

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 بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par : DAOUDI Fatna

THEME

Influence du nombre de couches de $ZrSe_2$ sur les propriétés électroniques et optiques

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

DAHAME Tahar

MCA

Président

NOUIOUA Ismail

MAA

Examineur

Mr. LOKBAICHI Ahmed

MAA

Encadreur

Année Universitaire 2021-2022

Dédicaces

*À mon premier commandement
À qui lui demander une étoile qui viendra à moi et me
portera le ciel !
À mes yeux simplement, pour celui qui s'est construit à
partir de vous, j'étais mon père DAOUDI.K, mon patron et
mon compagnon étaient tout
Voici mon père ... en toute honnêteté, vous êtes la beauté
papa !! Je m'excuse quand vous mentionnez votre nom,
m'oublie et ne m'aide pas
Sauf si je regarde ses lettres
Il m'a appris que le bien n'a pas besoin d'une récompense.
A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, Qui
s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.
A ma grande mère.
A mes frères : Amer, Omar, Youcef.
A mes sœurs : Naima, Messouda, Souad, Fatima.Z.
Ma mère a toujours dit que ton amie était ta fortune Merci
ma sœur HEBAL Djamilia d'être riche en amitié. Aux
personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient
toujours à mes côtés Samira, Faiza, Zaineb .
En ce qui concerne les remerciements, qui sont d'un genre
spécial, nous le dirigerons vers tous ceux qui nous nous
sommes arrêtés sur notre chemin ou avons essayé de nous
empêcher de marcher. Nous vous dirions que si vous n'étiez
pas là, nous n'aurions pas ressenti le plaisir de chercher.
Tous ceux qui me sont chers...Merci*

FATNA



Remerciements

Louange à Dieu le clément qui a éclairé mon chemin vers le savoir, qui m'a donné la volonté, la santé et la chance de poursuivre et de terminer mon travail dans des bonnes conditions.

*J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon encadreur **Mr. LOKBAICHI AHMED** qui m'a proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant et qui m'a dirigé et encadré durant ce travail. Sa disponibilité permanente, son aide et ses compétences ont été d'un grand secours et soutien.*

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury.

*J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur **DAHAME Tahar** à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur **NOUIOUA Ismail** à l'université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.*

Nous remercions tous nos enseignants du département des sciences de la matière qui ont enrichi notre formation.

Enfin, nous tenons à adresser tous nos remerciements à nous parents et à tous nos collègues et amis.

Sommaire

Sommaire	I
Listes des tableaux	III
Listes des figures	IV
Introduction générale.....	1
- Introduction générale :	2
Chapitre I : Théorie de la Densité Fonctionnelle	5
I Théorie Fonctionnelle de la Densité :	6
I.1 Introduction sur la DFT :	6
I.2 L'expression de l'hamiltonien :	6
I.3 Le problème à N corps.....	8
I.4 L'Approximation de Born-Oppenheimer (BO) :	8
I.5 Approximation de Hartree :	9
I.6 L'approche de Hartree -Fock :	10
I.7 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	11
I.7.1 Premier théorème :	11
I.7.2 Deuxième théorème :	11
I.8 Equation de Kohn et Sham:	12
I.9 Approximation de la densité locale (LDA) :	13
I.10 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :	14
I.11 Le pseudo-potentiel :	15
I.11.1 Les ondes planes.....	16
I.11.2 Pseudo-potentiels à norme conservée :	17
I.11.3 Pseudo-potentiels ultras soft :	17
Chapitre II : Matériaux (2D) les Métaux de Transition Dichalcogénures $ZrSe_2$	20
II Matériaux (2D) les Métaux de Transition Dichalcogénures $ZrSe_2$	21
II.1 Propriétés Structurales et électroniques des Cristaux :	21
II.1.1 Les propriétés électroniques :	21
II.1.2 Propriétés optiques des matériaux :	22
II.2 Les Métaux de Transition Dichalcogénures (TMD) (2D):	31
II.2.1 Introduction :	31

II.2.2	Structure cristalline de ZrSe (2D) :	31
II.2.3	Propriétés électroniques du monocouche ZrSe ₂ :	32
II.2.4	Propriétés optiques :	32
II.2.5	Procédés de synthèse des TMDs(2D) :	33
Chapitre III : Résultats et Discussions		36
III	Résultats et discussions :	37
III.1	Introduction :	37
III.2	Détails du calcul :	37
III.3	Les structures bicouches et tri-couches après optimisation :	39
III.4	Propriétés électroniques :	40
III.4.1	Liaisons atomiques :	40
III.4.2	La structure de bandes :	42
III.4.3	Densité d'état :	44
III.5	Propriétés optiques :	47
III.5.1	L'indice de réfraction :	47
III.5.2	Fonction diélectrique :	50
III.5.3	La réflectivité :	55
III.5.4	Absorption :	57
Conclusion Générale		61
Conclusion générale :		62

Listes des tableaux

Tableau III-1 : Les états de valence des éléments	37
Tableau III-2 : Energie cinétique de coupure E_{cut} et dimension de grille $Ngkpt$	38
Tableau III-3 : Les paramètres des composés avant l'optimisation	38
Tableau III-4 : Les résultats de l'optimisation géométrique	40
Tableau III-5 : Populations Atomiques (Mulliken) bicouches $ZrSe_2$	41
Tableau III-6 : Populations Atomiques (Mulliken) tri-couches $ZrSe_2$	41
Tableau III-7: parcours suivit	42
Tableau III-8 : Gaps calculés pour les trois matériaux, et comparaison avec d'autres calculs	44
Tableau III-9 : Indice de réfraction a $\omega = 0$ pour les trois matériaux.....	50
Tableau III-10 : La pulsation de résonance ω_0 des premiers pics pour les trois matériaux....	54
Tableau III-11 : La fonction diélectrique réelle a $\omega = 0$ pour les trois matériaux.....	55
Tableau III-12 : la réflectivité des trois matériaux a $\omega = 0$	57

Listes des figures

Figure I-1 : Illustration qui schématise le potentiel all- électron, le pseudo-potentiel et leurs fonctions d'ondes correspondantes	15
<i>Figure II-1: Structure de bande dans la première zone de Brillouin d'un cristal</i>	<i>21</i>
<i>Figure II-2: Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure II-3 : représente l'état polarisé et l'état de l'équilibre</i>	<i>23</i>
Figure II-4 : Le déplacement $r\omega$ décrit la distance entre noyau et sa position d'équilibre.....	24
Figure II-5: Traçage de la susceptibilité $\chi_e\omega$	26
Figure II-6 : réponse typique de Lorentz ($\omega_p = 2, \omega_0 = 2, \Gamma = 0.3$)	27
Figure II-7 : Indice de réfraction complexe $n(\omega)$	29
Figure II-8 : Le modèle d'oscillateur dipolaire. Indice de réfraction, coefficient et Réflectance par rapport à la fréquence normalisée	30
Figure II-9 : structure monocouche $ZrSe_2$	32
Figure II-10 : La bande structure du monocouche $ZrSe_2$	32
Figure II-11 : Partie imaginaire de la constante diélectrique :	33
<i>Figure III-1: La structure bicouches de $ZrSe_2$.....</i>	<i>40</i>
Figure III-2 : La structure tri-couches de $ZrSe_2$	40
<i>Figure III-3: Parcours dans la zone de Brillouin pour la structure hexagonale pour tous les matériaux</i>	<i>42</i>
<i>Figure III-4 : Structure de bandes du monocouche $ZrSe_2$.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure III-5: Structure de bandes $ZrSe_2$- $ZrSe_2$ (Bicouches).....</i>	<i>43</i>
<i>Figure III-6: Structure de bandes du Tri-couches $ZrSe_2$</i>	<i>44</i>
<i>Figure III-7: Densité d'états électroniques du bicouches $ZrSe_2$ total et partiel.</i>	<i>45</i>
<i>Figure III-8: Densité d'états électroniques du tri-couches $ZrSe_2$ total et partiel.</i>	<i>46</i>
<i>Figure III-9: Les indices de réfraction principaux n_x, n_y et n_z de monocouche $ZrSe_2$.....</i>	<i>48</i>
Figure III-10 : Les indices de réfraction principaux n_x, n_y et n_z de monocouche $ZrSe_2$ - $ZrSe_2$	48
<i>Figure III-11: Les indices de réfraction principaux n_x, n_y et n_z du tri-couches $ZrSe_2$.....</i>	<i>49</i>
Figure III-12 : La fonction diélectrique monocouche $ZrSe_2$ dans (100) (010).....	52
Figure III-13 : La fonction diélectrique monocouche $ZrSe_2$ dans (100)	52
<i>Figure III-14: La fonction diélectrique bicouches $ZrSe_2$ dans (100) (010).....</i>	<i>52</i>
<i>Figure III-15: La fonction diélectrique bicouches $ZrSe_2$ dans (001)</i>	<i>53</i>
<i>Figure III-16: La fonction diélectrique Tri-couches $ZrSe_2$ dans (100) (010)</i>	<i>53</i>
<i>Figure III-17: La fonction diélectrique Tri-couches $ZrSe_2$ dans (001)</i>	<i>54</i>
III-18 : La réflectivité de $ZrSe_2$	55

<i>Figure III-19: La réflectivité de bicouches ZrSe₂.....</i>	56
<i>Figure III-20: La réflectivité du Tri-couches ZrSe₂.....</i>	56
<i>Figure III-21 : L'absorption de Monocouche ZrSe₂.....</i>	58
<i>Figure III-22: L'absorption du Bicouches ZrSe₂.....</i>	58
<i>Figure III-23: L'absorption du Tri-couches ZrSe₂.....</i>	59

Introduction générale

- Introduction générale :

Les semi-conducteurs monocouches et à quelques couches possèdent de nouvelles combinaisons de propriétés optiques et électroniques [1], et présentent ainsi une opportunité unique dans la recherche sur la matière condensée et les dispositifs semi-conducteurs. Une nouvelle physique apparaît dans les semi-conducteurs 2D, en grande partie en raison de la structure électronique particulière et du blindage des systèmes 2D. Alors que les techniques de croissance de matériaux 2D sur de grandes surfaces continuent de progresser, les nouvelles propriétés de ces matériaux pourraient permettre un changement de paradigme dans les technologies à base de semi-conducteurs et conduire à des dispositifs électroniques et ultrafins [2] et optoélectroniques flexibles [3].

Les TMDs (2D) sont souvent combinés pour modifier les propriétés électroniques et optiques. L'une de ces combinaisons est de varier le nombre de couches et voir l'effet sur les propriétés. Ces modifications doivent être optimisées pour être éventuellement utilisées comme blocs de construction pour de nombreux dispositifs tels que transistors, cellules solaires, DEL, photodétecteurs, piles à combustible, dispositifs photo-catalytiques et capteurs. Certains de ces dispositifs sont déjà utilisés dans la vie quotidienne et peuvent devenir plus petits, moins chers et plus efficaces en utilisant des monocouches TMDs .

Dans ce travail on va essayer de varier le nombre de couches du matériau $ZrSe_2(2H)$ hexagonale en allant d'une couche vers trois couches superposées l'une sur l'autre et voir l'effet de cette combinaison sur :

1- Les 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).
- Peut-être dans le domaine optique non-linéaire dans le spectre infrarouge si la largeur de gap est inférieure aux fréquences visibles.

2- Des propriétés optiques:

- Le comportement linéaire et non-linéaire (SHG, spectre Raman, ...) du matériau en réagissant avec une onde électromagnétique

- Peut-être dans le domaine optique non-linéaire dans le spectre infrarouge si la largeur de gap est inférieure aux fréquences visibles.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres.

