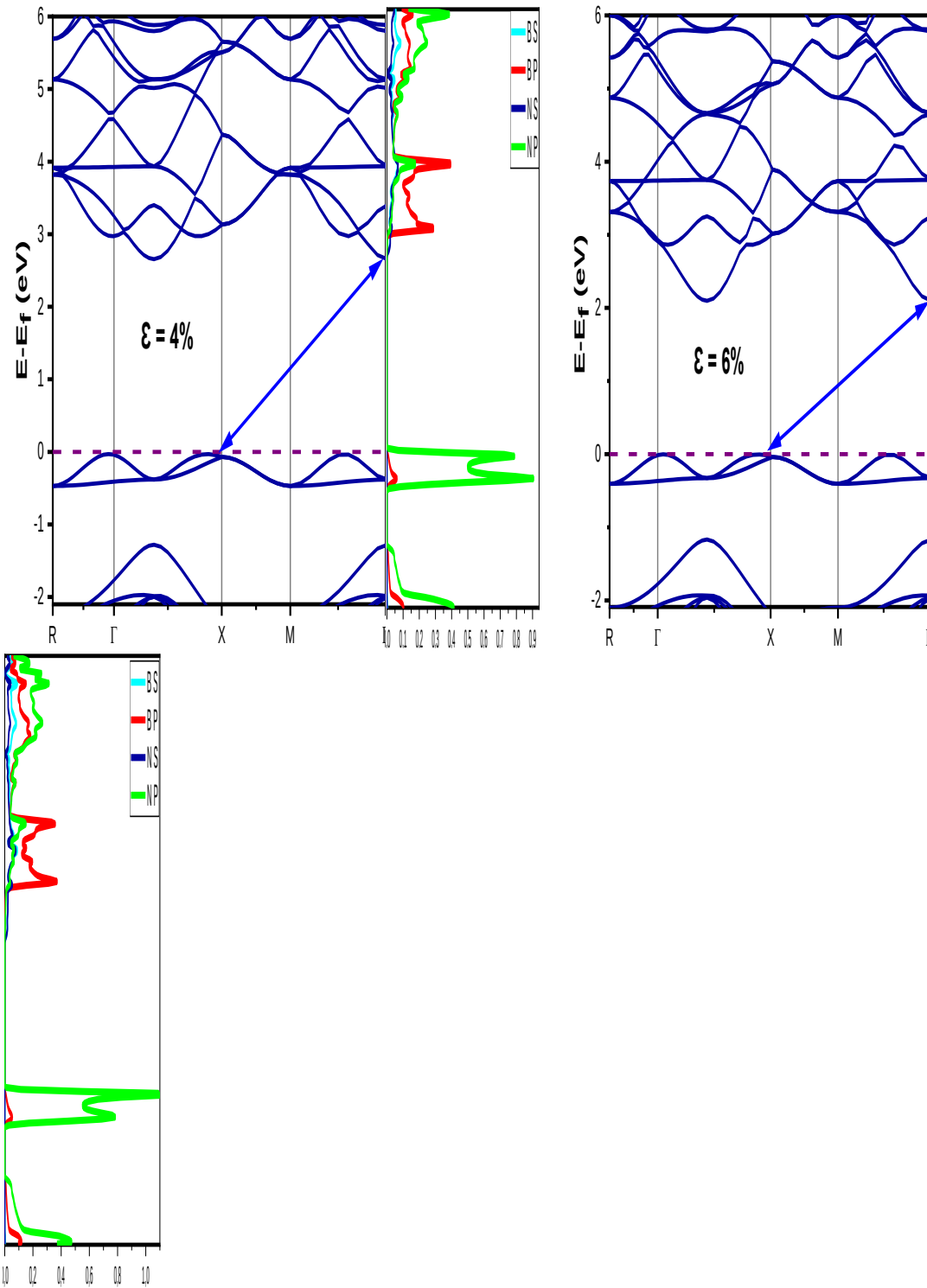


Figure I.2 : Structures des bandes et densités partielles d'états du t-BN sous contrainte (traction) avec approximation (GGA)

ϵ (Strain)	E_g (eV)	E_{CBM} (eV)	E_{VBM} (eV)
t-BN (0%)	3.28	-1.27	2
t-BN (2%)	3.12	-1.20	1.92
t-BN (4%)	2.72	-1	1.72
t-BN (6%)	2.13	-0.71	1.42

Tableau I.2 : Les propriétés électroniques du t-BN calculées sous contrainte (traction)

III. Propriétés optiques du (t-BN)

La transparence d'une seule couche de nitrure de bore en fait un matériau idéal pour les dispositifs optoélectroniques. Le BN laisse passer la lumière avec une absorption négligeable, contrairement au graphène, un matériau avec une bande interdite nulle et une absorption totale [113]. Les électrodes, les écrans transparents et les appareils photovoltaïques bénéficient tous de cette propriété [114, 115].

Dans la Figure I.3(a), on trace le coefficient d'absorption pour le (t-BN) en fonction de la longueur d'onde et en fonction de la contrainte (traction). On observe que le coefficient d'absorption pour le t-BN présente un large pic dans les régions V (visible) autour de 338 nm avec une valeur maximale aussi grande que $39 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons également observé que le coefficient d'absorption diminue si nous appliquons l'attraction. Le coefficient d'absorption et la position du pic peuvent être réglés efficacement par la déformation. On observe dans la Figure I.3(b) que le (t-BN) à 0% et 2% ait une bande interdite directe, l'exposant n est égal à $\frac{1}{2}$ et pour le (t-BN) à 4% et 6% il est égal à 2 parce que la nature de la bande devient indirecte. La bande interdite optique diminue en fonction de la traction de 2.62 eV à 2.29 eV.

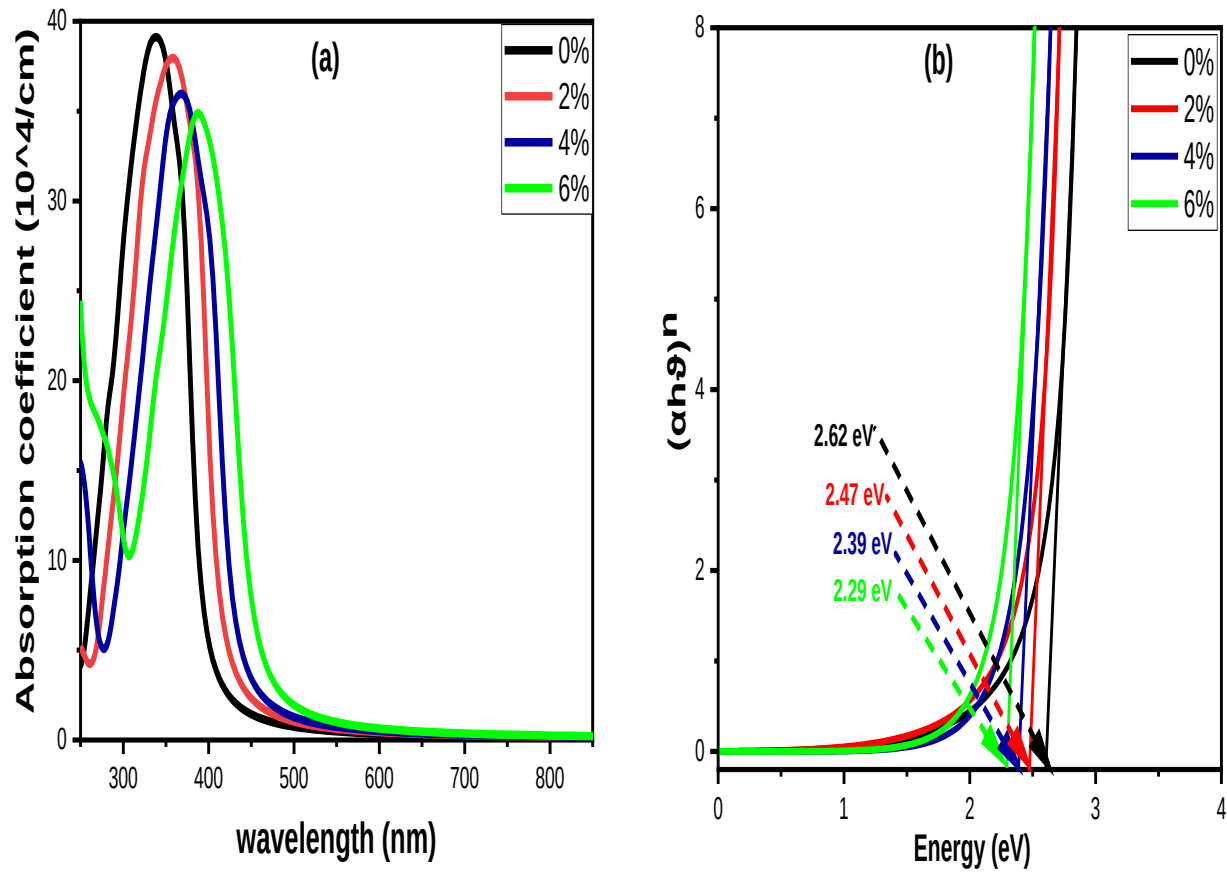


Figure I.3 : (a) Absorption optique et (b) bande interdite optique du t-BN sous traction en fonction de la longueur d'onde

IV. Conductivité électrique du t-BN

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui appartiennent aux catégories céramiques en raison de la nature iono-covalente de leur liaison. Ils sont constitués principalement par des métaux, les plus importants étant actuellement le silicium, le germanium, l'arsenic (AsGa) et le phosphore d'indium (InP). La faible bande interdite, grâce auquel certains électrons peuvent passer de la bande interdite à la bande de conduction sous l'effet de l'agitation thermique. En raison de leur faible conductivité électrique, qui exclut de nombreuses applications, et également car contrairement aux métaux, leur conductivité s'améliore avec la température, ces matériaux ne sont pas adaptés à de nombreuses applications [116]. Le dopage du semi-conducteur avec des petites concentrations d'atomes ou d'autres dopants permet d'améliorer sa conductivité. De plus, des contraintes peuvent être appliquées pour améliorer la conductivité électrique des semi-

conducteurs. Zhang et al [117] ont proposé que la phase tétragonale de B₃N₃ soit métallique, en raison de la délocalisation des électrons de la borazine cyclique (B₃N₃H₆) [118, 119]. Ils ont expliqué que la borazine, en tant que modèle inorganique du benzène, possède des propriétés similaires à celles du benzène [120, 121]. Récemment, plusieurs études expérimentales ont révélé que des éléments tels que le bore et l'hydrogène peuvent conduire à une transition isolant-métal [122], tandis que d'autres éléments tels que le sodium et le lithium peuvent passer à une transition métal-isolant par déformation structurelle sous l'effet de la compression [123, 124]. La conductivité électrique a été étudiée à l'aide des équations de transport de Boltzmann implantées dans le package Boltztrap [125]. La Figure I.4 montre, que la conductivité électrique du t-BN diminue sous l'effet de la traction avec la plage de températures est de 50 à 800 K.

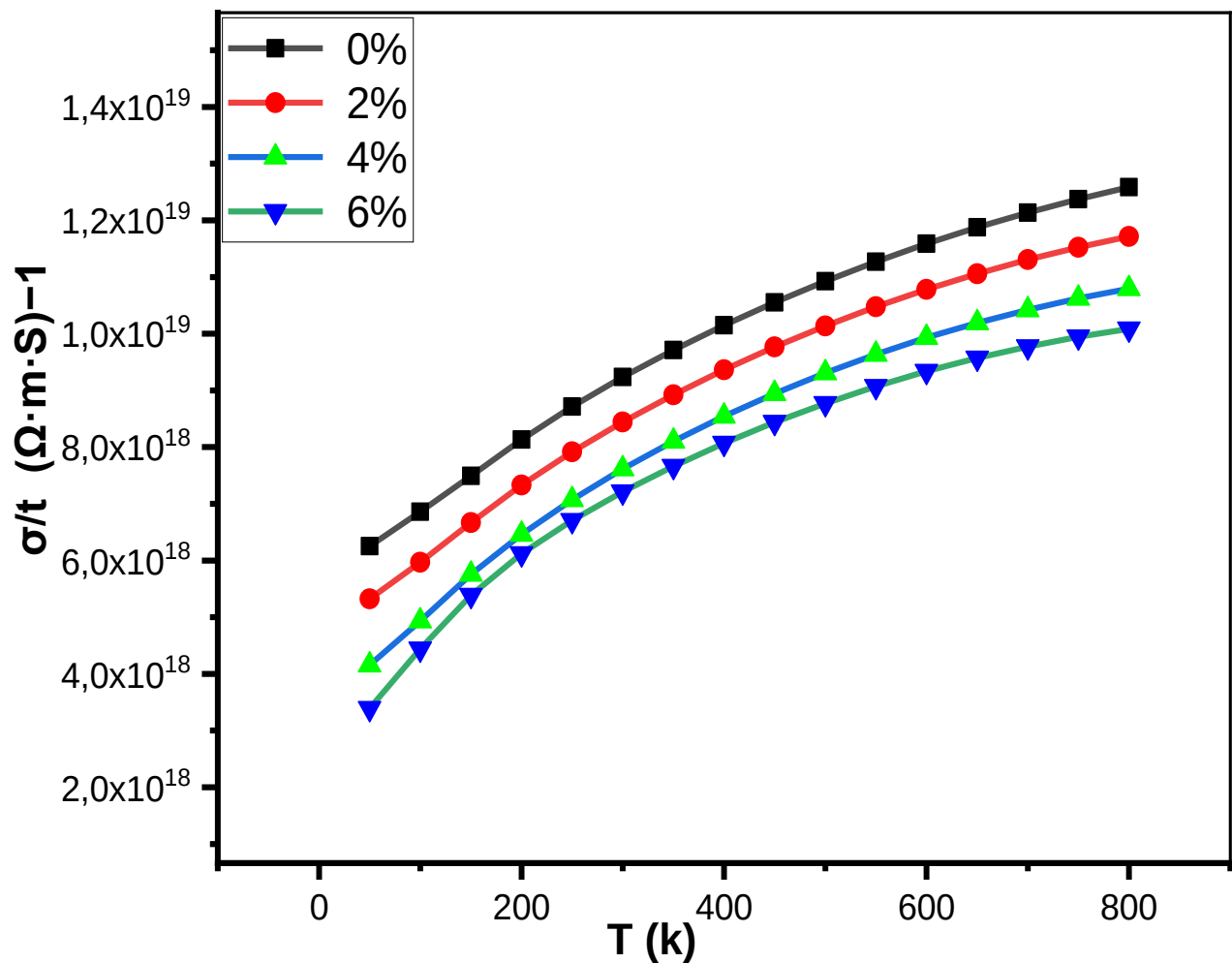
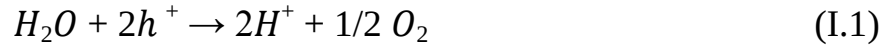


Figure I.4 : La conductivité électrique du t-BN par traction en fonction de la température

V. Évaluation de l'activité photocatalytique du (t-BN)

Tout photocatalyseur semi-conducteur utilisé pour la séparation de l'eau doit avoir une énergie de bande interdite (E_g) supérieure à 1.23 eV. En outre, d'un point de vue thermodynamique, un photocatalyseur efficace pour la séparation de l'eau doit avoir le bord CB au-dessus du niveau de réduction de l'eau (H^+/H_2) (0 V par rapport à la NHE) et le bord VB au-dessous du niveau d'oxydation de l'eau (O_2/H_2O) (1.23 V par rapport à la NHE) [126, 127, 128]. Il en résulte la création simultanée de dihydrogène H_2 et de dioxygène O_2 , comme le démontrent les formules suivantes. Les équations (I.1) et (I.2), respectivement, présentent les demi-équations d'oxydation et de réduction. L'équation (I.3) fournit l'équation générale de la division de l'eau.



Les électrons se déplacent du VB vers le CB sous l'effet d'une illumination avec une énergie photonique égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du photocatalyseur semi-conducteur, laissant des trous dans le VB. La séparation de l'eau se produit lorsque les électrons réduisent H^+ en H_2 et que les trous oxydent H_2O en H^+ et O_2 . Afin de vérifier ces critères, nous avons utilisé les formules suivantes pour déterminer les potentiels CBM et VBM [129, 130] :

$$E_{CBM} = -\frac{1}{2}E_g + \chi + E_0 \quad (I.4)$$

$$E_{VBM} = E_g + E_{CBM} \quad (I.5)$$

La bande interdite du système est désignée par E_g l'énergie des électrons libres dans l'échelle de l'hydrogène (-4.5 eV) par E_0 , et les potentiels de bord VB et CB par E_{VBM} et E_{CBM} , respectivement [131, 132]. L'électronégativité de Mulliken du semi-conducteur est représentée par χ dans l'équation (I.5). La moyenne arithmétique de l'affinité électronique et de la première énergie d'ionisation d'un atome est appelée son χ [133, 134]. Pour le t-BN, les valeurs calculées du χ sont de 4.86 eV. Nous avons pu déterminer les positions du bord de bande du CB et du VB du t-BN par rapport à Vac en tant que fonctions de traction (0% ; 2% ; 4% et 6%), comme le montre la Figure I.5(a), en utilisant les équations (I.4) et (I.5) pour prédire les valeurs de la bande

interdite pour le t-BN. Le tableau I.2 présente également les positions des bords de bande du t-BN par rapport aux niveaux en fonction de la NHE. Les résultats indiquent que le t-BN en fonction de la traction a des propriétés photocatalytiques améliorées, ce qui aura pour conséquence de générer dans la Figure I.5(b) que le taux de production de H₂ du nitrure de bore tétraogonal (t-BN) a augmenté avec la contrainte de traction. Il est important que 6% était $8.1 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol/g}$, que comme la traction a diminué (4% ; 2% ; 0%) également la production d'hydrogène H₂ rendement a diminué respectivement $1.2 \cdot 10^{-8} \mu\text{mol/g}$; $4 \cdot 10^{-12} \mu\text{mol/g}$ et $2.9 \cdot 10^{-13} \mu\text{mol/g}$.

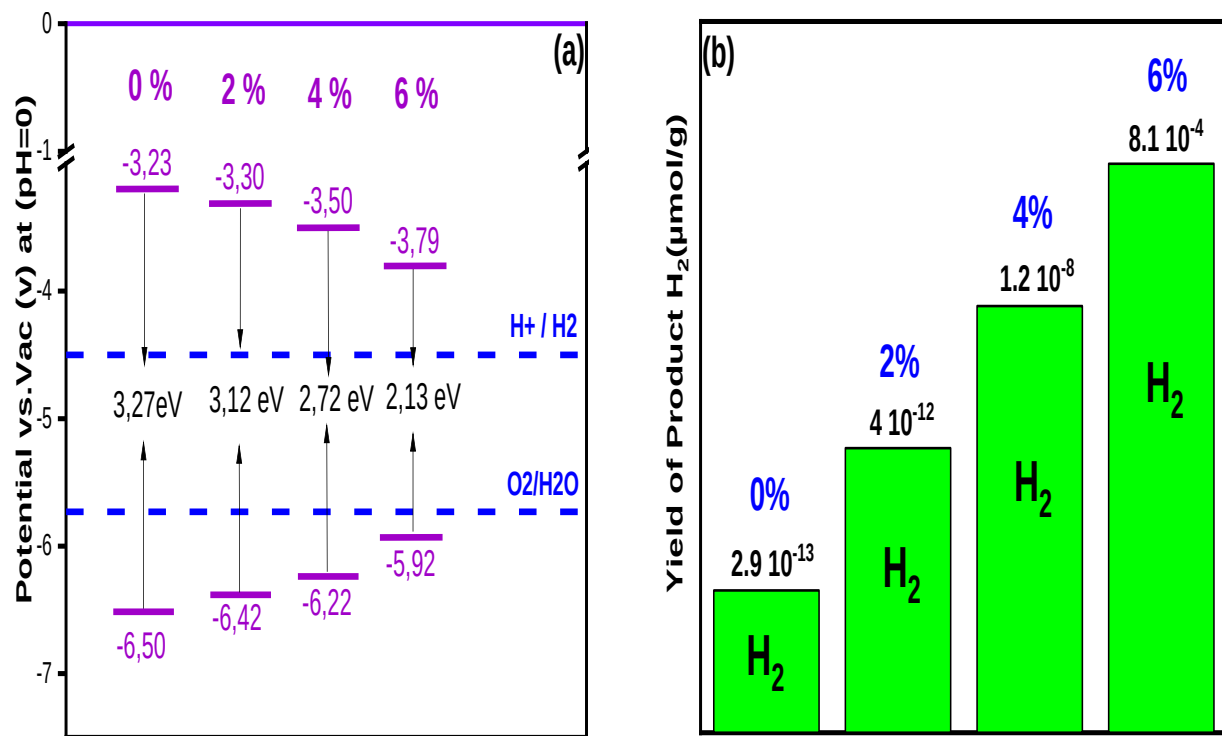


Figure I.5 : (a) L'alignement des bandes et (b) le rendement de production H₂ du t-BN en fonction des contraintes

La Figure I.6 (a) montre que les positions des bords de bande dépendent du pH dans une solution électrolytique aqueuse. Les potentiels H⁺/H₂ et O₂/H₂O suivent la relation de Nernstian, qui a une pente de 0.059 V/pH. Inversement, la pente du bord de bande de notre matériau (t-BN) positionne une pente de 0.118 V/pH différente de celle de l'eau. Les positions du bord de bande pour améliorer les ions positifs produisent effectivement du H₂, nous avons augmenté l'acidité en utilisant la formule ci-dessous :

$$E_{CB}^{pH} = E_{CB}^0 - 0.05911 \times (pH - pH_{pzc}) \quad (I.6)$$

$$E_{VB}^{pH} = E_{CB}^{pH} + E_g \quad (I.7)$$

Les positions de bord de bande de nitrure de bore tétragonale (t-BN) en fonction du pH à 6 % par rapport à une électrode normale d'hydrogène (NHE) se divisent en trois régions : Première région : entre $1 \leq pH \leq 2$, le maximum de la bande de valence E_{VBM} en dessous du potentiel d'oxydation de l'eau pourrait être utilisé comme photoanode dans la réaction de séparation de l'eau. Dans la deuxième région, entre $2 < pH \leq 10$, la solution déplace la limite de la bande d'alignement, ce qui la rend adaptée au potentiel d'oxydation de H^+/H_2 et O_2/H_2O et pourrait être utilisée comme photocatalyse. La dernière région entre $10 < pH \leq 14$ avec le minimum de la bande de conduction E_{CBM} supérieure au potentiel d'évolution de l'hydrogène pourrait être utilisée comme photocathode. Les résultats sont présentés dans la Figure I.6(b). Ils montrent que le pH augmente et que la production d'hydrogène diminue.

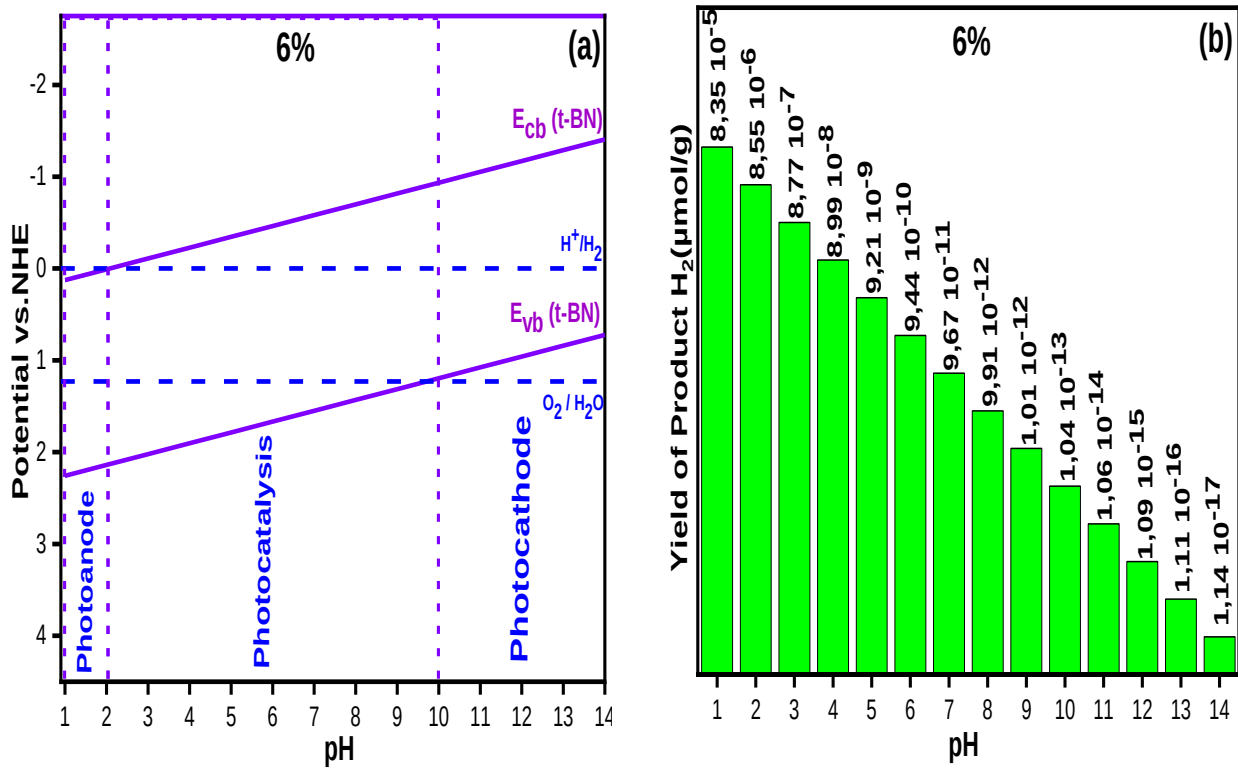


Figure I.6 : (a) L'alignement des bandes et (b) le rendement de production H₂ du t-BN en fonction du pH

VI. Conclusions

En utilisant l'approche du gradient généralisé de Tran et Blaha (TB-GGA), nous avons calculé les caractéristiques électriques et optiques à partir des premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Lorsque la fonction tend de 3.28 eV à 2.13 eV, nos résultats montrent que la bande interdite diminue. Les spectres d'absorption sont importants dans le domaine de la lumière visible. En augmentant la fonction de traction et le pH pour le nitrure de bore tétragonale (t-BN), les caractéristiques de photocatalyse et la production d'hydrogène s'améliorent. Les matériaux à base de nitrure de bore tétragonale ont un grand potentiel pour les applications photovoltaïques et de photocatalyse.

