# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

**(Arrêté du 25 mai 2016)**

Date de la soutenance : **28 octobre 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur SHAHMANESH Ashkan**

Titre de la thèse : *« Synthèse colloïdale et caractérisation des dichalcogénures de tungstène : des nano monocouches aux hétérostructures »*

## Résumé

Les dichalcogénures de métaux de transition du groupe VI sont des matériaux semi-conducteurs bidimensionnels présentant une forte liaison covalente dans le plan et une faible liaison de van der Waals hors du plan. Ce groupe de matériaux peut posséder des propriétés semi-conductrices, la structure cristalline stable, ou des propriétés semi-métalliques, la structure cristalline métastable. La réduction de la taille des semi-conducteurs à des couches uniques induit une transition indirecte à directe de la bande interdite. Ces propriétés prometteuses présentent un grand potentiel pour des applications telles que l'électronique, l'optoélectronique, la catalyse et les matériaux d'électrode pour les batteries ioniques. De plus, en raison de la taille et de la position de la bande interdite, ces matériaux peuvent être utilisés pour la réaction de séparation de l'eau et d'évolution de l'hydrogène.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de l'étude de notre groupe visant à développer des protocoles colloïdaux pour synthétiser des lots importants de différents TMDCs de haute qualité. Dans cette optique, le premier objectif était de développer un protocole colloïdal pour synthétiser des nanoparticules de WS2 bien dispersées et de taille contrôlée. Cet objectif a été atteint en modifiant l'ancien protocole en remplaçant l'acide oléique par du 1-octadécanethiol comme agent complexant. Nous avons étudié la structure des nano-feuilles par spectroscopie UV-Vis et par analyse de diffraction des rayons X sur poudre, ce qui a démontré que la structure cristalline est 1T'-WS2. Des techniques de microscopie électronique ont été utilisées pour vérifier la dispersion et la taille des nano-feuilles. L'analyse thermogravimétrique et l'infrarouge à transformée de Fourier ont été exploités pour définir les ligands à la surface. Lorsque le premier objectif a été atteint, la transformation de phase de 1T' en 2H a été étudiée. L'objectif était d'étudier les principes fondamentaux du changement de phase de 1T' à 2H. Nous avons obtenu des nano-feuilles de 2H-WS2 en les recuisant dans de l'oléylamine à 340°C pendant 19 heures. La spectroscopie UV-Vis, l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre et la spectrométrie photoélectronique à rayons X ont été utilisées pour caractériser le changement de phase. De plus, en raison des différentes structures cristallines, la microscopie électronique à balayage en transmission a très bien illustré la transformation de phase. La calorimétrie différentielle à balayage nous a permis de définir la température exacte du changement de phase. L'extension du protocole développé pour le 1T'-WS2 aux autres TMDC a donné lieu à de nouveaux protocoles permettant de produire des nanoplaquettes monocouches d'alliages TiS2, TiSe2, WSe2 et WSSe. Enfin, nous avons développé un protocole pour produire des hétérostructures de WS2-WSSe, WS2-WSe2, et 1T'-WS2/2H-WS2 en réinjectant la seconde phase. Des méthodes de spectroscopie UV-Vis et de microscopie électronique ont été utilisées pour étudier la formation

des hétérostructures, car l'absorbance et la taille des nano-feuilles changent avec la formation des hétérostructures.