* **Le premier chapitre** présente les méthodes sur lesquelles repose certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les équations de Kohn et Sham et les pseudo-potentiels utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

* **Le deuxième chapitre** est divisé en deux parties :

- La première partie est consacré aux propriétés électronique et optiques des matériaux d'une façon générale et surtout les propriétés optiques linéaires.

- La deuxième partie : Matériaux (2D) les métaux de transition dichalcogénures $ZrSe_2$

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs. Les propriétés visées dans cette étude sont les structures électroniques (le gap, la densité d'états), les propriétés optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction, absorption).

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références :

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 2009, 81, 109–162.
- [2] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Nature Nanotech.* 2011, 6, 147–150.
- [3] R. S. Sundaram, et al., *Nano Lett.* 2013, 13, 1416–1421.

Chapitre I : Théorie de la Densité Fonctionnelle

I Théorie Fonctionnelle de la Densité :

I.1 Introduction sur la DFT :

Les techniques de calcul des différentes propriétés physiques des solides sont basées sur leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent. Le calcul de ces propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, plusieurs méthodes ont été faites pour pallier à cette situation compliquée.

La description quantique d'un système moléculaire ou un solide est basé 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 et le problème est impossible à résoudre de manière exacte par cette méthode, pour cette raison et grâce à Hohenberg et Kohn, on développe une autre méthode qui s'appelle la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul qui permette d'obtenir la densité électronique. [1]

I.2 L'expression de l'hamiltonien :

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N noyaux (situés en R_n , de charge Z_n , et de masse m_n), et de N_e électrons (situés en r_i) en interaction coulombienne. On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (I-1)$$

Où la fonction d'onde est associée au niveau d'énergie E_n , H est l'opérateur Hamiltonien du système $\{N_n \text{ noyaux} + N_e \text{ électrons}\}$, sa forme est :

$$H = \hat{T} + \hat{V} \quad (I-2)$$

Avec T et V sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. Plus précisément, si le système est composé de « N_e électrons » et « N_n noyaux », on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion où l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{T} = \hat{T}_e + T_N \quad (I-3)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (I-4)$$

H est un opérateur différentiel non relativiste comprend toutes les formes d'énergie :

L'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e :

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) \quad (I-5)$$

- L'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_α :

$$\hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) \quad (I-6)$$

- L'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux) \hat{V}_{ee} :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \quad (I-7)$$

- L'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux) \hat{V}_n :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \quad (I-8)$$

Où Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β ;

- L'énergie d'attraction noyaux – électrons \hat{V}_{en} :

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{i,\alpha} \left(\frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \right) = \sum_{i,\alpha} \hat{V}_{i\alpha} \quad (I-9)$$

On remplace les deux équations (I.4) et (I.5) dans (I.3), l'hamiltonien d'un cristal pourra être présenté sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_n + \hat{V}_{ne} \quad (I-10)$$

La même chose si on remplace l'hamiltonien dans l'équation (I.1), on aura :

$$[\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_N + \hat{V}_{ne} + \hat{V}] \Psi = E \Psi \quad (I-11)$$

Généralement, pour une molécule donnée, il y a plusieurs fonctions propres Ψ acceptables caractérisées par les différentes valeurs propres E associés. Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c-à-d. le minimum global de l'énergie est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. Et malgré les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (I.1) reste impossible.

I.3 Le problème à N corps

La fonction d'onde de N électrons dépende de $3N$ coordonnées spatiales et de n coordonnées de spins. Où N est le nombre d'électrons.

$$\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \dots, \vec{X}_n)$$

Plusieurs questions sont apparues autour de ce problème : Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ? sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement. Pour répondre à toutes ces questions des nombreuses approches ont été développées pour affranchir cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer suivie par l'approximation de Hartree et aussi l'approximation de Hartree-Fock. En suite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

I.4 L'Approximation de Born-Oppenheimer (BO) :

On peut considérer que l'approximation de Born et Oppenheimer [2] permet de simplifier l'équation de Schrödinger en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du

mouvement des noyaux. Les noyaux sont bien plus lourds que les électrons et par conséquent on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux–noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{tot} = V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (I-12)$$

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{ee} : L'énergie de répulsion entre des électrons.

V_{ne} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) \cdot \Psi_e(r) \quad (I-13)$$

Où Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

1.5 Approximation de Hartree :

Existence le terme électron –électron ou bien N corps nous exige à trouver ou bien chercher une autre approximation pour résoudre cette situation d'interaction entre les électrons. Hartree proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (I-14)$$

Où h est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique. Elle est appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi_{HP}(x_1, x_2, \dots, x) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(x_i) \quad (I-15)$$

L'approximation Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [3]. Elle a quatre conséquences importantes :

- 1- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- 2- Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- 3- Chaque électron ressent sa propre charge.
- 4- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de « Hartree-Fock » prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

1.6 L'approche de Hartree -Fock :

L'échec majeur de l'approximation de Hartree est que la fonction d'onde à N électrons complète Ψ est un produit des niveaux à un électron. Cependant, cette simple hypothèse n'est pas compatible avec le principe de Pauli selon lequel la fonction d'onde à N électrons est antisymétrique ; c'est-à-dire que le signe de Ψ change lorsque deux de ses arguments sont interchangés. En plus de non-respect du principe de Pauli, l'autre échec de l'approximation de Hartree est qu'elle n'inclut pas les effets bien connus tels que l'échange et la corrélation.

Le principe de Pauli : la fonction d'onde de tous les électrons doit être antisymétrique avec la permutation de coordonnées de tout deux électrons. Une fonction d'onde de N -électrons antisymétrique appropriée prend la forme du déterminant de Slater suivante [4] :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (I-16)$$

I.7 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur [5].

Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac, qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

Le formalisme de la DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

I.7.1 Premier théorème :

Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $n(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle du deuxième à l'état fondamental. Par conséquent, l'énergie totale du système, à l'état fondamental, est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[n(r)]$$

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 théorie de Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est calculée en utilisant 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 ce Hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

I.7.2 Deuxième théorème :

Hohenberg et Kohn ont montré (en se basant sur le principe variationnel) que, pour un potentiel externe donné V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $n(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental, soit :

$$E(n_0(r)) = \min E(n(r))$$

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

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int V_{ext}(r)n(r) d^3r \quad (I-17)$$

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

$$F[n(r)] = \langle \Psi | T_e + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (I-18)$$

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 $F[n(r)]$.

I.8 Equation de Kohn et Sham:

En 1965 Kohn et Sham (KS) proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante [6]:

$$E[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(r)n(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (I-19)$$

Où : $T_0[n(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction

$E_H[n(\vec{r})]$ Désigne le terme de Hartree des électrons

$E_{XC}[n(\vec{r})]$ Est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation. Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (I-20)$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{eff}(r) = V_H[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})] \quad (I-21)$$

Avec

$$V_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} + \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(r')}{r-r'} dr' \quad (I-22)$$

$$V_{xc}[n(r)] = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (I-23)$$

V_H Est le potentiel de Hartree des électrons.

V_{xc} Est le potentiel d'échange et de corrélation

Et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $n(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupée comme suit :

$$n(r) = \sum_{occup} \varphi_i(r)^* \varphi_i(r) \quad (I-24)$$

Pour résoudre le système d'équations :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (I-25)$$

Il faut donner une forme analytique à l'énergie i d'échange et de corrélation E_{xc}

I.9 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale [7] (Local Density Approximation : LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale $n(\vec{r})$, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})E_{xc}[n(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (I-26)$$

E_{xc} Représente l'énergie d'échange- corrélation d'un gaz d'électrons uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (Local Spin Density Approximation : LSDA), ou l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[s \uparrow, s \downarrow] = \int E_{xc}^{hom}[s \uparrow, s \downarrow]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (I-27)$$

Où E_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange- corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

La LDA suppose que la fonctionnelle E_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$E_{xc}(n) = E_c(n) + E_x(n) \quad (I-28)$$

Où $E_x(n)$ est l'énergie d'échange et $E_c(n)$ est l'énergie de corrélation. $E(n)$ La fonctionnelle peut être constante mais, généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Adler, Perdew et Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist, Perdew et Wang.

I.10 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $\nabla n(\vec{r})$ ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[n(\vec{r})]$ compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas [8], la contribution $E_{xc}[n(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})E_{xc}[n(\vec{r}) \cdot |\nabla n(\vec{r})|]d^3\vec{r} \quad (I-29)$$

$E_{xc}[n(\vec{r}) \cdot |\nabla n(\vec{r})|]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

I.11 Le pseudo-potentiel :

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a connu un succès considérable 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 recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire 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 [9].

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). 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.

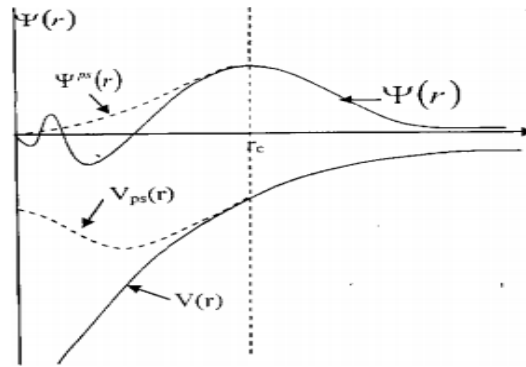


Figure I-1 : Illustration qui schématise le potentiel all-électron, le pseudo-potential et leurs fonctions d'ondes correspondantes

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 réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. 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-potential seront lisses

I.11.1 Les ondes planes

La méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W pour Orthogonalized Planes Waves) fut mise au point par Herring en (1940) [10]. Elle est utilisée avec succès pour la détermination des structures de bandes des semi-conducteurs, des isolants et des métaux. Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point \vec{k} peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i, \vec{k} + \vec{g}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{g}|^2$ sont plus importantes que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique.

En conséquence, la base des ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cutoffenergy" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

I.11.2 Pseudo-potentiels à norme conservée :

Les pseudo-potentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "ab initio" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudo-potentiels ab-initio, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement dans leur dépendance spatiale mais aussi dans leur amplitude, de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge. Contrairement à l'approche PKA (Phillips et Kleinman 1959 pour le potentiel et Antoncik 1954,1959 pour la fonction) où les équations sont formulées en fonction de la partie lisse de la fonction de valence $\tilde{\Psi}_i^v(r)$ à laquelle s'ajoute une autre fonction, Les pseudofonctions à norme conservée sont $\Psi^{ps}(r)$ normalisées et sont solutions d'un potentiel modèle choisi afin de reproduire les propriétés de valence d'un calcul tout électron (All Electron) [11]. Un exemple de pseudo-potentiel à norme conservée est celui de Troullier et Martins et Pseudo-potentiels de Hartwigzen Goedecker Hutter

I.11.3 Pseudo-potentiels ultras soft :

Les pseudo-potentiels à norme conservée sont bien transférables, mais ceci au détriment de l'énergie de coupure E_{cut} et ceci, se traduit par un temps de calcul long. Le problème avec les pseudo-potentiels NC, ils limitent la douceur lorsque on traite des orbitales sans nœuds (1s, 2p, 3d, 4f) comme valence ce qui conduit pour une petite longueur caractéristique à des grandes énergies de coupures. L'idée est de supprimer la condition de conservation des normes :

- Modifier les conditions de normalisation pour conserver les propriétés de diffusion correctes
- Introduire des corrections de la densité de charge [12].