***Chapitre II : Amélioration des propriétés
optiques et de la production d'hydrogène
H₂ pour les nanosheets AlN et GaN sous
l'effet de la contrainte***

I. Introduction

La recherche sur l'énergie renouvelable a suscité beaucoup d'intérêt en raison de la demande croissante d'énergie, de l'effet de serre et de la diminution des ressources en combustibles fossiles [135]. De nombreuses personnes considèrent que l'hydrogène est l'une de ces sources d'énergie potentielles [136]. Par conséquent, la méthode de production d'hydrogène à partir de l'énergie solaire est une approche durable de l'énergie écologique et économique [137, 138]. Le processus photocatalytique de séparation de l'eau présente donc un intérêt considérable. La photocatalyse est un processus d'activation de la lumière solaire qui entraîne la création d'un état excité et d'une paire d'électrons et de positrons dans le photocatalyseur. La paire d'électrons créée suit la direction du solide.

Les semi-conducteurs nitrures GaN, AlN et InN, ainsi que leurs alliages, attirent l'attention des chercheurs dans un large domaine en raison de leurs applications prometteuses dans les domaines de l'optoélectronique [139], et de l'électronique de spin [140]. Les nanofeuillets AlN produites étaient lisses et uniformes, comme le montrent les analyses réalisées à l'aide de la microscopie électronique par balayage et à transmission. Malheureusement, le semi-conducteur monocouche AlN et GaN présente une large bande interdite qui limite considérablement l'utilisation efficace de l'énergie solaire. Pour améliorer l'activité photocatalytique sous la lumière visible, la modification de la bande interdite par déformation mécanique est un moyen efficace et pratique de modifier les propriétés physiques et chimiques des semi-conducteurs, lesquelles ont un impact sur la séparation photocatalytique de l'eau [141]. De plus, des études antérieures ont démontré que la déformation biaxiale peut modifier efficacement les sites de la bande interdite de ZnMn_2O_4 . Pour améliorer la correspondance entre les potentiels d'oxydoréduction de l'eau et de la lumière dans la région lumineuse à une contrainte de traction de 5 %, la monocouche de ZnGe_2O_4 peut être modifiée avec succès [142]. Selon des études récentes, la technique de déformation, surtout la déformation par traction, peut améliorer l'activité photocatalytique de GeS et GeSe monocouches sous lumière ultraviolette et visible [143]. En outre, quelques recherches concernant le réglage par déformation du gap de la monocouche de ZnO sont publiées [144, 145].

Grâce à ces études, il devient clair que pour les nanofeuillets AlN et GaN, la déformation permet d'améliorer leur activité photocatalytique sous la lumière visible. Dans ce travail, nous avons

étudié les propriétés physiques des nanofeuillets AlN et GaN, et déterminé les caractéristiques de photocatalyse et la quantité d'hydrogène produite par les nanofeuillets AlN et GaN en fonction de la contrainte. Nous avons constaté que lorsque AlN et GaN sont exposés à une contrainte de traction la bande interdite diminue, le coefficient d'absorption, la conductivité optique augmente et la production d'hydrogène H_2 s'améliore.

1. Propriétés structurales du AlN et GaN

Dans la Figure II.1, nous avons représenté la supercellule 2 x 2 x 1 des nanofeuillets AlN et GaN. Après relaxation, les longueurs de liaison entre les atomes Al-N et Ga-N sont égales à 1.79 Å et 1.84 Å, respectivement. Les structures géométriques étudiées correspondent bien aux résultats expérimentaux [146] et théoriques récents [147]. Nous avons d'abord calculé la relaxation des paramètres des nanofeuillets AlN et GaN, obtenant des valeurs de $a = b = 3.1$ Å et $c = 20$ Å, avec un groupe spatial de 187_P-6m2. AlN et GaN sont représentés dans une supercellule avec un espace vide sur l'axe Z de 20 Å. Dans la zone de Brillouin irréductible, nous avons utilisé 1200 points K pour les calculs de champ auto consistant (SCF) et également pour les calculs optiques. Les configurations électroniques considérées sont $3s^2 3p^1$ pour Al $4s^2 3d^{10} 4p^1$ pour Ga et $3s^2 3p^3$ pour N. Le paramètre de coupure qui contrôle la convergence de cette base a été choisi comme suit : $R_{mt} \times K_{max} = 7$, où R_{mt} est le rayon de la plus petite sphère atomique dans la cellule unitaire et K_{max} est la valeur du vecteur K le plus grand dans l'équation. Les valeurs des rayons muffin-tin (RMT) sont de 1.73, 1.86 et 1.64 (a.u) pour chaque élément Al, Ga et N, respectivement.

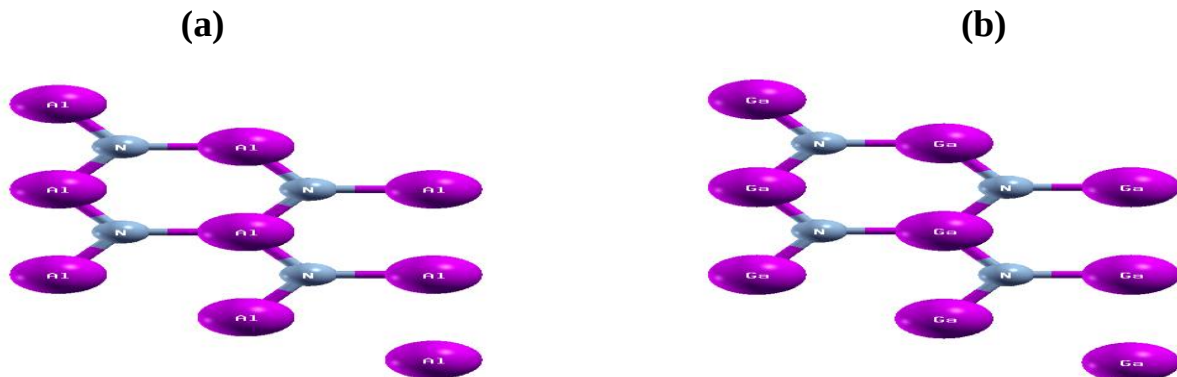


Figure II.1 : Structure cristalline de deux types nanofeuillets : (a) AlN ; (b) GaN

II. Propriétés électroniques du AlN et GaN

La partie (PDOS) des états et les structures de bandes calculées le long des directions de haute symétrie (R- Γ -X-M- Γ) de la zone de Brillouin a été calculée par le GGA pour les nanofeuillets AlN et GaN sont affichées dans les Figures II.3 et II.4. Les résultats montrent une transition indirecte entre le vecteur d'onde M et Γ proche de 2.97 eV à 2.29 eV (GGA) pour les nanofeuillets AlN et GaN. De plus, selon la densité partielle d'états (PDOS) des nanofeuillets AlN et GaN pour ces nanomatériaux bidimensionnels, la E_{VBM} est essentiellement dérivée par les orbitales p de l'atome N, avec une petite quantité par les orbitales s et p de l'atome N et de l'atome Ga. Par contre, la région de la bande de conduction E_{CBM} est principalement formée par les orbitales p des atomes N et Ga, avec une petite quantité d'orbitales s de l'atome N. De multiples recherches démontrent que la bande interdite a changé en fonction de la déformation. D'après les Figures II.5 et II.6 nous avons analysé l'effet de la contrainte de traction sur les propriétés électroniques des nanofeuillets AlN et de GaN. La structure de bande AlN et GaN ($\epsilon = +4\%$, $\epsilon = +8\%$, $\epsilon = +12\%$) a une transition indirecte entre M et Γ , on a constaté que si nous appliquons l'attraction les valeurs de gap diminuent. Par ailleurs, la variation des bandes interdites calculées avec GGA et pour les nanofeuillets AlN et GaN est résumée dans la Figure II.2.

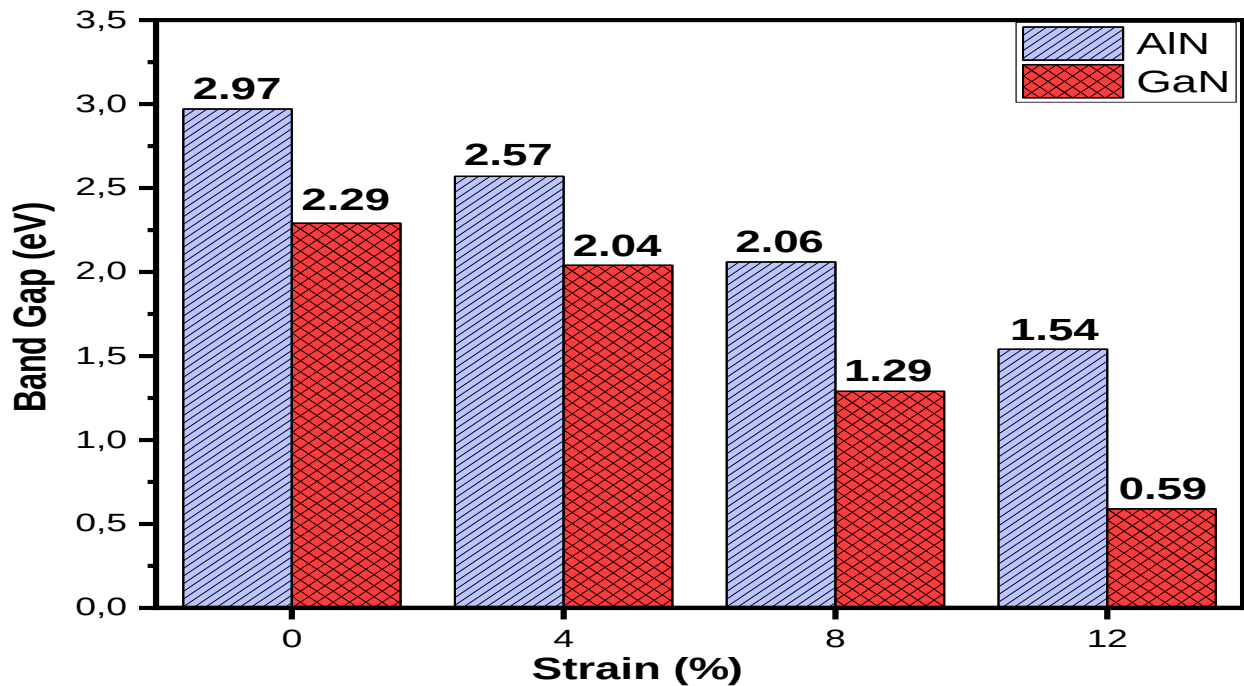


Figure II.2 : La bande interdite en fonction de la contrainte (%)

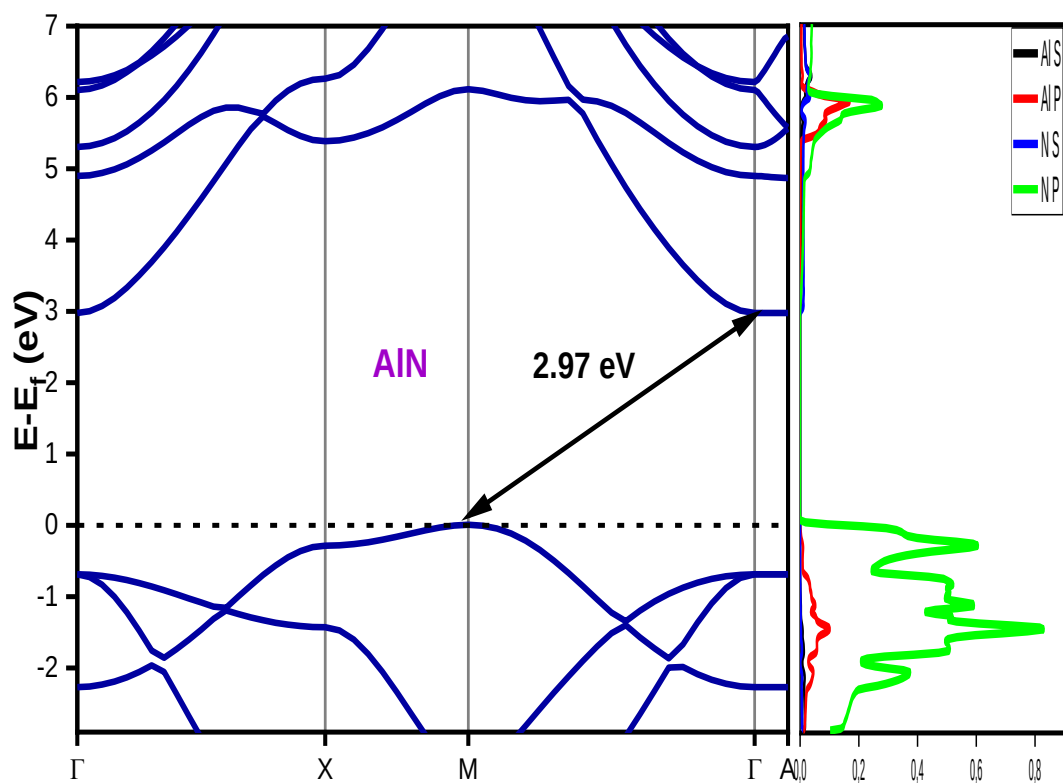


Figure II.3 : La structure de bande et la densité partielle d'états de AlN pur

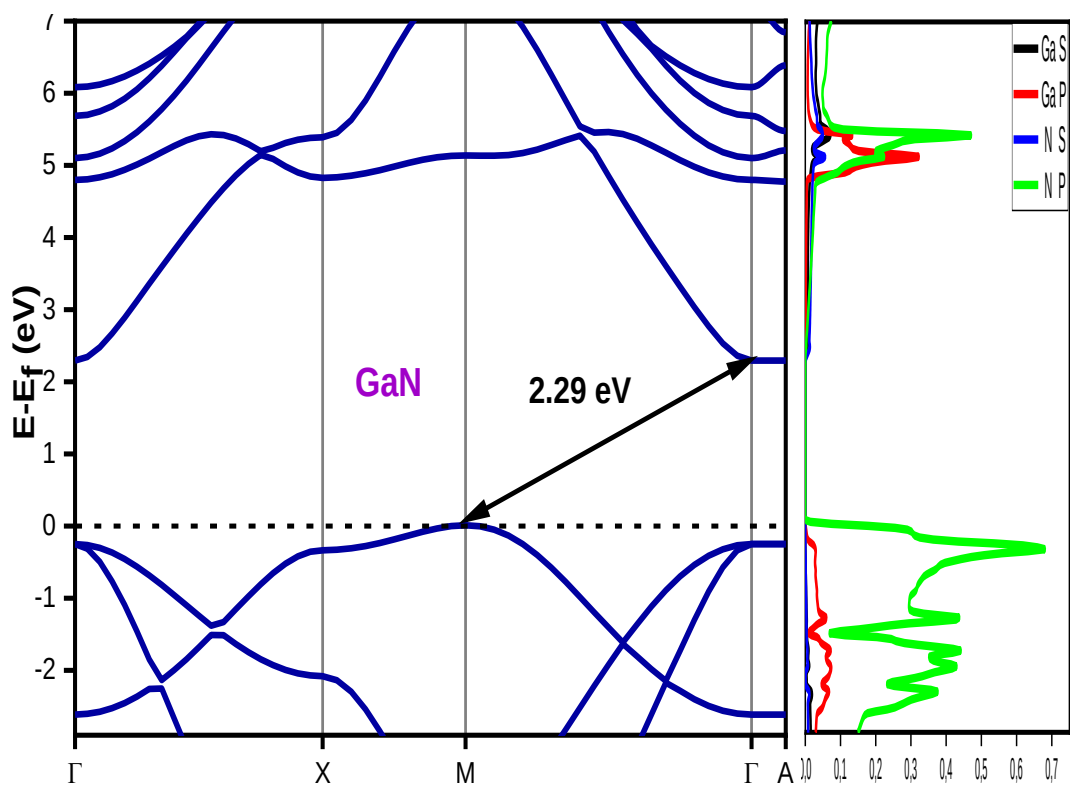


Figure II.4 : La structure de bande et la densité partielle d'états de GaN pur

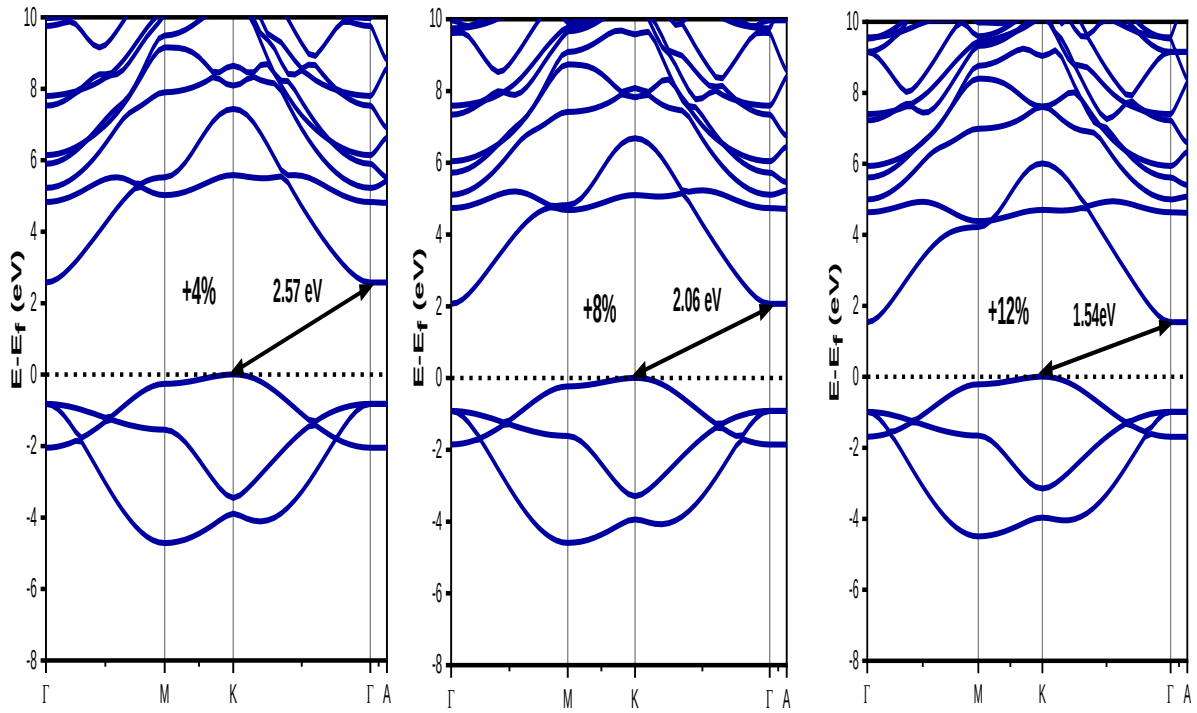


Figure II.5 : La structure de bande AlN sous contrainte de traction ($\epsilon = 4\%$, 8% , 12%) avec l'approximation (GGA)

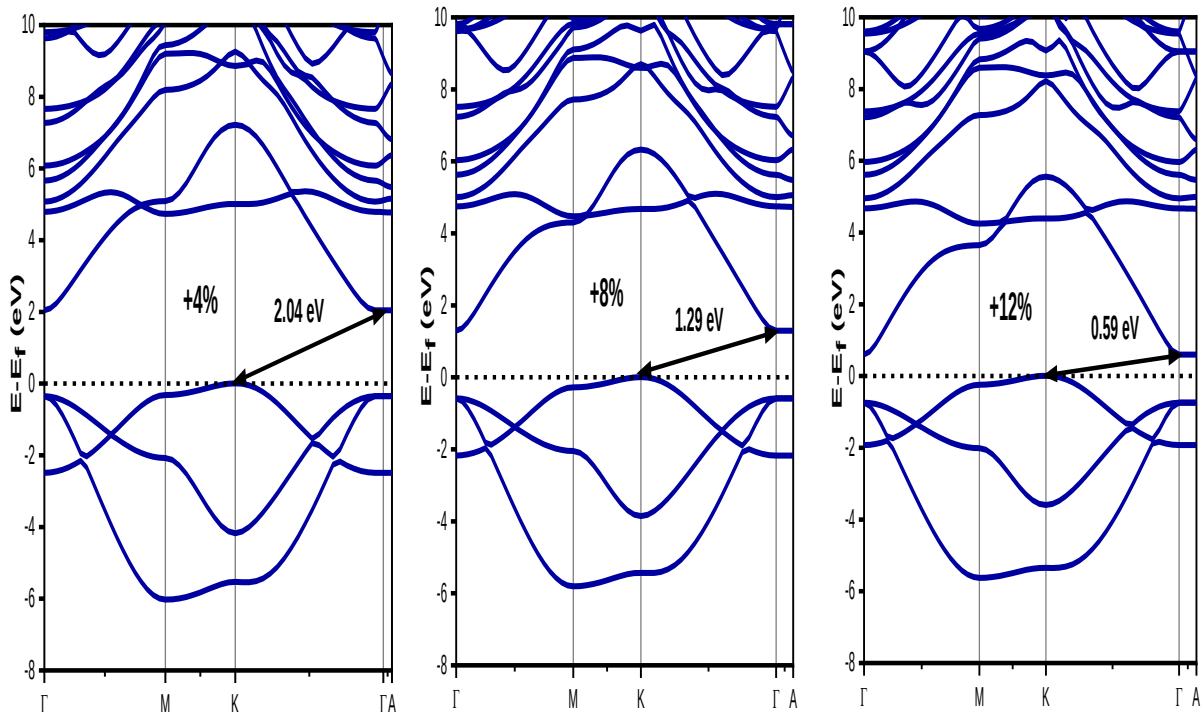


Figure II.6 : La structure de bande GaN sous contrainte de traction ($\epsilon = 4\%$, 8% , 12%) avec l'approximation (GGA)

III. Propriétés optiques du AlN et GaN

La conductivité optique est importante pour estimer les propriétés optiques des matériaux. Selon Slack et McNelly et Maruska et Tietjen [148, 149], la majorité des études sur la conductivité optique du GaN et AlN ont été réalisées à température ambiante (295-300 K). Pour GaN et AlN, la conductivité optique augmente considérablement au bord de la bande selon les données de la littérature [150, 151]. Pour notre travail, nous avons observé dans la Figure II.7 que le spectre de conductivité optique augmente en fonction de la déformation pour les nanofeuillets AlN et GaN, avec un pic de conductivité optique large par transition interbande AlN et GaN dans les régions V (visible) à 12% autour de $(1.7110^{15}/\text{sec}, 261 \text{ nm})$. Nous avons également observé que la conductivité optique diminue de manière significative à partir de $\lambda = 261 \text{ nm}$.

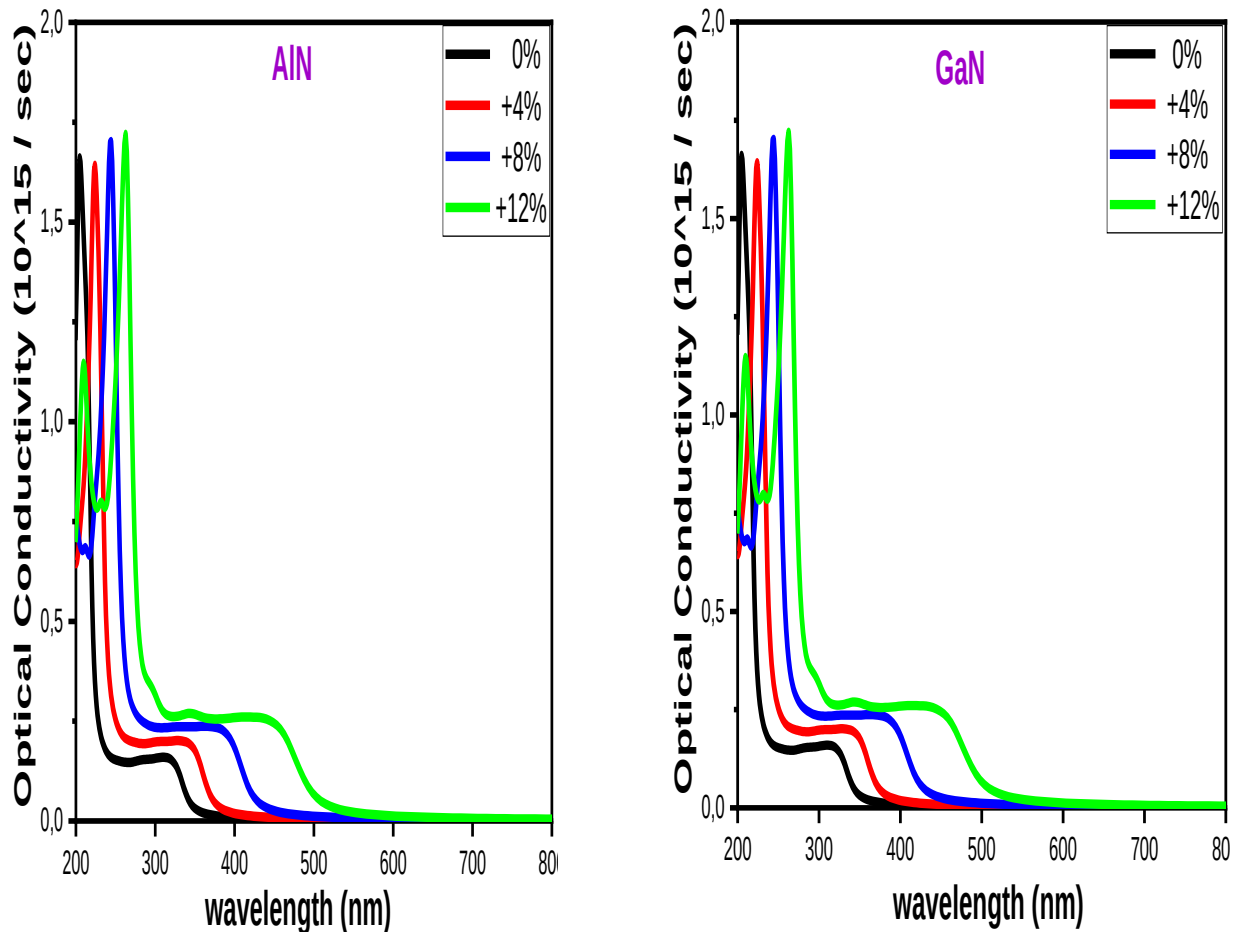


Figure II.7 : La conductivité optique de AlN et GaN sous contrainte de traction ($\epsilon = 4 \%$, 8% , 12%) en fonction de la longueur d'onde

La Figure II.8 présente le coefficient d'absorption calculé par approximation GGA pour les nanofeuillets AlN et GaN sous contrainte de traction ($\epsilon = 4\%, 8\%, 12\%$) en fonction de la longueur d'onde. On constate que le coefficient d'absorption important pour GaN par rapport à AlN dans la région visible ainsi que l'absorption optique augmente pour les deux types de GaN et AlN lorsque la contrainte appliquée. De plus, pour les deux types de GaN et AlN, on observe une diminution du coefficient d'absorption lorsque la contrainte est appliquée dans la région entre $\lambda = 200$ nm et $\lambda = 300$ nm. Mais après 300, nous observons que le coefficient d'absorption augmente en fonction de la déformation.

