

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالاغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم: علوم المادة
Département : Science de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique Appliquée

Présenté par :

GUIRAA Bachir

THEME

**Influence du nombre des couches sur les propriétés
électroniques et optiques du TMD MoS₂**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. GUEDDOUH Ahmed	M C B	Président
Mr. KADIRI Cheikh	M A A	Examinateur
Mr. NOURI Abdellah	M A A	Examinateur
Mr. LOKBAICHI Ahmed	M A A	Rapporteur

Année Universitaire 2017/2018

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord ALLAH, le tout puissant de m'avoir donné la santé, la patience, la puissance et la volonté pour réaliser ce mémoire.

Je remercie très chaleureusement mon encadreur, Mr. LOKBAICHI Ahmed maitre -assistant-A- à l'université Amar TELIDJI pour avoir encadré et dirigé ce travail. Merci pour votre encadrement efficace, vos conseils, votre grande gentillesse et pour la confiance que vous m'avez accordé en réalisant ce travail.

Je remercie les membres de juré, Mr le président GUEDDOUH Ahmed MCB à l'université Amar TELIDJI et Mr KADIRI Cheikh MAA à l'université Amar TELIDJI et Mr NOURI Abdellah MAA d'avoir accepté de lire et de juger ce Modest

Enfin, je remercie, tous personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Un grand merci à tous.

Dédicace

*Celle qui m'a procuré le gout de la vie et la sens
De la responsabilité..... Grand merci à ma MÈRE
qui reste toujours dans mon cœur.*

*Celui qui a été toujours la source d'inspiration
Et de courage Grand merci à mon PÈRE.*

A mes frères et surtout mon petit cher frère Ziad

A toute ma famille GUIRAA et SALMI

A l'ensemble de Mes Amies

A tout ceux qui sont présents dans le cœur et absents dans

Les lignes...

A toute la promotion 2017/2018 de Département

De Sciences de la Matière

Tout ce qui m'a aidé de me faire réussir dans ce travail et

Dans ma carrière à Laghouat.

BACHIR

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Listes des figures	
Listes des tableaux	
Introduction générale	1

Chapitre I : La théorie fonctionnelle de la densité (density functional theory)

I.1.Introduction	3
I.2.L'équation de Schrödinger	3
I.2.1. Histoire	3
I.2.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	3
I.2.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	5
I.2.4. Approximation des électrons libre (Hartree)	5
I.2.5. Approximation de Hartree-Fock	6
I.3.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I.3.2. Les équations de Kohn et Sham	9
I.3.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation	10
I.3.3.1. L'approximation LDA	10
I.3.3.2. Approximations de gradient généralisé(GGA)	11
I.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	12
I.4. Le pseudo potentiel	14
I.5. Conclusion	16
Référence	17

Chapitre II : Les chalcogénures de métaux de transition $\text{MX}_2(\text{M}:\text{Mo}, \text{X}:\text{S})$

II.1. Introduction	20
II.2. Structure cristalline	20

II.3. Propriétés Structurales des Cristaux	22
II.3.1. Propriétés électroniques	22
II.3.1.1. Structure de bande du MoS ₂	23
II.3.1.2. Gap direct et gap indirect	24
II.3.2. Les propriétés optiques	25
II.3.2.1. La probabilité de transition	25
II.3.2.2. Indice de réfraction complexe	26
II.3.2.3. La réflectivité	26
II.3.2.4. Coefficient d'absorption	26
II.3.3. Propriétés électriques	27
II.3.3.1. Conductivité et mobilité	27
II 3.3.2. Longueur de diffusion, temps de vie	28
II.4. Couches minces	28
II.5. Domaine d'application	29
II.5.1. Domaine de l'industrie	29
II.5 .2. Domaine de la recherche	30
II.6. Conclusion	31
Référence.....	32

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	34
III.2. Détails du calcul	34
III.3. Optimisation de la structure cristalline	36
III.4. Propriétés électroniques	37
III.4.1. Liaisons atomiques	37
III.4.2. La structure de bandes	40
III.4.3. Densité d'états	43
III.5. Propriétés optiques.....	44
III.5.1. Propriétés optiques linéaires	44
III.5.1.1L'indice de réfraction.....	44
III.5.1.2. La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption	46

III.5.1.3. Fonction diélectrique réelle	48
III.5.1.4. La réfractivité	49
III.6. Conclusion.....	51
Référence	52
Conclusion générale	54

Listes des figures

Figure I-1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	14
Figure I-2 : Pseudo Potentiel des fonctions d'onde des électrons de valence du potentiel	15
Figure II-1 : La structure cristalline des chalcogénures de métaux de transition MX_2	22
Figure II -2. Représentation la bande de structure du MoS_2 pour le polytype 2H	23
Figure II-3 : Structure de bande d'un semi-conducteur à gap : a) direct, b) indirect.	24
Figure III.1 La structure selon le nombre de couches pour MoS_2	36
Figure III-2: Parcours des points de hautes symétries et la zone de Brillouin de la structure hexagonale MoS_2 tracé par CASTEP	40
figure III-3: Structure des bandes d'énergie de <i>Nombre de couches MoS2</i>	41
Figure III-4 : Représente une différence Gap <i>de</i> Nombre de couches MoS_2	42
Figure III-5 : Densité d'états électroniques de MoS_2 pour monocouche total et partiel	43
Figure III-6 : Les indices de réfraction principaux $n_x(\omega)$, $n_y(\omega)$ et $n_z(\omega)$	45
Figure III-7 : La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption....	47
Figure III-8: La fonction diélectrique réelle de nombres de couches MoS_2	48
Figure III-9 : La réflectivité de nombres de couches MoS_2	50

Listes des tableaux

TableauII-1 : Paramètres de maille des composés MX_2 pour les deux poly types 2H et 3R.....	21
Tableau.II.2. bandes interdites indirectes (<i>Egind</i>) et directes (<i>Egdir</i>) pour quelques composés lamellaires à température ambiante.....	24
TableauII-3 : Valeurs de la mobilité et de la concentration de porteurs dans des monocristaux de WS_2 et de MoS_2 à température ambiante.	27
Tableau III-1 : les états de valence des éléments.....	34
Tableau III-2: Energie cinétique de coupure E_{cut} et dimension de gril Ngkpt.....	35
Tableau III.3 : les paramètresle groupe d'espace du MoS_2 avant l'optimisation.....	35
Tableau III-4 : Valeurs des paramètres optimisé par le code CASTEP de MoS_2	37
Tableau III-5 :Populations Atomique (Mulliken)pour monocouche.....	38
Tableau III--6 : Populations Atomique (Mulliken) pour bi couches	38
Tableau III-7 : Populations Atomique (Mulliken) pour tri couches	39
Tableau III-8 : Populations Atomique (Mulliken) pour quatre couches.....	39
Tableau III-9: Gaps calculé, et comparaisonavec les résultats expérimentaux disponibles.....	42
Tableau III-10: Les indices de réfraction statiques principaux.....	45
Tableau III-11: Les pics maximale des coefficients d'absorption α_0	47
Tableau III-12: Les valeurs la partie réelle de $\varepsilon(0)$ et comparaisonavec les résultats expérimentaux disponibles.....	50

Introduction Générale

Introduction Générale

Le calcul des propriétés physiques (structurales, électronique, optiques...) effectué par les physiciens du solide constitue un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques. Ces dernières décennies de nombreuses méthodes sont utilisées, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des systèmes les plus complexes

Cette simulation a été effectuée par le code CASTEP (Cambridge serial total energy Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant une technique de pseudo potentiels « PBESOL ». Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système.

Dans ce travail, on essaye de voir l'effet des nombres de couches du matériaux MoS₂ aux niveaux :

1- Des propriétés électroniques :

- La nature de la bande de gap : si on peut obtenir un gap direct pour des applications des émissions des photons.
- La largeur de la bande de gap : une largeur qui est dans le domaine d'absorption de la lumière du soleil, cela peut aider dans la fabrication des cellules solaires (à partir de 1,1eV).

2- Des propriétés optiques :

Le comportement du matériau en réagissant avec une onde électromagnétique, s'il y'a un comportement linéaire ou non-linéaire

Le premier chapitre sera dédié au cadre théorique des concernant la DFT

Le deuxième chapitre présente une introduction sur les chalcogénures de métaux de transition (TMDs) et les propriétés électroniques et optiques d'un matériau en général et les applications

Le chapitre trois a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion et une comparaison

Chapitre I : La théorie fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

I.1. Introduction :

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

I.2. L'équation de Schrödinger :

I.2.1. Histoire :

Disons d'abord quelques mots d'Erwin Schrödinger, c'est un viennois naissance en aout 1887, après ses études à vienne il devient titulaire de la chaire de de physique théoriques de Zurich (chaire qui fut précédemment occupée par Von Laue et Einstein, Il réalisa ses travaux de synthèse de la mécanique ondulatoire de Broglie.

Schrödinger s'est aperçu qu'il était possible de passer du formalisme particulaire au formalisme ondulatoire en remplaçant les coordonnées p et q hamiltoniennes du premier formalisme par des opérateurs différentiels, ce qui aboutit à ses célèbres équations. Schrödinger quitta Zurich pour Berlin en 1927, ou il succéda à max Planck à la chaire de physique théorique. Schrödinger quitta Zurich pour Berlin en 1927, ou il succéda à max Planck à la chaire de physique théorique. Schrödinger est lauréat du prix Nobel de 1933 ; il est mort en 1961 à vienne.

I.2.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne. Pour cela il faut résoudre l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps à plusieurs corps pour le système de N noyaux α et n électrons i :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{I-1})$$

Où :

H : l'hamiltonien du système

ψ : La fonction d'onde

E : l'énergie totale du système

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux, etc.) [2].

$$H = T_e + T_N + U_{NN} + U_{Ne} + U_{ee} \quad (\text{I.2})$$

Tel que :

$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ est l'énergie cinétique des électrons

$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2$ est l'énergie cinétique des noyaux.

$U_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$ est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$U_{Ne} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|}$ est l'énergie potentiel d'attraction noyaux-électrons.

$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ est l'énergie potentiel de répulsion entre les électrons.

r_i ($i=1 \dots N_e$) représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et R_i ($R=1 \dots N_a$) sont les coordonnées des noyaux, N_a est le nombre d'atomes dans le système.

Avec m la masse de l'électron et M la masse du noyau

Donc l'équation de Schrödinger devient :

$$H\Psi = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = E\Psi \quad (\text{I.3})$$

Sous cette forme l'équation est très complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Pour simplifier la résolution de cette équation nous avons besoin de faire des approximations, la première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [3]

I.2.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux qui sont considérées immobile. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante. Compte tenu de ce que $T_N = 0$ et $U_{NN} = 0$, nous pouvons définir une fonction d'onde ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par [5]

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{Ne} \quad (I-4)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (I-5)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (I-6)$$

E représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes. À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.6) dont les premières sont celles de Hartree et Hartree-Fock[6]

I.2.4. Approximation des électrons libre (Hartree) :

L'approximation de Hartree consiste à chercher la fonction propre de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approché } e} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (I.7)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libre ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes [7] :

- La répulsion coulombienne total V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pris en compte.

I.2.5. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [8]. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \tag{I-8}$$

Avec
$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \tag{I-9}$$

Tel que
$$U_i(\vec{r}) = \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \tag{I-10}$$

L'énergie potentielle de l'électron i dans les champs de tous les noyaux k. C'est le champ effectif de Hartree

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{I-11}$$

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \tag{I-12}$$

V_H : Le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron- toutes autres noyaux

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve

$$\frac{\nabla^2}{-2} \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \tag{I-13}$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3 \dots \dots \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \tag{I-14}$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots E_n \tag{I-15}$$

L'équation (I-14) est bien une solution de l'équation (I-13) mais ne respecte pas le principe de Pauli. L'approximation de « Hartree-Fock » [8,9] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La différence entre l'énergie du système multiélectronique réel, et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une de ces interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange et la corrélation.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi (\vec{r}_1 \vec{r}_\alpha \dots \vec{r}_b \dots \dots \vec{r}_N) = - \Psi (\vec{r}_1 \vec{r}_b \dots \vec{r}_\alpha \dots \dots \vec{r}_N) \quad (\text{I-16})$$

Ψ Doit être antisymétrique. Donc, elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi (\vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3 \dots \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & \dots & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-17})$$

I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$ au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Historiquement, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [10] et Fermi [11] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été introduite dans deux articles fondateurs Hohenberg-Kohn (1964) [12] et Kohn-Sham (1965) [13] qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT.