Références:

- [1] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. 389, 457 (1927)
- [3] Hartree, D. R.: Some Methods of Estimating the Successive Ionisation Potentials of any Element. Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 1924, 22, 464-474.
- [4] Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Z. Phys. A: Hadrons Nucl. 1930, 61, 126-148.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review, vol. 136, no. 3B, B864- B871, 1964.
- [6] W. Kohn, L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review, vol. 140, no. 4A, A1133–A1138, 1965
- [7] Jackson, Kobljar, and Mark R. Pederson. "Accurate forces in a local-orbital approach to the local-density approximation." Physical Review B 42.6 (1990) : 3276.
- [8] Ziesche, Paul, Stefan Kurth, and John P. Perdew. "Density functionals from LDA to GGA." Computational materials science 11.2 (1998) : 122-127.
- [9] Schwerdtfeger, P. (August 2011), "The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory", ChemPhysChem, **12** (17): 3143–3155.
- [10] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [11] Hamann, D. R.; Schlüter, M.; Chiang, C. (1979-11-12). "Norm-Conserving Pseudopotentials". Physical Review Letters. **43** (20): 1494–1497.
- [12] Vanderbilt, David (April 1990), "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", Physical Review B, American Physical Society, vol. 41, no. 11, pp. 7892–7895.

Chapitre II : Matériaux (2D) les Métaux de
Transition Dichalcogénures ZrSe₂

II Matériaux (2D) les Métaux de Transition Dichalcogénures ZrSe₂

II.1 Propriétés Structurales et électroniques des Cristaux :

II.1.1 Les propriétés électroniques :

II.1.1.1 Structure de bandes d'énergies électroniques :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction *Figure II-1*. Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.[1]

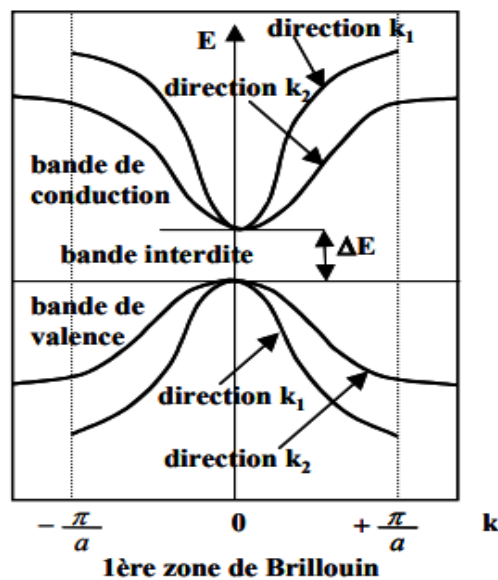


Figure II-1: Structure de bande dans la première zone de Brillouin d'un cristal [2]

II.1.1.2 Gap direct – Gap indirect :

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la *Figure II-2* font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les

semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k.

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité. [1]

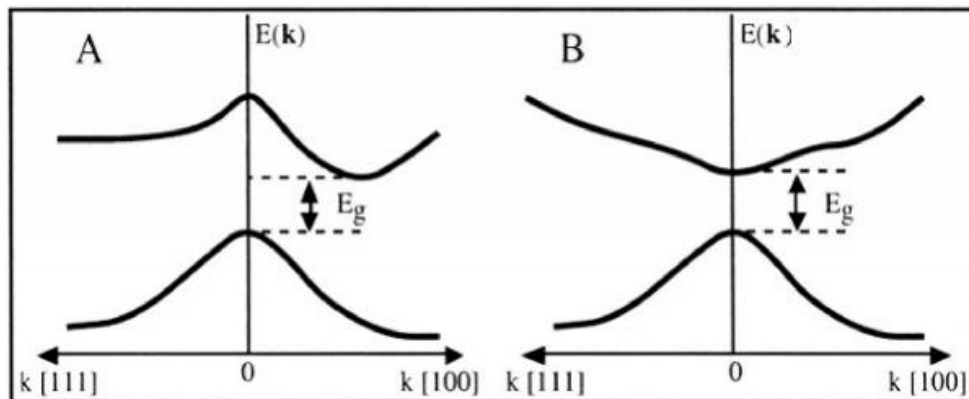


Figure II-2: Structure de bande d'énergie du : A-gap indirect et B-gap direct [1]

II.1.2 Propriétés optiques des matériaux :

II.1.2.1 Modèle d'oscillateur de Lorentz :

Le modèle d'oscillateur de Lorentz, également connu sous le nom de modèle d'oscillateur de Drude-Lorentz, consiste à modéliser un électron comme un oscillateur harmonique amorti entraîné. Dans ce modèle, l'électron est connecté au noyau via un ressort hypothétique avec une constante de ressort K. La force motrice est le champ électrique oscillant. La source de la force d'amortissement n'est pas spécifiée, mais elle est présente de sorte que les oscillations ne vont pas à l'infini lorsque la force motrice est à la fréquence de résonance.

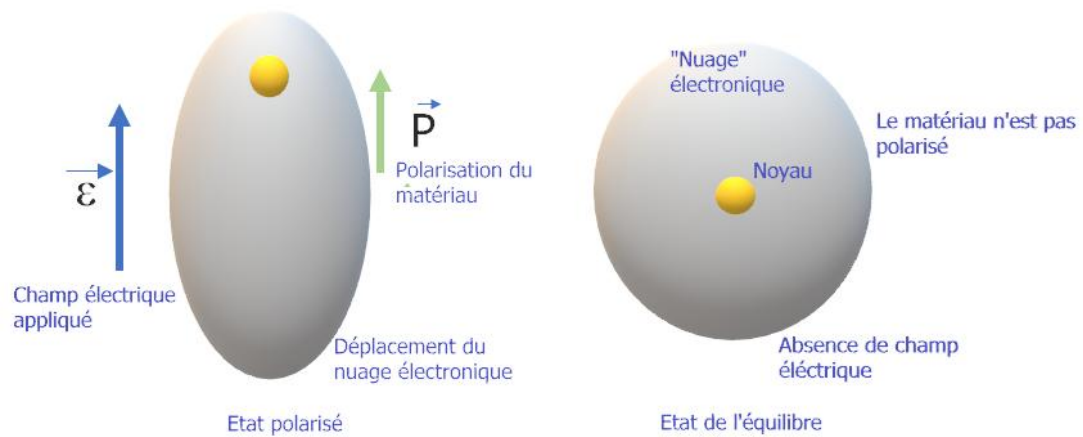


Figure II-3 : représente l'état polarisé et l'état de l'équilibre

$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + m_e \omega_0^2 \vec{r} = -q \vec{E} \quad (II-1)$$

Γ : Taux d'amortissement.

$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m_e}}$ Fréquence naturelle

\vec{E} : Champ électrique appliquée.

m_e : Masse de l'électron.

q : Charge d'électron.

Le transformé de Fourier de l'équation de mouvement donne :

$$m_e (-j\omega)^2 \vec{r}(\omega) + m_e \Gamma (-j\omega) \vec{r}(\omega) + m_e \omega_0^2 \vec{r}(\omega) = q \vec{E}(\omega) \quad (II-2)$$

Le déplacement de charge $\vec{r}(\omega)$:

$$\vec{r}(\omega) = -\frac{q}{m_e} \frac{\vec{E}(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad (II-3)$$

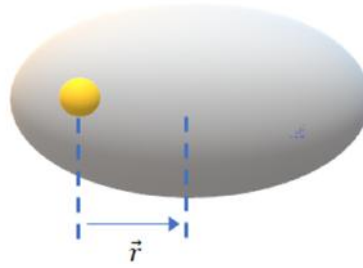


Figure II-4 : Le déplacement $\vec{r}(\omega)$ décrit la distance entre noyau et sa position d'équilibre

II.1.2.2 Le moment dipolaire électrique

Le moment dipolaire électrique est défini par :

$$\vec{p}(\omega) = -q\vec{r}(\omega) \quad (II-4)$$

$$\vec{p}(\omega) = \frac{q^2}{m_e} \frac{\vec{\mathcal{E}}(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad (II-5)$$

Le moment dipolaire électrique p est une mesure de la force et de la séparation des charges positives et négatives.

II.1.2.3 Polarizabilité de Lorentz :

La définition de la polarizabilité de Lorentz est :

$$\vec{p}(\omega) = [\alpha_p(\omega)]\vec{\mathcal{E}}(\omega) \quad (II-6)$$

$\alpha_p(\omega)$ Est un tenseur pour les matériaux anisotropes, pour la simplicité, on adopte la forme scalaire.

$$\alpha_p(\omega) = \frac{q^2}{m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad (II-7)$$

La polarizabilité de Lorentz $\alpha(\omega)$ est une mesure de la facilité avec laquelle les charges électriques sont déplacées. Les charges peuvent être plus facilement déplacées dans certaines directions que d'autres.

II.1.2.4 La polarisation par unité de volume $\vec{P}(\omega)$:

Par définition :

$$\vec{P}(\omega) = \frac{1}{V} \sum_V \vec{p}_i \quad (II-8)$$

Le moment dipolaire moyen sur tous les atomes d'un matériau.

$$\vec{P}(\omega) = N \langle \vec{p}(\omega) \rangle = \frac{Nq^2}{m_e} \frac{\vec{E}(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad (II-9)$$

N : nombre d'atomes par unité de volume.

II.1.2.5 Susceptibilité électrique $\chi_e(\omega)$:

Le matériau devient polarisé à la présence d'un champ électrique et sa polarisation est liée a ce champ par :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi_e(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (II-10)$$

$\chi_e(\omega)$: S'appelle la susceptibilité électrique qui est une mesure de la facilité avec laquelle un champ électrique $\vec{E}(\omega)$ peut polariser un matériau comme l'illustre dans la (figure II-5).

Cela conduit à une expression de la susceptibilité électrique :

$$\chi_e(\omega) = \frac{N\alpha_p(\omega)}{\varepsilon_0} = \left(\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m_e} \right) \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad (II-11)$$

$$\chi_e(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad , \quad \omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m_e} \quad (II-12)$$

- Notez que c'est la susceptibilité du diélectrique qui a une résonance.
- L'emplacement des atomes est important car ils peuvent s'influencer mutuellement. Cela a été ignoré.
- Les matériaux réels ont de nombreuses sources de résonance et toutes doivent être ajoutées ensemble.
- La susceptibilité électrique est la fonction de transfert du système oscillateur.

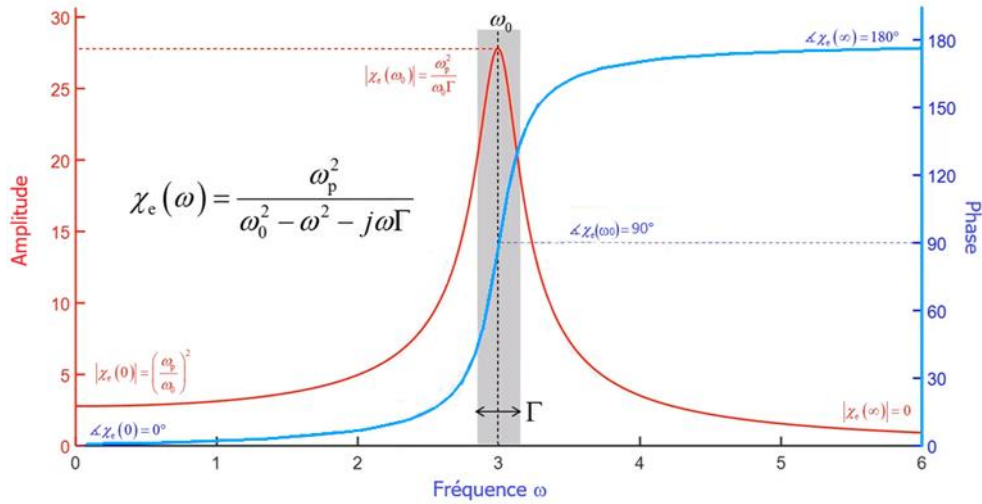


Figure II-6: Tracé de la susceptibilité $\chi_e(\omega)$

II.1.2.6 Relation constitutive avec la polarisation du matériau $\vec{P}(\omega)$

La polarisation du matériau \vec{P} est incorporée dans la relation constitutive comme suit :

$$H\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (II-13)$$

Rappeler que $\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0\chi_e\vec{E}$, ce qui donne

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \varepsilon_0\chi_e\vec{E} = \varepsilon_0(1 + \chi_e)\vec{E} \quad (II-14)$$

La relation constitutive peut être écrite en utilisant la permittivité relative complexe $\check{\varepsilon}_r$.

$$\vec{D} = \varepsilon_0\check{\varepsilon}_r\vec{E} \rightarrow \check{\varepsilon}_r = 1 + \chi_e \quad (II-15)$$

$$\chi_e(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad , \quad \omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m_e} \quad (II-16)$$

Il s'ensuit que la permittivité relative complexe $\check{\varepsilon}_r$ est :

$$\check{\varepsilon}_r(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad (II-17)$$

La partie réelle et imaginaire de la permittivité $\check{\varepsilon}_r(\omega)$:

$$\check{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon'_r(\omega) + j\varepsilon''_r(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad (II-18)$$

Diviser cela en parties réelles et imaginaires :

$$\varepsilon'_r(\omega) = 1 + \omega_p^2 \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad \varepsilon''_r(\omega) = \omega_p^2 \frac{\omega \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (II-19)$$

S'il n'y avait pas de pertes dans le processus de polarisation, alors la permittivité relative serait un nombre réel. Cependant, nous savons qu'il y a toujours des pertes dans tous les processus de polarisation (figure II-7). Par exemple, lorsque les ions d'un cristal ionique sont déplacés de leurs positions d'équilibre par un champ électrique alternatif et amenés à osciller, une partie de l'énergie du champ électrique est couplée et convertie en vibrations de réseau (appelées phonons). Ces pertes sont généralement expliquées en décrivant l'ensemble du milieu en termes d'une permittivité relative complexe.