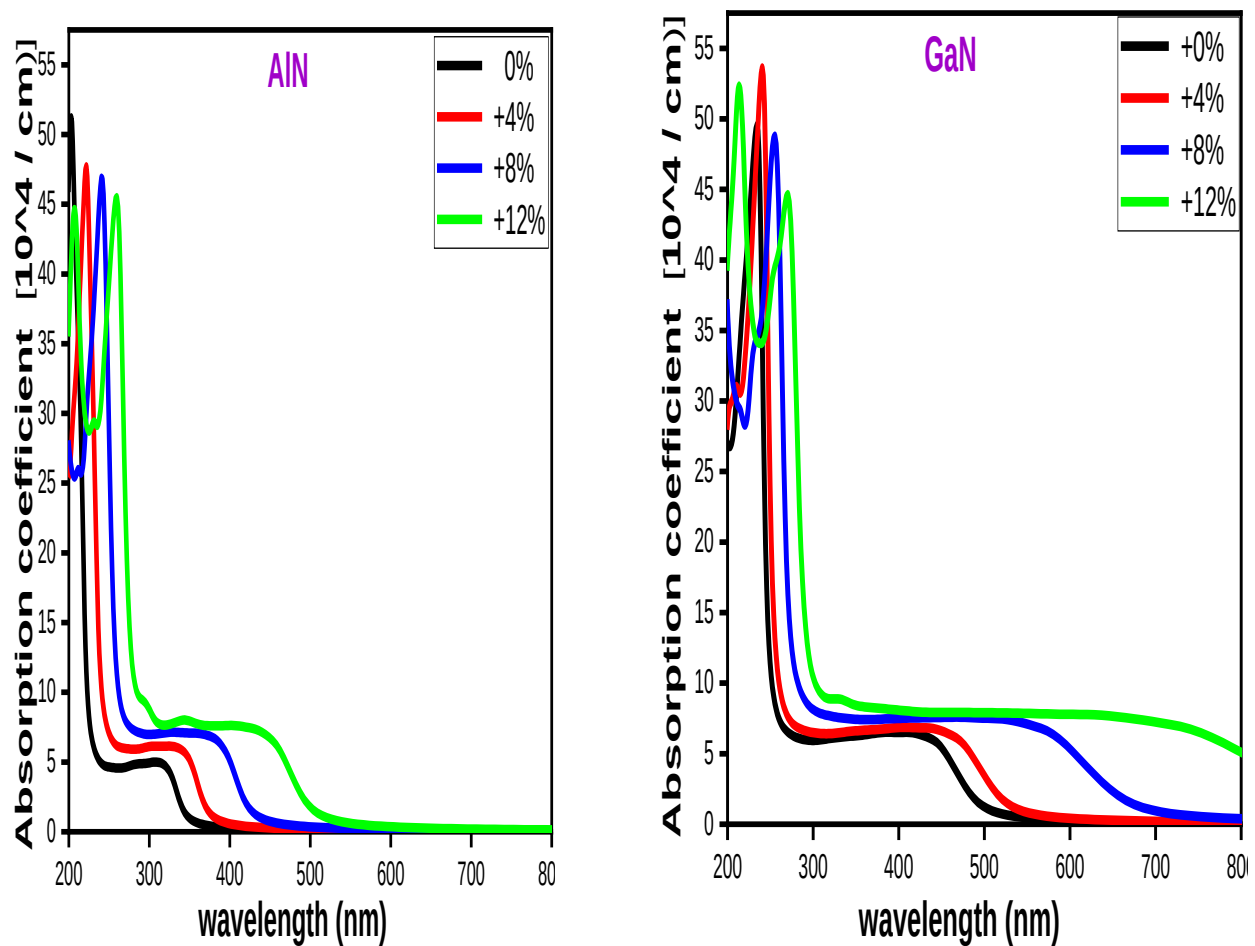


Figure II.8 : L'absorption optique de AlN et GaN sous contrainte de traction ($\epsilon = 4\%, 8\%, 12\%$) en fonction de la longueur d'onde

IV. Conductivité électrique du AlN et GaN

La conductivité électrique élevée (σ) et les diodes électroluminescentes et lasers verts, bleus et ultraviolets sont principalement constitués de semi-conducteurs nitrurés tels que GaN, AlN et InN, ainsi que de leurs alliages [152, 153]. La conductivité est incroyablement sensible aux caractéristiques des matériaux. Dans cette section de l'étude, nous utilisons les équations de transport de Boltzmann implantées dans les packages Boltztrap. Nous avons étudié dans la Figure II.9 la conductivité électrique des deux matériaux AlN et GaN nanofeuillets sous contrainte de traction en fonction de la température. La plage de température utilisée pour calculer cette propriété est de (50-800) K. La Figure II.9 montre comment la conductivité électrique des deux matériaux AlN et GaN augmente avec la température et discute également de la diminution de la conductivité électrique des deux matériaux AlN et GaN lorsqu'ils sont affectés par des contraintes de traction. Nous constatons également que la conductivité électrique du GaN est meilleure que celle de AlN.

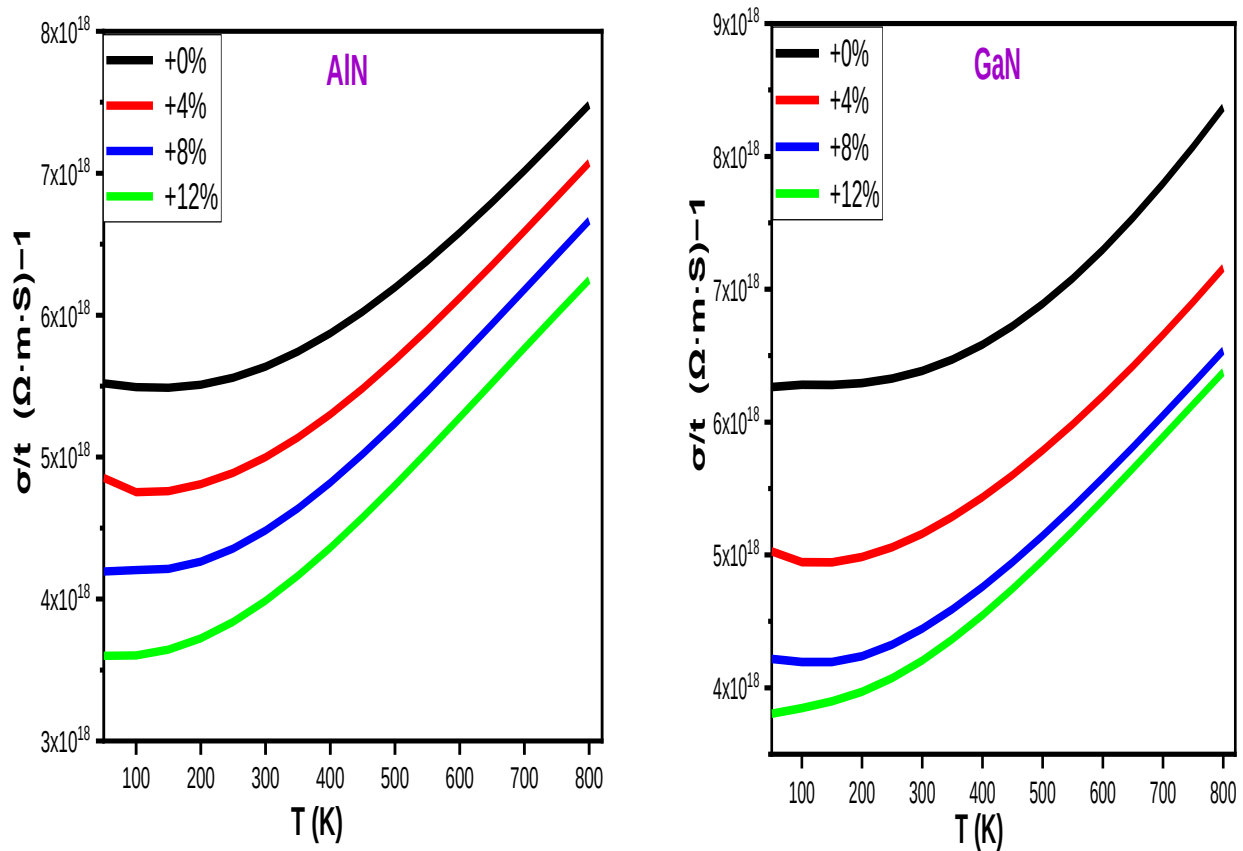


Figure II.9 : La conductivité électrique de AlN et GaN en fonction de la température

V. Évaluation de l'activité photocatalytique du AlN et GaN

Les Figures II.10 et II.11 présentent les positions des bords de bande de AlN et GaN en fonction des contraintes de traction par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (NHE) dans deux régions : dans la première région AlN entre (0 et 4 %) et GaN à (0 %) la solution déplace l'alignement des bords de bande ce qui la rend adaptée au potentiel redox de H^+/H_2 et O_2/H_2O et pourrait être utilisée comme photocatalyse. La deuxième région entre AlN (8 %, 12 %) et GaN (6 %, 8 %, 12 %) avec le minimum de la bande de conduction (CBM) supérieur au potentiel d'évolution de l'hydrogène pourrait être utilisée comme photocathode. On voit également que le rendement de production calculé de H_2 en fonction des tensions de AlN et GaN est montré dans les Figures II.10 et II.11. Il est important de remarquer que le taux de rendement en H_2 de AlN et GaN a augmenté avec la contrainte de traction. Il est significatif de +12 %, était de $8.42 \cdot 10^{-8} \mu\text{mol} / \text{g}$ et de $2.58 \mu\text{mol} / \text{g}$ respectivement, et lorsque la contrainte de traction a diminué la production d'hydrogène H_2 également diminué.

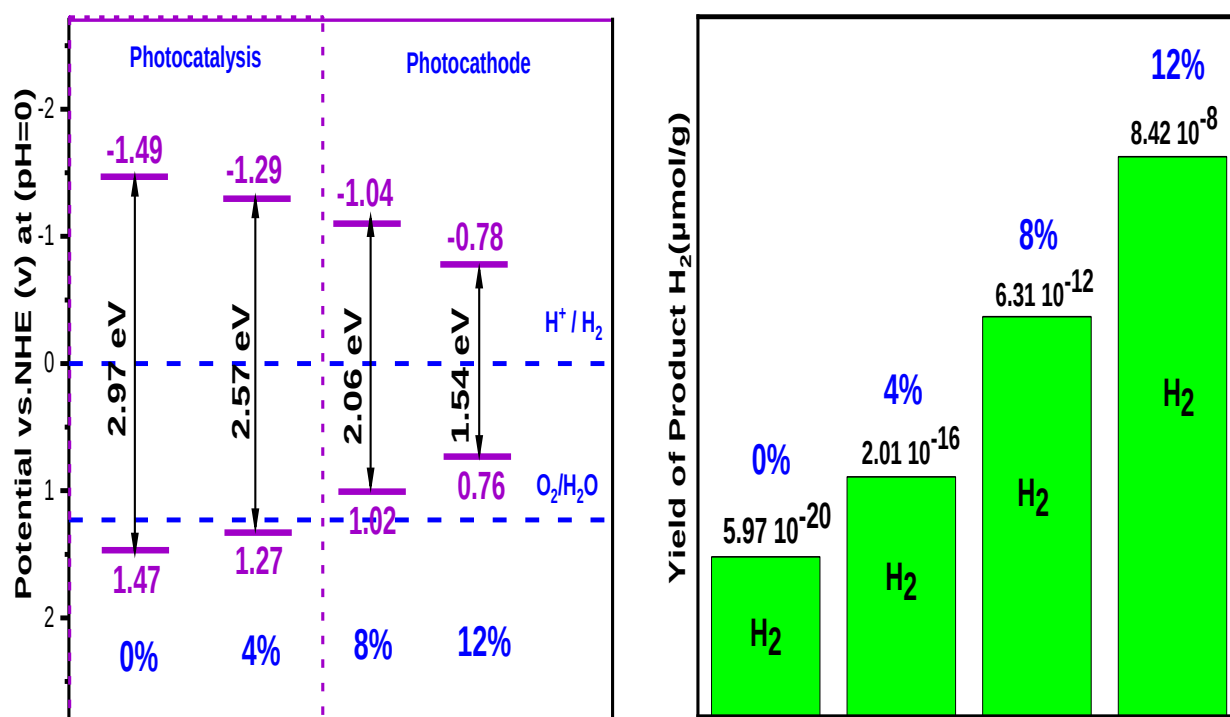


Figure II.10 : L'alignement des bandes et le rendement de production H_2 de AlN en fonction de la contrainte

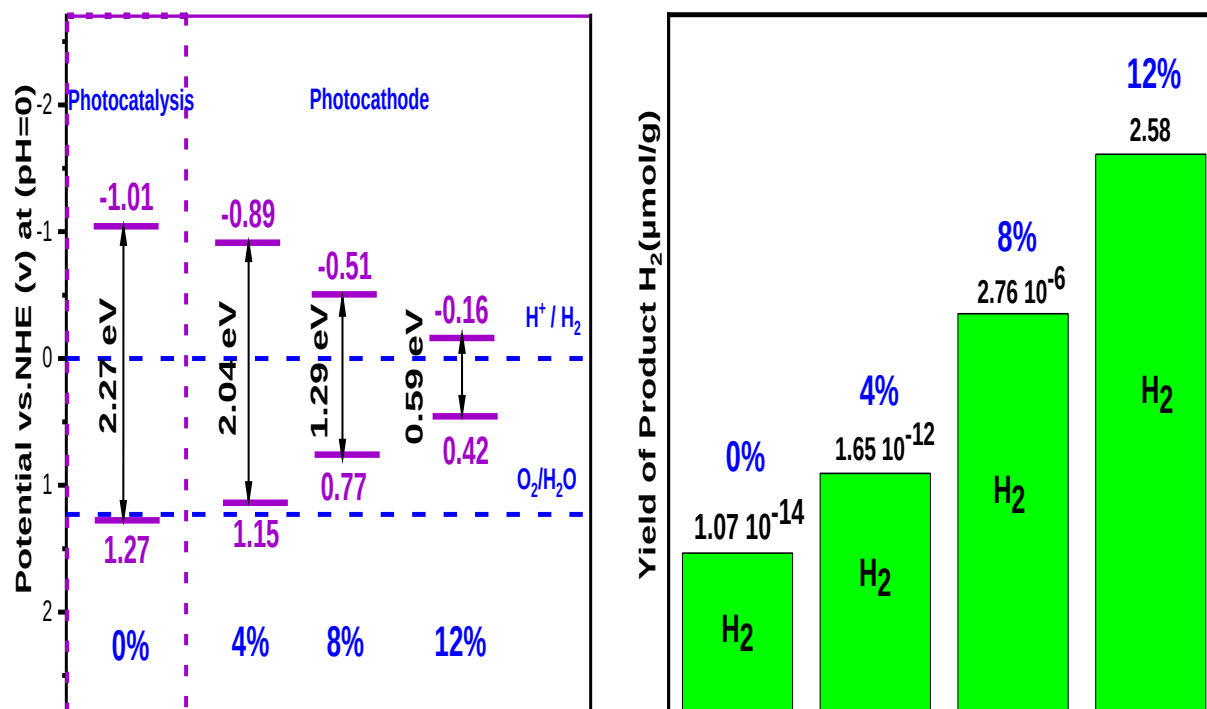


Figure II.11 : L'alignement des bandes et le rendement de production H_2 de GaN en fonction de la contrainte

VI. Conclusions

Nous avons calculé la structure électronique, les propriétés optiques et la conductivité électrique des nanofeuillets AlN et GaN par l'approximation de gradient généralisée (GGA) mise en œuvre dans le code wien2k et la théorie du transport de Boltzmann mise en œuvre dans Boltztrap. Ces nanofeuillets sont semi-conducteurs avec une bande interdite indirecte égale à 2.97 eV et 2.29 eV respectivement. Les résultats confirment que les propriétés électroniques, optiques et électriques peuvent être modifiées par la déformation. Nous avons constaté que l'application d'une contrainte de traction à AlN et GaN entraîne une diminution de la bande interdite, ainsi qu'une augmentation de la conductivité optique et du coefficient d'absorption. En fonction de la traction, nous avons calculé les caractéristiques photocatalytiques et la production d'hydrogène pour AlN et GaN, et nous avons constaté que l'application d'une contrainte sur nos matériaux entraîne une augmentation de la production d'hydrogène. Nous pensons que AlN et GaN sont de bons candidats pour les appareils électroniques et photoélectriques, le stockage de l'énergie et les appareils de conversion, ainsi que les appareils portables.

***Chapitre III : Amélioration de la
production d'hydrogène et les propriétés
photocatalytiques du SiC tétragonal en
fonction de la contrainte de traction
biaxiale et du pH***

I. Introduction

La réduction des émissions de gaz de serre est devenue une nécessité croissante, car l'atténuation du changement climatique est devenue une priorité. Plusieurs pays se sont engagés à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre. Par ailleurs, étant donné que la consommation d'énergie par habitant détermine l'indice de développement humain, il est essentiel de répondre aux besoins énergétiques. Par conséquent, en plus d'utiliser moins de combustibles fossiles pour répondre aux besoins énergétiques, des combustibles plus propres doivent également prendre leur place. Le carburant propre de l'avenir est l'hydrogène. Actuellement, la méthode de production de l'hydrogène commercial est le reformage à la vapeur des hydrocarbures, qui est principalement dérivé des combustibles fossiles. Cette méthode est non seulement consommatrice d'énergie, mais elle émet également des gaz à effet de serre. L'énergie nucléaire, la biomasse et l'énergie solaire sont étudiées pour produire de l'hydrogène [154, 155]. La synthèse de l'hydrogène dans les procédures mentionnées ci-dessus implique des pertes car l'électricité est nécessaire pour l'électrolyse de l'eau [156]. Le développement de stratégies efficaces d'utilisation de l'énergie solaire pour produire de l'hydrogène par séparation de l'eau est devenu un défi important [157].

Les problèmes énergétiques et environnementaux actuels sont abordés par la recherche sur le fractionnement de l'eau à l'aide de la photocatalyse [158]. L'amélioration de l'absorption de la lumière visible a été le principal objectif de la recherche sur la séparation photocatalytique de l'eau, car la lumière visible représente 43 % du spectre solaire et la lumière ultraviolette ne correspond qu'à 4 % de ce spectre. Les photocatalyseurs pour la séparation de l'eau doivent répondre simultanément aux deux critères suivants. Les bords de bande du photocatalyseur doivent passer par les potentiels de réduction et d'oxydation de l'eau. Il est nécessaire d'avoir une bande interdite comprise entre 3,00 eV et 1,23 eV, ce qui correspond à la tension d'hydrolyse de l'eau [2]. La bande interdite du semi-conducteur tétragonal SiC peut être utilisée pour la photocatalyse. Le réglage de la bande interdite du SiC tétragonal est proposé pour améliorer son activité photocatalytique dans la lumière visible. Le dopage est une technique courante pour ajuster la bande interdite. Il provoque généralement des défauts d'impureté qui favorisent la recombinaison électron-trou [159]. La bande interdite peut être réglée par déformation mécanique, ce qui constitue une méthode efficace et utile pour résoudre ce problème. La séparation photocatalytique de l'eau est déterminée par les caractéristiques chimiques et

physiques des semi-conducteurs. Plusieurs études ont été consacrées à l'amélioration des performances photocatalytiques des semi-conducteurs 2D grâce à l'ajustement de la bande interdite par déformation. En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, Sun et ses collègues ont découvert que le phosphorène étiré présentait des capacités photocatalytiques considérablement améliorées sous irradiation de lumière visible [160]. Selon Li et al, le ReS₂ monocouche devrait être incapable de catalyser la réaction d'oxydation de l'eau. Cependant, le ReS₂ monocouche peut être utilisé pour la séparation photocatalytique totale de l'eau avec une contrainte de traction de 1 % et 5 % [161]. Selon Wang et al, la déformation augmente l'activité photocatalytique des chalcogénures de cadmium monocouche [162]. Zhang et al. Ont constaté que l'absorption optique dans la bande de lumière visible pouvait être augmentée par une déformation de 4 % [163]. Selon des études récentes, l'ingénierie de la déformation, en particulier la déformation par traction, peut améliorer l'activité photocatalytique de GeSe monocouche et de la lumière UV et visible [164]. À ce jour, seules quelques études ont été publiées sur l'ajustement de la bande interdite du SiC par déformation mécanique [165, 166].

Dans ce papier, nous avons étudié un nouveau matériau bidimensionnel, le carbure de silicium tétragonal (t-SiC), qui est un photocatalyseur prometteur, avec des propriétés optiques et électroniques exceptionnelles. Ces propriétés ont été étudiées par l'approximation fonctionnelle hybride HSE et l'approximation du gradient généralisé (GGA). La longueur de bande entre l'atome de silicium et de carbone dans le carré et l'heptagone, qui constituent le t-SiC, est égale respectivement à 1,79 Å et 1,70 Å. Le t-SiC est un semi-conducteur avec une grande bande interdite, une conductivité électrique à haute température et un coefficient d'absorption élevé. Les caractéristiques de photocatalyse et la production d'hydrogène du t-SiC s'améliorent en fonction des contraintes et du pH.

1. Propriétés structurelles du (t-SiC)

La Figure III.1 montre le carbure de silicium tétragonal (t-SiC), la cellule unitaire dans la supercellule 2 x 2 x 1 formée des carrés et des octogones. Sa structure est constituée de quatre atomes de silicium et de quatre atomes de carbone. La longueur de bande des carrés et des octogones C-Si est égale à 1.79 Å ; 1.70 Å. Nous avons commencé par calculer le paramètre de relaxation du carbure de silicium tétragonal (t-SiC), la valeur résultante est égale à $a = b = 11.33$ Bohr et $C = 20.33$ Bohr, avec le groupe spatial 10_P2 /m. Un espace de vide de 10.76 Å° dans

l'axe Z est appliqué pour éviter les interactions entre deux couches adjacentes de t-SiC (k-points 12 x 12 x 7). La partie droite de la Figure III.1 montre le flambage du carbure de silicium tétragonal (t-SiC). Par la suite, nous avons étudié les propriétés électroniques et optiques du (t-SiC) lorsque nous avons appliqué la contrainte de traction biaxiale. Les effets de la déformation sont estimés quantitativement à l'aide de l'expression suivante :

$$\text{Strain, \%} = \frac{a_1 - a}{a} \times 100 \% \quad (\text{III.1})$$

Les configurations électroniques considérées sont $2s^2 2p^2$ pour C et $3s^2 3p^2$ pour Si. Le produit du module maximal du vecteur réciproque ($K_{\max}$) et le plus petit des rayons des sphères atomiques ($R_{\min}$) est étendu à 7 ($R_{\min} \times K_{\max} = 7$). Les rayons muffin-tin de 1.56 a.u. et 1.65 a.u. pour les éléments Si et C respectivement, ont été confirmés à partir de l'optimisation de la structure. Notre matériau t-SiC présente une énergie de formation négative de -6.39 eV/atome, ce qui confirme la stabilité énergétique du matériau.