I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E=E[\rho(r)] \quad (I-18)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées. Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0)=\min E(\rho) \quad (I-19)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (I-20)$$

Où $\overrightarrow{V_{ext}}$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$E[\rho(\vec{r})]=\langle \Psi | \overrightarrow{T} + \overrightarrow{V_{ext}} | \Psi \rangle \quad (I-21)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$

I.3.2. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham[13] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (I-21)$$

Où $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation, $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad i=1, \dots, N \quad (I-22)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (I-23)$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I-24)$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-25})$$

Les équations (I.22) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (I.21) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé) [14]

I.3.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA. [14]

I.3.3.1. L'approximation LDA:

L'approximation de la densité locale LDA (Local Densité Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées, Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi, Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [15,16].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{\text{hom}}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (\text{I-26})$$

Où ρ n'est constante, Dans un système inhomogène avec $\rho = \rho(r)$ on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(\mathbf{r}) = T_s^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (\text{I-27})$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace :

$$T_s^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3r T_s^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} \int d^3r \quad (\text{I-28})$$

Avec l'approximation $T_s[\rho] \approx T_s^{LDA}[\rho]$ la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement T_s d'en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace : c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité ρ n'est constante par $\rho(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$, L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r). dr \quad (I-29)$$

Où $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ est l'énergie d'échange par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu, L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente voire meilleure que l'approximation de Hartree Fock.

I.3.3.2. Approximations de gradient généralisé (GGA) :

Dans la LDA on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$, La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$ C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Généralise Gradient Approximation).

De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [17] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int d^3r \varepsilon(\rho(r), \vec{\nabla}\rho(r)) \quad (I-30)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(\rho(r), \vec{\nabla}\rho(r))$.

La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft en 1996.[18]

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction, En effet elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif, L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique.

La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte), L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité on doit en résoudre N.

I.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham (I.21) plusieurs méthodes sont proposées. Le choix d'une implémentation consiste à définir le traitement du potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}), le potentiel d'échange- corrélation (E_{xc}) et le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes. Nous avons choisi de présenter une description simplifiée des principaux choix d'implémentation disponible décrit par Brahmi [19] :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{Ne}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-31})$$

$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2$:L'énergie cinétique peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Concernant les systèmes comportant des éléments lourds, une formulation relativiste de l'énergie cinétique est introduite pour améliorer les calculs

$V_{Ne}(\vec{r})$ Potentiel d'interaction électron-noyau. Il existe deux grandes classes de potentiels : Les pseudo-potentiels Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

$V_{xc}(\vec{r})$ Potentiel d'échange-corrélation : le choix de tel potentiel est indépendant de la forme du potentiel et de la base choisie

$\varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$ Base sur laquelle est développée la fonction d'onde :

Chapitre I : La théorie fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

Base numérique de type ondes planes, utilisée pour traiter les réseaux cristallins.

Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW) Une fois nous obtenons les équations de Kohn et Sham cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons
$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_H\rho(r) + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}(r) \quad (I-32)$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono électroniques dans le but d'obtenir les :

$$V_{eff}[\rho(r)] \rightarrow \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (I-33)$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\varphi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (I-34)$$

Du fait de leur interdépendance, les équations (I.32-I.34) doivent être résolues de manière auto cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité électronique initiale, on calcule V_{eff} avec l'équation (I.32) puis on résout l'équation différentielle (I.33) pour Ψ_i , et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel V_{eff} « amélioré » est calculé, etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation (voir figure I-1)

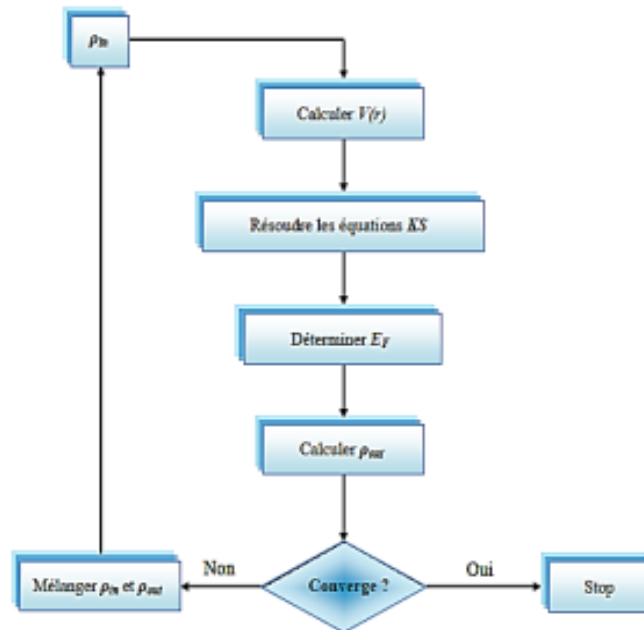


Figure I-1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

I.4. Le pseudo potentiel :

L'emploi du pseudo potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé a démontré son efficacité ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

L'idée de base de la méthode du pseudo potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques. Le concept de base du Pseudo potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\psi^{ps}(r)$ figure (I.2), L'égalité $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [20].

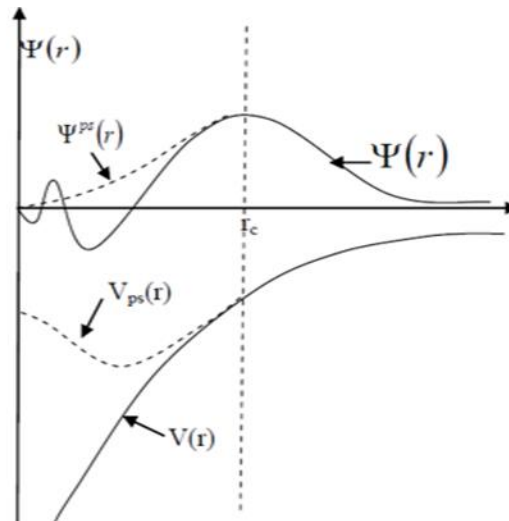


Figure I-2 : Illustration schématique du Pseudopotentiel

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduit considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [21]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend : l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène de corrélation d'échange. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potentiel [20].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses [21]. La figure (I -2) illustre la « pseudopotentialisation » des fonctions d'onde et du potentiel.

I.5. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer quantiquement de tel système à moindre coût grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-numériques employées d'autre part. Ainsi les pseudopotentiels permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du cœur de l'atome, c'est à dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus les bases particulières employées permettent de faciliter les calculs.

Référence :

- [1] E. Schrödinger, Ann phys 79.489 (1962)
- [2] E. Schrodinger, Ann Phys 79.361 (1962)
- [3] M. Born, J.R Oppenheimer. Ann, phys 87.457 (1927)
- [4] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927
- [5] N. Lebga, "Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés BV, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x, le β -SiC," 2014
- [6] A. MEZIANI, "Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF3 et KZnF3," Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2012.
- [7] A.Azza étude de proprietes Structural élécstroniques et élastiques de composé ErSe avec la méthode FP-LMTO, 2013.
- [8] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928)
- [9] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930)
- [10] L.H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [11] E. Fermi, "Un metodostatistico per la determinazione di alcunepriorietadell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [14] A.Rouabhia, "Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe₃MC (M= Zn, Al, Ga,et Sn)," magistère, Université des Sciences et de la Technologie, Oran, 2010.
- [15] L.H. Thomas. "The Calculations of Atomic Fields". Proc. Camb. Phil. Soc., 23, (1927). 542.
- [16] E. Fermi. Rend. Accad. Lincei, 6, (1927) 602.
- [17] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, (1999) 1253.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.

[19] B.-E. N. BRAHMI, "Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc," *UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD-TLEMCEM*, **2013**.

[20] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*,**64**, (1992) 1045.

[21] Warren E. Pikett, *Computer Physics Report***9**, (1989) 115.

Chapitre II : Les chalcogénures de métaux de transition MX_2

II.1. Introduction

Les chalcogénures de métaux de transition appartiennent à la famille des matériaux lamellaires de formule MX_2 , où M est un Métal de transition du groupe IV ($Ti, Zr, Hf...$), du groupe V ($V, Nb, ou Ta$) ou du groupe VI ($Mo, W...$), et X est un chalcogène ($S, Se ou Te$). D'un point de vue électrique, ils couvrent une large gamme de propriétés, depuis l'isolant (HfS_2) jusqu'au métal (NbS_2), en passant par le semi-conducteur (MoS_2) [1, 2].

II.2. Structure cristalline :

Les matériaux étudiés au cours de ce travail appartiennent au groupe VI et sont le disulfure de molybdène (MoS_2), le di séléniure de molybdène ($MoSe_2$), le disulfure de tungstène (WS_2) et le di séléniure de tungstène (WSe_2). Nous utilisons le terme MX_2 pour désigner les chalcogénures de métaux de transition $MoS_2, MoSe_2, WS_2$ et WSe_2 (où $M = W, Mo$; $X = S, Se$). Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés électroniques et structurales de ces composés sous leurs diverses formes ainsi que les domaines de leurs applications. Ensuite, nous allons présenter les méthodes d'élaboration et de caractérisation de ces composés sous forme de couches minces.

Les chalcogénures MX_2 sont des composés lamellaires dont la structure rappelle celle du graphite. Ils sont constitués de feuillets bidimensionnels $X-M-X$, empilés selon l'axe c (Figure II.1.a). Dans une telle structure, le métal (M) se trouve en position trigonale prismatique, en sandwich entre deux plans de chalcogènes (X), il est lié à six chalcogènes par des liaisons covalentes (liaisons fortes) (Figure II. 1. b). Les plans adjacents de deux feuillets contiennent uniquement des chalcogènes, ce qui conduit à la formation de liaisons faibles (de type Van der Waals (vdW)), ils sont appelés plan de Van der Waals.

L'empilement des feuillets $X-M-X$ selon l'axe c donne naissance à de nombreux polytypes,

les communs pour les composés étudiés sont le $2H$ et le $3R$ comme résumé sur les figures II. 1. c, et II. 1. d.

Le poly type *2H* correspond à un empilement hexagonal, il comprend deux (*02*) couches par cellule unitaire, il appartient au groupe d'espace $D_{6h}^4(P6\ 3 / mmc)$. Le poly type *3R* correspond

à un empilement rhomboédrique, il comprend trois (*03*) couches par cellule unitaire, il appartient au groupe d'espace $C_{3v}^5(R3m)$ [2, 3].

Les plans perpendiculaires à l'axe *c* sont définis par les plans (*002*) et ils sont appelés plans basaux. Les surfaces basales sont constituées par la couche externe d'un feuillet, à savoir une couche d'atomes de chalcogène. Les liaisons des atomes de chalcogène en surface d'un feuillet étant saturées, les surfaces basales sont peu réactives chimiquement. Par contre les liaisons pendantes aux bords des feuillets rendent les surfaces non basales chimiquement actives. Les paramètres de maille des composés pour chaque structure sont listés dans le Tableau suivant.