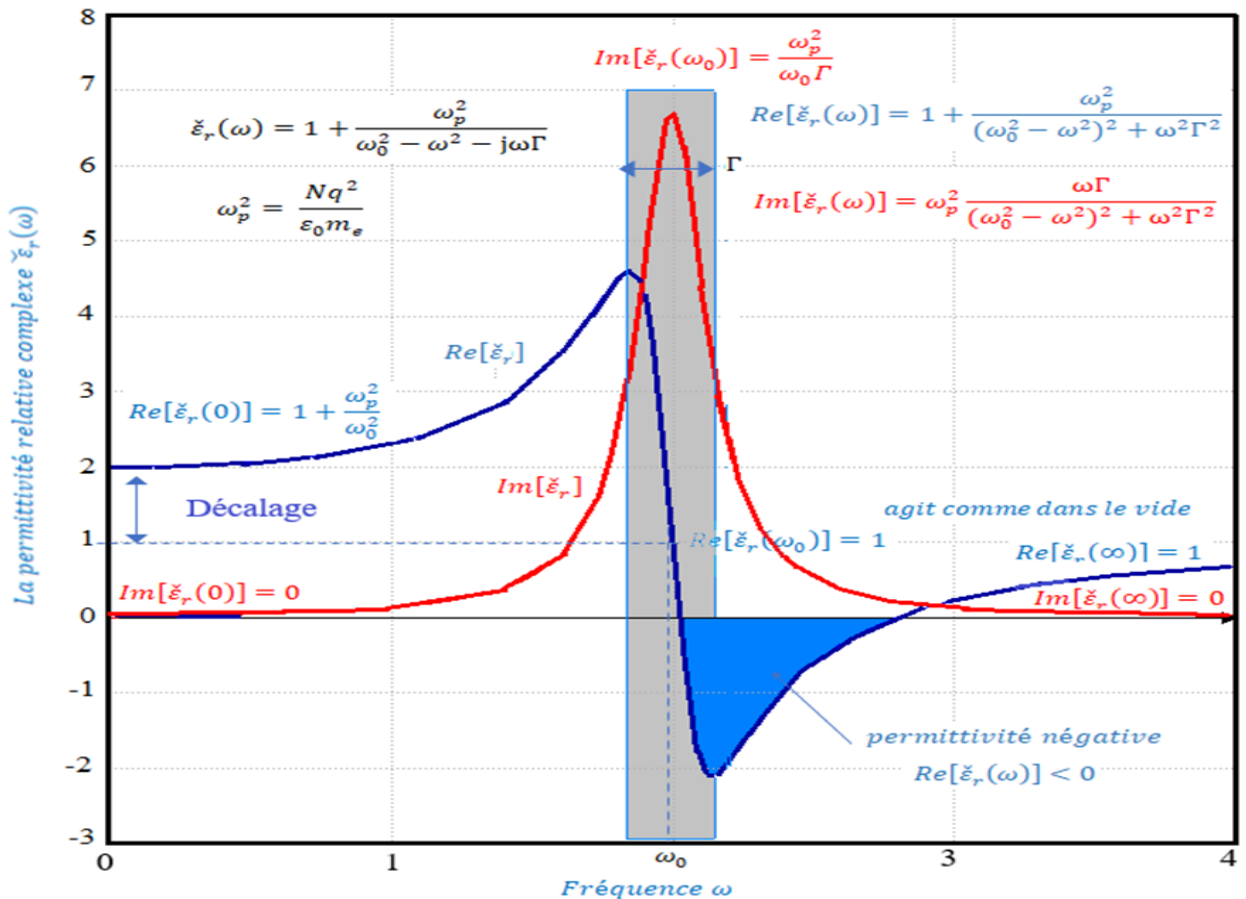


Figure II-8 : réponse typique de Lorentz ($\omega_p = 2$, $\omega_0 = 2$, $\Gamma = 0.3$)

II.1.2.7 Indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\omega)$:

L'indice de réfraction complexe \tilde{n} est lié à la perméabilité relative complexe $\tilde{\mu}_r$ et à la

Chapitre II : Matériaux (2D) les Métaux de Transition Dichalcogénures ZrSe₂ :

Permittivité relative complexe $\tilde{\epsilon}_r$ à travers :

$$\tilde{n} = n_0 + j\kappa = \pm\sqrt{\tilde{\mu}_r\tilde{\epsilon}_r} \quad (II-20)$$

La réponse magnétique $\tilde{\mu}_r$ de la plupart des matériaux diélectriques est négligeable (c'est-à-dire $\tilde{\mu}_r = 1$). Lorsque tel est le cas, les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe peuvent être calculées directement à partir des parties réelle et imaginaire de la permittivité relative complexe $\tilde{\epsilon}_r$.

$$\tilde{n}^2 = (n_0 + j\kappa)^2 = \epsilon'_r + j\epsilon''_r \quad (II-21)$$

Le calcul de ϵ'_r en utilisant \tilde{n} :

$$\epsilon'_r = n_0^2 - \kappa^2 \quad (II-22)$$

$$\epsilon''_r = 2n_0\kappa \quad (II-23)$$

Et le calcul de \tilde{n} en utilisant $\tilde{\epsilon}_r$:

$$n_0 = \sqrt{\frac{|\tilde{\epsilon}_r| + \epsilon'_r}{2}} \quad (II-24)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{|\tilde{\epsilon}_r| - \epsilon'_r}{2}} \quad (II-25)$$

II.1.2.8 La constante d'atténuation :

Le coefficient d'atténuation α : est défini comme la diminution fractionnaire de l'irradiance I d'une onde par unité de distance le long de la direction de propagation Z.

$$\alpha = -\frac{dI}{I dz} \quad (II-26)$$

- Lorsque l'irradiance diminue, dI / dz est négatif et le coefficient d'atténuation est un nombre positif.
- Si l'atténuation de l'onde est due uniquement à l'absorption, alors α est le coefficient d'absorption.

Chapitre II : Matériaux (2D) les Métaux de Transition Dichalcogénures ZrSe₂ :

- Au fur et à mesure que l'onde traverse le milieu, les molécules se polarisent. Cet effet de polarisation est représenté par la permittivité relative du milieu.

L'onde se propage selon :

$$E(z) = E_0 e^{jk_0 \tilde{n}z} = E_0 e^{jk_0(n_0 + j\kappa)z} = E_0 e^{-k_0 \kappa z} e^{jk_0 n_0 z} \quad (II-27)$$

L'onde peut également être écrite plus intuitivement en termes d'atténuation α et de constante de phase k .

$$E(z) = E_0 e^{-\alpha z} e^{jkz} \quad (II-28)$$

La comparaison ces expressions ci-dessus conduit

$$\alpha = k_0 \kappa \quad k = k_0 n_0 \quad (II-29)$$

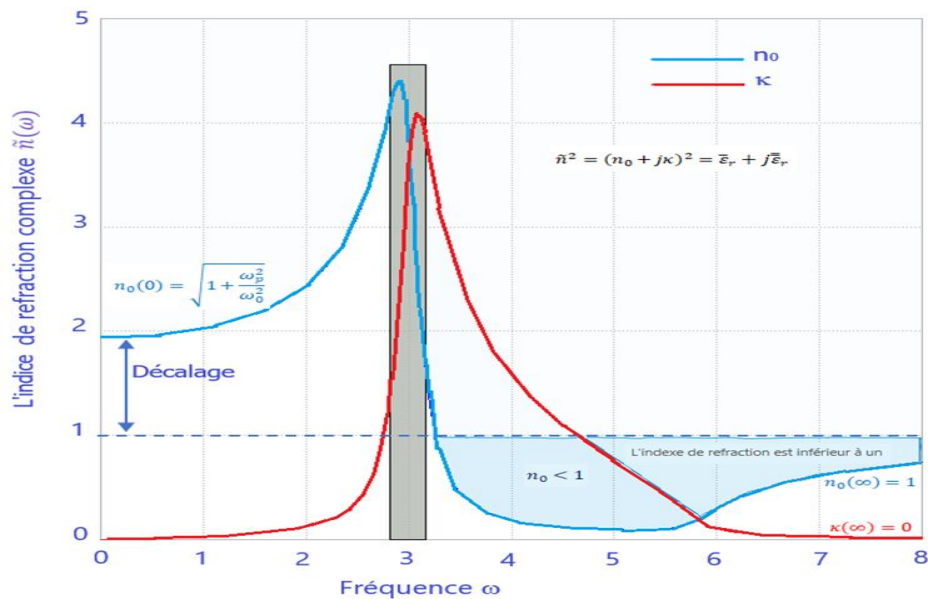


Figure II-9 : Indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\omega)$

Les constantes optiques n et k peuvent être déterminés en mesurant la réflectance à la surface d'un matériau en fonction de la polarisation et de l'angle d'incidence. Pour une incidence normale, le coefficient de réflexion r est obtenu comme suit :

$$r = \frac{1 - \tilde{n}(\omega)}{1 + \tilde{n}(\omega)} = \frac{1 - n_0(\omega) - j\kappa(\omega)}{1 + n_0(\omega) + j\kappa(\omega)} \quad (II-30)$$

La réflectance R est alors définie par :

$$R(\omega) = r(\omega)r^*(\omega) = \frac{[1 - n_0(\omega)]^2 + \kappa^2(\omega)}{[1 + n_0(\omega)]^2 + \kappa^2(\omega)} \quad (II-31)$$

Notez que chaque fois que k est grand, par exemple sur une plage de longueurs d'onde, l'absorption est forte et la réflectance est presque un. La lumière est alors réfléchiée et toute lumière dans le milieu est fortement atténuée.