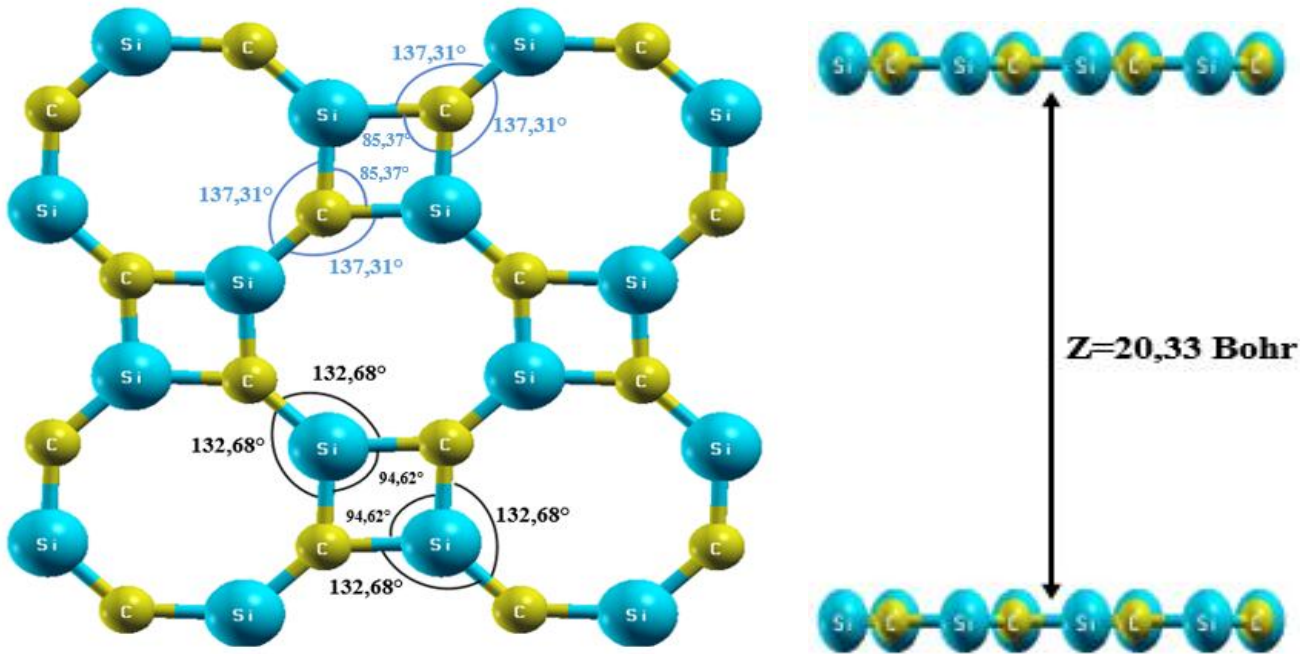


Figure III.1 : Structure cristalline du carbure de silicium tétragonal (t-SiC)

II. Propriétés électroniques du (t-SiC)

La structure de bande et la densité d'état sont des propriétés essentielles car elle nous informe du comportement et du caractère électronique de notre matériau. Elle permet également de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes. La Figure III.2 montre la densité d'état partielle (PDOS) et la structure de bande qui ont été calculées avec la fonction GGA. Les résultats sont présentés entre l'intervalle -4.5 eV et 10 eV avec le niveau fermi pris à une énergie de 0 eV. Le carbure de silicium tétragonal pur (t-SiC) est un semi-conducteur qui présente une transition directe avec une bande interdite de 2.32 eV au point Γ . Comme indiqué ci-dessus, pour la bande de conduction partielle (PDOS), le minimum E_{CBM} est contribué par les orbitales Si-p et C-p avec une petite quantité d'orbitales Si-s et C-s, tandis que le maximum E_{VBM} de la bande de valence est contribué par les orbitales C-p et Si-p. De nombreuses recherches ont démontré que les effets de la déformation modifient les propriétés physiques des matériaux 3D ou 2D. Selon la compression externe uni axiale ou biaxiale ou selon la fonction de tension, il a été constaté que la bande interdite avait changé [167, 168]. Les Figures III.3 et III.4 présentent les structures de bandes calculées le long des directions de haute symétrie (R- Γ -X-M- Γ) de la zone de Brillouin. Nous avons analysé l'effet de la contrainte de traction biaxiale sur les propriétés électroniques du carbure de silicium tétragonal (t-SiC). La structure de bande du t-SiC ($\epsilon = +4\%$) a une bande interdite directe au point Γ de valeur 2.01 eV (GGA) et 2.86 eV (HSE06) comparée à ($\epsilon = +8\%$) énergie de bande interdite 1.74 eV (GGA) et 2.52 eV, indiquant que si nous appliquons l'attraction la valeur de la bande interdite diminue. Nous avons constaté que la bande interdite augmente si nous utilisons l'approximation HSE06 par rapport à l'approximation GGA.

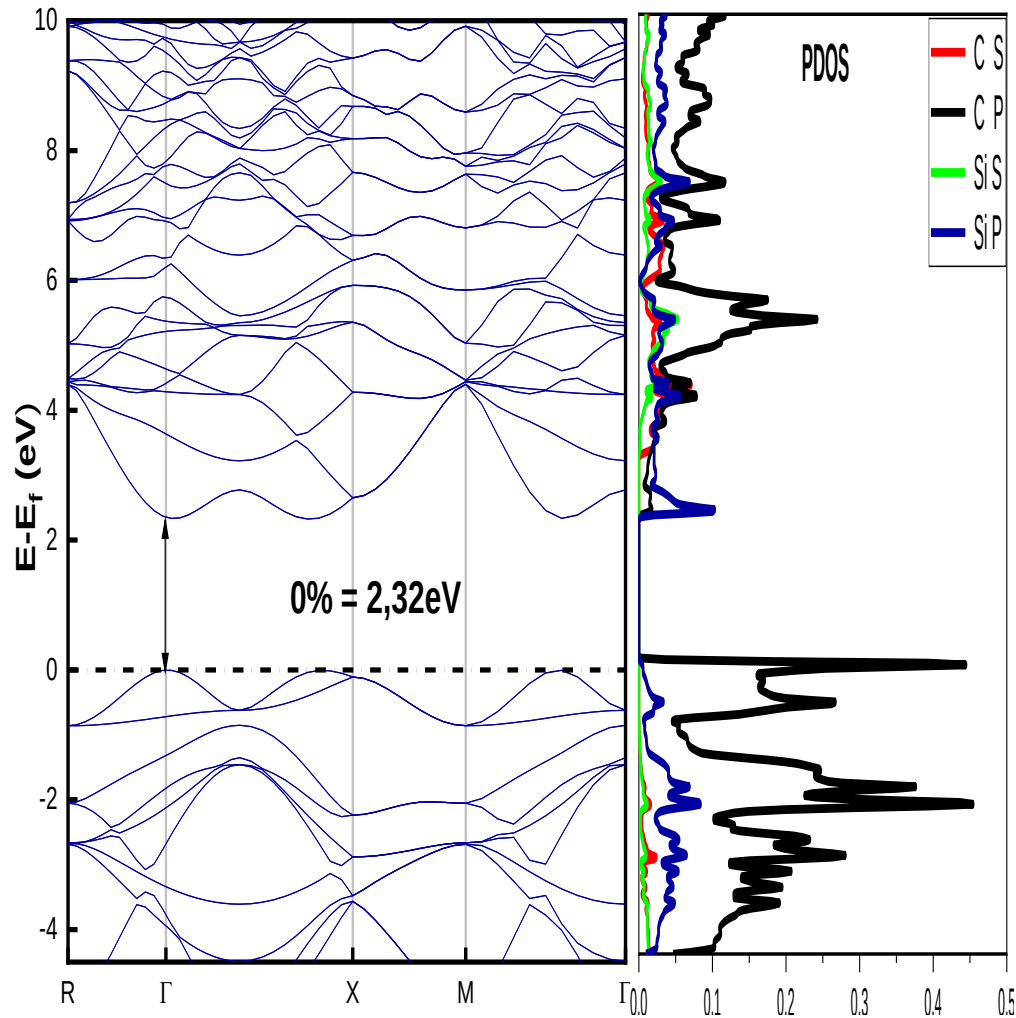


Figure III.2 : Structure de bande et densité partielle d'états du t-SiC pur

La bande interdite du carbure de silicium tétragonal (t-SiC) est calculée par trois approximations : GGA, mBJ et HSE06, comme le montre la Figure III.5. L'approximation GGA donne un écart de bande important du t-SiC, égal à 2,32 eV, par rapport à l'approximation mBJ et à l'approximation HSE06. Ce résultat est conforme à celui de Belarouci et al. qui ont obtenu 2.23 eV [169]. Nous avons trouvé que la bande interdite du t-SiC diminue de 2.32 eV à 1.74 eV (GGA) lorsque la traction (de 0% à +8%). La bande interdite joue un rôle essentiel pour les matériaux semi-conducteurs, en raison de la relation entre la bande interdite et l'efficacité de la conversion d'énergie.

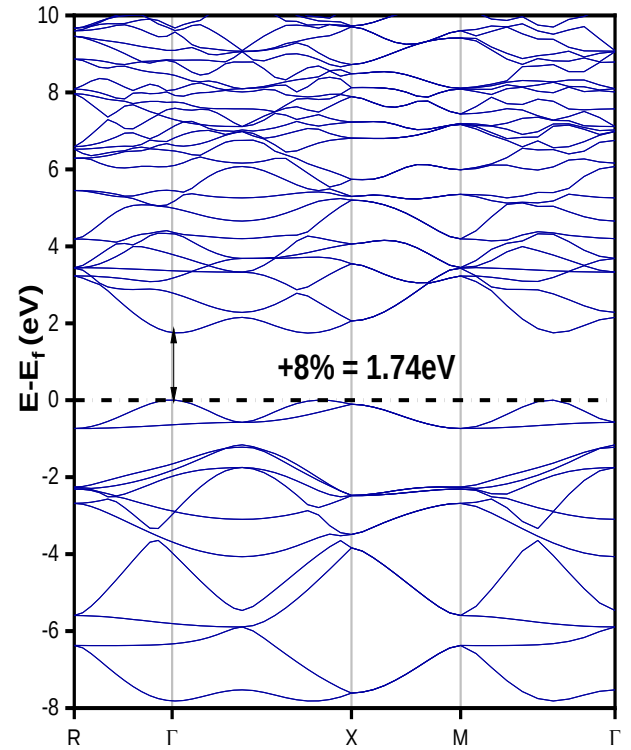
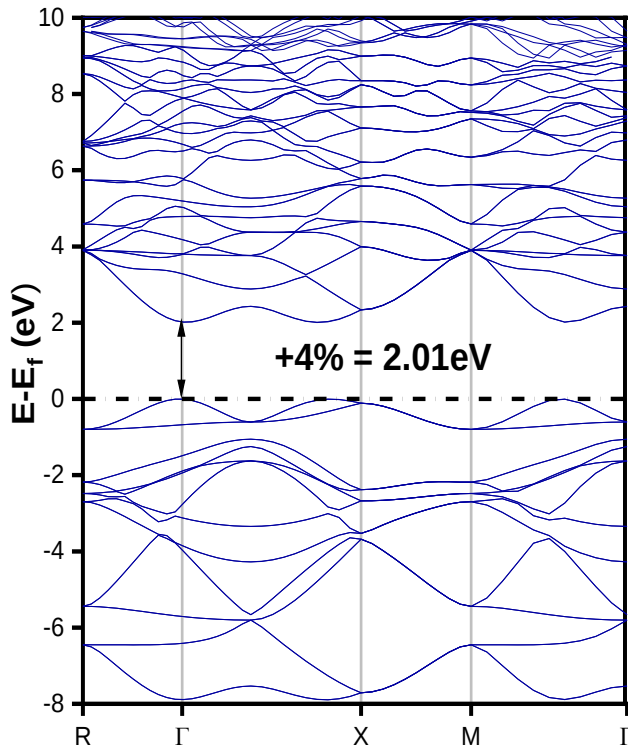


Figure III.3 : Structure de bande du t-SiC sous contrainte de traction biaxiale ($\epsilon = +4\%$; $+8\%$) avec approximation (GGA)

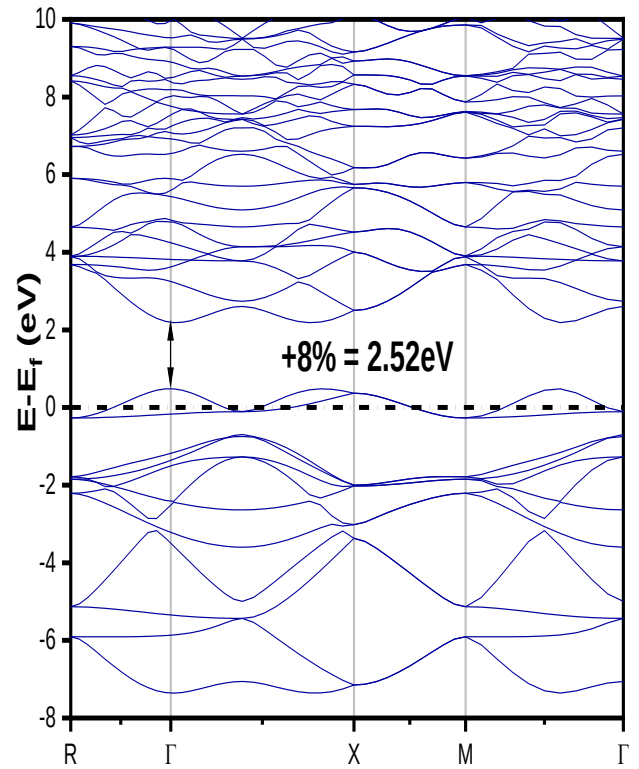
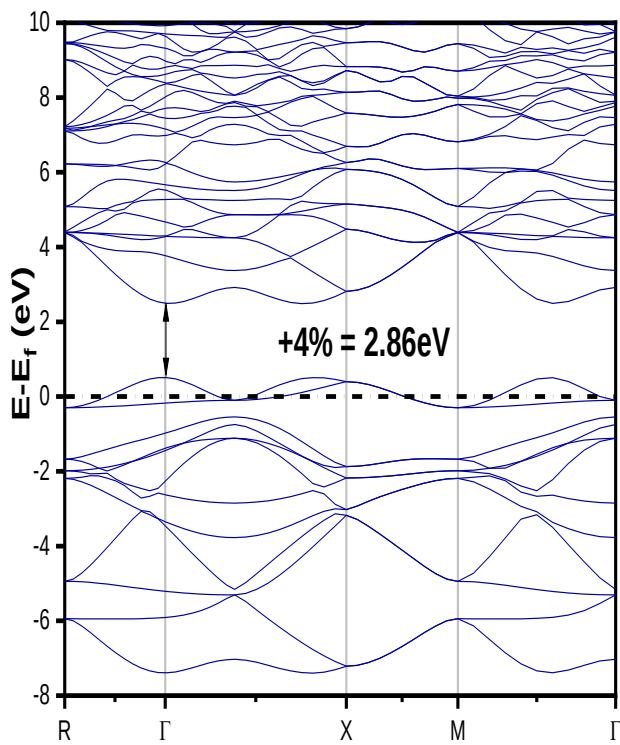


Figure III.4 : Structure de bande du t-SiC sous contrainte de traction biaxiale ($\epsilon = +4\%$; $+8\%$) avec l'approximation fonctionnelle hybride HSE06

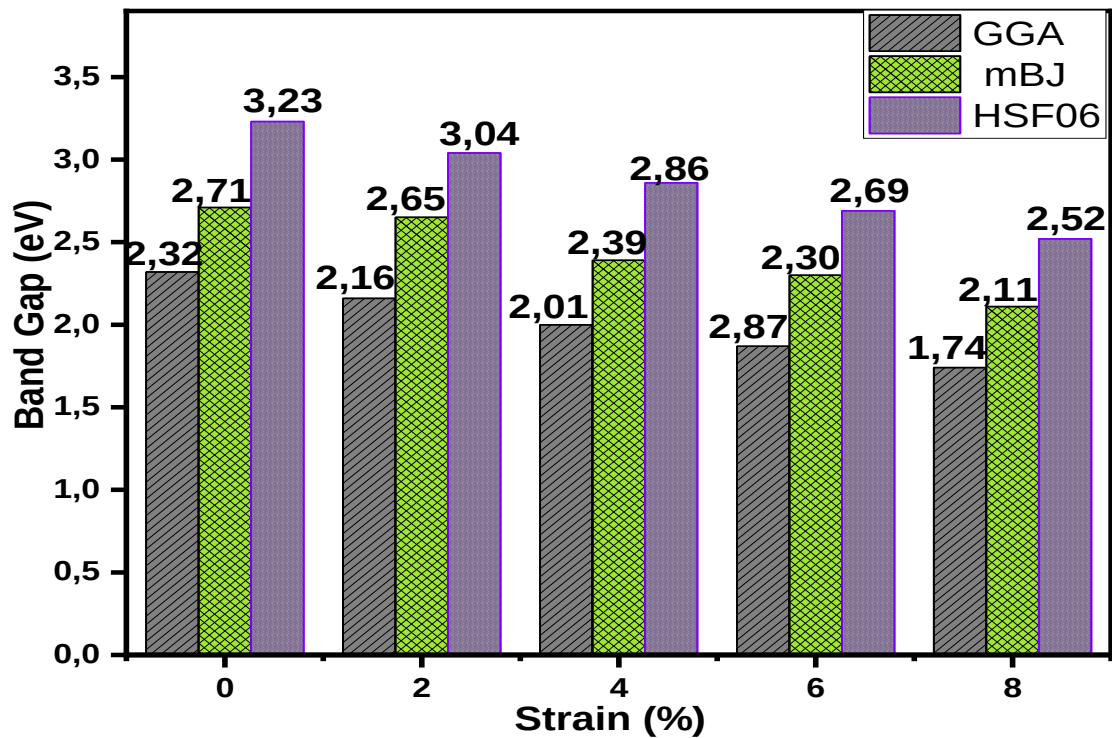


Figure III.5 : Bande interdite du t-SiC à différentes contraintes de traction appliquée

III. Propriétés optiques du (t-SiC)

Le coefficient d'absorption optique d'un matériau semi-conducteur donne des informations essentielles sur sa structure et sa bande interdite. Selon la plage spectrale, l'absorption optique se divise en trois régions. Les défauts et les impuretés constituent la première région en raison de leur faible absorption. La deuxième est la région du bord d'absorption et l'écart d'énergie optique est défini par la dernière région d'absorption élevée [170]. La Figure III.6 montre le spectre d'absorption optique en fonction de la longueur d'onde et en fonction de la déformation en traction. On observe que le t-SiC pur a un large coefficient d'absorption dans les régions UV (ultraviolet) et V (visible) autour de ($86 \cdot 10^4/\text{cm}$ et $40 \cdot 10^4/\text{cm}$) à (134 nm et 400 nm) pour les deux approximations (GGA) et (HSE06). Par contre, le seuil d'absorption se prolonge dans le domaine de la lumière visible lorsque l'on applique la traction de (+4% et +8%) au carbure de silicium tétragonal (t-SiC), on observe une intensité d'absorption moyenne dans la région entre $\lambda = 450 \text{ nm}$ et $\lambda = 800 \text{ nm}$.

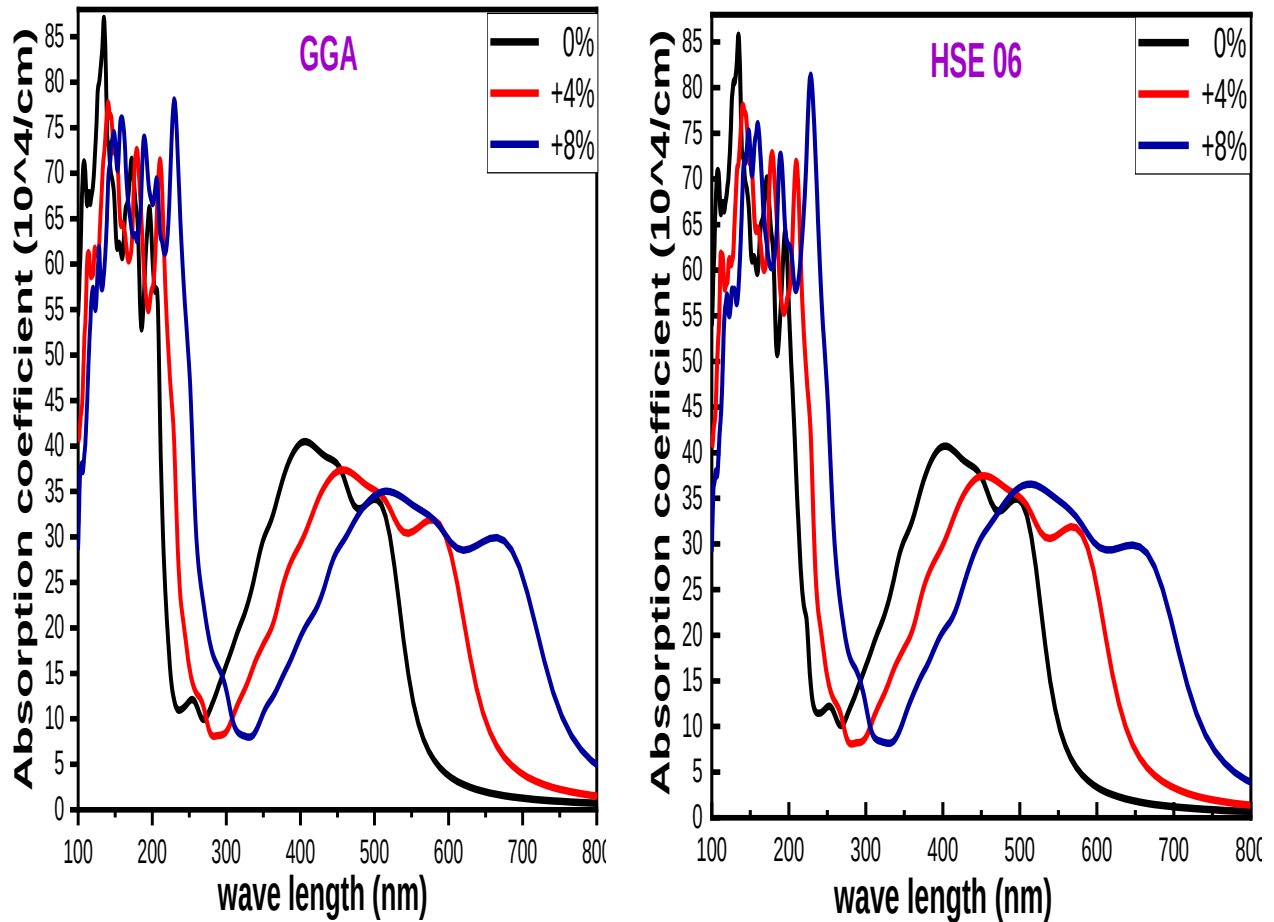


Figure III.6 : L'absorption optique du t-SiC sous contrainte de traction biaxiale en fonction de la longueur d'onde

La Figure III.7 montre la conductivité optique en fonction de la longueur d'onde. On observe que la conductivité optique du carbure de silicium tétragonale (t-SiC) augmente lorsque nous exerçons l'attraction dans la région UV (ultraviolet), avec un pic important à +8% est 232 nm égal ($3.2 \cdot 10^{15}/\text{sec}$ et $3.1 \cdot 10^{15}/\text{sec}$) respectivement pour les deux approximations (HSE 06) et (GGA). Par contre, la conductivité optique diminue si nous appliquons l'attraction dans la région V (visible), a une large conductivité optique à 0% est 514 nm égale ($2 \cdot 10^{15}/\text{sec}$ et $2.1 \cdot 10^{15}/\text{sec}$) respectivement pour les deux approximations (HSE 06) et (GGA). De plus, nous avons observé que la conductivité optique présente une faible augmentation si nous appliquons la fonctionnelle hybride HSE06 par rapport à l'approximation du gradient généralisé GGA pour notre matériau.

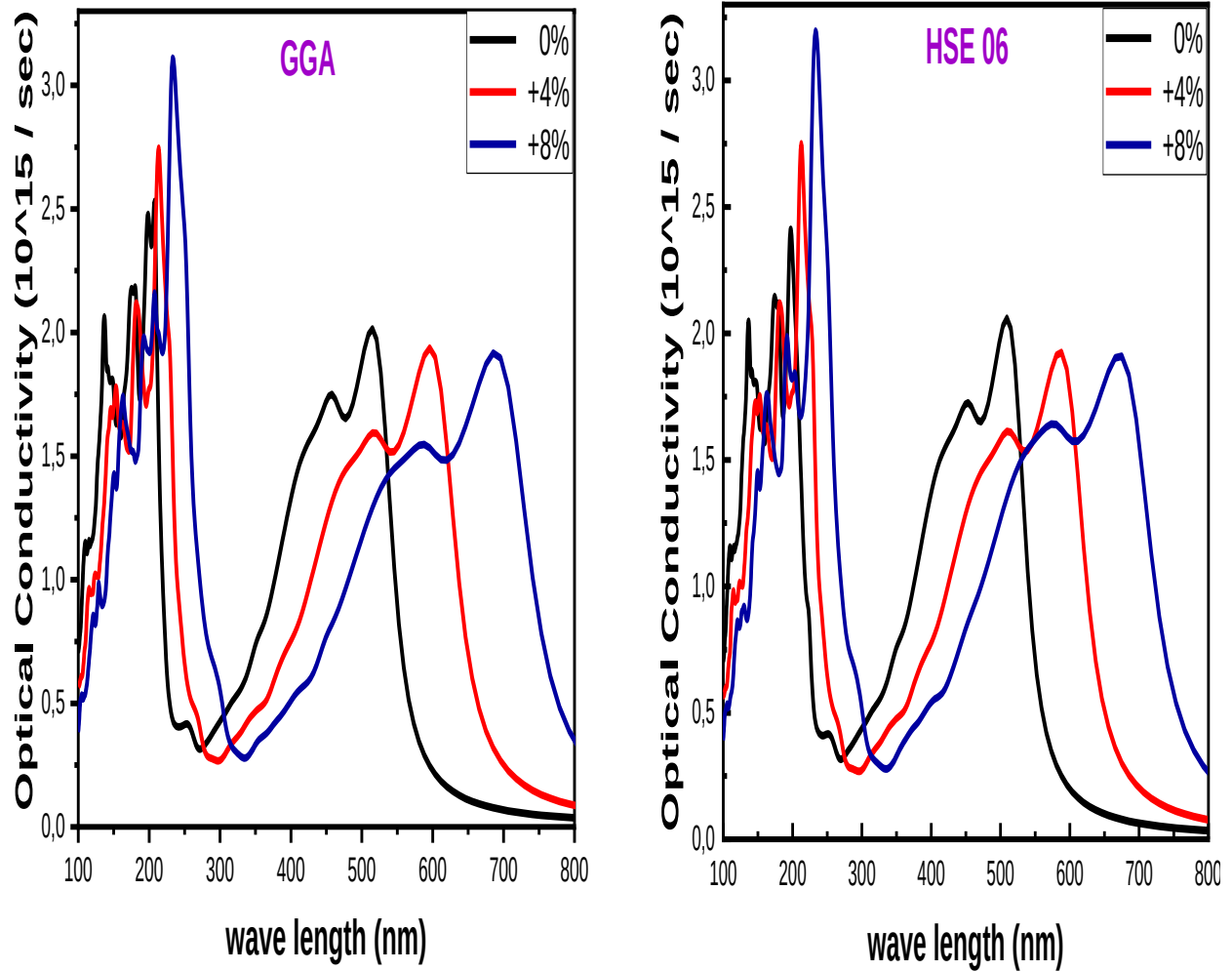


Figure III.7 : La conductivité optique du t-SiC sous contrainte de traction biaxiale en fonction de la longueur d'onde

La Figure III.8 montre la réflectivité optique en fonction de la longueur d'onde pour le carbure de silicium tétragonal (t-SiC), qui augmente si nous appliquons la traction dans les régions UV (ultraviolet) et V (visible). La réflectivité augmente également si l'on utilise l'approximation fonctionnelle hybride HSE06 par rapport à l'approximation GGA.