Tableau II-1 : Paramètres de maille des composés MX₂ pour les deux poly types 2H et 3R[3]

Composé	Poly type	Paramètre a (Å°)	Paramètre c (Å°)	Paramètre c'(Å°) (Distance Inter feuillets)
<i>MoS₂</i>	2H	3.160	12.294	6.147
	3R	3.163	18.37	6.123
<i>MoSe₂</i>	2H	3.288	12.903	6.451
	3R	3.296	19.392	6.464
<i>WS₂</i>	2H	3.155	12.35	6.175
	3R	3.162	18.35	6.117
<i>WSe₂</i>	2H	3.286	12.976	6.488

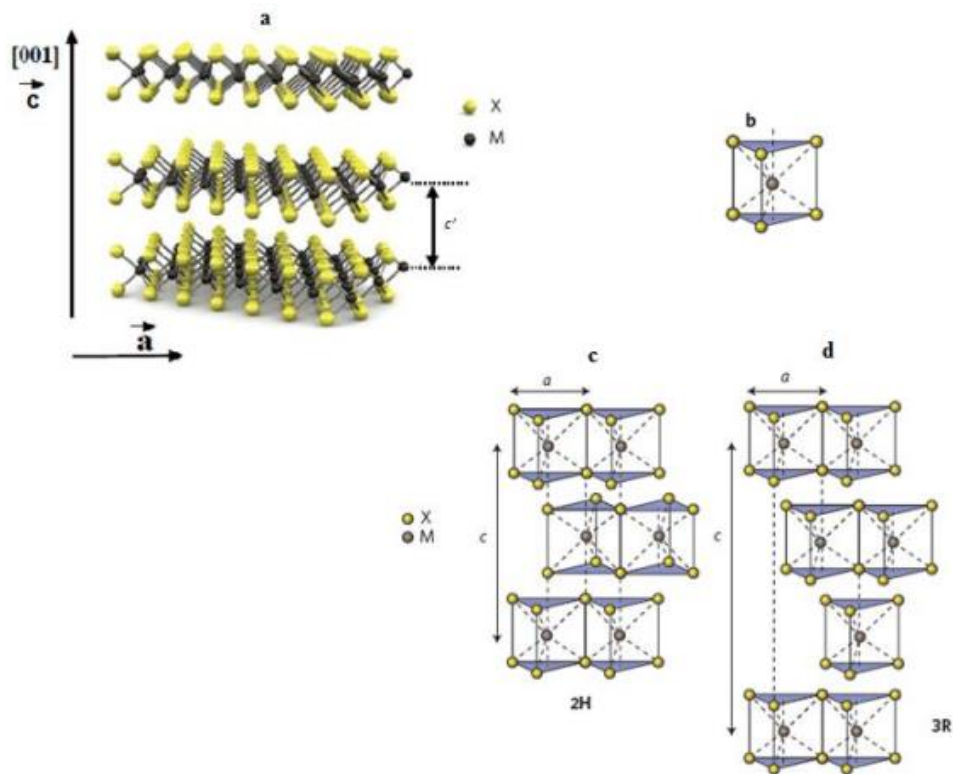


Figure II-1 : La structure cristalline des chalcogénures de métaux de transition MX_2 [4].

a : Représentation schématique en $3D$.

b : Coordination trigonale prismatique des atomes de soufre ou de sélénium dans MX_2 .

c : Structure $2H$.

d : Structure $3R$.

II.3. Propriétés Structurales des Cristaux :

II.3.1. Propriétés électroniques :

Les MX_2 conservent leur caractère semi-conducteur sous forme de fullerènes ou de nanotubes. Cependant la contrainte générée par la courbure des feuillets induit une diminution du Gap électronique lorsque le diamètre du nanotube diminue. Ce résultat a été confirmé par les mesures des spectres d'absorption des IF- MoS_2 et IF- WS_2 [5].

II.3.1.1. Structure de bande du MoS₂ :

Le MoS₂ est un semi-conducteur caractérisé par une bande d'énergie interdite indirecte de 1.1 - 1.3 eV et des transitions directes dès 1.6-2.0 eV. Aux transitions directes sont associées des excitons de Wannier (délocalisés) avec de hautes énergies de liaison qui sont de l'ordre de 50 à 100 meV

La figure ci-après (Figure II.2) représente la bande de structure du MoS₂ (polytype 2H)

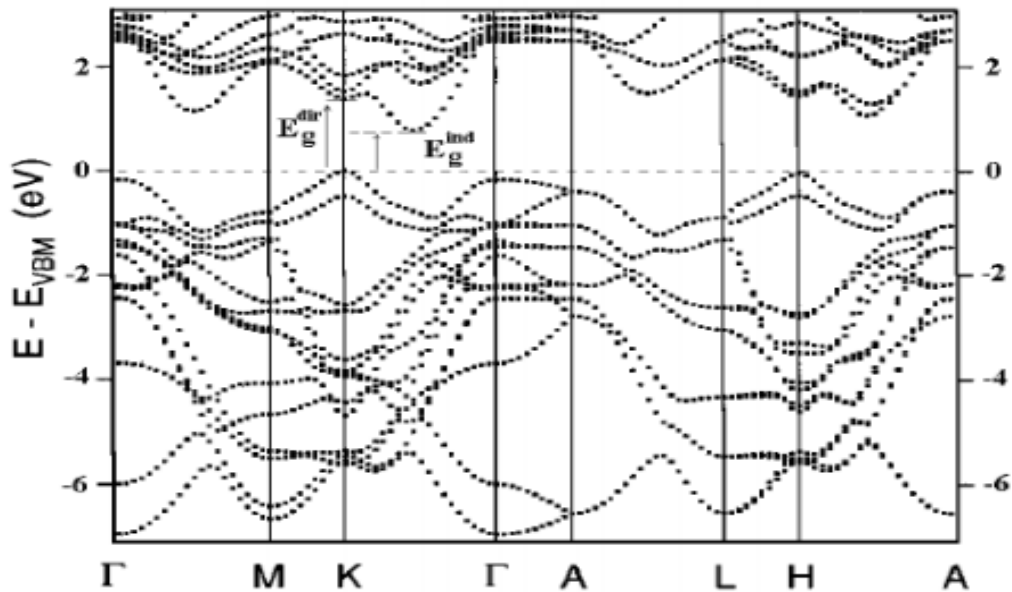


Figure II -2. Représentation la bande de structure du MoS₂ pour le polytype 2H [14].

On remarque bien sur la figure (2) que le MoS₂ à deux types de gap : direct (E_g^{dir}) et un gap indirect (E_g^{ind}).

Le tableau II.2 résume les valeurs expérimentales déterminées optiquement ou par mesures de photo courant pour les bandes interdites indirectes et directes des différents matériaux de la famille MX₂ (M = W, Mo ; X = S, Se) dont les propriétés cristallines et électroniques sont en tout point semblables.

C'est pour cette raison que nous faisons référence à ces composés dans certains passages de notre travail.

Tableau.II.2 : Bandes interdites indirectes (E_{gind}) et directes (E_{gdir}) pour quelques composés lamellaires à température ambiante. [14]

Matériau	Bande interdite indirecte E_g^{ind} [eV]	Bande interdite directe E_g^{dir} [eV]
WS ₂	1.3	2.04
MoS ₂	1.25	1.90
WSe ₂	1.2	1.7
MoSe ₂	1.2	1.58

II.3.1.2. Gap direct et gap indirect :

Les courbes $E_{c,v}(k)$ dites aussi "relations de dispersion" où E_c est le bas de la bande de conduction, E_v le haut de la bande de valence et k le vecteur d'onde associé à un électron (quantité de mouvement $\vec{P} = m\vec{v} = \hbar k$) font apparaître deux types de semi-conducteur: ceux pour lesquels minimum de E_c et maximum de E_v se produisent pour la même valeur de k , que l'on appellera sc à gap direct, et les autres appelés sc à gap indirecte.

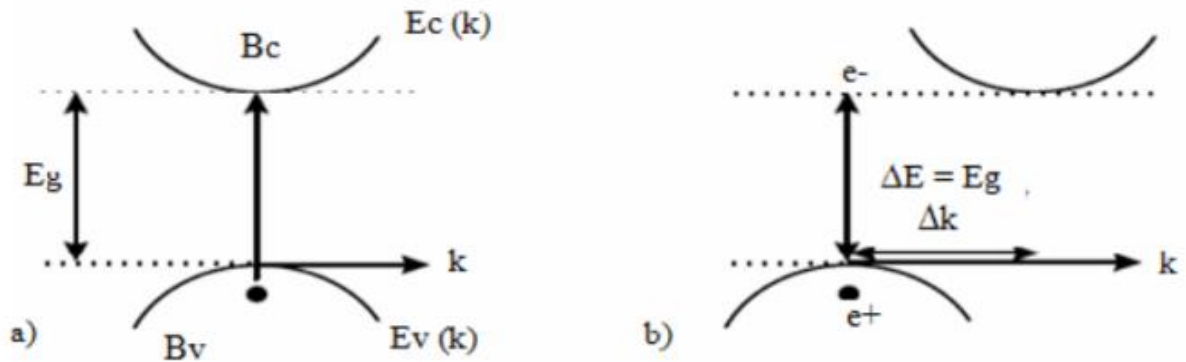


Figure II-3 : Structure de bande d'un semi-conducteur à gap : a) direct, b) indirect [6].

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique (en particulier lumineux, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. On peut remarquer, pour l'instant, que dans une sc à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie E_g passe dans la Be sans changer de quantité de mouvement ($\Delta p = \hbar \Delta k = 0$) ce qui n'est pas le cas dans un SC à gap indirect [7].

II.3.2. Les propriétés optiques :

L'interaction rayonnement maitres provoquera des transitions électroniques. La constance diélectrique du solide, qui peut être décomposée en une partie réelle et une partie imaginaire et directement liée a l'interaction des photons avec l'électron. Pour décrire le comportement des semi- conducteur soumis à l'effet d'une excitation extérieur, nous intéressons au calcul théorique de la fonction diélectrique. Ce dernier est une fonction complexe qui s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{II-1})$$

II.3.2.1. La probabilité de transition :

La probabilité de transition d'un électron passant d'un état occupé de la bande de valence $E_v(\vec{K}_v)$ ver un état vide de la bande de conduction $E_c(\vec{K}_c)$ et alors [8] :

$$W(\omega, t, K_v, K_c) = \frac{e^2}{m^2} \left| \int_0^t dt' \int d\vec{r} \Psi_c(\vec{K}_c, \vec{r}, t) \vec{A} \vec{P} \Psi_v(\vec{K}_v, \vec{r}, t) \right|^2 \quad (\text{II-2})$$

Ψ_v et Ψ_c Sont des fonctions propre de type Bloch correspondants a Ψ_v es Ψ_v respectivement,

A est le vecteur potentiel et p est l'opérateur perturbation

On peut écrire les fonctions propres comme suit [8] :

$$\Psi_v(\vec{K}_v, \vec{r}, t) = \exp[-i^{-1}E_v(\vec{K}_v)t] \exp(i\vec{K}_v \cdot \vec{r}) \cdot u_v(\vec{K}_v, \vec{r}) \quad (\text{II-3})$$

$$\Psi_c(\vec{K}_c, \vec{r}, t) = \exp[-i^{-1}E_c(\vec{K}_c)t] \exp(i\vec{K}_c \cdot \vec{r}) \cdot u_c(\vec{K}_c, \vec{r}) \quad (\text{II-4})$$

Avec

$$\vec{E} = - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (\text{II-5})$$

II.3.2.2. Indice de réfraction complexe :

Par définition $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont liés à la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ par la relation :

$$\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (\text{II-6})$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{indice de réfraction} \quad (\text{II-7})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad \text{coefficient d'extinction} \quad (\text{II-8})$$

Les relations précédentes permettent d'obtenir finalement $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad ; \quad \varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{II-9})$$

II.3.2.3. La réflectivité :

L'indice de réfraction et le coefficient de d'extinction sont liés à la réflexion sous incidence normale (réflectivité) par la relation :

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \quad (\text{II-10})$$

II.3.2.4. Coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériel.