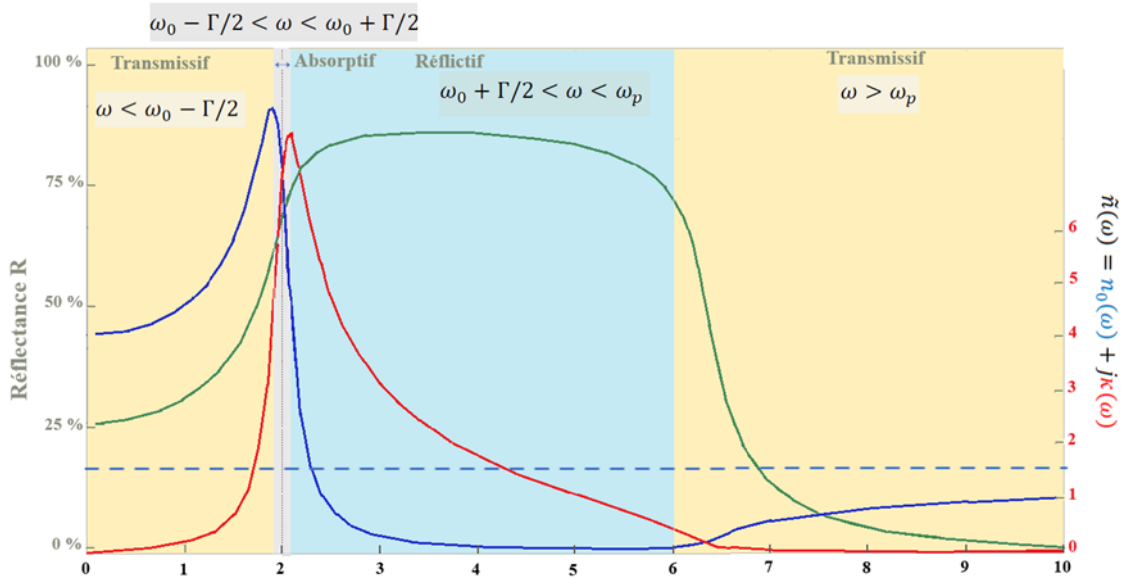


Figure II-10 : Le modèle d'oscillateur dipolaire. Indice de réfraction, coefficient et Réflectance par rapport à la fréquence normalisée

Une lumière d'une fréquence spécifique proche de celle de la fréquence de vibration des ions du matériau autour de leurs positions régulièrement espacées dans le solide ne peut cependant pas se déplacer loin dans le solide.

Une partie de cette lumière est absorbée près de la surface, où l'énergie de la lumière est transférée à la vibration des ions, et une autre est réfléchiée sous forme de l'effet reststrahlen.

L'effet reststrahlen (en allemand : « rayons résiduels ») :

L'effet reststrahlen est un phénomène de réflectance dans lequel le rayonnement électromagnétique dans une bande d'énergie étroite ne peut pas se propager dans un milieu donné en raison d'un changement d'indice de réfraction concomitant à la bande d'absorbance spécifique du milieu en question ; cette bande d'énergie étroite est appelée la bande reststrahlen. En raison de cette incapacité à se propager, le rayonnement de la bande reststrahlen normalement incident subit une forte réflexion ou une réflexion totale à partir de ce milieu. Les

Chapitre II : Matériaux (2D) les Métaux de Transition Dichalcogénures ZrSe₂ :

énergies auxquelles se produisent les bandes reststrahlen varient et sont particulières au composé individuel. De nombreux attributs physiques d'un composé auront un effet sur l'apparence de la bande reststrahlen. Ceux-ci incluent la bande interdite de phonon, la taille des particules/grains, des composés fortement absorbants, des composés avec des bandes optiquement opaques dans l'infrarouge.

II.2 Les Métaux de Transition Dichalcogénures (TMD) (2D):

II.2.1 Introduction :

Le graphène, a une monocouche de carbone hydrogénée sp^2 bidimensionnelle, a récemment fait l'objet d'une attention considérable en raison de ses propriétés physiques et chimiques extraordinaires [1]. Cependant, l'absence d'une bande interdite importante a limité ses applications. Cet obstacle déclenche de plus en plus d'études sur la nouvelle génération de matériaux de type graphène avec une bande interdite appropriée pour une grande variété d'applications. Récemment, les matériaux dichalcogénures de métaux de transition (TMD) bidimensionnels (2D) ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés exceptionnelles telles que la mobilité élevée des porteurs. Les matériaux TMD sont des semi-conducteurs avec une bande interdite d'environ 2 eV qui peut être contrôlée par des contraintes [2], par pression [3] et ou l'effet d'un champ électrique [4], ce qui les rend aptes à une application en nanoélectronique et optoélectronique.

Plus récemment, 2D ZrSe₂, l'un des groupe TMD a été synthétisé expérimentalement avec succès [5]. Par conséquent, dans ce travail, l'approche DFT est appliquée pour voir l'influence du nombre des couches sur les propriétés du ZrSe₂, y compris les propriétés électroniques et optiques pour une énergie allant de 0 à 10 eV.

II.2.2 Structure cristalline de ZrSe (2D) :

La feuille monocouche de ZrSe₂ est un semi-conducteur non magnétique. Il a trois couches atomiques, où la couche Zr est prise en sandwich par deux couches atomiques Se, comme le montre la Fig. II-9. Avec des fortes liaisons covalentes entre Zr et Se.

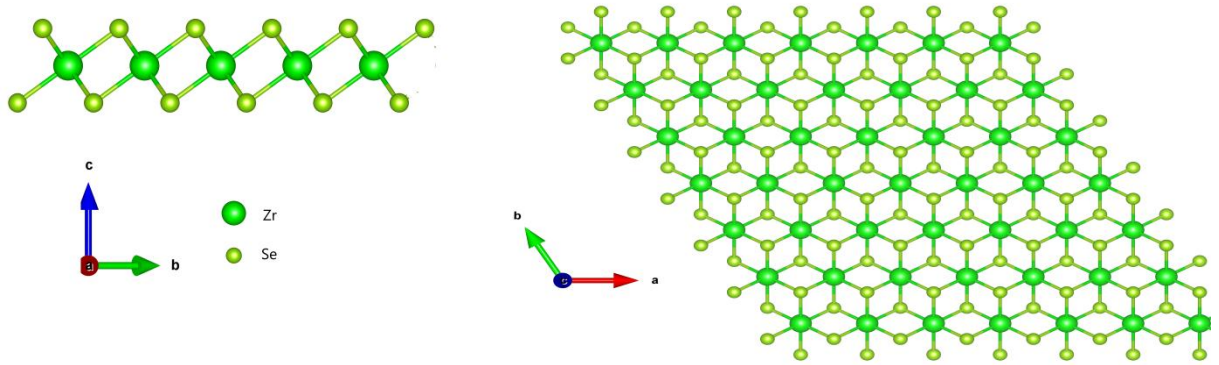


Figure II-11 : structure monocouche ZrSe₂

II.2.3 Propriétés électroniques du monocouche ZrSe₂ :

La monocouche ZrSe₂ est un semi-conducteur à bande interdite indirecte avec une valeur de 0,44eV [6][7].

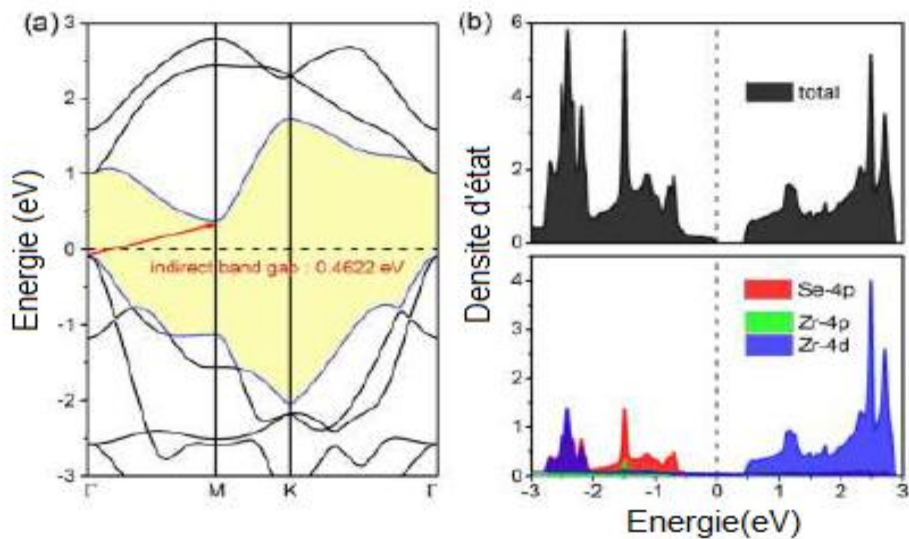


Figure II-12 : (a) la bande structure du monocouche ZrSe₂ (b) la densité d'états électronique du monocouche ZrSe₂ [8][9]

II.2.4 Propriétés optiques :

Récemment, les matériaux bidimensionnels (2D) ont été largement étudiés par les chercheurs en raison de leur structure 2D exceptionnelle et de leurs excellentes caractéristiques optiques. En tant que l'un des semi-conducteurs dichalcogénure de métal de transition (TMD) 2D typiques du groupe IVB avec une valeur de bande interdite de 0,9 à 1,2 eV (du volume à la monocouche), les caractéristiques du diséléniure de zirconium (ZrSe₂) ont déjà été largement étudiées dans de nombreux domaines [10]. Les constantes diélectriques des matériaux sont les données fondamentales pour les autres applications optoélectroniques car elles relient les

propriétés macroscopiques aux structures électroniques microscopiques. A partir des constantes diélectriques, les autres propriétés optiques telles que la spectroscopie d'absorption, la spectroscopie de réflexion, la spectroscopie de photoconductivité peuvent être calculées. Des études ont été faites pour calculer La partie imaginaire des constantes diélectriques des TMD IVB-VIA en utilisant l'approximation HSE06 ont donnée résultats tracés dans la Figure II-13 pour le volume et la monocouche. En raison de l'anisotropie, la partie imaginaire de la fonction diélectrique perpendiculaire au vecteur de base de réseau \vec{C} (le plan défini par les vecteurs de base de réseau \vec{a} et \vec{b} comme indiqué sur la figure II-9) est indiquée par ϵ_{\perp} et celle parallèle au vecteur de base du réseau ϵ_{\parallel} [11].

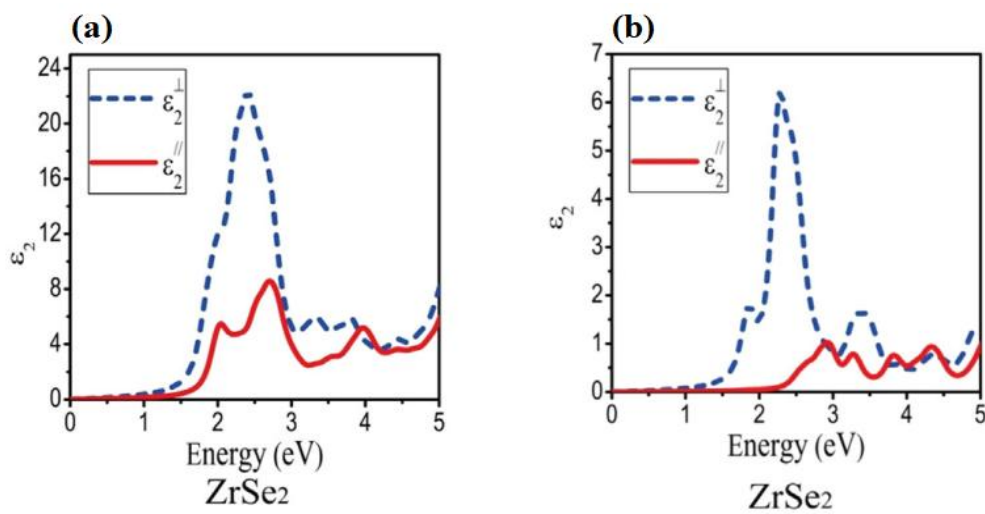


Figure II-14 : Partie imaginaire de la constante diélectrique :

(a) Volume ZrSe₂, (b) Monocouche ZrSe₂.