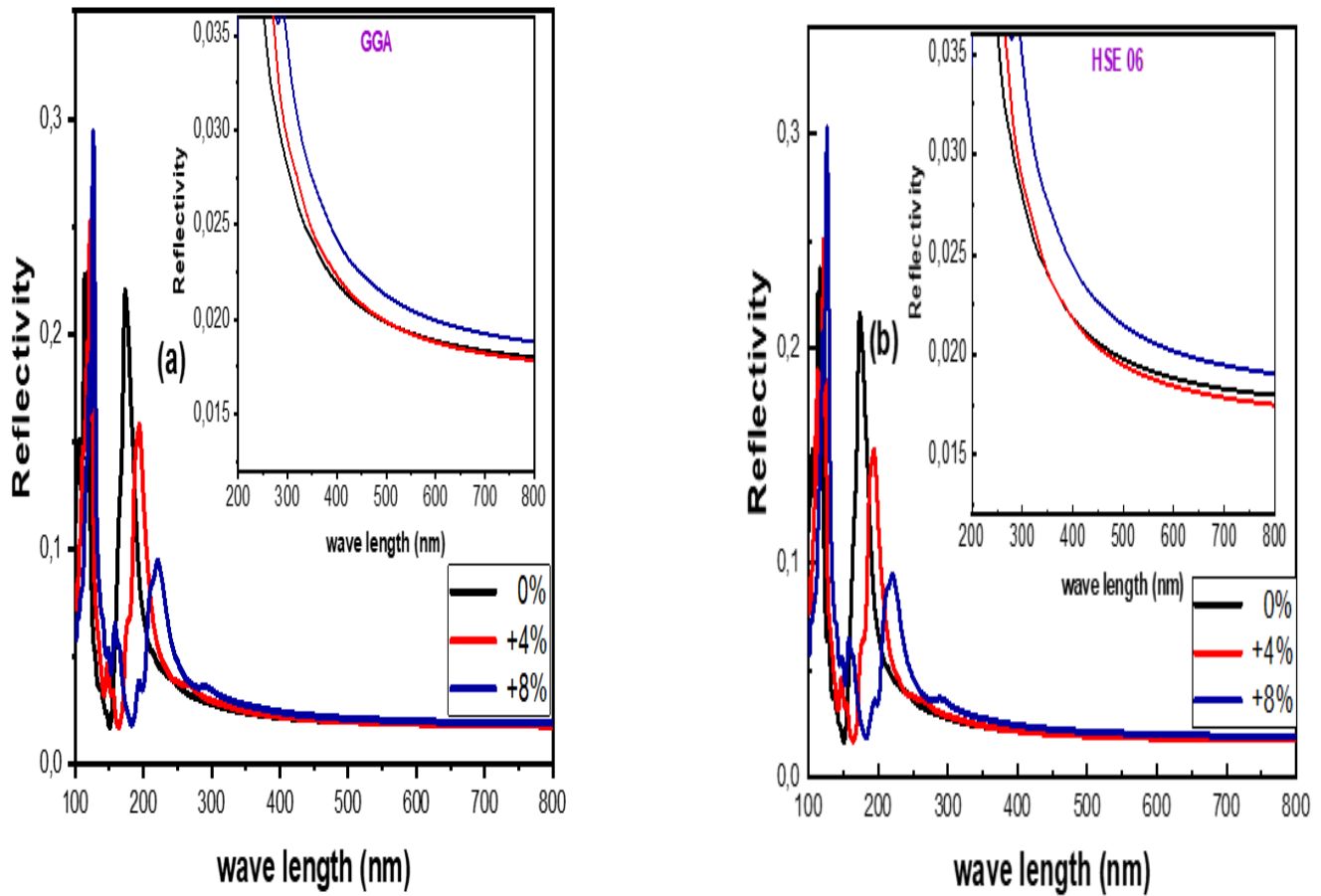


Figure III.8 : La réflectivité optique du t-SiC sous contrainte de traction biaxiale en fonction de la longueur d'onde

IV. Conductivité électrique du (t-SiC)

Le carbure de silicium (SiC) constitue l'une des céramiques structurales les plus importantes. Le SiC a une faible conductivité électrique (σ) (près de 10^{-13} S m⁻¹) avec des énergies de bande interdite importantes allant de $\sim 2,4$ à $3,4$ eV, qui varient en fonction du polytype de structure [171, 172]. Les céramiques à base de SiC peuvent toutefois être adaptées pour afficher des valeurs σ très diverses dans une plage allant de 10^{-9} à 10^5 S m⁻¹, en fonction du type de dopage [173]. En utilisant l'équation de transport de Boltzmann implantée dans des packages Boltztrap, les propriétés de transport du carbure de silicium tétragonale (t-SiC) ont été étudiées. Nous avons étudié à la Figure III.9 les effets de l'attraction et de la température sur la conductivité électrique du carbure de silicium tétragonal (t-SiC) pour compléter notre recherche. L'impact de l'attraction

(0% à +8%) diminue la conductivité électrique du t-SiC, tandis que la température dans la gamme (50K-200 K) augmente la conductivité électrique, après cette température (200K-800K) la conductivité électrique diminue lentement.

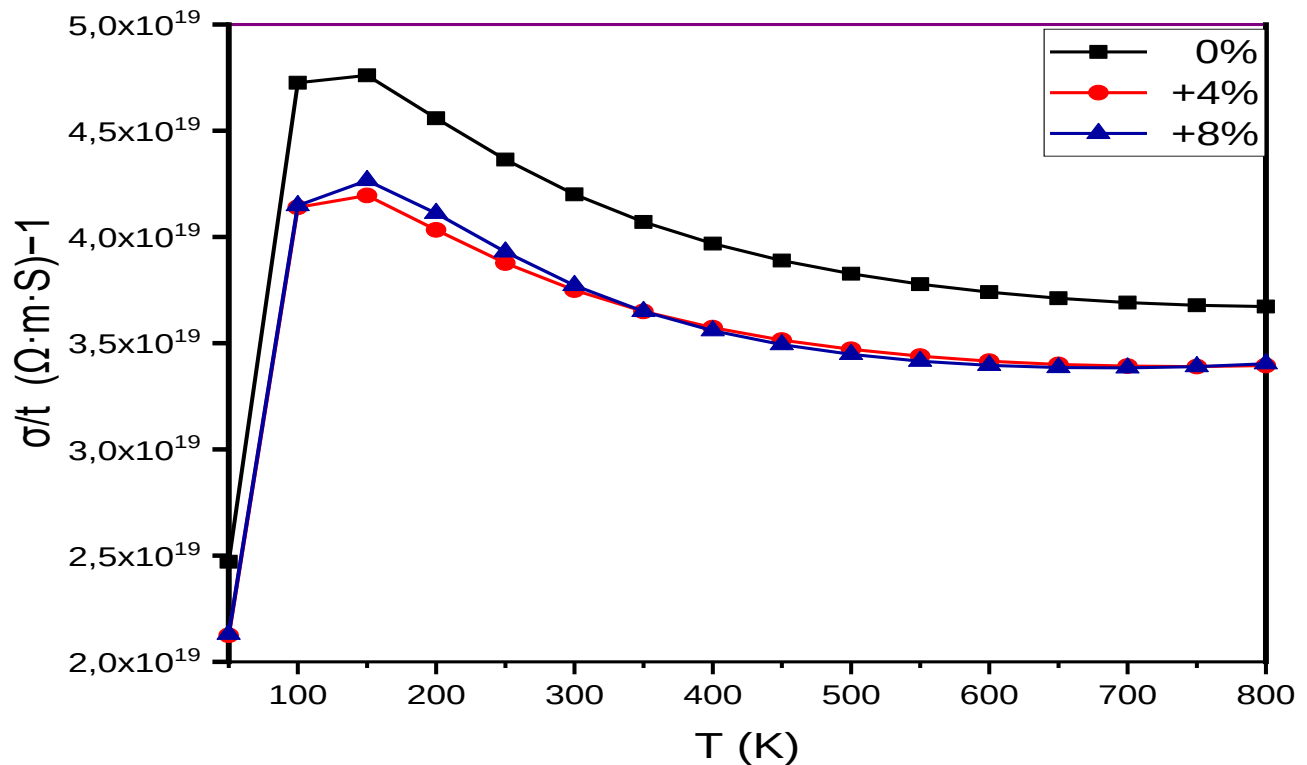


Figure III.9 : La conductivité électrique du t-SiC sous contrainte de traction biaxiale en fonction de la température

V. Évaluation de l'activité photocatalytique du (t-SiC)

On observe selon la Figure III.10 (a) que si nous appliquons une traction à notre matériau (t-SiC), le potentiel VBM augmente (-6.48 V, -6.32 V, -6.19 V) de manière significative et le potentiel CBM (-4.17 V, -4.32 V, -4.45 V) diminue. Ces résultats montrent que le carbure de silicium tétragonal (t-SiC) à 8 % présente une énergie de bande interdite plus appropriée et les positions de bords de bande pour générer de l'hydrogène à partir de la division photocatalytique de l'eau, ce qui se confirme pour nous par le rendement de production calculé de H₂, comme le montre la Figure III.10 (b). Il est intéressant de noter que le taux de rendement en H₂ du carbure de silicium tétragonal (t-SiC) a augmenté avec la contrainte de traction, il est important +8% était

232339.08 $\mu\text{mol/g}$, que comme la traction a diminué (+4%, 0%) aussi la production d'hydrogène H_2 rendement a diminué respectivement 1436.64 $\mu\text{mol/g}$ et 2.83 $\mu\text{mol/g}$.

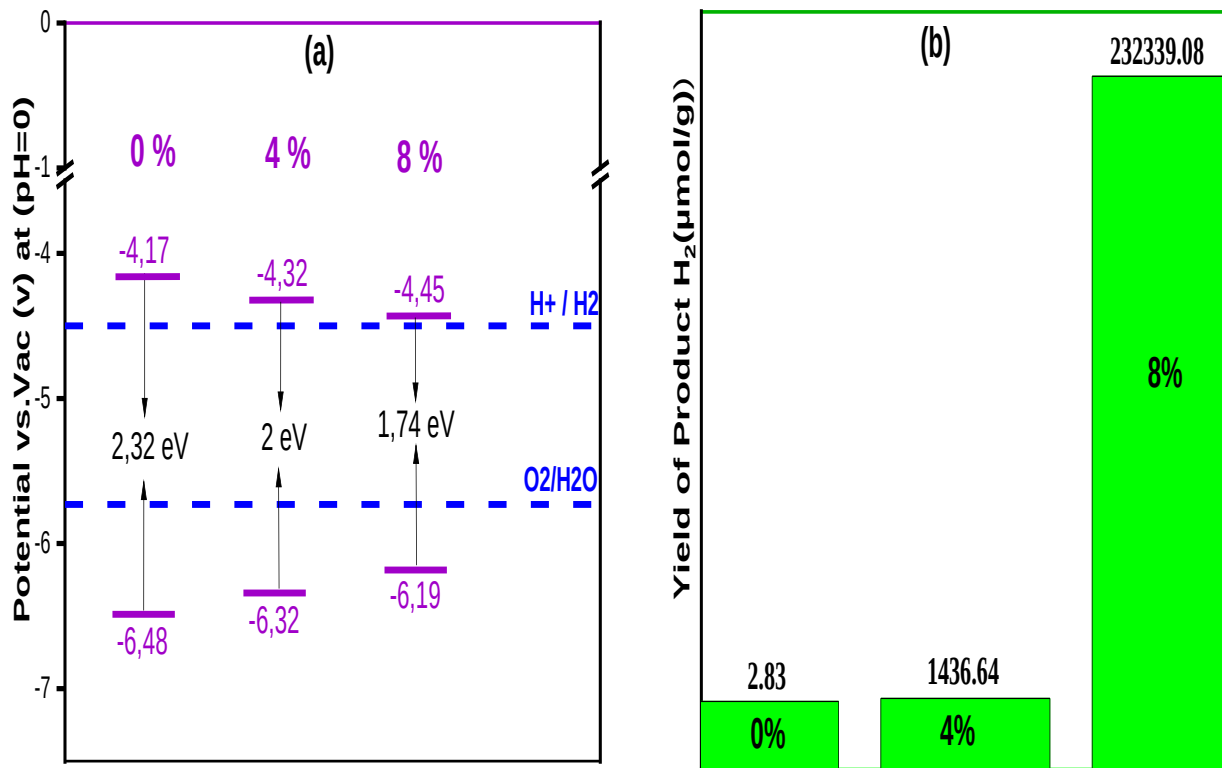


Figure III.10 : (a) L'alignement des bandes et (b) le rendement de production H_2 du t-SiC en fonction de la contrainte de traction biaxiale

Pour améliorer le potentiel et la neutralité de la production d'ions positifs et produire efficacement du H_2 , nous avons augmenté l'acidité. La Figure III.11(a) montre les positions des bords de bande du carbure de silicium tétragonale (t-SiC) en fonction du pH à +8% par rapport à une électrode normale à hydrogène (NHE) en trois régions : la première région entre (pH=1 à pH=6) le maximum de la bande de valence (VBM) en dessous du potentiel d'oxydation de l'eau pourrait être utilisée comme photoanode dans la réaction de séparation de l'eau. La deuxième région entre (pH=6.5 à pH=11) le pH de la solution déplace l'alignement du bord de la bande, ce qui le rend adapté au potentiel redox de H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ pourrait être utilisé comme photocatalyse. Cette dernière région entre (pH=11.5 à pH=14) où le minimum de la bande de conduction (CBM) est supérieur au potentiel d'évolution de l'hydrogène pourrait être utilisée comme photocathode. On constate également que les positions des bords de bande dans une solution électrolytique aqueuse dépendent du pH. Les potentiels H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ suivent la

relation de Nernstian, avec une variation de 0.059 V/pH. Par contre, la pente du bord de bande de notre matériau (t-SiC) présente une variation de 0.118 V/pH par rapport à celle de l'eau. Le rendement calculé de la production de H₂ est présenté dans la Figure III.11(b). Il est important de noter que le taux de production de H₂ pour notre matériau (t-SiC) à +8% augmente proportionnellement avec la diminution du pH.

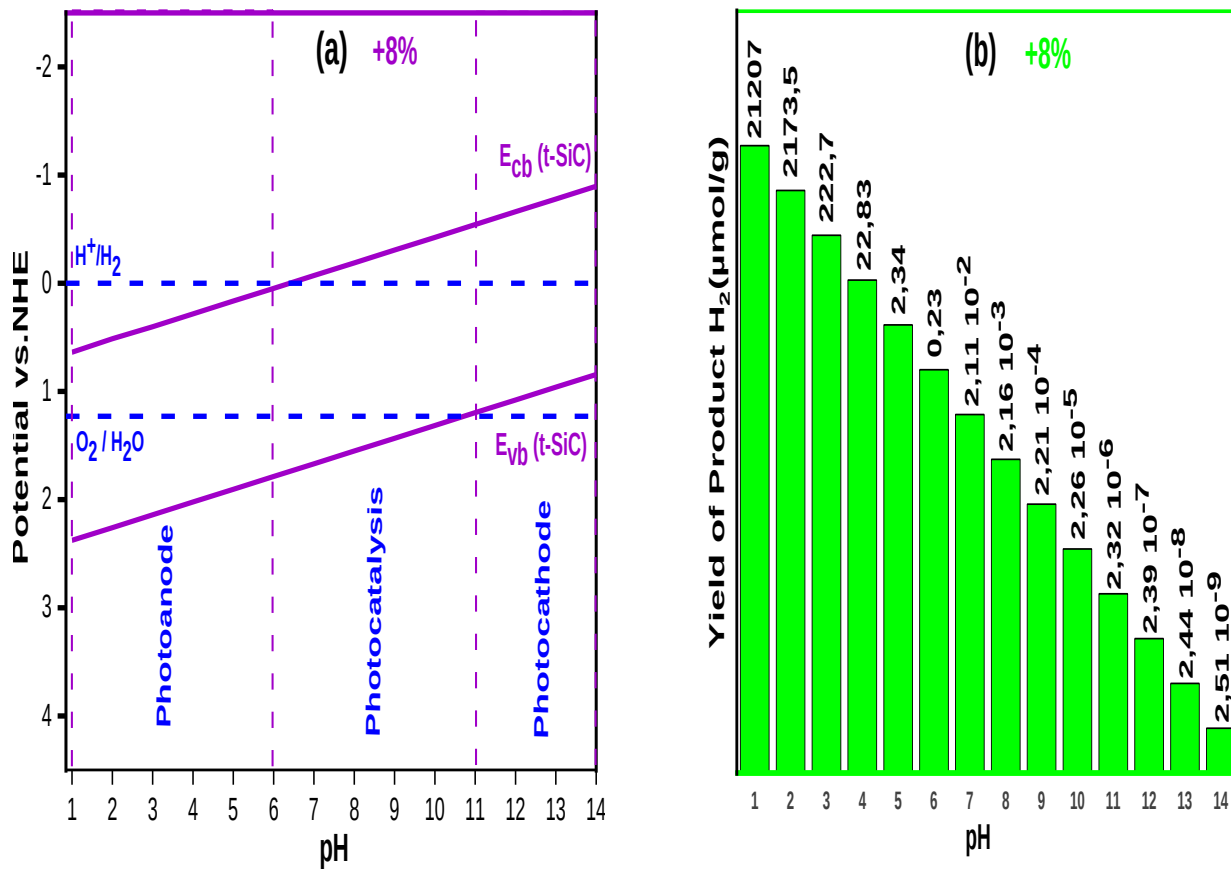


Figure III.11 : (a) L'alignement des bandes et (b) le rendement de production H₂ du t-SiC en fonction du pH

VI. Conclusions

En résumé, nous avons étudié l'énergie de formation, les propriétés électroniques, optiques et la conductivité électrique du carbure de silicium tétragonal (t-SiC) par calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans Wien2k et la théorie du transport de Boltzmann implémentée dans Boltztrap. La bande interdite a été obtenue par trois approximations : GGA, TB-mBJ et la fonctionnelle hybride tramée HSE06. Nos résultats montrent que les propriétés électroniques, optiques et électriques peuvent être modifiées par la contrainte. Nous constatons que lorsque la contrainte de traction est appliquée au t-SiC, la bande interdite diminue. Nous montrons que la conductivité électrique importante à 0% est 150 nm égale $3.1 \cdot 10^{19} (\Omega\text{-m-S})^{-1}$. En fonction de la déformation biaxiale et du pH, nous avons calculé les caractéristiques photocatalytiques et la production d'hydrogène pour le carbure de silicium tétragonal (t-SiC). Nous prédisons que le carbure de silicium tétragonal (t-SiC) sera particulièrement utile pour les applications photocatalytiques.

Chapitre IV : La photocathode et les propriétés optiques de deux types de siligraphène tétragonal (t-Si₃C₅)

I. Introduction

L'hydrogène est un vecteur d'énergie polyvalent et propre qui attire de plus en plus l'attention en tant que solution potentielle aux défis énergétiques et environnementaux de la planète. Il peut remplacer les combustibles fossiles dans divers secteurs, tels que les transports et la production d'électricité, contribuer à réduire les émissions de gaz à effet de serre et atténuer le changement climatique [174, 175]. Les photocathodes sont des matériaux capables d'absorber la lumière du soleil et de la transformer en énergie électrique en utilisant l'effet photoélectrique. Par exemple, une photocathode à hétérojonction MoS₂/Si a présenté des performances exceptionnelles de production d'hydrogène PEC avec une densité de photocourant maximale de 36.33 mA/cm² [176].

Le graphène est un nanomatériau bidimensionnel important pour de nombreuses utilisations modernes, notamment la création ou le contrôle de différentes propriétés de matériaux nanoélectroniques [177], de cellules solaires [178], et de stockage d'énergie [179]. Grâce à leur liaison intrinsèque et aux porteurs de charge à haute mobilité, ces nanomatériaux bidimensionnels construits à partir d'atomes de carbone sont en fait plus efficaces dans l'industrie électronique actuelle que les matériaux créés à partir de silicium [180]. Plusieurs chercheurs se sont concentrés sur les applications du graphène, dans les domaines de la nanoélectronique, de la spintronique et de l'optoélectronique [181]. Cependant, la bande interdite électronique nulle du graphène [182, 183], c'est ce qui rend le graphène particulièrement intéressant pour toute une série d'applications. Par conséquent, différentes méthodes sont utilisées pour améliorer ses propriétés, telles que le dopage chimique et l'adsorption [184]. De plus, la conductivité optique augmente en fonction de la concentration en silicium [185]. Le siligraphène attire l'attention grâce à ses excellentes propriétés structurelles, électroniques et optoélectroniques uniques qui le rendent très utile pour diverses applications électroniques. Par exemple, le siligraphène de types g-SiC₂ et g-SiC₇, avec une énergie de bande interdite respective (1.09eV ; 1.13eV), satisfait à la gamme requise des dispositifs optoélectroniques [186].

Le but de notre étude est de déterminer les propriétés physiques des deux types de t-siligraphène (Si₃C₅) nommés (t-Si₃C₅_SM) caractère semi-métallique et (t-Si₃C₅_S) caractère semi-conducteur, et de calculer les propriétés optiques et électroniques ainsi que la conductivité électrique des deux types de t-siligraphène. La conductivité électrique plus élevée en fonction de

la température du caractère semi-conducteur du t-siligraphène (t-Si3C5_S) et le coefficient d'absorption élevé par rapport au caractère semi-métallique (t-Si3 C5_SM). Nous constatons que la production d'hydrogène par la photocathode du t-siligraphène semi-conducteur (t-Si3C5_S) est de $3.44 \cdot 10^{-8} \mu\text{mol/g}$.

1. Propriétés structurales des deux types (t-Si3C5)

La Figure IV.1(a) représente la structure formée par une cellule unitaire reconstituée dans une supercellule $2 \times 2 \times 1$ des deux types de t-siligraphène (a) (t-Si3C5_S) et (b) (t-Si3C5_SM), constituée avec des carrés et des octogones. La Figure IV.1(b) montre les paramètres tels que les longueurs de liaison et les angles pour les deux types de t-siligraphène, pour le premier type (a) (t-Si3C5_S) la distance qui existe entre les atomes (Si-C) et (C-C), et pour le second type (b) (t-Si3C5_SM) la distance entre les atomes (Si-C, C-C, et Si-Si). Nous avons commencé à calculer la relaxation des deux types de paramètres t-siligraphène ; la valeur résultante est égale à $a=b=10.65 \text{ Bohr}$ et $C=20.65 \text{ Bohr}$. L'énergie de formation de notre matériau t-siligraphène, a été calculée avec une énergie de formation négative égale à $-6,53 \text{ eV/atome}$, ce qui indique la stabilité et la favorabilité énergétique de notre matériau.