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k}{c} \quad (\text{II-11})$$

II.3.3. Propriétés électriques :

II.3.3.1. Conductivité et mobilité :

La structure cristalline anisotrope des composés lamellaires entraîne une anisotropie de la conductivité et de la mobilité. Ainsi, la plupart des mesures sont effectuées dans une géométrie dite plane, c'est-à-dire parallèlement aux plans basaux. Le tableau II.3 résume les valeurs de la mobilité et de la concentration des porteurs des monocristaux de WS₂ et de MoS₂ à température ambiante. Les concentrations des porteurs varient entre 10²¹ et 10²⁴ m⁻³. Les énergies d'activation des porteurs sont de 60 à 250 meV à température ambiante. Les mobilités mesurées par effet Hall varient entre 30 et 1300.10⁻⁴ m²V⁻¹S⁻¹. Pour les monocristaux de WS₂ de type p, les valeurs les plus fréquemment mesurées sont dans la gamme de 150 à 200.10⁻⁴ m²V⁻¹S⁻¹. A température ambiante et à plus haute température la mobilité dans les monocristaux décroît en puissance de T. On a $\mu \sim T^\alpha$ avec $\alpha = 1,5$ à 2,7 [9,10]. La diffusion des porteurs par les phonons acoustiques et optiques explique ce comportement [11]. A basse température, la mobilité est liée à la diffusion par les impuretés ionisées ($\mu \sim T^x$, $x > 0$).

Tableau II-3 : Valeurs de la mobilité et de la concentration de porteurs dans des monocristaux de WS₂ et de MoS₂ à température ambiante [2].

	Concentration et type de porteurs (m ⁻³)		Mobilité 10 ⁻⁴ m ² /V.s		Conductivité (Ω ⁻¹ m ⁻¹)
	P	N	μ _p	μ _n	
n-WS ₂		1.2-1.4 10 ²¹		103-150	2
	10 ²¹			120	1.9
p-WS ₂	0.2 - 6 10 ²³		70-290		30-600
	10 ²³		150		240
	10 ²²		1300		200
	10 ²² - 10 ²³		200-400		50
n-MoS ₂		1.25 10 ²²		150	30
		6 10 ²¹		30	3
p-MoS ₂	4.5 10 ²⁴		86		6000

II.3.3.2. Longueur de diffusion, temps de vie :

Il existe peu de données sur les longueurs de diffusion L_D et les temps de vie τ dans les semi-conducteurs MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}, X = \text{S}, \text{Se}$). Des longueurs de diffusion typique ont comme ordre de grandeur $L_{D\perp C} = 10\text{-}200 \mu\text{m}$ dans le WS_2 le long des feuillets et de quelques micromètres perpendiculairement aux feuillets. Des temps de vie de l'ordre de 10-6 s ont été mesurés sur des cristaux de WSe_2 [2]. Les phénomènes de piégeage et de relâchement de porteurs induisant des longs temps de réponse ont été observés dans des mesures de photoconductivité sur MoS_2 ou sur des poudres pressées de MoS_2 [12].

II.4. Couches minces :

Il existe un grand nombre de procédés de préparation de couches minces de WS_2 et MoS_2 . Dans ce qui suit, ces procédés sont séparés en deux groupes A et B. Le groupe A comprend les méthodes qui cherchent à obtenir des couches minces fonctionnelles en une seule étape. Les températures de déposition ne dépassent généralement pas les 500 à 600°C.

Toutes les couches présentant un intérêt du point de vue photovoltaïque sont dans le groupe B et sont obtenues par des procédés de fabrication en deux étapes, la seconde étant un recuit ou une sulfuration à haute température.

Groupe A :

La méthode la plus souvent utilisée est, en relation avec la préparation de revêtements lubrifiants, la pulvérisation cathodique de MoS_2 ou de WS_2 . Des couches de MoS_2 et WS_2 ont également été déposées par ablation laser, par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), par bain chimique, par électrodéposition, par empilement de couches de MoS_2 en suspension. Suivant les travaux originaux de Koma, la croissance hétéro-pitaxiale de MoSe_2 sur MoS_2 et de WS_2 sur du graphite ont également été réalisées [2].

Groupe B :

Il est possible de préparer des couches minces de bonne qualité cristalline par sulfuration ou sélénisation de films pré-déposés de Mo,W. Le chalcogène peut être apporté soit comme soufre ou sélénium élémentaire, soit comme H_2S . Il est également possible de recuire des multicouches Mo/Se/... pour obtenir des couches cristallines. Ces procédés ne permettent cependant d'obtenir des couches semi-conductrices avec un potentiel photovoltaïque qu'à certaines conditions :

a) Soit la sulfuration s'effectue à haute température ($T \sim 950^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}$)

b) Soit une couche fine (~ 10 nm) d'un catalyseur de cristallisation comme le Ni doit être ajoutée, ce qui permet d'abaisser la température de recuit ($T \sim 750^\circ\text{-}950^\circ\text{C}$). Le recours au procédé b) permet dans certains cas d'éviter le recuit en atmosphère réactive.[2].

Toutes les couches obtenues sous les conditions a) ou b) permettent d'obtenir des couches minces avec des cristallites de tailles latérales de un à plusieurs micromètres. Les propriétés optiques et structurales des couches sont proches de celles des monocristaux.

II.5. Domaine d'application :

La structure cristalline et les caractéristiques électroniques et mécaniques particulières du Semi-conducteur lamellaires MoS_2 , en font de lui un très bon candidat à diverses applications dans différents domaines.

II.5.1. Domaine de l'industrie :

Les mélanges Ni/ MoS_2 , Co/ MoS_2 , Ni/ WS_2 ont une action catalytique lors d'un certain nombre de réactions chimiques. Ils sont utilisés en particulier pour la désulfuration et l'hydrogénation du pétrole.

Les couches minces de MoS_2 trouvent un grand nombre d'applications liées à leurs propriétés lubrifiantes et à leur résistance à l'usure dans des conditions extrêmes. Elles sont le

Plus souvent obtenues par pulvérisation et elles sont utilisées comme lubrifiant solide pour les applications spatiales, dans des anodes tournantes à rayons X, dans des dispositifs à haut vide. Pour la coupe de certains métaux comme l'aluminium, le titane ou le cuivre, des mèches recouvertes d'une couche de MoS_2 permettent de travailler à plus hautes vitesses de coupe et avec une utilisation moindre d'huile [12].

II.5.2. Domaine de la recherche :

En relation avec les applications industrielles, de nombreuses études travaillent à la compréhension de l'effet catalytique des mélanges Ni-Co/ MoS_2 - WS_2 . Les mécanismes de lubrification, d'adhérence, d'usure des revêtements lubrifiants font également l'objet d'une vaste recherche. Récemment, les propriétés de super-lubrilité du MoS_2 sous ultra-haut vide (UHV) ont également été mises en évidence.

La possibilité d'intercalation d'espèces chimiques entre les feuillets des composés lamellaires, donne un potentiel d'application aux TMDs dans le domaine des batteries. L'exfoliation de MoS_2 intercalé avec du Li permet aussi d'étudier les propriétés structurales de feuillets isolés où la coordination des atomes de soufre peut passer de trigonale prismatique à octaédrale [2].

Le MoS_2 sous forme de monocristaux est un semi-conducteur avec un haut coefficient d'absorption et une bande interdite permettant l'absorption d'une grande partie du spectre solaire. Il est donc un candidat potentiel pour être l'élément actif d'une cellule solaire. Il a de plus déjà démontré son efficacité dans des cellules photo électrochimiques du fait de sa stabilité chimique qui est remarquable et sa résistance active à la photo corrosion. Dans les cellules photo électrochimiques, les rendements sont remarquables (jusqu'à 17%) [13], ce qui est expliqué par la passivation de certains centres de recombinaison par l'électrolyte

II.6. Conclusion :

Les propriétés électroniques et structurales des chalcogénures de métaux de transitions MX_2 changent de manière spectaculaire lorsque l'épaisseur du matériau est réduite à une monocouche. Ainsi les semi-conducteurs bidimensionnels de la famille MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 et WSe_2 possèdent un gap direct dans le spectre visible et présentent une forte absorption optique. Ils présentent un fort potentiel pour les dispositifs électroniques (transistors), et l'optoélectronique photodétecteurs, LED

Référence :

- [1] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P. Dutta, « Handbook of Layered Materials », Marcel Dekker-INC, (2004).
- [2] C. BALLIF, « Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS₂ et MoS₂ en vue d'applications photovoltaïques », thèse de doctorat en science, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne (1998).
- [3] D. Duphil, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de fullerènes de métaux de transition MX₂ (où M = W, Mo ; X = S, Se) », thèse de doctorat en science des matériaux, université Paris XII-Val De Marne (2003)
- [4] O. Wang, K.K. Zadeh, A. Kiss, J.N Coleman and M.S. Strano, « Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides » Nature Nanotechnology, Volume 7, DOI:10.1038/NNANO.2012.193 (November 2012).
- [5] L. Joly-Pottuz « Nanoparticules lubrifiantes à structure fermée », Thèse de Doctorat en Spécialité Génie des Matériaux, Ecole Centrale de Lyon (2005).
- [6] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).
- [7] A. Chovet et P Masson, *Physique des semi-conducteurs*, (2004).
- [8] Harry E. Ruda «Widegap II-VI compounds for opto–electronic application» Publié par Springer ,1992.
- [9] R. Fivaz and E. Mooser, Phys. Rev. 163, **743** (1967).
- [10] S.H. El-Mahalawy and B. L. Evans, Phys. Stat. Sol (b) **79**, 713 (1977).
- [11] R.Fivaz and Ph. E. Schmid, pp. 344-384 de réf.
- [12] K.M. Schindler, M. Birkholz, and M. Kunst, Chem. Phys. Let. **173**, 513 (1990).
- [13] C. Ioudja « Etude des propriétés électroniques et structurales du semi-conducteur lamellaire MoS₂ pour une application photovoltaïque ». MEMOIRE DE MAGISTER 2009

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre nos résultats de calcul concernant des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux envisagés dans cette étude, effectué par le code CASTEP, qui est basé sur la méthode des pseudos potentiels et les ondes planes, avec les raisons de nos choix des paramètres de calcul, et des commentaires sur ces résultats. Nous présentons aussi quelques résultats issus d'autres calculs, et des valeurs mesurées expérimentalement, afin de les comparées avec les nôtres.

Dans cette présentation le plan sera le suivant :

- Détaille de calcul
- Paramètres structuraux externes et internes
- Structures électroniques (Bandes d'énergie, densité des états, densité de charge et liaisons)

III.2. Détails du calcul :

Le calcul de la structure des bandes d'énergie et la densité des états électroniques a été réalisé par le code CASTEP. Parmi les fonctionnelles d'échange et de corrélation proposés par ce code, on a choisi celle GGA, en raison de ses résultats assez proches de l'expérimental et particulièrement en ce qui concerne le Gap électronique. Un autre choix s'impose, à savoir le pseudo potentiel, on a utilisé celui de PP-PBPESOL La convergence d'énergie a été atteinte avec une tolérance de $\delta E = 5.10^{-6} eV/atome$. Les états de valence de tous les éléments chimiques constituant nos matériaux sont détaillés au (Tableau). Pour chaque matériau on a sélectionné une énergie cinétique de coupure E_{cutoff} pour tronquer le nombre des ondes planes qui décrivent la fonction d'onde globale du système, avec un choix convenable d'une grille des points K du réseau réciproque pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Pour chaque composé, ces paramètres sont obtenus par plusieurs cycles itératifs assurant la convergence de l'énergie totale.

Les paramètres E_{cutoff} et la taille de la grille ($Ngkpt$) sélectionné pour tous les matériaux sujets de cette thèse sont présenté au Tableau III-.

Tableau III-1 : les états de valence des éléments

Mo(Z=42)	$4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	S(Z=16)	$3s^2 3p^6$
----------	-----------------------	---------	-------------

Tableau III-1 : Energie cinétique de coupure E_{cut} et dimension de gril $Ngkpt$

Nombre de couches MoS ₂	$E_{cut}(ev)$	Ngkpt
1	800	20x20x1
2	600	15x15x1
3	600	12x12x1
4	700	15x15x1

Les propriétés optiques linéaires telles que la constante diélectrique ϵ , l'indice de réfraction \tilde{n} et le coefficient d'absorption α , sont calculé en fonction de pulsation croissante ω du spectre électromagnétique, en utilisant avec CASTEP

Le lancement de calcul pour chaque matériau est débuté par l'introduction manuel d'une densité d'entrée, traduite par des données indispensables, tel que :

- Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau
- Le system cristallin (réseau de bravais, groupe d'espace)
- Les paramètres de la maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
- Les positions des atomes.

Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau suivant avant optimisation :

Tableau III.3 : les paramètres, le groupe d'espace du MoS₂, avant l'optimisation

Composé	Système	Paramètres (Å°)	Angle	Groupe d'espace
MoS ₂	Hexagonal	a=b=3.15	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$P63 / mmc$ N°194

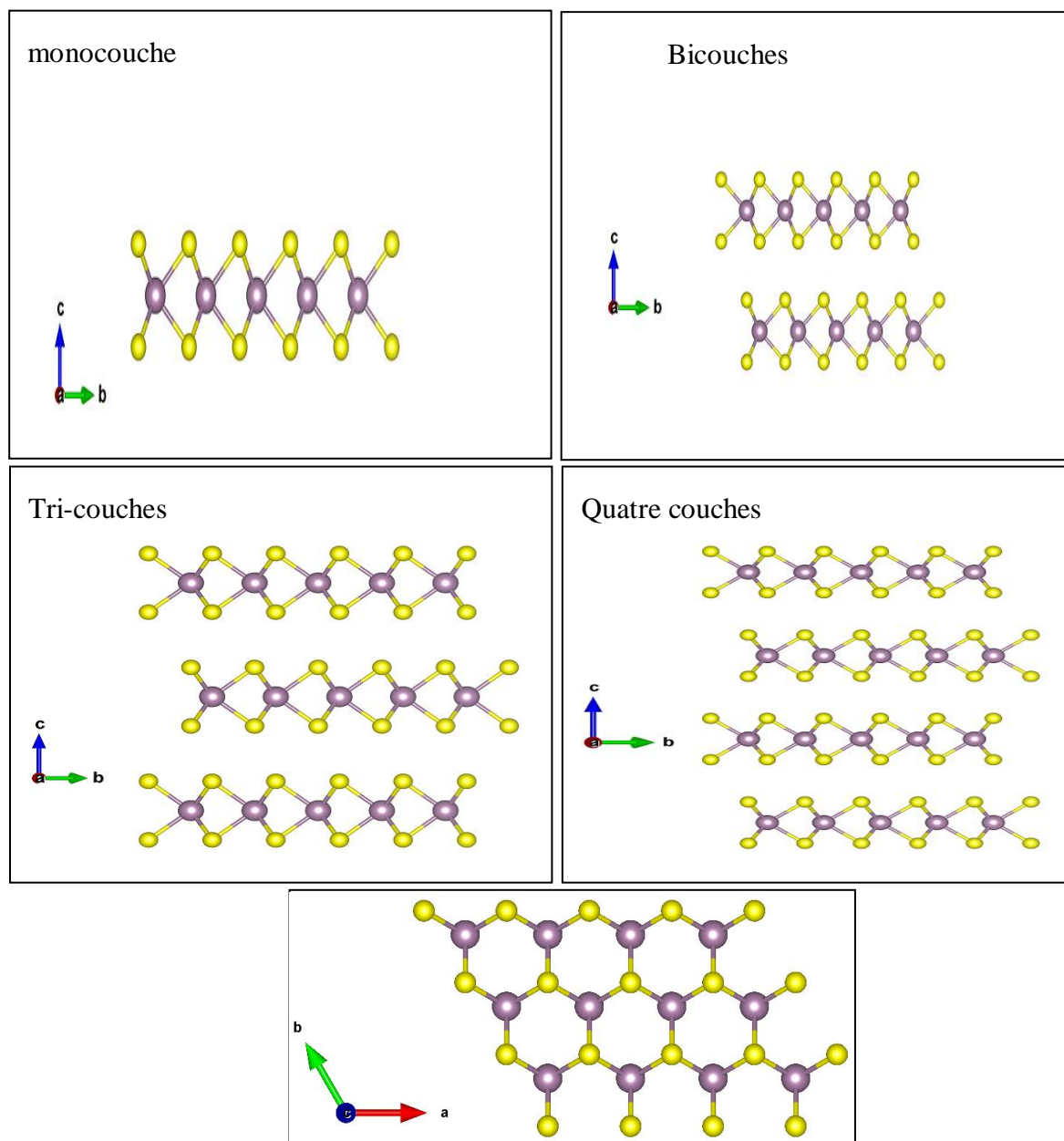


Figure III.1 La structure selon le nombre de couches pour MoS₂

III.3. Optimisation de la structure cristalline :

Une structure optimisée correspond à une énergie totale minimale, avec des atomes relaxés, dans un environnement équilibré traduit par des forces résultantes minimales. Pour atteindre cette structure, on doit varier les paramètres et les coordonnées des atomes dans la maille, en fonction de l'énergie totale, et la valeur minimale de celle-ci correspond aux paramètres et positions optimales. Pour faire ceci, la majorité des codes ab-initio sont dotés d'un algorithme connu sous le nom de BFGS [1]. Qui l'abréviation de (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), conçu pour accomplir ces tâches d'optimisation. A la fin de son exécution, on obtient un fichier qui contient toutes les informations de la structure optimisée

Dans le cadre de l'optimisation, le code CASTEP utilise les critères suivants :

Force maximale = 0,001 eV/Å°, Energie = 5.10^{-6} eV/atm « GGA-PBESOL », Déplacement maximal = 5.10^{-4} Å°, avec une pression maximale de 0.02 GPa. Ont choisi la valeur du paramètre c de telle manière que les interactions de Vander-Walls soit nulle entre les différentes couches à étudiés.

Le tableau III-4 regroupe les résultats des opérations d'optimisations des Nombre de couches MoS₂ utilisant l'approximation GGA-PBESOL.

Tableau III-4 : Valeurs des paramètres optimisés par le code CASTEP de MoS₂

Nombre de couches MoS ₂	Parameters de maille	Les distance entre les atomes
1	a=b= 3.183598 Å° $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	$X_{Mo-S} = 2.413$ $X_{S-S} = 3.125$
2	a= b =3.183166 Å° $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	$X_{Mo-S} = 2.414$ $X_{S-S} = 3.13$ $X_{Mo-S'} = 5.579$
3	a = b =3.13999Å° $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	$X_{Mo-S} = 2.391$ $X_{S-S} = 3.118$ $X_{Mo-S'} = 4.731$
4	a= b = 3.14010 Å° $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$	$X_{Mo-S} = 2.390$ $X_{S-S} = 3.117$ $X_{Mo-S'} = 4.744$

III.4. Propriétés électroniques :

III.4.1. Liaisons atomiques :

La liaison entre deux atomes peut être bien décrite par l'analyse de population électronique, le résultat de cette analyse nous fournit plusieurs informations sur la liaison, sa longueur, sa nature, la contribution électronique de chaque atome dans cette liaison et s'il s'agit d'un élément donneur ou accepteur. Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken. Le résultat nous renvoi une valeur comprise entre 0 et 1 ou une valeur négative. La tendance vers 0 indique un caractère ionique dominant alors que la tendance à l'unité indique la domination du caractère covalent.

L'intervalle intermédiaire montre une liaison mixte. La valeur négative indique une liaison faible. Nous présentons un exemple de chaque classe cristallographique.

Le signe de ΔZ nous informe sur le rôle donneur (-) ou accepteur (+) joué par chaque élément dans le composé.

Tableau III-5 : Populations Atomique (Mulliken) pour monocouche

Espèces	Ion	S	P	d	Total Charge (e)	
S	1	1.89	4.17	0.00	6.06	-0.06
S	2	1.89	4.17	0.00	6.06	-0.06
Mo	1	0.52	0.13	5.23	5.89	0.11

Liaisons		Population	Longueur (Å)
S 2	-- Mo 1	1.09	2.41250
S 1	-- Mo 1	1.09	2.41250

Tableau III-6 : Populations Atomique (Mulliken) pour bicouches

Espèces	Ion	S	P	d	Total Charge (e)	
S	1	1.86	4.14	0.00	6.00	0.00
S	2	1.86	4.14	0.00	5.99	0.01
S	3	1.86	4.14	0.00	6.00	0.00
S	4	1.86	4.14	0.00	5.99	0.01
Mo	1	2.47	6.51	5.02	14.01	-0.01
Mo	2	2.47	6.51	5.02	14.01	-0.01

Liaisons	Population	Longueur (Å°)
S 4 -- Mo 2	1.03	2.41431
S 2 -- Mo 1	1.03	2.41431
S 3 -- Mo 2	1.01	2.41468
S 1 -- Mo 1	1.01	2.41468

Tableau III-7 : Populations Atomique (Mulliken) pour tri-couches

Ion	S	P	d	Total	Charge (e)	
S	1	1.85	4.13	0.00	5.98	0.02
S	2	1.84	4.13	0.00	5.98	0.02
S	3	1.85	4.13	0.00	5.98	0.02
S	4	1.84	4.13	0.00	5.98	0.02
S	5	1.84	4.12	0.00	5.96	0.04
S	6	1.84	4.12	0.00	5.96	0.04
Mo	1	2.47	6.52	5.05	14.04	-0.04
Mo	2	2.47	6.52	5.05	14.04	-0.04
Mo	3	2.47	6.55	5.05	14.08	-0.08

Liaisons	Population	Longueur (Å°)
S 1 -- Mo 1	0.99	2.39042
S 3 -- Mo 2	0.99	2.39042
S 6 -- Mo 3	1.07	2.39076
S 5 -- Mo 3	1.07	2.39076
S 4 -- Mo 2	1.05	2.39140
S 2 -- Mo 1	1.05	2.39140

Tableau III-8 : Populations Atomique (Mulliken) pour quatre couches :

Espèces	Ion	s	p	d	Total	Charge (e)
S	1	1.84	4.12	0.00	5.96	0.04
S	2	1.84	4.12	0.00	5.96	0.04
S	3	1.84	4.13	0.00	5.97	0.03
S	4	1.85	4.13	0.00	5.98	0.02
S	5	1.84	4.12	0.00	5.96	0.04
S	6	1.84	4.12	0.00	5.96	0.04
S	7	1.84	4.13	0.00	5.97	0.03
S	8	1.85	4.13	0.00	5.98	0.02
Mo	1	2.47	6.55	5.05	14.08	-0.08
Mo	2	2.47	6.52	5.05	14.04	-0.04
Mo	3	2.47	6.55	5.05	14.08	-0.08
Mo	4	2.47	6.52	5.05	14.04	-0.04

Liaisons	Population	Longueur (Å°)
S 4 -- Mo 2	0.99	2.39031
S 8 -- Mo 4	0.99	2.39031
S 2 -- Mo 1	1.07	2.39095
S 6 -- Mo 3	1.07	2.39095
S 5 -- Mo 3	1.07	2.39100
S 1 -- Mo 1	1.07	2.39100
S 7 -- Mo 4	1.05	2.39133
S 3 -- Mo 2	1.05	2.39133

III.4.2. La structure de bandes :

Les structures de bandes du composé étudiés ont été calculées avec les paramètres de maille optimisé ou d'équilibre, les figures (III-3) représentent les structures de bandes électronique selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. Les structures sont obtenues par résolution des équations de Kohn-Sham avec l'approche de GGA-PBESOL pour (un-bi-tri-quatre-couches) respectivement. Une première comparaison entre les structures des bandes révéla une topologie similaire pour la bande de valence et de conduction. Le maximum de la bande de valence est situé au point **K** et **Γ** et le minimum de la bande de conduction est situé au point **K** et **Γ** et par conséquent notre matériau possède un gap direct ($K - K$), $E_g = 1.62 \text{ eV}$.

Pour monocouche ($\Gamma - K$) (1.53 eV, 1.19 eV et 1.11 eV) pour bicouche et tri-couche respectivement, qui indique que le composé MoS_2 (monocouche) à gap direct et le (bicouches et tri- quatre-couches) est un semi-conducteur à gap indirect.

La figure III.2 illustre la première zone de Brillouin ainsi que les points de haute symétrie du réseau réciproque et le parcours suivi pour le calcul des valeurs propres des énergies électroniques MoS_2 .