II.2.5 Procédés de synthèse des TMDs(2D) :

Des efforts considérables ont été consacrés à la synthèse de couches atomiques contrôlables, à grande échelle et uniformes de divers TMDs 2D en utilisant diverses approches descendantes et ascendantes, notamment l'exfoliation mécanique, l'exfoliation chimique et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La plupart des données et théories rapportées sur la physique fondamentale et les dispositifs sur les TMDs 2D se sont largement appuyées sur la méthode d'exfoliation en raison de sa haute qualité. Cependant, les limites critiques de la taille des flocons et de l'uniformité du film ont entraîné son développement au-delà des études fondamentales. Au contraire, le procédé CVD a été étudié pour une production évolutive et fiable de TMD 2D de grande surface. Néanmoins, les TMD cultivés par CVD présentent une qualité médiocre par rapport à leurs homologues exfoliés.

Chapitre II : Matériaux (2D) les Métaux de Transition Dichalcogénures ZrSe₂ :

Très récemment, des tentatives ont été faites pour obtenir des TMD de haute qualité avec une contrôlabilité de l'épaisseur et une uniformité à l'échelle de la tranche en utilisant le dépôt de couche atomique (ALD), le CVD organo-métallique (MOCVD) et les méthodes de dépôt direct (pulvérisation, dépôt laser pulser (PLD), faisceau électronique). Les matériaux 2D formants des réactions chimiques utilisent généralement soit l'énergie thermique d'un substrat chauffé, soit de l'énergie non thermique telle que l'énergie des micro-ondes ou des photons dans le processus de réaction et le processus de formation des matériaux 2D dépend du paramètre de réseau des substrats, des températures et du flux de gaz atomique [12].

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) du groupe IVB (Zr et Hf) ont attiré une attention considérable en raison de leurs excellentes propriétés électroniques prévues qui sont supérieures aux TMDs du groupe VIB. Cependant, la synthèse de couches de ZrSe₂ de haute qualité est rarement signalée, ce qui entrave considérablement le développement de ce nouveau domaine. Cependant, en utilisant la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à basse pression on put avoir croissance épit-axiale de ZrSe₂ sur des substrats de saphir plan [5].

Références :

- [1] A.H. Castro Neto et al. The electronic properties of graphene, *Rev. Mod.Phys.* (2009).
- [2] L. Jaekwang et al. Strain-engineered optoelectronic properties of 2D transition metal dichalcogenide lateral heterostructures *2D Mater.*(2017).
- [3] H. Zhai et al. Pressure-induced phase transition, metallization and superconductivity in ZrS₂ *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018).
- [4] A. Kuc et al. The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields. *Chem. Soc. Rev.* (2015).
- [5] Yan Tian, Maoyuan Zheng, Yong Cheng, Zhigang Yin, Ji Jiang, Gaokai Wang, Epitaxial growth of ZrSe₂ nanosheets on sapphire via chemical vapor deposition for optoelectronic application, *Journal of Materials Chemistry C.* (2021).
- [6] G. Ding, G. Y. Gao, Z. Huang, W. Zhang, and K. Yao, *Nanotechnology* 27, 375703 (2016).
- [7] D. Qin, X. J. Ge, G. Ding, G. Gao, and J. T. Lü, *RSC Adv.* 7, 47243 (2017).
- [8] Shujing Li, Mei Zhou, Xiaohui Wang, Fawei Zheng, and Ping Zhang. Tunable direct-indirect band gaps of ZrSe₂ nanoribbons. *Journal of Applied Physics* 124, 034304 (2018).
- [9] X Wang, J Du, S Wei. Impurity characteristics of group V and VII element-doped two-dimensional ZrSe₂ monolayer *Physica E: 2017*
- [10] N. Peimyoo, M. D. Barnes, J. D. Mehew, A. De Sanctis, I. Amit, J. Escolar, K. Anastasiou, A. P. Rooney, S. J. Haigh, S. Russo, M. F. Craciun, F. Withers, Laser-writable high-k dielectric for van der Waals nanoelectronics, *Science Advances*, 5, 1, (2019).
- [11] Qiyi Zhao, Yaohui Guo, Keyu Si, Zhaoyu Ren, Jintao Bai, and Xinlong Xu, Elastic, electronic, and dielectric properties of bulk and monolayer ZrS₂, ZrSe₂, HfS₂, HfSe₂ from van der Waals density-functional theory, *Phys. Status Solidi B*, 1700033 (2017).
- [12] Wonbong Choi, Nitin Choudhary, Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Akinwande, Young Hee Lee, Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications, *Materials Today*, Volume 20, Issue 3, 2017.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III Résultats et discussions :

III.1 Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre nos résultats de calcul concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux envisagés dans cette étude effectuée 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, afin de les comparées avec les nôtres.

Le plan de présentation des résultats sera le suivant :

- ✓ Détails de calcul
- ✓ Paramètres structuraux externes et internes
- ✓ Structures électroniques (Bandes d'énergie, densité des états, densité de charge et liaisons)
- ✓ Propriétés optiques (constante diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'absorption, réflectivité)

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-PBE, en prenant en considération les interactions Vander-Walls on a utilisé la TS méthode de correction DFT-D. pour avoir des 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 OTF Gultrasoft (Koelling-Harmon). La convergence d'énergie a été atteinte avec une tolérance de $\delta E = 5 \times 10^{-6} \text{ eV/atome}$. Les états de valence de tous les éléments chimiques constituant nos matériaux sont détaillés au tableau III-1. 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 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.

Tableau III-1 : Les états de valence des éléments

$\text{Zr (Zr = 40)} = [\text{Kr}] 4d^2 5s^2$
$\text{Se (Se = 34)} = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$

Les paramètres E_{cutoff} et la taille de la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (Nkpt) sélectionné pour tous les matériaux sujets de cette thèse sont présenté au Tableau III-1

Tableau III-2 : Energie cinétique de coupure E_{cut} et dimension de grille Ngkpt

Matériaux	$E_{\text{cut}}(\text{eV})$	Ngkpt
Monocouches ZrSe ₂	450	12x12x1
Bicouches ZrSe ₂	450	12x12x1
Tri couches ZeSe ₂	500	12x12x1

Le lancement des calculs pour chaque matériau est débuté par l'introduction des fichiers Cif dans VESTA et d'augmenter les valeurs de paramètre de maille C pour éliminer les interactions entre les couches de même matériaux ZrSe₂ et pour la bicoucheZrSe₂ on a séparé les deux couches par une distance aléatoire de l'ordre de liaison covalente avant l'optimisation. On reporte ces données dans le code CASTEP sous forme des fichiers CIF, ces données contiennent :

- 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, α , β)
- Les positions des atomes.

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

Tableau III-3 : Les paramètres des composés avant l'optimisation

Composé	Système	Paramètres (A°)	Angle
Monocouche ZrSe ₂	Hexagonal	a = b = 3.63000	$\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$
Bicouches ZrSe ₂	Hexagonal	a = b = 3.79388	$\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$
Tri-couches ZrSe ₂	Hexagonal	a = b = 3.79800	$\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$

III.3 Les structures bicouches et tri-couches après optimisation :

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 voir (*Figure III-1*) et (*Figure III-2*).

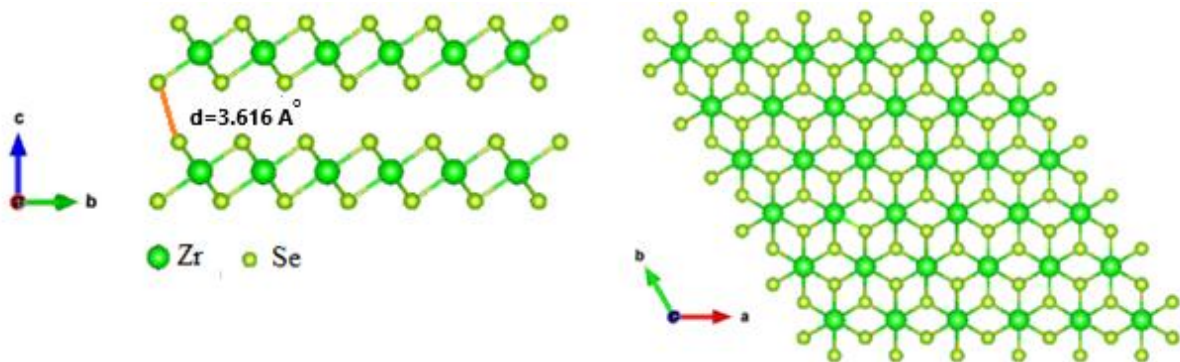


Figure III-2: La structure bicouches de ZrSe₂

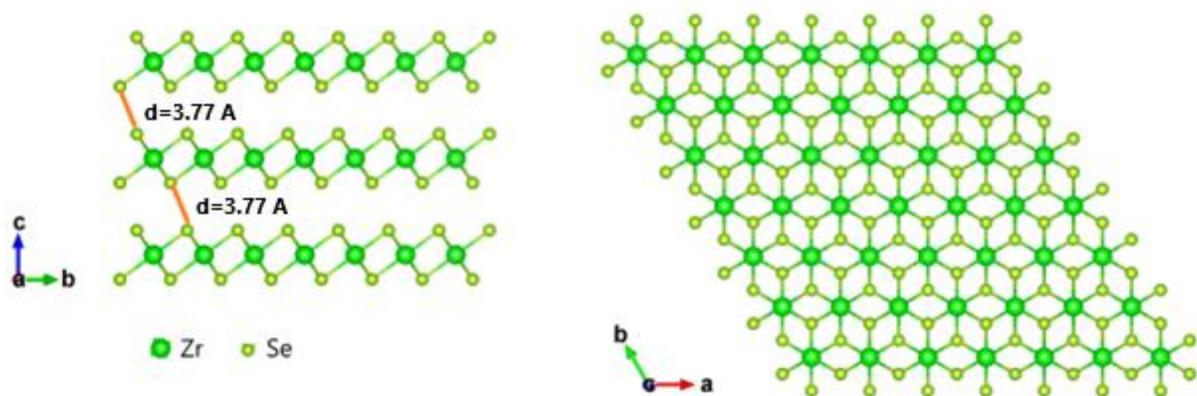


Figure III-3 : La structure tri-couches de ZrSe₂

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. 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=0.01 eV/Å°, Energie = 5×10^{-6} eV/atome, Stress maximal=0.02 GPa, Déplacement maximal= 5.0×10^{-4} Å°.

Tableau III-4 : Les résultats de l'optimisation géométrique

Les matériaux	Paramètres de maille	Distance atomiques (Å°)	Distance entre les deux couches (Å°)
<i>Monocouche</i> <i>ZrSe₂</i>	a = b = 3.77654 Å° α = β = 90°, γ = 120°	Zr-Se : 2.714	/
<i>Bicouches</i> <i>ZrSe₂</i>	a = b = 3.82370 α = β = 90°, γ = 120°	Zr-Se : 2.699	Se(couche1)-Se(couche2) :3.62
<i>Tri-couches</i> <i>ZrSe₂</i>	a = b =3.77567 α = β = 90°, γ = 120°	Zr-Se : 2.697	Couche1 : Se _{dessous} -Se _{dessus} :3.77 Couche2 : Se _{dessous} -Se _{dessus} :3.77

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 compris 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 [1].