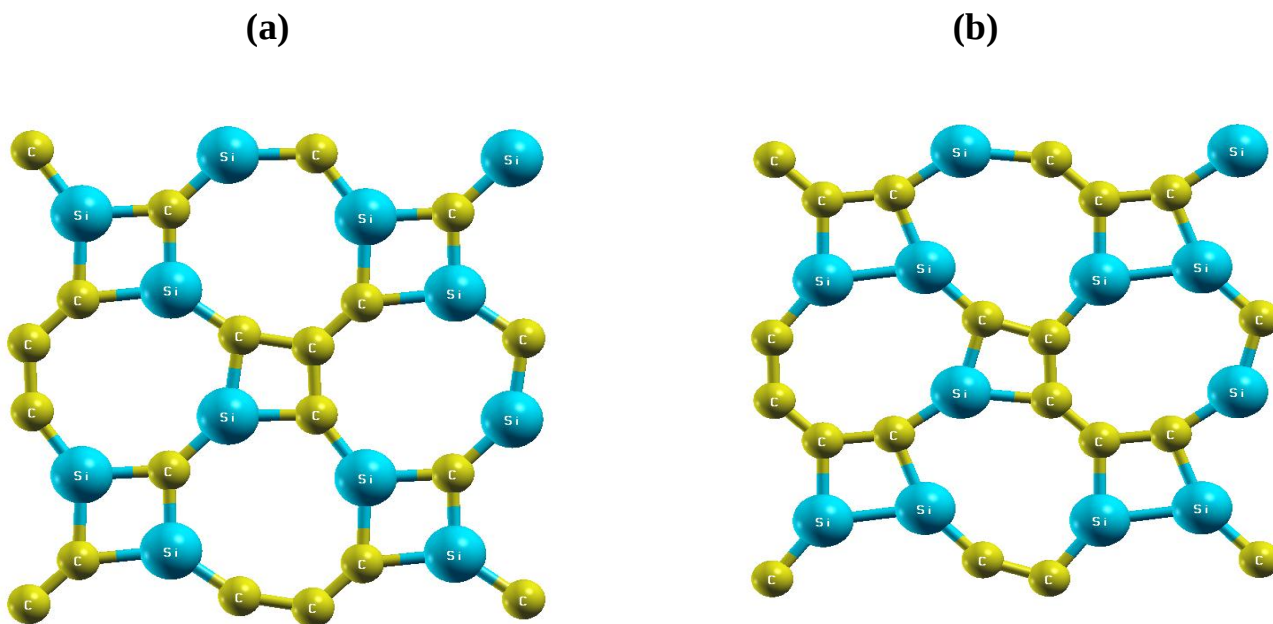


Figure IV.1a : Structure atomique des deux types de t-sili-graphène, (a) (t-Si3C5_S), (b) (t-Si3C5_SM)

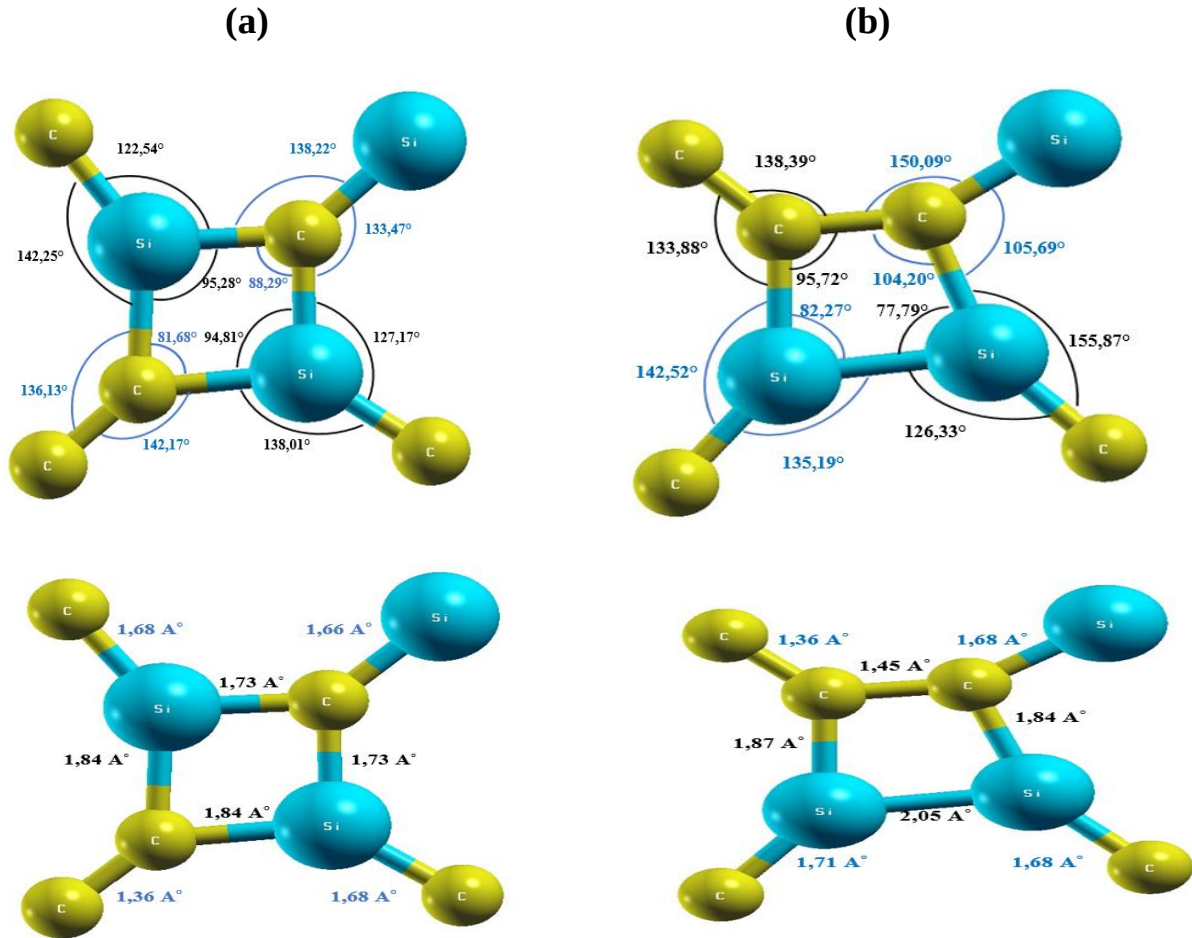


Figure IV.1b : Paramètres des longueurs des liaisons et des angles des deux types de t-siligraphène, (a) (t-Si3C5_S), (b) (t-Si3C5_SM)

II. Propriétés électroniques des deux types (t-Si3C5)

La structure des bandes le long des directions de haute symétrie (R- Γ -X-M- Γ) de la zone de Brillouin est représentée sur la Figure IV.3(a). Les résultats obtenus sont très intéressants. Les positions des atomes Si et C dans ces structures ((t-Si3C5_S) et (t-Si3C5_SM)) déterminent les caractéristiques électroniques de ces nanomatériaux bidimensionnels. En conséquence, nous avons découvert, grâce aux caractéristiques de la longueur de bande entre les atomes, qu'il s'agit respectivement de nanomatériaux semi-conducteurs et semi-métalliques. Le premier type (t-Si3C5_S) de nos nanomatériaux présente deux types différents de longueur de bande entre les

atomes (C-C et C-Si), mais le deuxième type (t-Si3C5_SM) présente trois types différents (Si-C, C-C et Si-Si). Nous avons observé que la bande interdite du (t-Si3C5_S) semi-conducteur est 1.48 eV, mais que du (t-Si3C5_SM) semi-métallique est 0 eV. Selon l'approximation HSE06 de la Figure IV.3(b), nous avons trouvé que la bande interdite corrigée et augmentée la précision de la propriété électronique, la bande interdite change pour les deux types de t-siligraphène respectivement (1.48 eV à 2.47 eV) t-Si3C5_S et (0 eV à 0.29 eV) t-Si3C5_SM. Pour compléter notre travail, nous avons calculé la densité électronique d'état (DOS) de ces nanomatériaux 2-D pour justifier notre résultat, montré dans la Figure IV.2. Cette figure démontre également que nos matériaux ne sont pas magnétiques (les symétries DOS entre haut et bas).

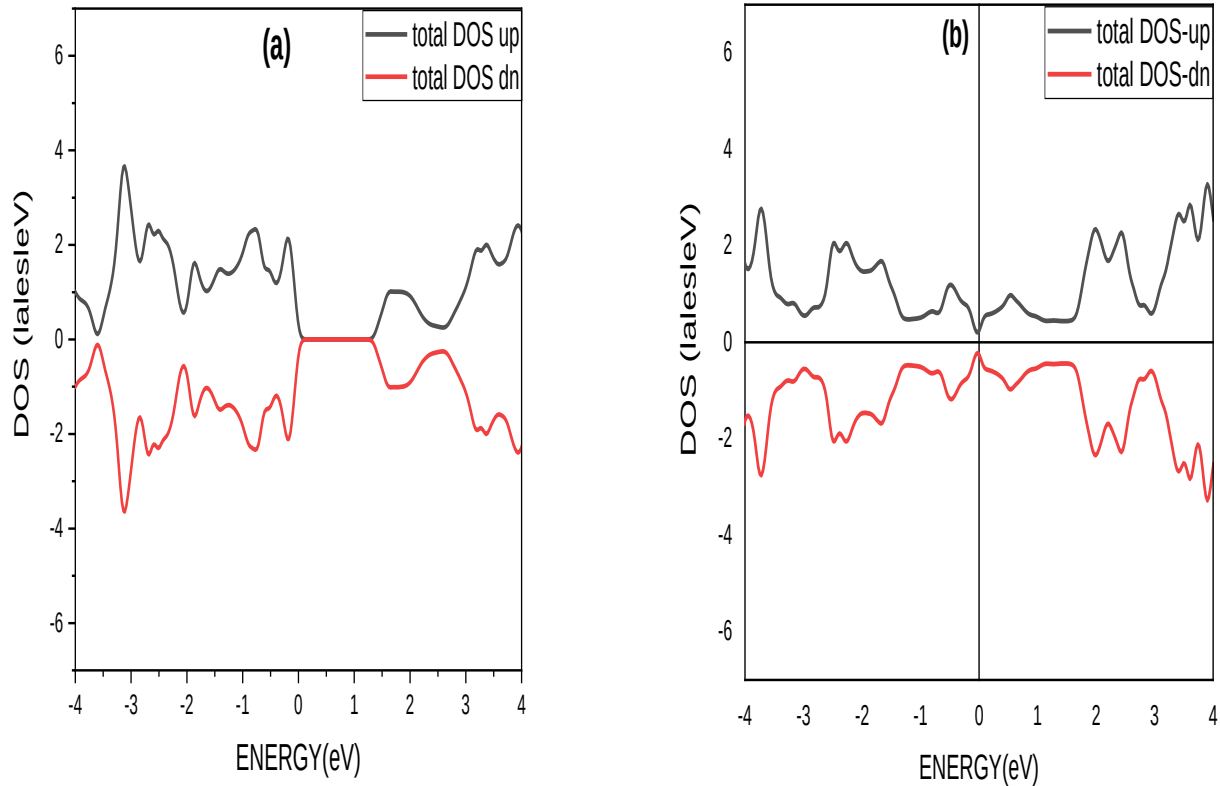


Figure IV.2 : La densité électronique (DOS) des deux types de t-sili-graphène, (a) pour (t-Si3C5_S), (b) pour (t-Si3C5_SM)

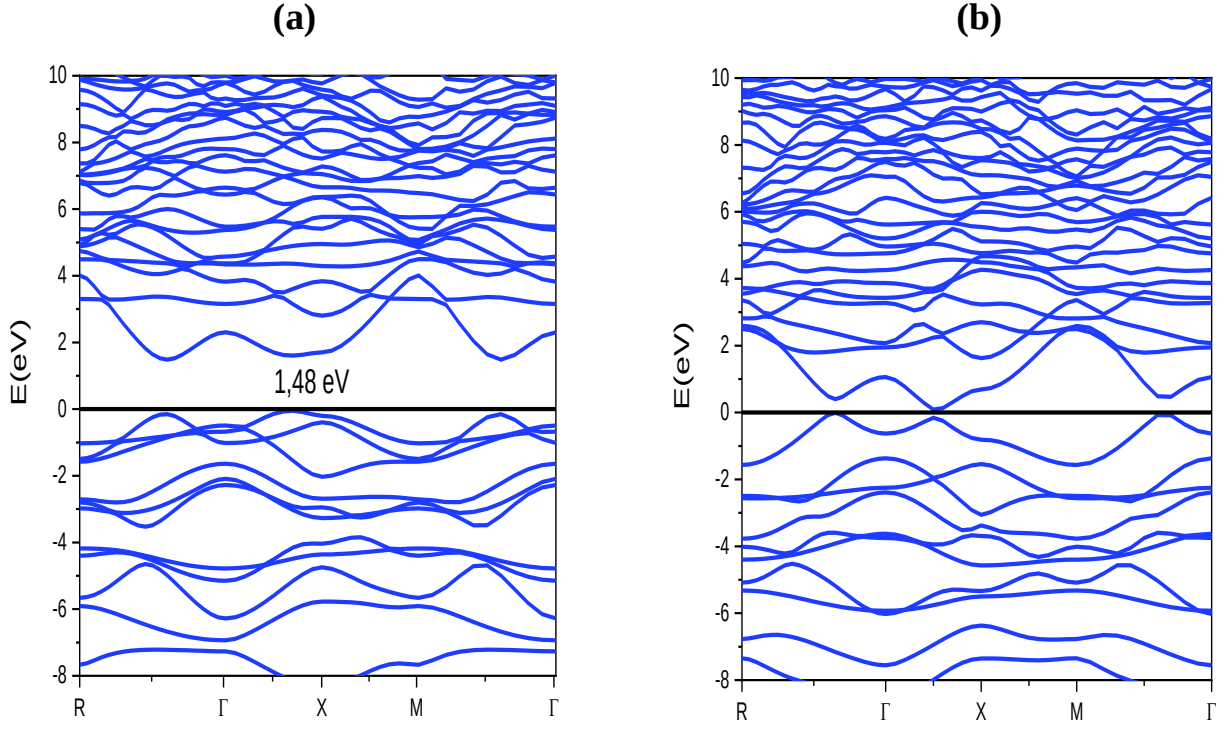


Figure IV.3a : Structure des bandes électroniques des deux types de t-siligraphène (a) t-Si3C5_S ;(b) t-Si3C5_SM avec l'approximation GGA

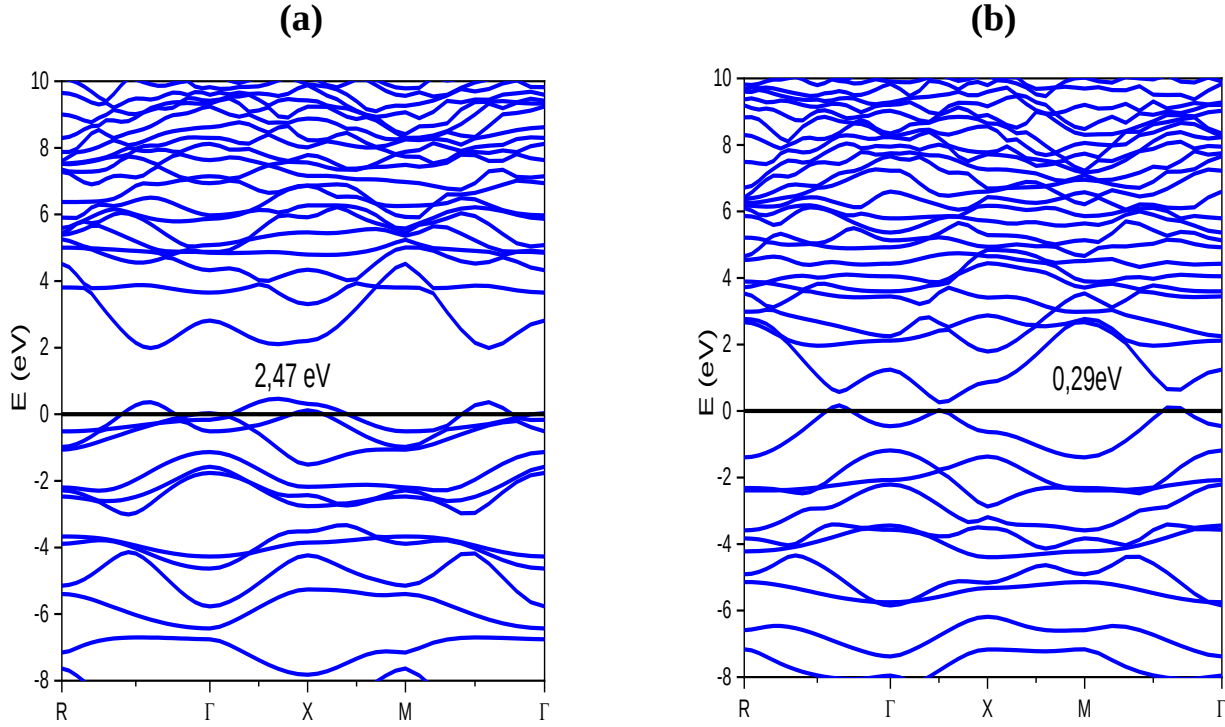


Figure IV.3b : Structure des bandes électroniques des deux types de t-siligraphène (a) t-Si3C5_S ;(b) t-Si3C5_SM avec l'approximation de la fonctionnelle hybride HSE06

III. Propriétés optiques des deux types (t-Si3C5)

Selon le coefficient d'absorption et la valeur de l'énergie d'isolement, la conductivité optique d'un matériau peut être utilisée pour mesurer sa capacité à répondre à la lumière. Plusieurs études ont examiné l'origine des pics d'absorption dans divers cristaux. Par exemple, pour analyser l'origine des bandes d'absorption dans le proche ultraviolet et le visible, une étude théorique sur des cristaux individuels α -Al₂O₃ dopés au Ti a utilisé une méthode principale précoce [187, 188]. En outre, des études sur des cristaux de PbWO₄ ayant montré des pics d'absorption à des longueurs d'onde spécifiques, ce qui met en évidence les caractéristiques physiques du cristal [189]. La Figure IV.4 montre que la conductivité optique est plus importante pour le t-siligraphène de type (t-Si3C5_S) par rapport au t-siligraphène de type (t-Si3C5_SM). De plus pour les deux types de t-siligraphène (t-Si3C5), nous détectons des pics de conductivité optique plus élevés caractérisés par des interbandes de transition pour le t-siligraphène semi-conducteur de caractère (t-Si3C5_S) au voisinage de (200nm, 400nm et 600nm) égaux à ($3.85 \cdot 10^{15}/\text{sec}$; $1.82 \cdot 10^{15}/\text{sec}$ et $3.44 \cdot 10^{15}/\text{sec}$) et le caractère semi-métallique t-siligraphène (t-Si3C5_SM) caractérisé par une transition intra-bande égale à ($1.91 \cdot 10^{15}/\text{sec}$; $0.34 \cdot 10^{15}/\text{sec}$ et $0.83 \cdot 10^{15}/\text{sec}$) pour les mêmes pics précédents.

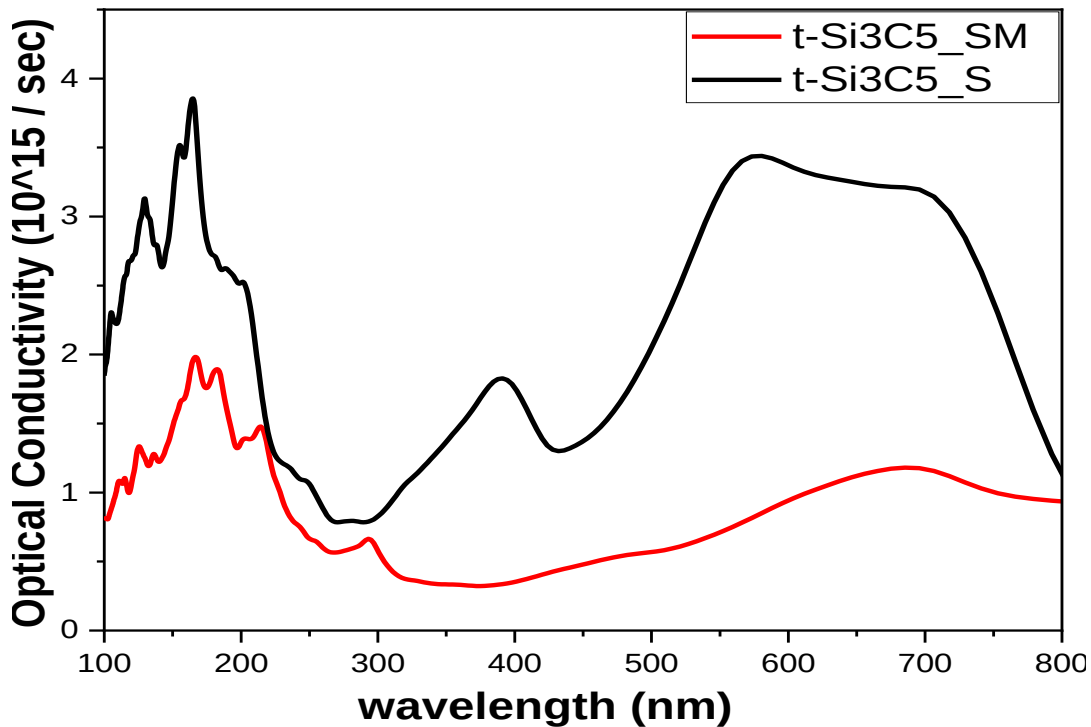


Figure IV.4 : La conductivité optique des deux types de t-siligraphène (t-Si3C5) en fonction de la longueur d'onde

Le calcul de la réflectivité permet de déterminer facilement le comportement de la transparence, les données de réflectivité étant utilisées pour créer un graphique de transmittance. Dans les régions ultraviolette et visible, la réflectivité augmente pour un caractère semi-métallique (t-Si3C5_SM), mais la réflectivité diminue pour un caractère semi-conducteur (t-Si3C5_S) dans les deux régions (Figure IV.5).

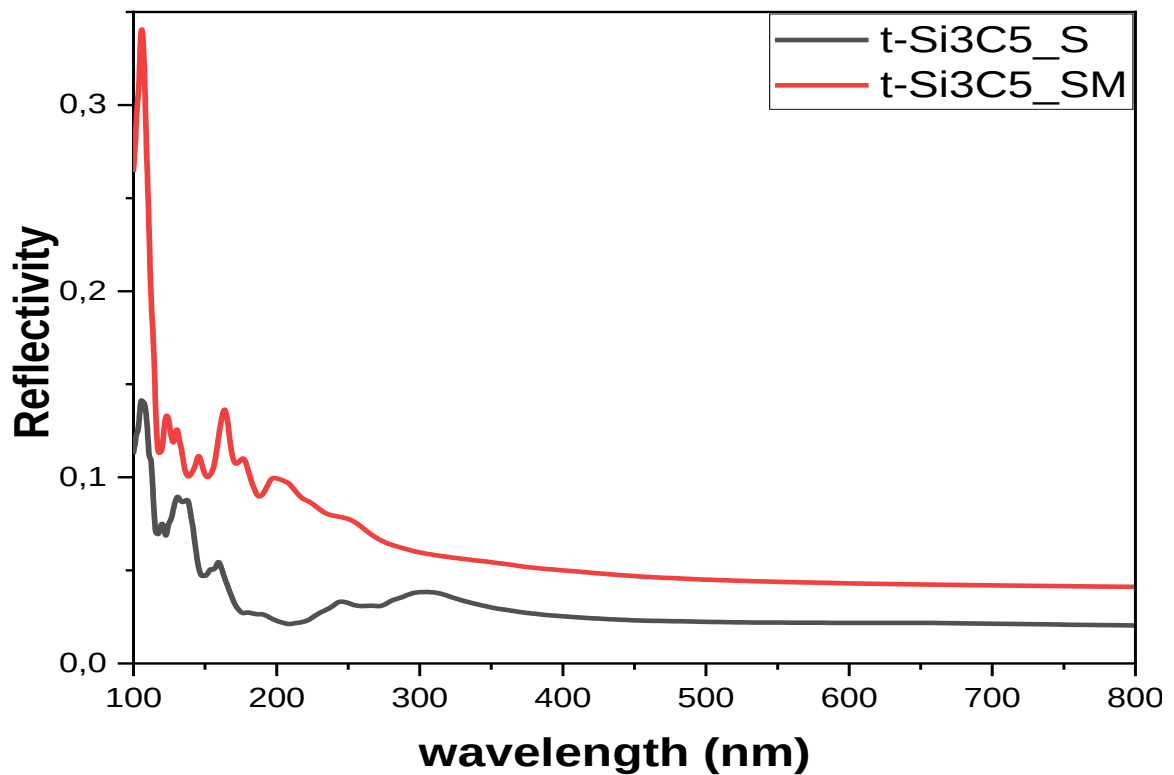


Figure IV.5 : La réflectivité optique des deux types de t-siligraphène (t-Si3C5) en fonction de la longueur d'onde

Les pics d'absorption sont attribués à des transitions électroniques, par opposition aux effets plasmoniques, car l'étude n'implique pas la présence de nanoparticules à la surface. Les transitions électroniques se caractérisent par l'interaction des électrons avec le réseau et entre eux, ce qui entraîne des changements dans les niveaux d'énergie électroniques et dans les propriétés du matériau [190]. Plusieurs études ont examiné les origines des pics d'absorption dans divers cristaux [191]. Par exemple, une étude théorique sur les monocristaux α -Al2O3 dopés au Ti a utilisé une méthode de premier principe pour analyser l'origine des bandes d'absorption dans le proche ultraviolet (300-400 nm) et dans le visible (400-600 nm). En outre, des recherches sur les cristaux de PbWO4 ont permis d'identifier des pics d'absorption à des longueurs d'onde spécifiques, ce qui a permis de mettre en lumière les propriétés physiques du cristal [192]. Ces

études soutiennent la notion selon laquelle les pics d'absorption dans les cristaux sont associés à la nature de leur transition électronique. Pour notre travail, nous avons observé dans la Figure IV.6 dans la région de la lumière visible pour le t-siligraphène (t-Si3C5_S) trois pics plus élevés de coefficient d'absorption égal à $110 \cdot 10^4/\text{cm}$, $50 \cdot 10^4/\text{cm}$ et $60 \cdot 10^4/\text{cm}$ à des longueurs d'onde respectivement de 180nm, 390nm et 550 nm. De même, pour le t-siligraphène (t-Si3C5_SM), le coefficient d'absorption $70 \cdot 10^4/\text{cm}$, $15 \cdot 10^4/\text{cm}$ et $30 \cdot 10^4/\text{cm}$ diminue de manière significative par rapport au t-siligraphène (t-Si3C5_S).