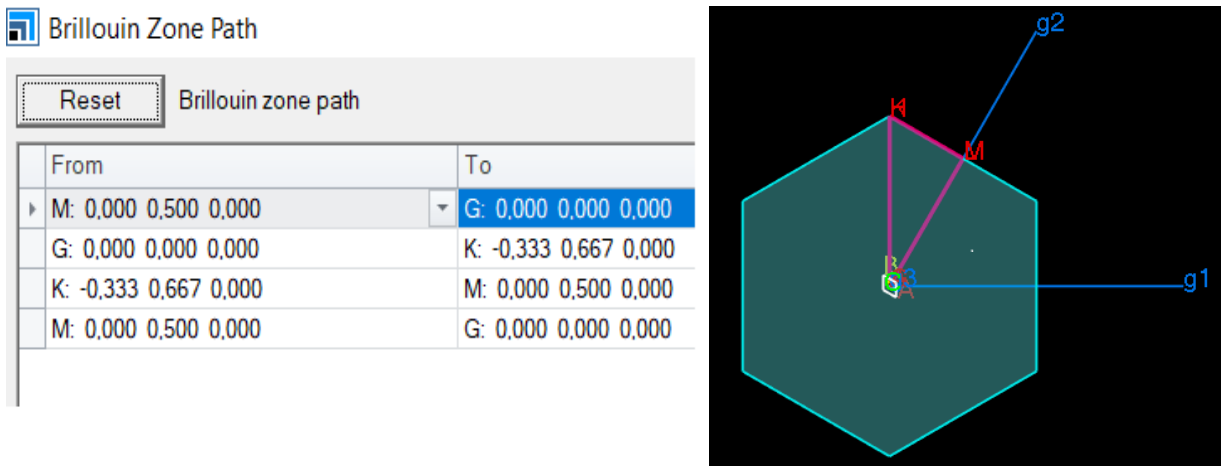


Figure III- 1: Parcours des points de hautes symétries et la zone de Brillouin de la structure hexagonale MoS_2 tracé par CASTEP.

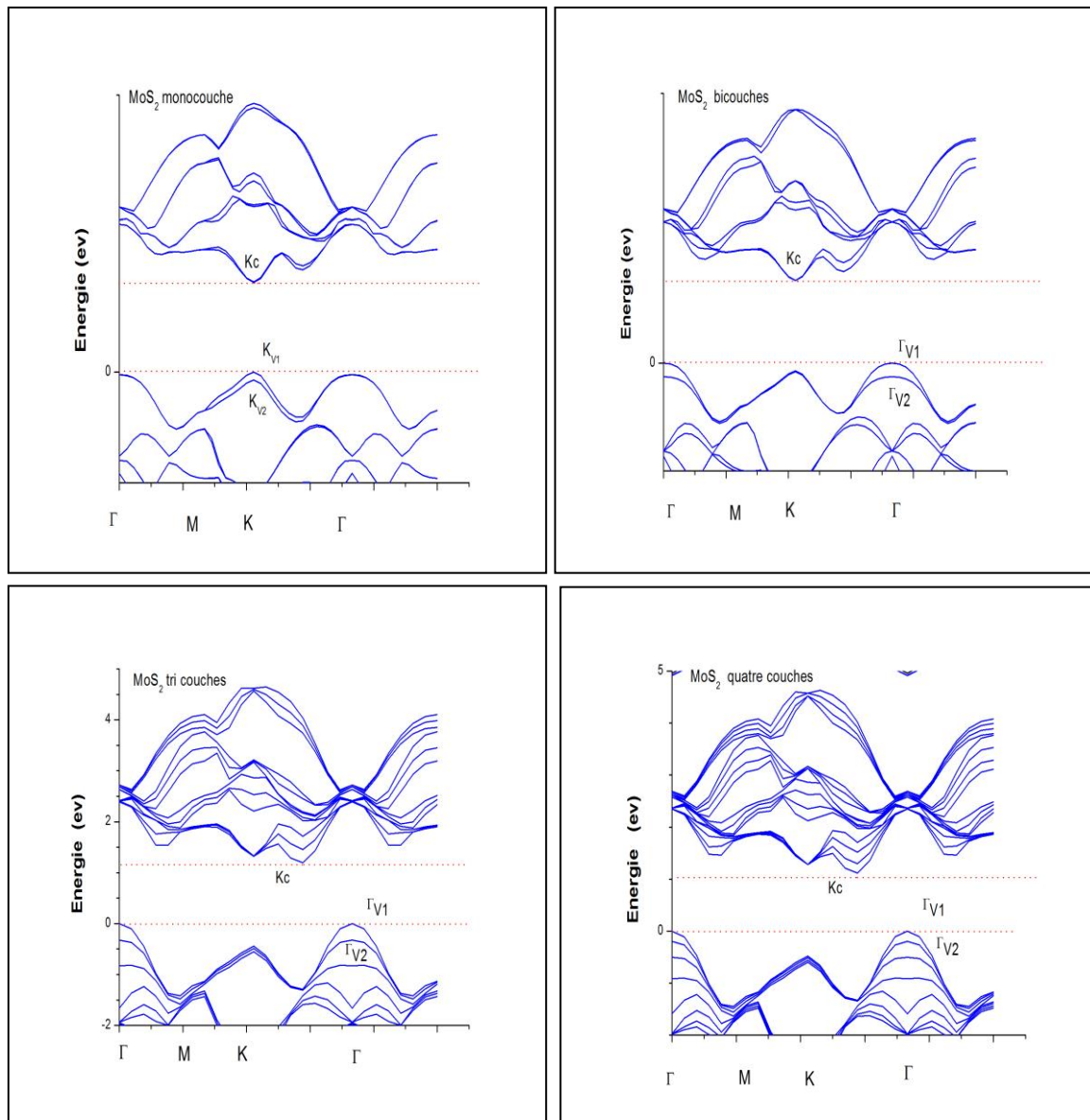


Figure III-3 : Structure des bandes d'énergie de Nombre de couches MoS₂

Tableau III-9 : Gaps calculé, et comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles

Nombre de couches MoS ₂	Gap (eV)	Nos calculi	EXP	D'autres calculs
1	Direct	K _c à k _{v1} = 1.62	1.9 [2]	2.795 [2]
		K _c à k _{v2} = 1.75	2.05[2]	2.05 [2]
		K _c à Γ _v = 1.67	1.6[2]	1.88 [2]
2	Indirect	K _c à Γ _{v1} = 1.53	1.88[2]	2.42 [2]
		K _c à Γ _{v2} = 1.8	2.05[2]	2.6 [2]
		K _c à K _v = 1.69	1.29[2]	1.28 [2]
3	Indirect	K _c à Γ _{v1} = 1.19	-	-
		K _c à Γ _{v2} = 1.53	-	-
			-	-
4	Indirect	K _c à Γ _{v1} = 1.11	-	-
		K _c à Γ _{v2} = 1.36	-	-
			-	-

❖ Bande interdite

La figure III-4 montrant décroissance du gap inversement à la croissance à travers Figure III-4, nous notons que plus de couche MoS₂ diminue la valeur de Gap

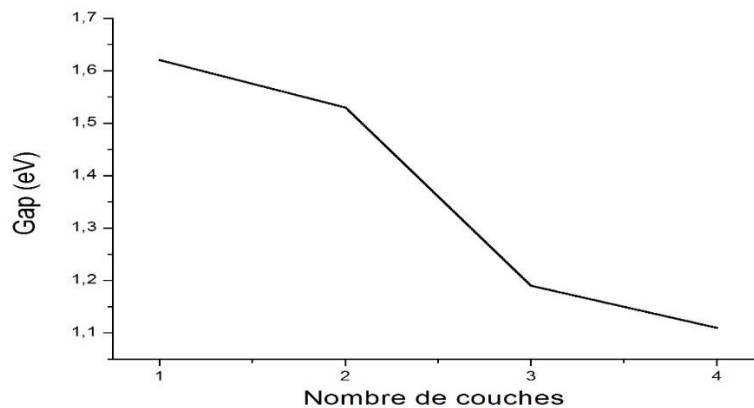


Figure III-4 : Représente une différence Gap de Nombre de couches MoS₂

III.4.3. Densité d'états :

Pour monocouche : La densité d'états totale (DOS) et partielle de MoS₂ à l'équilibre est exposée à la figure III-5

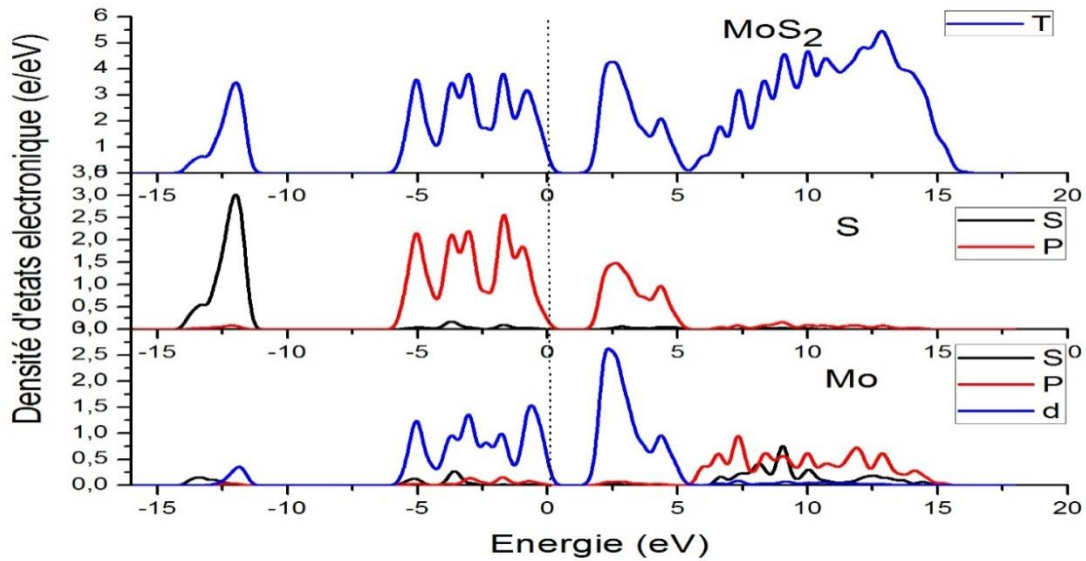


Figure III-5 : Densité d'états électroniques de MoS₂ pour monocouche total et partiel

D'après la figure III-5 nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, deux régions de valence importantes appelées : BV1 et BV2.

- La première plage de valence (BV1) est comprise entre -14 eV et -11 eV. Dans ce La contribution des orbitales s de (S) contribue très uniformément et La contribution des orbitales s et d de (Mo).
- La deuxième plage de valence (BV2) est comprise entre (-6eV, 0 eV). Viens avec Une forte part de l'orbite P est une participation réduite de l'orbite s pour (S) et pour (Mo) une participation de s et d.
- La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux s, p et d de Mo et p de S

III.5. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques linéaires décrites dans ce travail sont le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la constante diélectrique. Toutes ces quantités sont présentées en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique qui se propage à travers le cristal sur un domaine allant de 0.01 eV (124 μm) à 10 eV (124 nm). Le code CASTEP peut calculer la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe implémentée via une relation qui relie la structure de bande avec les propriétés optiques, elle est implémentée dans tous les codes de calcul. La partie réelle peut être obtenue en utilisant la relation de dispersion de KRAMERS-KRONIG. L'indice de la réfraction quant à lui, il est calculé à partir de la relation.

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}}$$
$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}}$$

III.5.1. Propriétés optiques linéaires :

III.5.1.1 L'indice de réfraction :

D'après la figure (III-6) sont des matériaux anisotropes biaxes dans leurs domaines de transparence. Les deux indices n_x et n_y pour tous les matériaux sont égaux.