L'intervalle intermédiaire montre une liaison mixte. La valeur positive indique une liaison forte. 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 Atomiques (Mulliken) bicouches ZrSe₂

Espèce	Ion	s	p	d	f	Total	Charge(e)
Se	1	1.85	4.35	10.00	0.00	16.20	-0.20
Se	2	1.85	4.35	10.00	0.00	16.20	-0.20
Se	3	1.65	4.35	10.00	0.00	16.00	-0.00
Se	4	1.65	4.35	10.00	0.00	16.00	-0.00
Zr	1	2.54	6.72	2.45	0.00	11.80	0.20
Zr	2	2.54	6.72	2.45	0.00	11.80	0.20

Liaison	Population	Longueur (Å°)
Se 1 -- Zr 1	1.54	2.70281
Se 2 -- Zr 2	1.54	2.70281
Se 3 -- Zr 1	0.88	1.69386
Se 4 -- Zr 2	0.88	1.69386

Tableau III-6 : Populations Atomiques (Mulliken) tri-couches ZrSe₂

Espèce	Ion	s	p	d	f	Total	Charge(e)
Se	1	1.86	4.35	10.00	0.00	16.21	-0.21
Se	2	1.66	4.34	10.00	0.00	16.01	-0.01
Se	3	1.86	4.35	10.00	0.00	16.21	-0.21
Se	4	1.66	4.34	10.00	0.00	16.01	-0.01
Se	5	1.64	4.35	10.00	0.00	16.00	0.00
Se	6	1.64	4.35	10.00	0.00	16.00	0.00
Zr	1	2.56	6.73	2.54	0.00	11.82	0.18
Zr	2	2.56	6.73	2.54	0.00	11.82	0.18
Zr	3	2.57	6.82	2.54	0.00	11.93	0.07

Liaison	Population	Longueur (Å°)
Se 1 -- Zr 1	1.57	2.70114
Se 2 -- Zr 3	0.74	2.69673
Se 3 -- Zr 2	1.57	2.70114
Se 4 -- Zr 3	0.74	2.69673
Se 5 -- Zr1	0.80	2.69459
Se 6 -- Zr 2	0.80	2.69459

III.4.2 La structure de bandes :

Tableau III-7: parcours suivit

De	A
$\Gamma : (0.000, 0.000, 0.000)$	$M : (0.000, 0.500, 0.000)$
$M : (0.000, 0.500, 0.000)$	$K : (-0.333, 0.667, 0.000)$
$K : (-0.333, 0.667, 0.000)$	$\Gamma : (0.000, 0.000, 0.000)$

Illustre la première zone de Brillouin ainsi que les points de haute symétrie du réseau réciproque et le Tableau III-7 illustre le parcours suivit pour le calcul des valeurs propres des énergies électroniques pour les trois matériaux monocouches, bicouches et tri-couches :

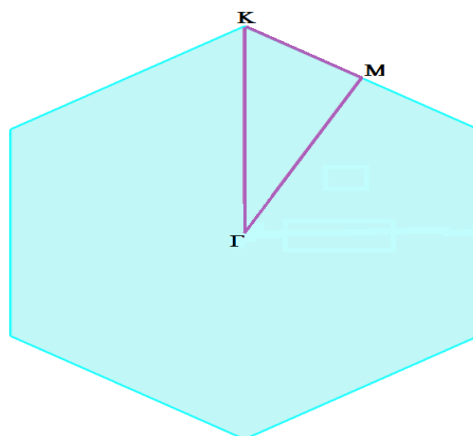


Figure III-4: Parcours dans la zone de Brillouin pour la structure hexagonale pour tous les matériaux

Les trois Figure III 6 III 7 III 8 suivantes représentent les structures de bandes pour les trois matériaux monocouche, bicouches, tri-couches ZrSe₂. La valeur maximum de l'énergie de valence est prise comme référence des énergies, il est illustré par la ligne horizontale de couleur rouge. Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite étroite résultant ainsi une densité d'états nulle au niveau de Fermi dans les trois matériaux.

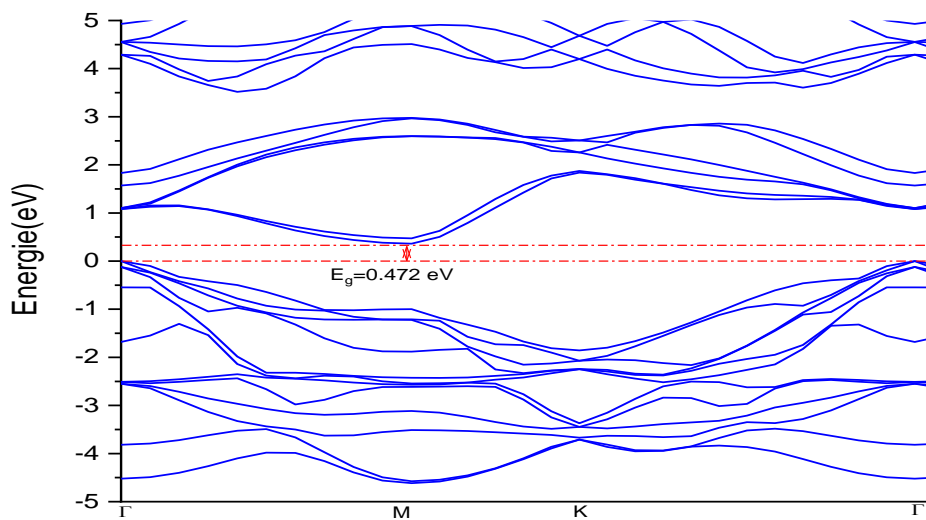


Figure III-5 : Structure de bandes du monocouche $ZrSe_2$.

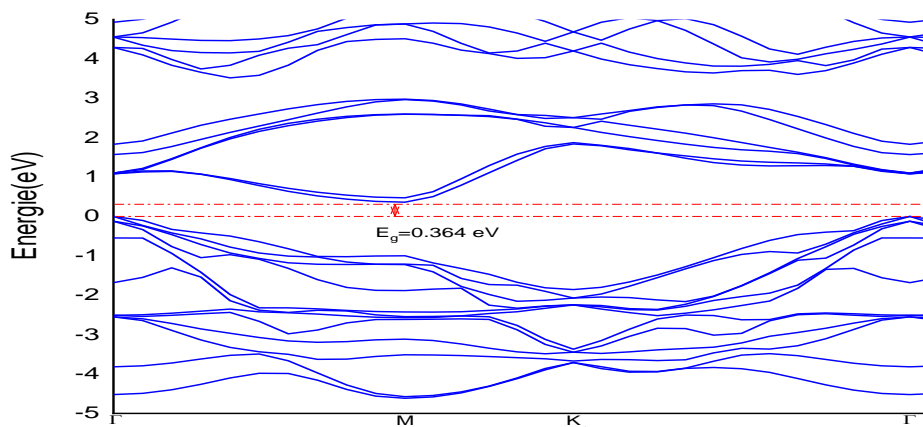


Figure III-6: La Structure des bandes du Bicouches $ZrSe_2$.

Bicouches $ZrSe_2$:

On voit que l'addition d'une deuxième couches de $ZrSe_2$ à diminuer la valeur de l'énergie de gap, la valeur à passer de 0.47 à 0.364 ce gap sans changer sa nature indirect ($\Gamma_V \rightarrow M_C$) .

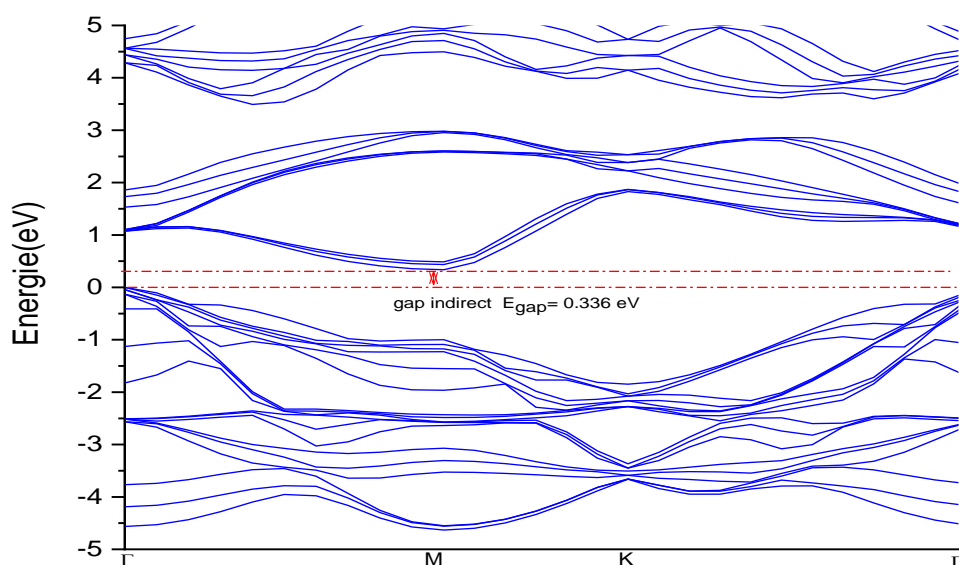


Figure III-7: Structure de bandes du Tri-couches ZrSe₂.

Tri-couches ZrSe₂ :

On voit que l'addition d'une troisième couche de ZrSe₂ à peut influencer sur la valeur du gap, ce gap est devenu 0.336 et sa valeur à faiblement diminuer par rapport au matériau bicouches ($E_g = 0.364$ eV).

Tableau III-8 : Gaps calculés pour les trois matériaux, et comparaison avec d'autres calculs

Matériaux	Gap	Nos calculs (eV)	EXP (eV)	D'autres calculs (eV)
Monocouches ZrSe ₂	Indirect	M _v à $\Gamma_C=0.472$	/	0.51[2] 0.42[3]
Bicouches ZrSe ₂	Indirect	M _v à $\Gamma_C=0.364$	/	/
Tri-couches ZrSe ₂	Indirect	M _v à $\Gamma_C=0.336$	/	/

III.4.3 Densité d'état :

Par une analyse des diagrammes des densités d'états électroniques correspondantes. La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons

chimiques dans un matériau et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. La densité d'états totale permet par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités d'états partielles (PDOS : partial density of state). Sur (Figure III-7) (Figure III-8), nous présentons les diagrammes de densités d'états obtenus par la méthode GGA_PBE. La valeur maximum de l'énergie de la bande de valence est pris comme référence des énergies, il est indiqué par la ligne horizontale discontinue. On peut divisée le spectre DOS, en trois zones séparées par des bandes interdites pour les deux systèmes étudiés. La bande de valence est constituée de deux parties séparées (BV1), (BV2), tandis que la bande de conduction est constituée d'une seule et unique partie BC.

➤ La densité d'états totale (DOS) et partielle de bicouches $ZrSe_2$

Puisque les atomes (Se_{dessous}) et (Se_{dessus}) est les plus proche entre les deux couches alors :

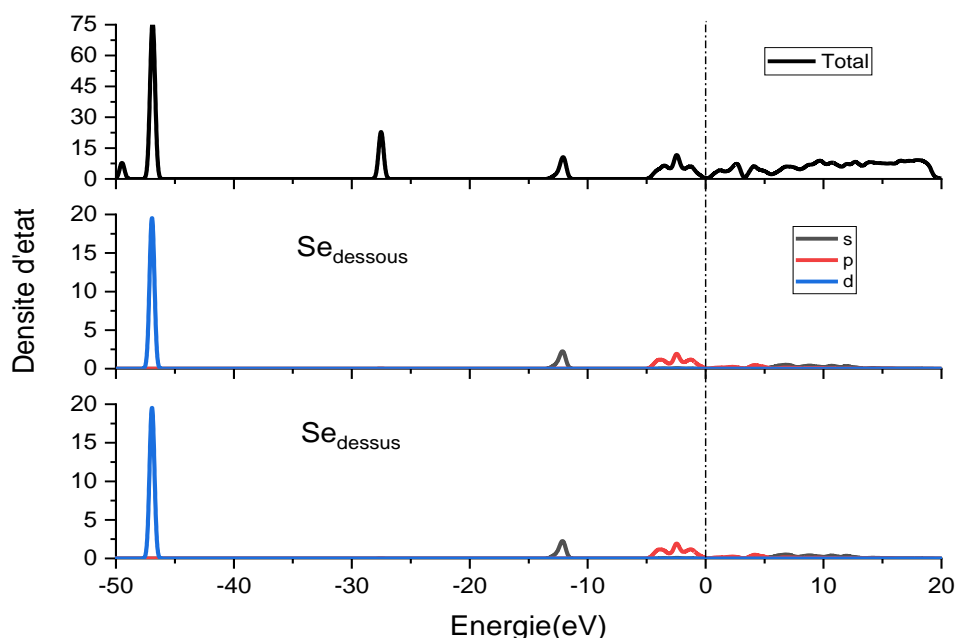


Figure III-9: Densité d'états électroniques dubicouches $ZrSe_2$ total et partiel.