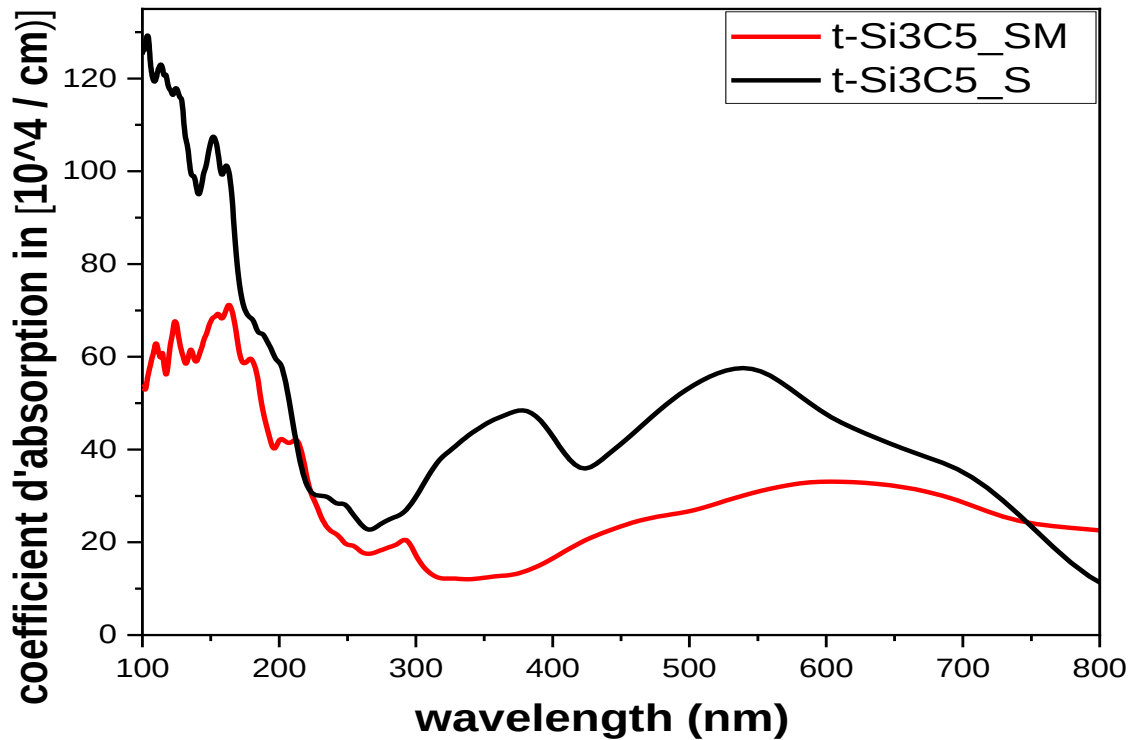


Figure IV.6 : L'absorption optique des deux types de t-siligraphène (t-Si3C5) en fonction de la longueur d'onde

IV. Conductivité électrique des deux types (t-Si3C5)

Dans cette section de l'étude, nous avons utilisé l'équation de Boltzmann, qui est intégrée dans le package Boltztrap, pour analyser la conductivité électrique des deux types de t-siligraphène (t-Si3C5). La plage de température utilisée pour calculer cette propriété est de (50-800) K. Notre étude montre que la conductivité électrique de ces nanomatériaux bidimensionnels varie. La Figure IV.7 montre que la conductivité électrique pour (t-Si3C5_S) augmente avec la

température, ce qui indique la nature du semi-conducteur. Inversement, une réduction de la conductivité électrique avec l'augmentation de la température valide la nature semi-métallique du (t-Si3C5_SM).

La conductivité électrique des semi-conducteurs et des métaux joue un rôle essentiel dans la détermination du comportement et de la fonction de divers dispositifs électroniques. Cependant, il existe une classe unique de matériaux connus sous le nom d'oxydes de type Mott-Peierls, selon leur capacité à passer d'un état isolant à un état métallique à une certaine température critique, où la distinction entre le comportement semi-conducteur et le comportement métallique est floue. L'intersection entre la conductivité électrique des semi-conducteurs et des métaux représente un riche domaine de recherche en science des matériaux et en physique de l'état solide, par exemple l'oxyde de type Mott-Peierls VO₂ vanadium et les nickelates SmNdNiO₃ [193, 194]. Le vanadium VO₂, ce matériau, subit une transition de phase ultrarapide de type 1er ordre au voisinage de ~67,8 °C avec une variation de plusieurs ordres de la résistivité électrique en raison de sa forte corrélation électronique [195]. Une variation aussi importante de la résistivité électrique en fonction de la température est accompagnée d'une transition semi-conducteur-isolant-métal réversible [196]. Ce dernier comportement entraîne des changements réversibles notables dans la réponse optique, en particulier dans la région infrarouge [197]. Pour notre travail nous notons, qu'il existe une intersection entre la conductivité électrique des semi-conducteurs (t-Si3C5_S) et des métaux (t-Si3C5_SM) lorsque 250 K est proche de la température ambiante, il est possible que cette intersection nomme une transition de phase ou que la transition de Mott-Pierls, car leur transition d'un état semi-conducteur à un état métallique est à 250 K, la distinction entre le comportement semi-conducteur et le comportement métallique est alors floue.

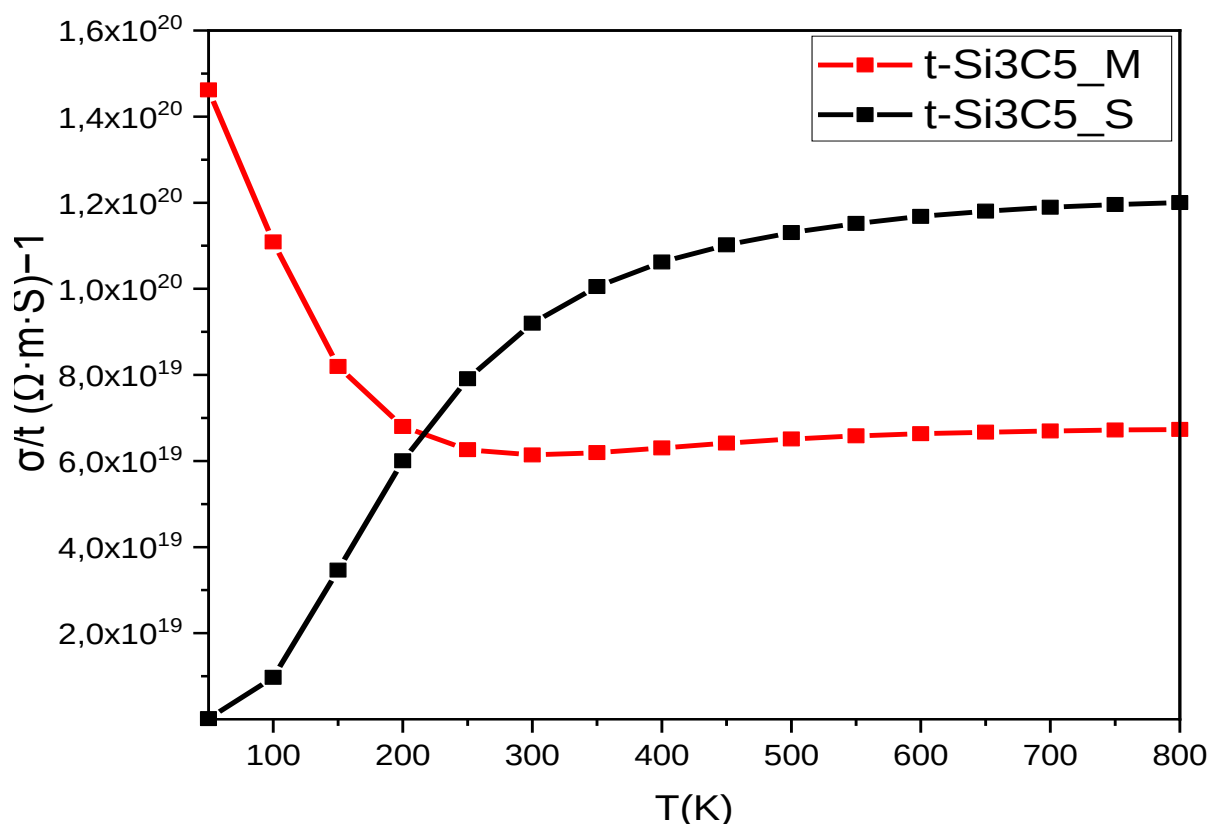


Figure IV.7 : La conductivité électrique des deux types de t-siligraphène (t-Si3C5) en fonction de la température

v. Évaluation de l'activité photocatalytique du (t-Si3C5_S)

La Figure IV.8 représente la demi-réaction utilisée pour créer du dihydrogène H_2 à l'aide de l'équation (IV.2). Elle représente les positions des bords de bande CB et VB du t-siligraphène. Un donneur d'électrons en solution doit restaurer le semi-conducteur, car la photocathode de type t-siligraphène (t-Si3C5_S) ne produit que du dihydrogène H_2 . Un donneur en solution doit rétablir le semi-conducteur, car la photocathode de type t-siligraphène (t-Si3C5_S) ne produit que du dihydrogène H_2 . Le rendement de production H_2 calculé du semi-conducteur de type t-siligraphène (t-Si3C5_S) était de $3.44 \cdot 10^{-8} \mu\text{mol/g}$.

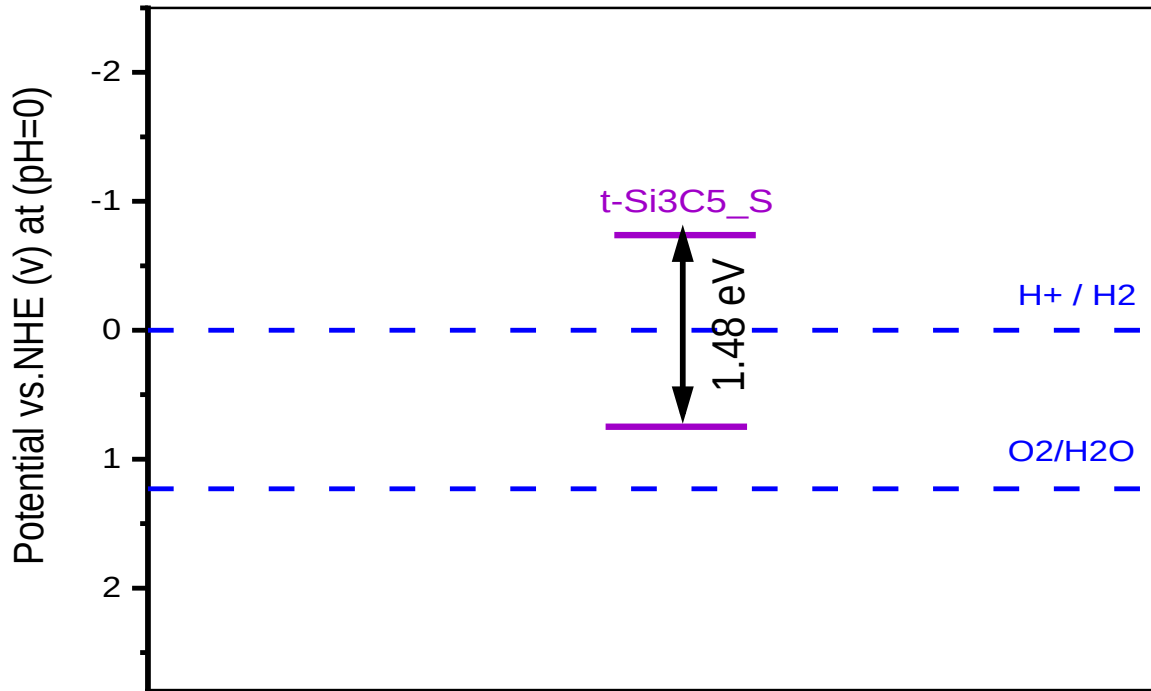


Figure IV.8 : L'alignement des bandes du (t-Si3C5_S)

VI. Conclusions

Nous avons calculé la structure électronique, les propriétés optiques et la conductivité électrique des deux types de t-siligraphène appelés (t-Si3C5_SM) caractère semi-métallique et (t-Si3C5_S) caractère semi-conducteur par l'approximation de gradient généralisée (GGA) mise en œuvre dans le code wien2k et la théorie du transport de Boltzmann mise en œuvre dans Boltztrap. Nos résultats montrent que la plupart de ces propriétés sont meilleures pour le caractère t-siligraphène semi-conducteur (t-Si3C5_S) que celle du caractère semi-métallique (t-Si3C5_SM), et par conséquent, nous avons montré que le siligraphène semi-conducteur (t-Si3C5_S) a la capacité de produire de l'hydrogène par l'utilisation de photocathodes. Nous avons également montré à partir du chapitre précédent de carbure silicium tétragonal (t-SiC) que les propriétés optiques, photocatalytiques et la production d'hydrogène sont très importantes par rapport aux celles de semi-conducteur t-siligraphène (t-Si3C5_S).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse c'était l'étude théorique des propriétés optiques, électroniques et électriques pour un ensemble des matériaux. Nous avons utilisé la méthode GGA et d'autres approches correctives, à savoir TB-mBJ, HSE06 implémentés dans le code Wien2k, pour obtenir des résultats d'une grande précision. Ainsi que nous avons étudié l'effet de la contrainte et du pH sur les propriétés photocatalytiques et le rendement d'hydrogène. Pour avoir une étude détaillée nous avons pris quelques exemples sous forme de quatre chapitres.

Au chapitre I et II, on a calculé et analysé les propriétés physiques, photocatalytiques et la production d'hydrogène pour les matériaux de type nitrure t-BN, GaN et AlN. Nous avons constaté que les propriétés optiques et la production d'hydrogène sont très importantes pour le t-BN par rapport au GaN et AlN. Également, nous avons montré que si on applique la contrainte, les propriétés photocatalytiques, optiques et le rendement de l'hydrogène sont améliorés pour tous les matériaux, et aussi en fonction du pH le rendement de l'hydrogène augmente.

Dans le chapitre III et IV, nous avons étudié le tétragonale silicone carbide (t-SiC) et les deux types de t-siligraphène, semi-métallique (t-Si3C5_SM) et semi-conducteur (t-Si3C5_S). En utilisant deux approximations du gradient généralisé de Tran et Blaha (TB-GGA) et la fonction hybride (HSE06) et aussi la théorie du transport de Boltzmann nous avons étudié les propriétés électriques, optiques et électroniques. On constate que les propriétés optiques et la production d'hydrogène du t-SiC sont importantes à celle du t-siligraphène de type semi-conducteur (t-Si3C5_S). Ainsi, nous avons démontré que le type semi-conducteur (t-Si3C5_S) de t-siligraphène est capable de produire de l'hydrogène grâce à l'utilisation de photocathodes.

Listes des publications

1. Strain enhances the electrical and photocatalytic properties of tetragonal boron nitride. **K. Ribag**, M. Houmad, R. Ahl Laamara, A. Benyoussef, A. El Kenz. Optik, 283, 170872. (2023).
2. Photocathode and optical properties of two types tetragonal siligraphene (t-Si₃C₅). **K. Ribag**, M. Houmad, A. Benyoussef, A. El Kenz. Chemical Physics, 112218. (2024).
3. Strain and pH enhanced the photocatalytic properties and hydrogen production of Tetragonal Boron Nitride. **K. Ribag**, M. Houmad, A. Benyoussef, A. El Kenz. Submitted to Computational and Theoretical Chemistry.
4. Strain enhanced the optical properties and hydrogen H₂ production for AlN and GaN nanosheets. **K. Ribag**, M. Houmad, A. Benyoussef, A. El Kenz. Submitted to Materials Chemistry and Physics.
5. The hydrogen production and photocatalytic properties of SiC tetragonal enhanced with biaxial tensile strain and pH. **K. Ribag**, M. Houmad, A. Benyoussef, A. El Kenz. Submitted to Surface Science.

Communications

1. **K. Ribag**, M. Houmad, A. Benyoussef, A. El Kenz. The hydrogen production of tetragonal siligraphene (t-Si₃C₅), enhanced as function pH. 4th International Siirt Conference on Scientific Research, November 17-18, 2023, Siirt, Türkiye. Oral presentation.
2. **K. Ribag**, M. Houmad, R. Ahl Laamara, A. Benyoussef, A. El Kenz. Strain enhances the electrical and photocatalytic properties of tetragonal boron nitride. 4th International Siirt Conference on Scientific Research, November 17-18, 2023, Siirt, Türkiye. Oral presentation.
3. **K. Ribag**, M. Houmad, A. Benyoussef, A. El Kenz. Photocathode and optical properties of two types tetragonal siligraphene (t-Si₃C₅). International Applied Physics Meeting held, December 6-8, 2023, UM6P, Morocco. Poster presentation.

Références

- [1] «Voiry, Damien, et al. "Low-dimensional catalysts for hydrogen evolution and CO₂ reduction." *Nature Reviews Chemistry* 2.1 (2018): 0105.».
- [2] «Rudi, Somayeh Gholami, et al. "Enhanced performance of Janus XMSiY₂ (X= S, Se; M= Mo, W; and Y= N, P) monolayers for photocatalytic water splitting via strain engineering." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 181 (2023): 111561.».
- [3] «Kessler, Fabian K., et al. "Functional carbon nitride materials—design strategies for electrochemical devices." *Nature Reviews Materials* 2.6 (2017): 1-17.».
- [4] «Li, Haijin, et al. "State- of- the- art progress in diverse heterostructured photocatalysts toward promoting photocatalytic performance." *Advanced Functional Materials* 25.7 (2015): 998-1013.».
- [5] «Turner, John A. "Sustainable hydrogen production." *Science* 305.5686 (2004): 972-974.».
- [6] «Vajeeston, Ponniah, Ponniah Ravindran, and Helmer Fjellvåg. "Predicting new materials for hydroge storage application." *Materials* 2.4 (2009): 2296-2318.».
- [7] «Gao, S., Wang, X., Liu, H., He, T., Wang, Y., Li, S., et al. "Effects of nano-composites (FeB, FeB/CNTs) on hydrogen storage properties of MgH₂." *Journal of Power Sources* 438 (2019): 227006.».
- [8] «Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mohammad, M., Narayanan, B., &Sopian, K. "Renewable hydrogen economy in Asia—Opportunities and challenges: An overview." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014): 743-757.».
- [9] «Sun, Z., Lu, X., Nyahuma, F. M., Yan, N., Xiao, J., Su, S., & Zhang, L. "Enhancing hydrogen storage properties of MgH₂ by transition metals and carbon materials: abriefreview." *Frontiers in Chemistry* 8 (2020): 552.».
- [10] «Roquefere, Jean-Gabriel. Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène. Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies- Bordeaux I, (2009).».
- [11] «Yu, X., Tang, Z., Sun, D., Ouyang, L., & Zhu, M. "Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications." *Progress in Materials Science* 88 (2017): 1-48.».
- [12] «Hermesmann, Matthias, and Thomas E. Müller. "Green, turquoise, blue, or grey? Environmentally friendly hydrogen production in transforming energy systems." *Progress in Energy and Combustion Science* 90 (2022): 100996.».
- [13] «Bento, Nuno. La transition vers une économie de l'hydrogène: infrastructures et changement technique. Diss. Université Pierre Mendès-France-Grenoble II, (2010).».
- [14] «Wiesenfeld, Bernard. L'hydrogène vert: Le défi de demain, pour une énergie inépuisable et décarbonée. EDP Sciences,(2023).».

- [15] «CAMARA, Khadidiatou. "Installer des infrastructures hydrogène utilisées pour l'industrie et la mobilité." (2022).».
- [16] «Production, Hydrogen. "Storage: R&D Priorities and Gaps." International Energy Agency: Paris, France (2006).».
- [17] «Nikolaidis, Pavlos, and Andreas Poullikkas. "A comparative overview of hydrogen production processes." Renewable and sustainable energy reviews 67 (2017): 597-611.».
- [18] «Marchal, Clément. Synthèse et réactivité de nanocomposites Au/g-C₃N₄/TiO₂ pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible. Diss. Université de Strasbourg, (2017).».
- [19] «Damette, Olivier, et al. "Les enjeux économiques de la filière hydrogène: une solution pour la transition énergétique?." Monde en développement 48.44 (2020): 89-101.».
- [20] «Armor, J. N. "Catalysis and the hydrogen economy." Catalysis letters 101 (2005): 131-135.».
- [21] «Holladay, Jamie D., et al. "An overview of hydrogen production technologies." Catalysis today 139.4 (2009): 244-260.».
- [22] «Prince-Richard, Sébastien. "Une perspective élargie pour mieux encadrer la stratégie québécoise sur l'hydrogène." (2022).».
- [23] «Nikolaidis P. Poullikkas A.. A comparative overview of hydrogen production processes. Renewable and sustainable energy reviews, 67, (2017) 597-611.».
- [24] «Haacké, M., et al. "Optimization of the molecular sieving properties of amorphous SiCN_{XY}: H hydrogen selective membranes prepared by PECVD." The european physical journal special topics 224.9 (2015): 1935-1943.».
- [25] «Ourane, B. Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium: application au stockage d'hydrogène (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux; Université de Sfax (Tunisie)(2014).».
- [26] «Marchal, D. I. D. I. E. R. "Le bois-énergie, aspects historiques et tendances actuelles." Forêt Wallonne 104 (2010): 4-13.».
- [27] «Sharma, S. Ghoshal S. K. Hydrogen the future transportation fuel : From production to applications. Renewable and sustainable energy reviews, 43, (2015)1151-1158.».
- [28] «SIGNORET, Philippe. "L'hydrogène, nouvel eldorado blanc pour la mobilité durable inclusive." (2024).».
- [29] «Bonnifet, Fabrice, and Céline Puff Ardichvili. "5. La valorisation de l'immatériel." Hors collection (2021): 227-260.».
- [30] «CHAUOCHE, Noumane, Abdelkader DJOUHRI, and Hamza FROUHAT. THEMEDIMENSIONNEMENT D'UN DISTILLATEUR SOLAIRE POUR ALIMENTER UN ELECTROLYSEUR DE PRODUCTION D'HYDROGENE VERT. Diss. (2022).».
- [31] «Herrmann, Jean-Marie. "Titania-based true heterogeneous photocatalysis." Environmental Science and Pollution Research 19 (2012): 3655-3665.».

- [32] «Doerffler, Wolfgang, and Karl Hauffe. "Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces." *Journal of Catalysis* 3.2 (1964): 156-170.».
- [33] «Formenti, M., F. Juillet, and S. J. Teichner. "Photooxidation of paraffins and olefins in presence of anatase at ambient temperature." *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* 270.2 (1970).».
- [34] «K. Maedaa. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles :History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. (2011) 237-268.».
- [35] «S. Lacombe, T.H .T.Thi, C. Guillard. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'actualité Chimique* (2007) 308-309.».
- [36] «Herrmann, Jean-Marie. "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants." *Catalysis today* 53.1 (1999): 115-129.».
- [37] «Khan, Waseem Sabir, et al. "Recent progress on conventional and non-conventional electrospinning processes." *Fibers and Polymers* 14 (2013): 1235-1247.».
- [38] «Wu, Jiazhe, Wenyu Zheng, and Yubin Chen. "Definition of photocatalysis: Current understanding and perspectives." *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 33 (2022): 100580.».
- [39] «BENALLAOUA, Siham. "Suivi de la qualité physico-chimique des effluents de la station d'épuration des eaux usées "domestiques "de Béni Messous. Traitement complémentaire par photo-catalyse." (2013).».
- [40] «Pichat, P. "Purification d'air par photocatalyse hétérogène." *Le Journal de Physique IV* 11.PR7 (2001): Pr7-141.».
- [41] «Kumaravel, Vignesh, et al. "Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances." *Applied Catalysis B: Environmental* 244 (2019): 1021-1064.».
- [42] «Malato, Sixto, et al. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends." *Catalysis today* 147.1 (2009): 1-59.».
- [43] «Kormann, Claudius, Detlef W. Bahnemann, and Michael R. Hoffmann. "Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions." *Environmental science & technology* 25.3 (1991): 494-500.».
- [44] «Rincón, A. G., and C. Pulgarin. "Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration." *Applied Catalysis B: Environmental* 44.3 (2003): 263-284.».
- [45] «Chong, Meng Nan, et al. "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review." *Water research* 44.10 (2010): 2997-3027.».
- [46] «Chakrabarti, Sampa, and Binay K. Dutta. "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst." *Journal of hazardous materials* 112.3 (2004): 269-278.».
- [47] «Bora, Leena V., and Rajubhai K. Mewada. "Visible/solar light active photocatalysts for organic

- effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 76 (2017): 1393-1421.».
- [48] «Brahimi, R., et al. "Visible light induced hydrogen evolution over the heterosystem Bi₂S₃/TiO₂." *Catalysis Today* 122.1-2 (2007): 62-65.».
- [49] «Imam, Abdallah. Élaboration de nanostructures d'oxydes métalliques par post-décharge micro-ondes pour la photolyse de l'eau. Diss. Université de Lorraine, (2017).».
- [50] «Zhao, Xiaojuan, et al. "Preparation of direct Z-scheme Bi₂Sn₂O₇/g-C₃N₄ composite with enhanced photocatalytic performance." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 335 (2017): 130-139.».
- [51] «Wang, Jiayi, et al. "BN nanosheet: an efficient carriers transfer promoter and stabilizer to enhance the photocatalytic performance of Ag₂CO₃." *Materials Letters* 147 (2015): 8-11.».
- [52] «Ahmad, H., et al. "Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015): 599-610.».
- [53] «Guillot, Jérôme. Couches minces d'oxynitride de titane: la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique. Diss. Université de Bourgogne, (2002).».
- [54] «Mehl, Michael J., et al. "Finding the stable structures of N_{1-x}W_x with an ab initio high-throughput approach." *Physical Review B* 91.18 (2015): 184110.».
- [55] «Mazzucato, S., et al. "Optical properties of GaInNAs/GaAs quantum wells." *Solid-State Electronics* 47.3 (2003): 483-487.».
- [56] «Kumar, Sudesh, et al. "Metal nitrides and graphitic carbon nitrides as novel photocatalysts for hydrogen production and environmental remediation." *Nanostructured materials for environmental applications* (2021): 485-519.».
- [57] «Liu, Siqi, et al. "Dual-phase metal nitrides as highly efficient co-catalysts for photocatalytic hydrogen evolution." *Chemical Engineering Journal* 416 (2021): 129116.».
- [58] «Liang, Kaiyue, et al. "Facile preparation and photocatalytic hydrogen production of WS₂ and its composites." *International Journal of Hydrogen Energy* 47.91 (2022): 38622-38634.».
- [59] «He, Zuoli, and Wenxiu Que. "Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction." *Applied Materials Today* 3 (2016): 23-56.».
- [60] «Liu, Hongsheng, Paolo Lazzaroni, and Cristiana Di Valentin. "Nature of excitons in bidimensional WSe₂ by hybrid density functional theory calculations." *Nanomaterials* 8.7 (2018): 481.».
- [61] «Monga, Divya, et al. "Advances in transition metal dichalcogenide-based two-dimensional nanomaterials." *Materials Today Chemistry* 19 (2021): 100399.».
- [62] «Fadojutimi, Paul O., et al. "Transition metal dichalcogenides [MX₂] in photocatalytic water splitting." *Catalysts* 12.5 (2022): 468.».
- [63] «Song, Xiaohan, et al. "Photocatalytic hydrogen production and storage in carbon nanotubes: a

- first-principles study." RSC advances 12.27 (2022): 17029-17035.».
- [64] «Khandelwal, Apratim, et al. "Phosphorene—the two-dimensional black phosphorous: properties, synthesis and applications." Materials Science and Engineering: B 221 (2017): 17-34.».
 - [65] «Kadja, Grandprix TM, et al. "Recent advances of carbon nanotubes as electrocatalyst for in-situ hydrogen production and CO₂ conversion to fuels." Results in Chemistry (2023): 101037.».
 - [66] «Yuan, Rongfang, et al. "Effect of metal-ion doping on the characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes for the removal of toluene from water." Water science and technology 69.8 (2014): 1697-1704.».
 - [67] «Madhusudan, Puttaswamy, et al. "Highly efficient visible- light- driven photocatalytic hydrogen production using robust noble- metal- free ZnO. 5CdO. 5S@ graphene composites decorated with MoS₂ nanosheets." Advanced Materials Interfaces 7.12 (2020): 2000010.».
 - [68] «Gacka, Ewelina, et al. "Effect of graphene oxide flakes size and number of layers on photocatalytic hydrogen production." Scientific Reports 11.1 (2021): 15969.».
 - [69] «Thirumal, V., et al. "Nitrogen and nitrogen-sulfur doped graphene nanosheets for efficient hydrogen productions for HER studies." International Journal of Hydrogen Energy 47.98 (2022): 41461-41467.».
 - [70] «Costa, P., et al. "High-performance graphene-based carbon nanofiller/polymer composites for piezoresistive sensor applications." Composites Science and Technology 153 (2017): 241-252.».
 - [71] «Choi, Wonbong, et al. "Synthesis of graphene and its applications: a review." Critical reviews in solid state and materials sciences 35.1 (2010): 52-71.».
 - [72] «Chen, Xiaobo, and Samuel S. Mao. "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications." Chemical reviews 107.7 (2007): 2891-2959.».
 - [73] «Gupta, Shipra Mital, and Manoj Tripathi. "A review of TiO₂ nanoparticles." chinese science bulletin 56 (2011): 1639-1657.».
 - [74] «Saraswat, Sushil Kumar, Dylan D. Rodene, and Ram B. Gupta. "Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light." Renewable and Sustainable Energy Reviews 89 (2018): 228-248.».
 - [75] «Chen, Xiaobo, et al. "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation." Chemical reviews 110.11 (2010): 6503-6570.».
 - [76] «Gouareh, Abderrahmane, et al. "GIS-based analysis of hydrogen production from geothermal electricity using CO₂ as working fluid in Algeria." International journal of hydrogen energy 40.44 (2015): 15244-15253.».
 - [77] «Boudjemaa, Amel, et al. "Fe₂O₃/carbon spheres for efficient photo-catalytic hydrogen production from water and under visible light irradiation." Solar Energy Materials and Solar Cells 140 (2015): 405-411.».
 - [78] «Gehring, Pascal, Jos M. Thijssen, and Herre SJ van der Zant. "Single-molecule quantum-transport phenomena in break junctions." Nature Reviews Physics 1.6 (2019): 381-396.».