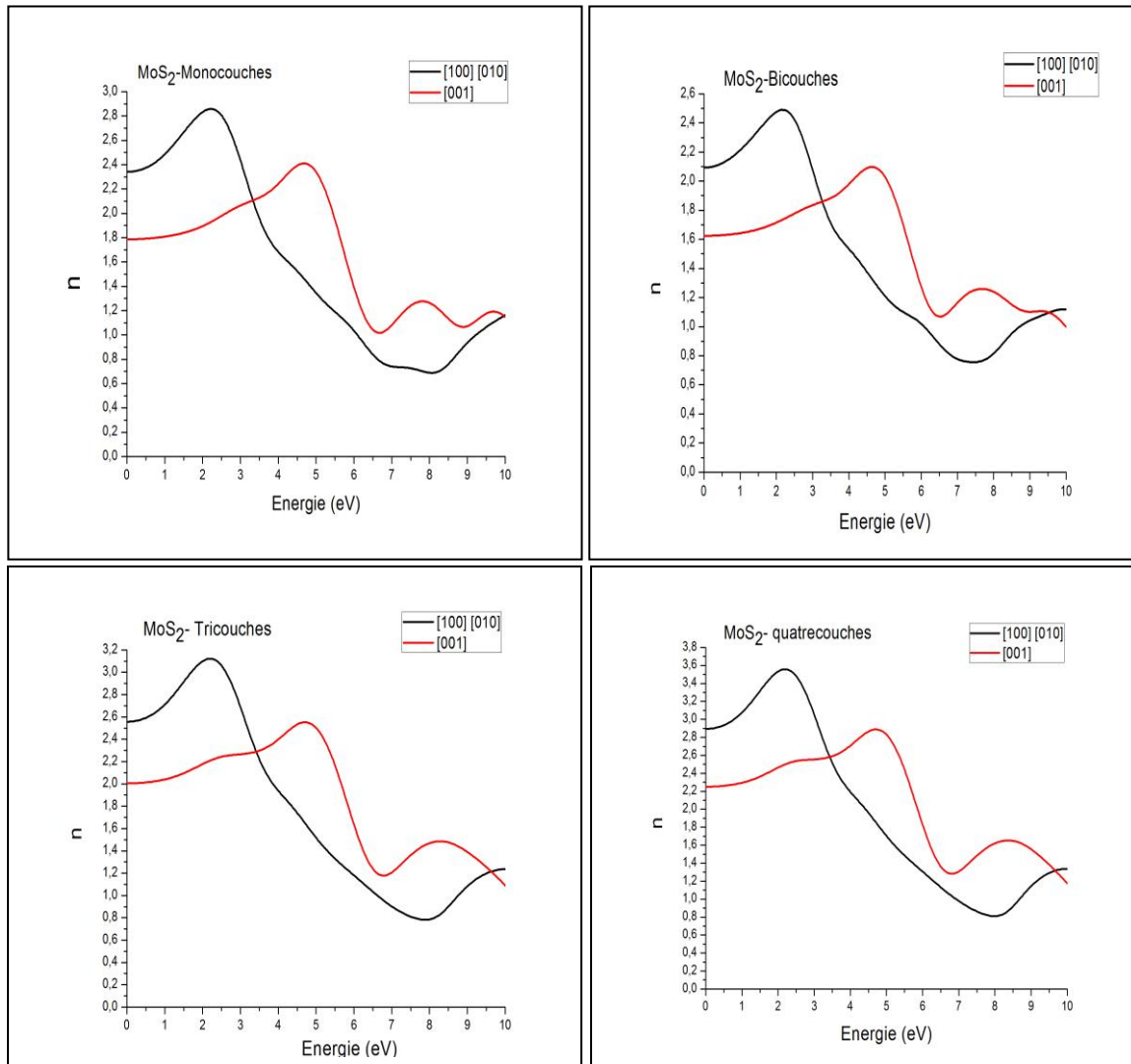


Figure III-6 : Les indices de réfraction principaux $n_x(\omega)$, $n_y(\omega)$ et $n_z(\omega)$

Tableau III-10 : Les indices de réfraction statiques principaux

Indice	monocouches	bicouches	tri-couches	Quatre couches
	Nos résultats	Nos résultats	Nos résultats	Nos résultats
$n_x(0)$	2.34	2.10	2.57	2.91
$n_y(0)$	2.34	2.10	2.57	2.91
$n_z(0)$	1.79	1.61	2.01	2.22

Pour les hautes fréquences l'onde électromagnétique se comporte comme celle se propage dans le vide l'indice de réfraction égale à l'unité au-delà de 10eV

III.5.1.2. La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption :

Les variations de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $Im(\epsilon)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et d'absorption $\alpha(\omega)$ (Figure III-6), indiquent un premier point critique, sa valeur énergétique correspond au gap E_g qui présente le seuil pour les transitions optiques directes entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, ce point sépare les deux comportement (transparent / absorbant) du matériau. La fonction $Im(\epsilon)$ reflète plusieurs pics de transitions électroniques inter bandes. Le majeur de ces pics se situe à environ ($n_x=n_y=2.94$ et $n_z=5.40$ pour monocouches) et ($n_x =n_y=2.90$ et $n_z=5.40$ pour bicouches) et ($n_x =n_y=2.99$ et $n_z=5.44$ pour tri-couches) et ($n_x =n_y=2.94$ et $n_z=5.47$ pour quatre-couches) pour les deux composés, il provient des transitions électroniques directes des états inter-bandes.

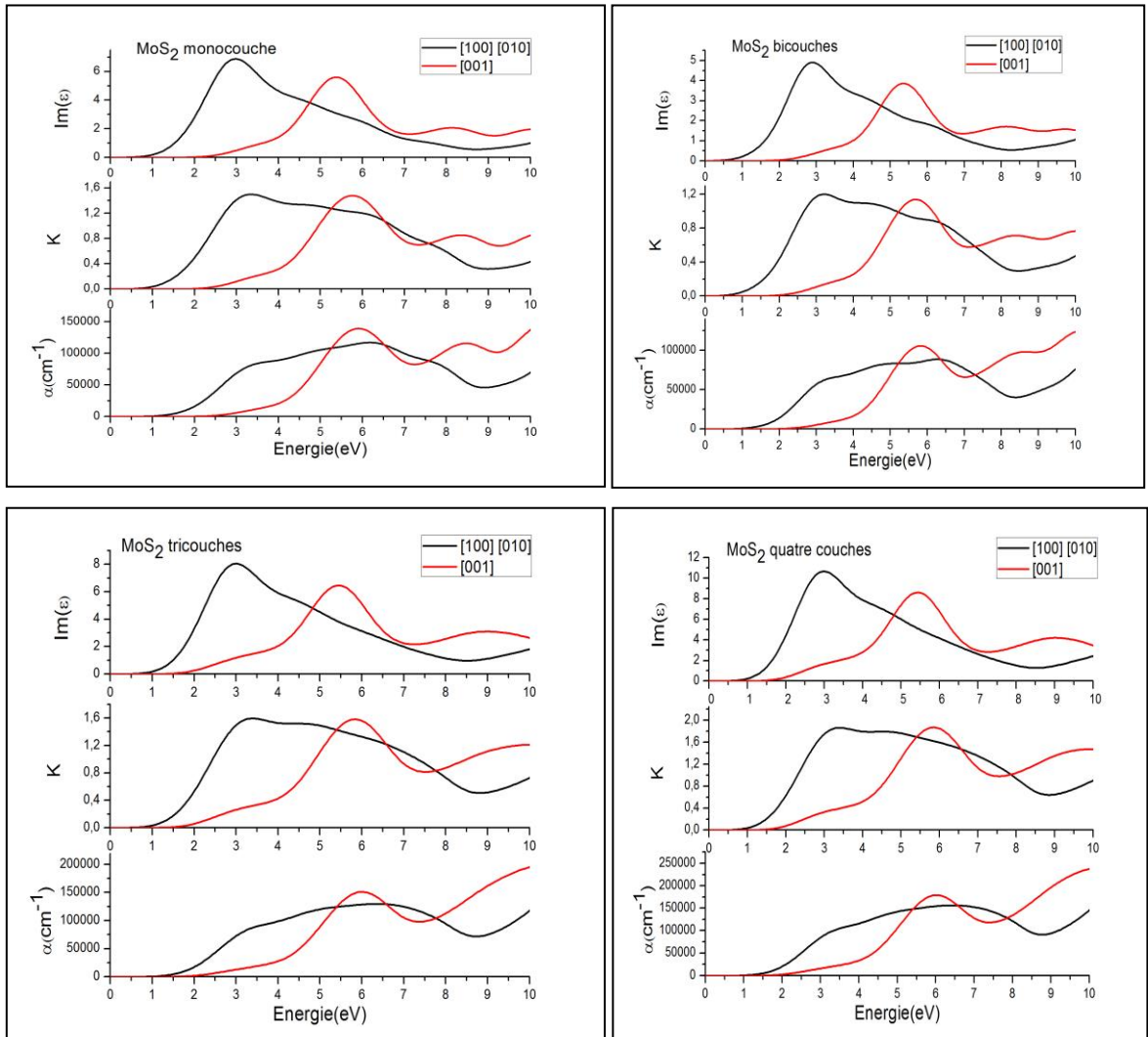


Figure III-7 : La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption

Tableau III-11 : Les pics *maximale* des coefficients d'absorption α_0

	1	2	3	4
$\alpha_X = \alpha_Y$	88282.5169	88837.0787	129033.708	181454.918
α_Z	105039.326	106140.449	151033.708	153053.279

III.5.1.3. Fonction diélectrique réelle :

Les figures III-8 reportent l'évolution de la partie réelle de $\epsilon(\omega)$ respectivement pour le nombres de couches MoS₂ calculée dans la direction [100], [010] et [001]

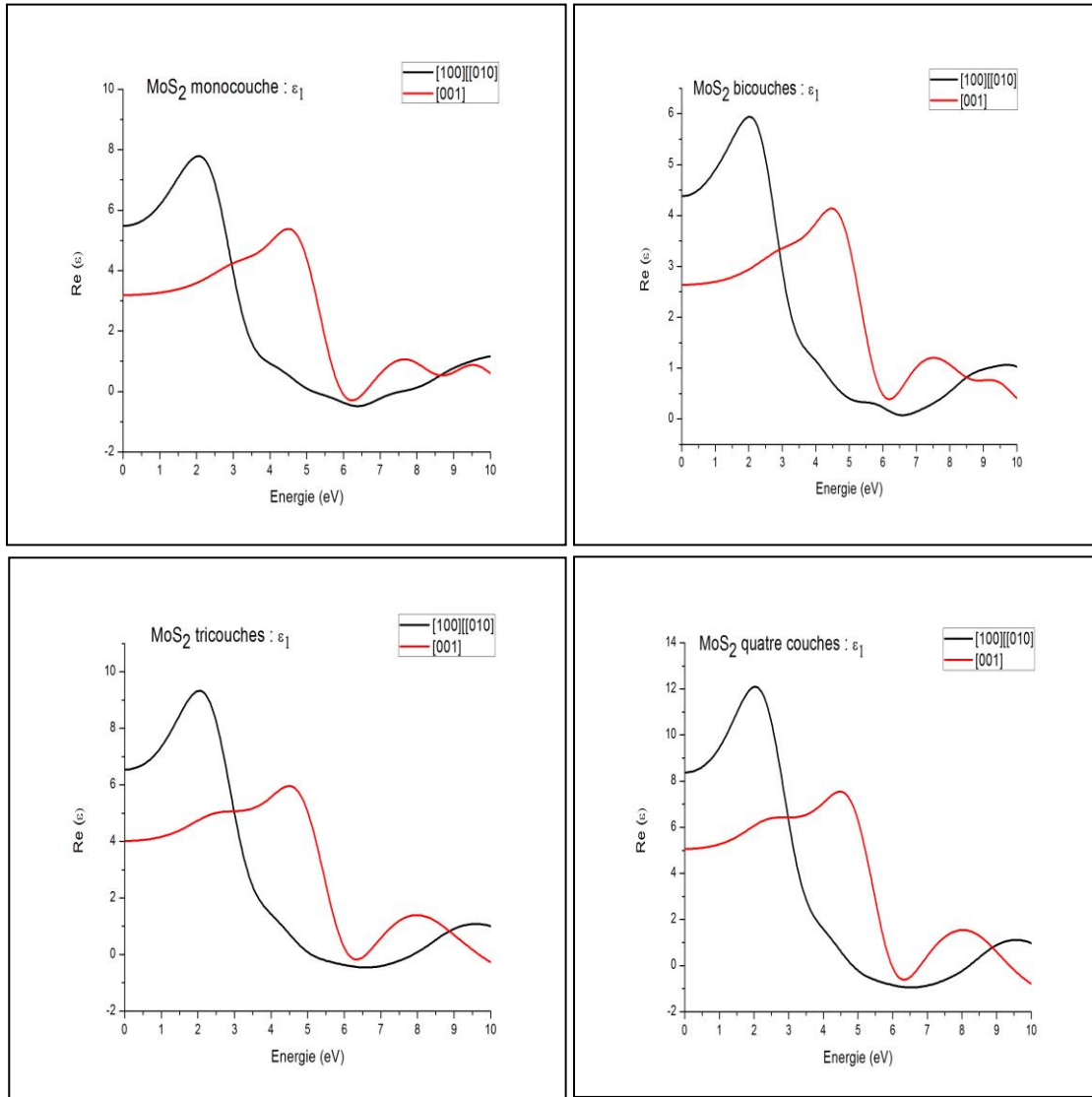


Figure III-8 : La fonction diélectrique réelle de nombres de couches MoS₂

Les valeurs de la partie réelle $\epsilon(0)$ pour nombres de couches MoS₂ sont regroupées dans Le tableau suivant :