- [79] «SIDAMOR, MOHAMMED, and BRAHIM MOUSSAUI. Etude De L'Alliage CuGaSe Par Le Code Wien2k. Diss. Université Ahmed Draïa-Adrar,(2016).».
- [80] «Kohn, Walter, Axel D. Becke, and Robert G. Parr. "Density functional theory of electronic structure." The journal of physical chemistry 100.31 (1996): 12974-12980.».
- [81] «Benzi, Michele, et al. "Localization in matrix computations: Theory and applications." Exploiting hidden structure in matrix computations: algorithms and applications: Cetraro, Italy 2015 (2016): 211-317.».
- [82] «Golebiewski, A., and H. S. Taylor. "Quantum Theory of Atoms and Molecules." Annual Review of Physical Chemistry 18.1 (1967): 353-408.».
- [83] «Duane, Simon, et al. "Hybrid monte carlo." Physics letters B 195.2 (1987): 216-222.».
- [84] «Born, Max, and W. Heisenberg. "Zur quantentheorie der molekeln." Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten (1985): 216-246.».
- [85] «Lin, Jianbo, Kazunori Nishida, and Mineo Saito. "First-Principles Calculations of Adatom–Vacancy Pairs on the Graphene." Japanese Journal of Applied Physics 51.12R (2012): 125101.».
- [86] «Percus, Jerome K. "Aspects of classical density functional theory." Accounts of chemical research 27.8 (1994): 224-228.».
- [87] «Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." Physical review 136.3B (1964): B864.».
- [88] «Herman, Frank, John P. Van Dyke, and Irene B. Ortenburger. "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems." Physical Review Letters 22.16 (1969): 807.».
- [89] «Blügel, Stefan, and Gustav Bihlmayer. "Full-potential linearized augmented planewave method." Computational nanoscience: do it yourself 31 (2006): 85-129.».
- [90] «Blaha, Peter, et al. "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60.1 (2001).».
- [91] «Blaha, Peter, et al. "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60.1 (2001).».
- [92] «Hohenberg, P., and W. J. P. R. Kohn. "Density functional theory (DFT)." Phys. Rev 136.1964 (1964): B864.».
- [93] «Herman, Frank, John P. Van Dyke, and Irene B. Ortenburger. "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems." Physical Review Letters 22.16 (1969): 807.».
- [94] «Perdew, John P., and Alex Zunger. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems." Physical review B 23.10 (1981): 5048.».
- [95] «Städele, M., et al. "Exact exchange Kohn-Sham formalism applied to semiconductors." Physical Review B 59.15 (1999): 10031.».

- [96] «Koller, David, Fabien Tran, and Peter Blaha. "Improving the modified Becke-Johnson exchange potential." *Physical Review B* 85.15 (2012): 155109.».
- [97] «Tran, Fabien, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. "Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential." *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.19 (2007): 196208.».
- [98] «Yoo, Han-Il, et al. "Experimental evidence of the interference between ionic and electronic flows in an oxide with prevailing electronic conduction." *Solid State Ionics* 67.3-4 (1994): 317-322.».
- [99] «Heyd, Jochen, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential." *The Journal of chemical physics* 118.18 (2003): 8207-8215.».
- [100] «Weintraub, Elon, Thomas M. Henderson, and Gustavo E. Scuseria. "Long-range-corrected hybrids based on a new model exchange hole." *Journal of Chemical Theory and Computation* 5.4 (2009): 754-762.».
- [101] «Henderson, Thomas M., Joachim Paier, and Gustavo E. Scuseria. "Accurate treatment of solids with the HSE screened hybrid." *physica status solidi (b)* 248.4 (2011): 767-774.».
- [102] «Hummer, Kerstin, Judith Harl, and Georg Kresse. "Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional for calculating the lattice dynamics of semiconductors." *Physical Review B* 80.11 (2009): 115205.».
- [103] «MURTAZA, G., AMIN, B., ARIF, S., et al. Structural, electronic and optical properties of $\text{CaxCd}_{1-x}\text{O}$ and its conversion from semimetal to wide bandgap semiconductor. *Computational Materials Science*, 2012, vol. 58, p. 71-76.».
- [104] «ADACHI, Sadao et TAGUCHI, Tsunemasa. Optical properties of ZnSe. *Physical review B*, 1991, vol. 43, no 12, p. 9569.».
- [105] «R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Computational Materials Science* 38 (2006) 29–38.».
- [106] «El Hachimi, A. G., et al. "Enhancing optical absorption in visible light of ZnO co-doped with europium and promethium by first-principles study through modified Becke and Johnson potential scheme." *Journal of Rare Earths* 37.4 (2019): 416-421.».
- [107] «MADSEN, Georg KH et SINGH, David J. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 2006, vol. 175, no 1, p. 67-71.».
- [108] «Tao, Wei, et al. "Emerging two-dimensional monoelemental materials (Xenes) for biomedical applications." *Chemical Society Reviews* 48.11 (2019): 2891-2912.».
- [109] «Faraji, Monireh, et al. "Two-dimensional materials in semiconductor photoelectrocatalytic systems for water splitting." *Energy & Environmental Science* 12.1 (2019): 59-95.».
- [110] «Li, Mengna, et al. "Perspectives on environmental applications of hexagonal boron nitride nanomaterials." *Nano Today* 44 (2022): 101486.».
- [111] «Holladay, Jamie D., et al. "An overview of hydrogen production technologies." *Catalysis today* 139.4 (2009): 244-260.».

- [112] «Ribag, K., et al. "Strain enhances the electrical and photocatalytic properties of tetragonal boron nitride." *Optik* 283 (2023): 170872.».
- [113] «Satawara, Akshay M., et al. "Structural, electronic and optical properties of hexagonal boron-nitride (h-BN) monolayer: An Ab-initio study." *Materials Today: Proceedings* 47 (2021): 529-532.».
- [114] «Jungwirth, Nicholas R., and Gregory D. Fuchs. "Optical absorption and emission mechanisms of single defects in hexagonal boron nitride." *Physical review letters* 119.5 (2017): 057401.».
- [115] «Popkova, Anna A., et al. "Optical third-harmonic generation in hexagonal boron nitride thin films." *ACS Photonics* 8.3 (2021): 824-831.».
- [116] «Sánchez-González, Jose, et al. "Electrical conductivity of carbon blacks under compression." *Carbon* 43.4 (2005): 741-747.».
- [117] «Zhang, Shunhong, et al. "Three-dimensional metallic boron nitride." *Journal of the American Chemical Society* 135.48 (2013): 18216-18221.».
- [118] «Kiran, Boggavarapu, Ashwini Kumar Phukan, and Eluvathingal D. Jemmis. "Is Borazine aromatic? Unusual parallel behavior between hydrocarbons and corresponding B– N analogues." *Inorganic Chemistry* 40.14 (2001): 3615-3618.».
- [119] «Islas, Rafael, et al. "Borazine: to be or not to be aromatic." *Structural Chemistry* 18 (2007): 833-839.».
- [120] «Kiran, Boggavarapu, Ashwini Kumar Phukan, and Eluvathingal D. Jemmis. "Is Borazine aromatic? Unusual parallel behavior between hydrocarbons and corresponding B– N analogues." *Inorganic Chemistry* 40.14 (2001): 3615-3618.».
- [121] «Islas, Rafael, et al. "Borazine: to be or not to be aromatic." *Structural Chemistry* 18 (2007): 833-839.».
- [122] «Mulliken, Robert S. "Electronic structures of molecules XI. Electroaffinity, molecular orbitals and dipole moments." *The Journal of chemical physics* 3.9 (1935): 573-585.».
- [123] «Yao, Yansun, John S. Tse, and Dennis D. Klug. "Structures of insulating phases of dense lithium." *Physical review letters* 102.11 (2009): 115503.».
- [124] «Lv, Jian, et al. "Predicted novel high-pressure phases of lithium." *Physical Review Letters* 106.1 (2011): 015503.».
- [125] «Heyd, Jochen, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential." *The Journal of chemical physics* 118.18 (2003): 8207-8215.».
- [126] «Shahrokhi, Masoud, Pascal Raybaud, and Tangui Le Bahers. "On the understanding of the optoelectronic properties of S-doped MoO₃ and O-doped MoS₂ bulk systems: a DFT perspective." *Journal of Materials Chemistry C* 8.26 (2020): 9064-9074.».
- [127] «Shahrokhi, Masoud, Pascal Raybaud, and Tangui Le Bahers. "2D MoO₃–x S x/MoS₂ van der Waals assembly: a tunable heterojunction with attractive properties for photocatalysis." *ACS applied materials & interfaces* 13.30 (2021): 36465-36474.».

- [128] «Bentour, Hakim, et al. "DFT study of Se and Te doped SrTiO₃ for enhanced visible-light driven photocatalytic hydrogen production." *Optical and Quantum Electronics* 53 (2021): 1-13.».
- [129] «Butler, M. A., and D. S. Ginley. "Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities." *Journal of the Electrochemical Society* 125.2 (1978): 228.».
- [130] «Xu, Yong, and Martin AA Schoonen. "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals." *American mineralogist* 85.3-4 (2000): 543-556.».
- [131] «Guo, Jingjing, et al. "Electronic structure and optical properties for blue phosphorene/graphene-like GaN van der Waals heterostructures." *Current Applied Physics* 17.12 (2017): 1714-1720.».
- [132] «Shen, Shaohua, and Samuel S. Mao. "Nanostructure designs for effective solar-to-hydrogen conversion." *Nanophotonics* 1.1 (2012): 31-50.».
- [133] «Mulliken, Robert S. "A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities." *The Journal of Chemical Physics* 2.11 (1934): 782-793.».
- [134] «Mulliken, Robert S. "Electronic structures of molecules XI. Electroaffinity, molecular orbitals and dipole moments." *The Journal of chemical physics* 3.9 (1935): 573-585.».
- [135] «Dresselhaus, Mildred Spiewak, and I. L. Thomas. "Alternative energy technologies." *Nature* 414.6861 (2001): 332-337.».
- [136] «Pérez-Lombard, L., et al. "Analiza wpływu wybranych nośników energii na koszty ogrzewania obiektu agroturystycznego oraz emisję szkodliwych substancji do atmosfery." *Energy and Buildings* 40.3 (2008): 394-398.».
- [137] «Maeda, Kazuhiko, and Kazunari Domen. "Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.18 (2010): 2655-2661.».
- [138] «Zaari, H., et al. "The investigation of optical and photocatalytic properties in Dy₂M₂O₇ (M= Hf, Zr and Ce)." *Revista Mexicana de Física* 69.1 Jan-Feb (2023): 010501-1.».
- [139] «Xiao, Gang, et al. "A comparative study on magnetic properties of Mo doped AlN, GaN and InN monolayers from first-principles." *Physica B: Condensed Matter* 524 (2017): 47-52.».
- [140] «B. Amin, S. Arif, Iftikhar Ahmad, M. Maqbool, R. Ahmad, S. Goumri-Said, K. Prsbrey, J. Electron. Mater. 40 (2011) 1428.».
- [141] «T. Yeh, Y. Lin, B. Ahn, L.S. Stewart, P.D. Dapkus, S.R. Nutt, Vertical nonpolar growth templates for light emitting diodes formed with GaN nanosheets, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 033119.».
- [142] «Bai, Yusong, et al. "Quantitative evaluation of optical free carrier generation in semiconducting single-walled carbon nanotubes." *Journal of the American Chemical Society* 140.44 (2018): 14619-14626.».
- [143] «Gu, Di, et al. "Enhanced photocatalytic activity for water splitting of blue-phase GeS and GeSe

- monolayers via biaxial straining." *Nanoscale* 11.5 (2019): 2335-2342.».
- [144] «Kaewmaraya, Thanayut, et al. "Strain-induced tunability of optical and photocatalytic properties of ZnO mono-layer nanosheet." *Computational materials science* 91 (2014): 38-42.».
- [145] «Chen, Hongfei, et al. "Enhanced photocatalytic performance of ZnO monolayer for water splitting via biaxial strain and external electric field." *Applied Surface Science* 481 (2019): 1064-1071.».
- [146] «Xiao, Gang, et al. "A comparative study on magnetic properties of Mo doped AlN, GaN and InN monolayers from first-principles." *Physica B: Condensed Matter* 524 (2017): 47-52.».
- [147] «Şahin, Hasan, et al. "Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations." *Physical Review B* 80.15 (2009): 155453.».
- [148] «Maruska, H. Pi, and J. J. Tietjen. "The preparation and properties of vapor- deposited single-crystal- line GaN." *Applied Physics Letters* 15.10 (1969): 327-329.».
- [149] «Slack, G. A., and T. F. McNelly. "Ain single crystals." *Journal of Crystal Growth* 42 (1977): 560-563.».
- [150] «Maruska, H. Pi, and J. J. Tietjen. "The preparation and properties of vapor- deposited single-crystal- line GaN." *Applied Physics Letters* 15.10 (1969): 327-329.».
- [151] «Chung, S. J., et al. "Yellow luminescence and persistent photoconductivity of undoped n-type GaN." *Journal of Applied Physics* 89.10 (2001): 5454-5459.».
- [152] «Nakamura, Shuji, et al. "High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures." *Japanese journal of applied physics* 34.7A (1995): L797.».
- [153] «Lyons, J. L., A. Janotti, and C. G. Van de Walle. "Effects of carbon on the electrical and optical properties of InN, GaN, and AlN." *Physical Review B* 89.3 (2014): 035204.».
- [154] «Cao, Jiameng, et al. "Mechanism of photocatalytic water splitting of 2D WSeTe/XS₂ (X= Hf, Sn, Zr) van der Waals heterojunctions under the interaction of vertical intrinsic electric and built-in electric field." *Applied Surface Science* 599 (2022): 154012.».
- [155] «Abdellaoui, M., et al. "Enhancing of hydrogen storage properties of perovskite-type MgNiH₃ by introducing cobalt dopant (MgCo)." (2019).».
- [156] «Fajrina, Nur, and Muhammad Tahir. "A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production." *International Journal of Hydrogen Energy* 44.2 (2019): 540-577.».
- [157] «Islam, Md Rasidul, et al. "Two-dimensional BAs/GeC van der waals heterostructures: A widely tunable photocatalyst for water splitting and hydrogen production." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 176 (2023): 111263.».
- [158] «Wu, Shengyao, et al. "Highly enhanced optical absorption in visible region: A theoretical insight into N-doped SnP₃ hydrogen evolution catalyst." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 136 (2020): 109193.».
- [159] «Luo, Xukai, et al. "Bandgap engineering of the g-ZnO nanosheet via cationic–anionic passivated codoping for visible-light-driven photocatalysis." *The Journal of Physical Chemistry*

C 121.34 (2017): 18534-18543.».

- [160] «Sa, Baisheng, et al. "Strain engineering for phosphorene: the potential application as a photocatalyst." *The Journal of Physical Chemistry C* 118.46 (2014): 26560-26568.».
- [161] «Li, Yan-Ling, Yunguo Li, and Chunlin Tang. "Strain engineering and photocatalytic application of single-layer ReS₂." *international journal of hydrogen energy* 42.1 (2017): 161-167.».
- [162] «Wang, Jiajun, et al. "Single-layer cadmium chalcogenides: promising visible-light driven photocatalysts for water splitting." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.25 (2016): 17029-17036.».
- [163] «H. L. Zhuang, R. G. Hennig, Single-layer group-III monochalcogenide photocatalysts for water splitting, *Chem. Mater.* 2. 25 (2013) 3232–3238.».
- [164] «Gu, Di, et al. "Enhanced photocatalytic activity for water splitting of blue-phase GeS and GeSe monolayers via biaxial straining." *Nanoscale* 11.5 (2019): 2335-2342.».
- [165] «Gao, Ben-Ling, et al. "Band-gap modulation of graphane-like SiC nanoribbons under uniaxial elastic strain." *Physics Letters A* 378.5-6 (2014): 565-569.».
- [166] «Bermeo-Campos, Ricardo, et al. "Surface morphology effects on the mechanical and electronic properties of halogenated porous 3C-SiC: A DFT study." *Applied Surface Science* 631 (2023): 157481.».
- [167] «Shu, Huabing. "Adjustable electro-optical properties of novel graphene-like SiC₂ via strain engineering." *Applied Surface Science* 559 (2021): 149956.».
- [168] «Houmad, M., et al. "Improving the electrical conductivity of Siligraphene SiC₇ by strain." *Optik* 177 (2019): 118-122.».
- [169] «Belarouci, Salim, et al. "Two-dimensional silicon carbide structure under uniaxial strains, electronic and bonding analysis." *Computational Materials Science* 151 (2018): 288-295.».
- [170] «Hassanien, Ahmed Saeed, and Alaa A. Akl. "Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films." *Superlattices and Microstructures* 89 (2016): 153-169.».
- [171] «Sauti, Godfrey, et al. "The AC conductivity of liquid- phase- sintered silicon carbide." *Journal of the American Ceramic Society* 90.8 (2007): 2446-2453.».
- [172] «Irmischer, K. "Electrical properties of SiC: characterisation of bulk crystals and epilayers." *Materials Science and Engineering: B* 91 (2002): 358-366.».
- [173] «Roman-Manso, Benito, et al. "Enhanced electrical conductivity of silicon carbide ceramics by addition of graphene nanoplatelets." *Journal of the European Ceramic Society* 35.10 (2015): 2723-2731.».
- [174] «Zhai, Yirong, et al. "Modeling and analysis of a bias-free hydrogen production approach using perovskite photocathode and lignocellulosic biomass." *Energy Conversion and Management* 298 (2023): 117807.».

- [175] «Bourguignon, Claire, et al. "Photoelectrochemical Hydrogen Production by a Cobalt Tetrapyrrolyl Catalyst Using Push–Pull Dye- Sensitized NiO Photocathodes." *Advanced Energy and Sustainability Research* 4.12 (2023): 2300095.».
- [176] «Alarawi, Abeer, et al. "Enhanced photoelectrochemical hydrogen production efficiency of MoS₂-Si heterojunction." *Optics Express* 27.8 (2019): A352-A363.».
- [177] «Yang, Rong, et al. "Fabrication of high-quality all-graphene devices with low contact resistances." *Nano Research* 7 (2014): 1449-1456.».
- [178] «Marques, Thalles MF, et al. "Photoluminescence enhancement of titanate nanotubes by insertion of rare earth ions in their interlayer spaces." *Journal of Nanomaterials* 2017.1 (2017): 3809807.».
- [179] «Choi, Seung Ho, Jung-Kul Lee, and Yun Chan Kang. "Three-dimensional porous graphene-metal oxide composite microspheres: Preparation and application in Li-ion batteries." *Nano Research* 8 (2015): 1584-1594.».
- [180] «Khuili, M., et al. "Improvement of optical properties of Mg doped ZnO by nanostructuring for applications in optoelectronics." *Materials Research Express* 7.2 (2020): 025043.».
- [181] «Mohammed, Mohammed H., Fouad N. Ajeel, and Alaa M. Khudhair. "Adsorption of gas molecules on graphene nanoflakes and its implication as a gas nanosensor by DFT investigations." *Chinese journal of physics* 55.4 (2017): 1576-1582.».
- [182] «Al-Abboodi, Mohammed H., Fouad N. Ajeel, and Alaa M. Khudhair. "Influence of oxygen impurities on the electronic properties of graphene nanoflakes." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 88 (2017): 1-5.».
- [183] «Mohammed, Mohammed H. "Controlling the electronic properties of the graphene nanoflakes by BN impurities." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 95 (2018): 86-93.».
- [184] «Zhou, Liujiang, Huilong Dong, and Sergei Tretiak. "Recent advances of novel ultrathin two-dimensional silicon carbides from a theoretical perspective." *Nanoscale* 12.7 (2020): 4269-4282.».
- [185] «Houmad, M., et al. "Optical conductivity enhancement and band gap opening with silicon doped graphene." *Carbon* 94 (2015): 1021-1027.».
- [186] «Fan, Dong, et al. "Novel bonding patterns and optoelectronic properties of the two-dimensional Si_xC_y monolayers." *Journal of Materials Chemistry C* 5.14 (2017): 3561-3567.».
- [187] «Dakka, Anass, et al. "Optical properties of Ag–TiO₂ nanocermet films prepared by cosputtering and multilayer deposition techniques." *Applied optics* 39.16 (2000): 2745-2753.».
- [188] «Costa, T. G., et al. "Studies on synthetic and natural melanin and its affinity for Fe (III) ion." *Bioinorganic chemistry and applications* 2012.1 (2012): 712840.».
- [189] «Sella, C., et al. "Preparation, characterization and properties of sputtered electrochromic and thermochromic devices." *Surface and Coatings Technology* 98.1-3 (1998): 1477-1482.».
- [190] «Dakka, Anass, et al. "Optical properties of Ag–TiO₂ nanocermet films prepared by

- cosputtering and multilayer deposition techniques." *Applied optics* 39.16 (2000): 2745-2753.».
- [191] «Mbonyirivuze, Agnes, et al. "Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Sepia Melanin." *Science and Education* 3.2 (2015): 25-29.».
- [192] «Sella, C., et al. "Preparation, characterization and properties of sputtered electrochromic and thermochromic devices." *Surface and Coatings Technology* 98.1-3 (1998): 1477-1482.».
- [193] «Lafane, S., et al. "Plasma dynamics study by fast imaging and $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{NiO}_3$ thin film deposition." *Applied surface science* 256.5 (2009): 1377-1381.».
- [194] «Maaza, Malik, et al. "Optical limiting in pulsed laser deposited VO_2 nanostructures." *Optics Communications* 285.6 (2012): 1190-1193.».
- [195] «Maaza, Malik, et al. "Surface plasmon resonance tunability in $\text{Au}-\text{VO}_2$ thermochromic nanocomposites." *Gold Bulletin* 38 (2005): 100-106.».
- [196] «Kana Kana, J. B., B. D. Ngom, and MJJoO Maaza. "Active modulation of the optical absorption coefficient of sputtered VO_2 nanostructure by external temperature stimuli." *Journal of Optics* 43 (2014): 28-33.».
- [197] «Derkaoui, I., et al. "PH effect on the optoelectronic properties of graphene vanadium oxides nanocomposites." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017): 17710-17718.».