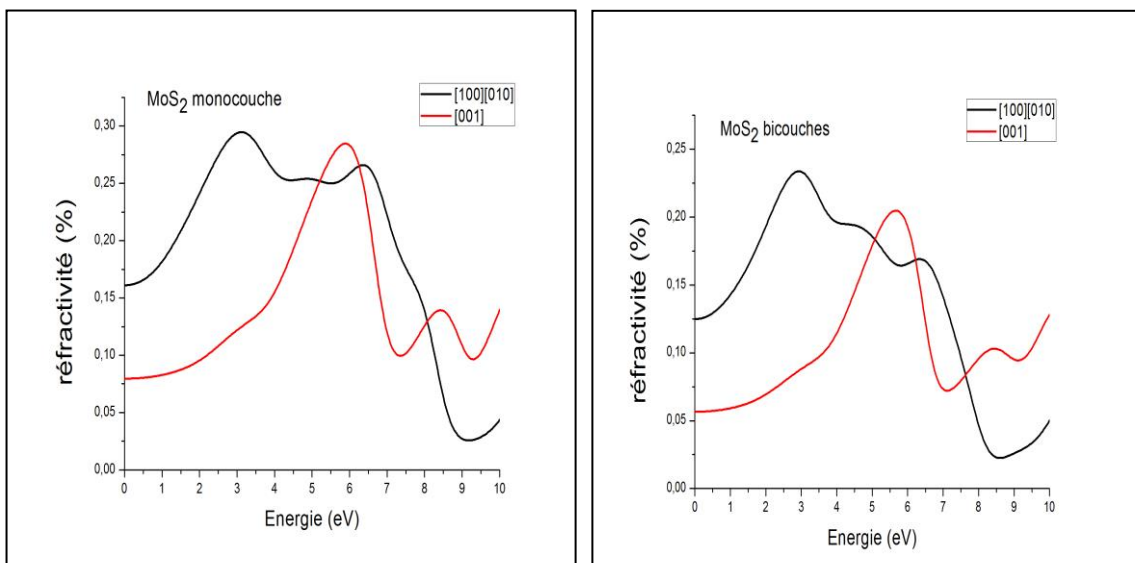
La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ qui décrit la réponse optique d'un matériau est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle met en contribution une partie réelle, Nous signalons à ce niveau que les courbes diffèrent dans les trois directions. Donc les propriétés optiques de ces matériaux est anisotrope

Tableau III-12 : Les valeurs la partie réelle de $\epsilon(0)$ et comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles.

Nombre de couches MoS ₂	$\epsilon_x(0) = \epsilon_y(0)$		$\epsilon_z(0)$	
	Nos calculs	EXP	Nos calculs	EXP
1	5.50	4.2 [2]	3.16	2.8[2]
2	4.35	6.5 [2]	2.59	4.2[2]
3	6.54	-	4.05	-
4	8.42	-	5.06	-

III.5.1.4. La réfractivité :

Nous avons calculé le spectre réflectif nombres de couches MoS₂ sont représentés sous les formes suivantes :



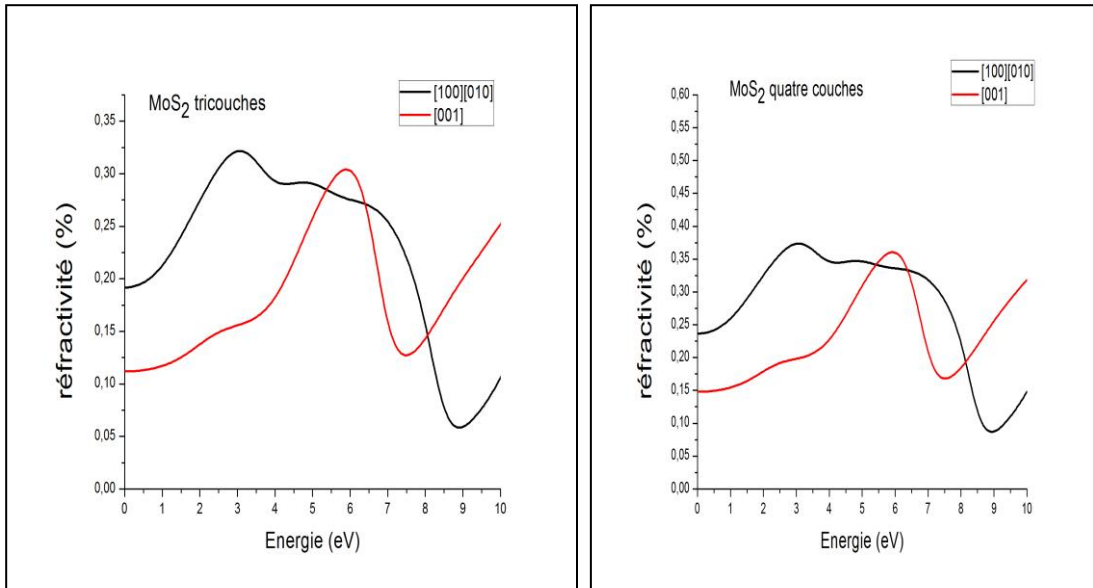


Figure III-9 : La réflectivité de nombres de couches MoS₂

La réflectivité des nombres de couche MoS₂ pour monocouche on remarque à 0 eV la valeur de réflectivité est 15,8% dans les directions (100) (010) et 7,7 % dans la direction (001). La valeur maximale 29,5% entre 3,164 eV dans les directions (100) (010), avec une valeur maximale dans les direction (001) 0,282 entre 0,896 une réflectivité 0,07 dans les directions (001)

Pour bicouche à 0 eV la valeur de réflectivité est 12,5% dans les directions (100) (010) et 5,5% dans la direction (001), La valeur maximale 23,3% entre 2,926 eV dans les directions (100) (010), avec une valeur maximale dans les direction (001) 20% entre 5,748 eV une réflectivité 0,05 dans les directions (001)

Pour tri-couche à 0 eV la valeur de réflectivité est 19,4% dans les directions (100) (010) et 11,1% dans la direction (001), La valeur maximale 32,1% entre 2,957 eV dans les directions (100) (010), avec une valeur maximale dans les direction (001) 30,6% entre 5,526 eV une réflectivité 11% dans les directions (001)

Pour quatre couches à 0 eV la valeur de réflectivité est 23,5% dans les directions (100) (010) et 11,1% dans la direction (001), La valeur maximale 37,1% entre 3,02 eV dans les directions (100) (010), avec une valeur maximale dans les direction (001) 3,5% entre 5,99 eV une réflectivité 14% dans les directions (001)

III.6. Conclusion :

Par un calcul ab-initio effectué dans le cadre de la DFT et la méthode des pseudo potentiels et des ondes planes, les géométries d'équilibre, des nombres de couches MoS₂, ont été déterminées. Les calculs des structures des bandes d'énergie, l'analyse des populations électroniques, et les diagrammes des densités de charges nous ont permis de déterminer la nature des liaisons qui assurent la cohésion de ces matériaux. L'augmentation du nombre des couches 2H MoS₂ influe sur la nature de la bande interdite et sur sa largeur :

Ont obtenu un gap direct pour MoS₂ monocouche, ce gap est indirect pour MoS₂ en volume.

La largeur de la bande interdite diminue lorsque le nombre de couches de MoS₂ augmente.

Pour les propriétés optiques, on voit qu'il y'a un comportement non-linéaire parce que les propriétés du matériau changent selon la direction.

Référence

- [1] T. H. Fischer, J. Almlof, "General methods for geometry and wave function optimization", J. Phys. Chem., 96, 9768-9774 (1992).).
- [2] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Phys. Rev.Lett. **105**, 136805 (2010)

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans cette conclusion nous tenons à souligner les points essentiels suivants :

Tout d'abord, Nous avons étudié l'influence des nombres de couches sur les propriétés électroniques et optiques pour MoS₂, la variation spatiale de la bande interdite, ainsi que les différents types de nombre des couches.

La technique pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes pour résoudre l'équation de Khon-Sham, cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on le traite avec des approximations : l'approximation gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code CASTEP.

En fin d'utilisation le programme (CASTEP) qui utilise la méthode pseudo-potentielle, qui est basé sur la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Nous calculons les propriétés structurales, électroniques et optiques ont utilisé l'approximation gradient généralisée (GGA-PBPESOL), on a trouvé que le nombre de couche influe sur :

* la nature de la bande interdite pour les matériaux MoS₂, on passe d'un gap indirect dans le volume vers un gap direct dans MoS₂-monocouche.

* La largeur de la bande de gap, l'augmentation du nombre de couches influe sur la largeur, sa valeur décroît avec l'augmentation du nombre des couches.

ملخص :

بواسطة برنامج CASTEP الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية دالية الكثافة DFT قمنا بحساب الخصائص البنوية, الالكترونية, والضوئية للمركب MoS₂ ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA-PBESOL أردنا معرفة تأثير عدد طبقات للمركب MoS₂ على :

طبيعة نطاق المنع : وذلك بحاوله حصول على نطاق منع مباشر يسمح ببث إشعاعات فوتونية عند امتصاص الطاقة عرض نطاق التمرير : عرض في مجال امتصاص الضوء الصادر من الشمس , مما يسمح بصناعات خلايا شمسية (نطاق يبدأ من 1.1 eV)

Résumé :

En utilisant le programme CASTEP qui utilise la méthode de pseudo-potential, qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Nous calculons les propriétés structurales, électroniques, et optique de composé MoS₂ on a utilisé l'approximation gradient généralisée GGA-PBESOL

Nous voulions connaitre l'effet du nombre de couche du composé MoS₂ sur :

La nature de la bande interdite : afin d'obtenir une plage de blocage direct permettant l'émission de rayonnement photonique lors de l'absorption d'énergie

Faire défiler la bande passante : affichage dans le domaine de l'absorption, permettant la fabrication de cellules solaires (la bande commence à partir 1.1 eV)

Abstract:

Using the program CASTEP which uses a method of pseudo-potential, which is based on density functional theory DFT, we calculate the properties of the structural, electronic, and optical of compound MoS₂ have used the generalized gradient approximation GGA-PBESOL

We wanted to know the effect of the number of layers of the compound MoS₂ of:

The nature of the band gap: in order to obtain a direct blocking range allowing the emission of photon radiation during the absorption of energy

Scroll band width: display in the field of absorption of sunlight, allowing the manufacture of solar cells (the band start from 1.1eV)