- La première plage de valence (BV1) est comprise entre $[-47\text{eV}, -13.01\text{ eV}]$. Il n'y a absence de densité d'énergie pour les orbitaux de ($\text{Se}_{\text{dessous}}$) et de ($\text{Se}_{\text{dessus}}$), la densité d'énergie qui apparait dans le DOS total est due aux autres atomes.
 - La deuxième plage de valence (BV2) est comprise entre $[-13.01\text{ eV}, 0\text{ eV}]$. Viens avec une forte part de l'orbite s des atomes ($\text{Se}_{\text{dessous}}$) et ($\text{Se}_{\text{dessus}}$) est une participation réduite de l'orbite s et une participation de p.
 - La bande de conduction BC est formée principalement des orbitales s, p de ($\text{Se}_{\text{dessous}}$) et de ($\text{Se}_{\text{dessus}}$)
- La densité d'états totale (DOS) et partielle de tri-couches ZrSe_2
 Puisque les atomes ($\text{Se}_{\text{dessous}}$) et ($\text{Se}_{\text{dessus}}$), Se_3 est les plus proche entre les deux couche alors :

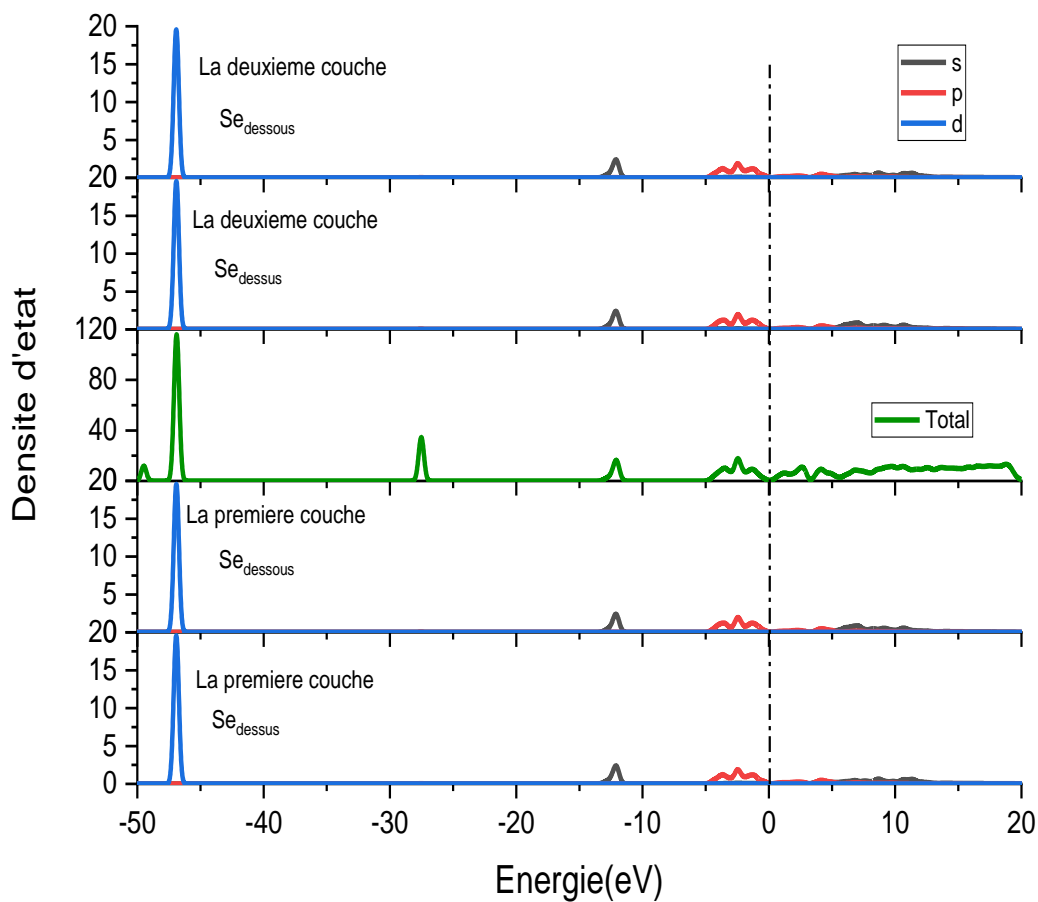


Figure III-10: Densité d'états électroniques du tri-couches ZrSe_2 total et partiel.

- La première plage de valence (BV1) est comprise entre [-47 eV, -13.01 eV]. Il n'y a absence de densité d'énergie pour les orbitaux (Se_{dessous}) et de (Se_{dessus}, Se_3) la densité d'énergie qui apparait dans le DOS total est due aux autres atomes.
- La deuxième plage de valence (BV2) est comprise entre [-13.01eV, 0 eV]. Viens avec Une forte part de l'orbite s des atomes (Se_{dessous}) et pour (Se_{dessus}) est une participation réduite de l'orbite s et une participation de s et p.
- La bande de conduction BC est formée principalement des orbitales s, p de (Se_{dessous}) et s, p de (Se_{dessus}, Se_3)

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 0.01eV (124 μm) à 8 eV (155 nm). Le code CASTEP peut calculer la partie imaginaire du constant diélectrique complexe implémenté 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 [4].

III.5.1 L'indice de réfraction :

La propagation du faisceau lumineux à travers un milieu transparent est décrite par l'indice de réfraction complexe. Le spectre de la partie réelle (ω) de l'indice de réfraction est schématisé sur les (Figure III-9) (Figure III-11) (Figure III-12) . Une grande ressemblance entre le spectre de (ω) et $\varepsilon_1(\omega)$ est observée.

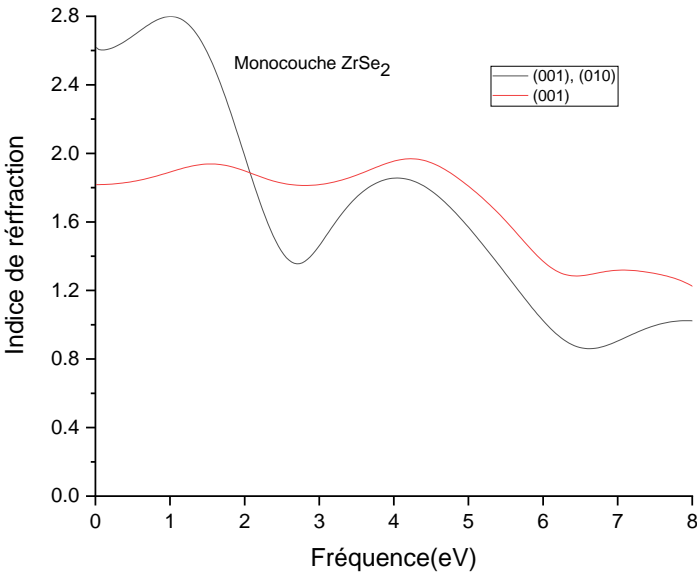


Figure III-13: Les indices de réfraction principaux n_x , n_y et n_z de monocouche ZrSe₂

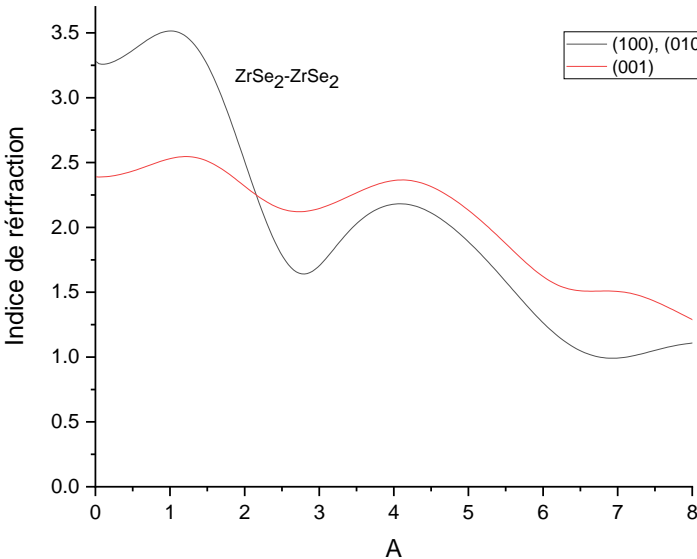


Figure III-14 : Les indices de réfraction principaux n_x , n_y et n_z de bicouches ZrSe₂

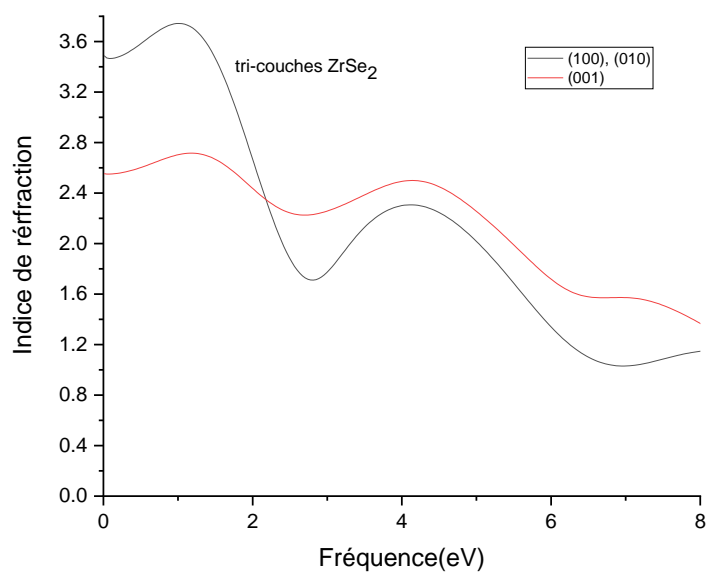


Figure III-15: Les indices de réfraction principaux n_x , n_y et n_z du tri-couches ZrSe₂

La valeur statique de n calculée dans notre approche par GGA-PBE est de (2.61) (3.26) (3.47) lorsque $\vec{E} // (100)$ et $\vec{E} // (010)$ et (1.82) (2.39) (2.55) lorsque $\vec{E} // (001)$ pour (monocouche) (bicouches) (tri-couches) de $ZrSe_2$ respectivement voir Tableau III-9. Une valeur maximale ($n=2.8$) ($n=3.5$) ($n=3.8$) est obtenue dans la région spectrale du visible (la région du rouge) à environs 1.2 eV (1.24 eV) pour une polarisation parallèle à $[100][010]$ pour (monocouche) (bicouches) (tri-couches) de $ZrSe_2$.

Tableau III-9 : Indice de réfraction à $\omega = 0$ pour les trois matériaux

Matériaux	Monocouche $ZrSe_2$		Bicouches $ZrSe_2$		tri-couches $ZrSe_2$	
	Nos calculs	Réf	Nos calculs	Réf	Nos calculs	Réf
$n_x(\mathbf{0})=n_y(\mathbf{0})$	2.61	/	3.26	/	3.47	/
$n_z(\mathbf{0})$	1.82	/	2.39	/	2.55	/

III.5.2 Fonction diélectrique :

La fonction diélectrique (ω) 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 $\varepsilon_1(\omega)$ et une autre imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$. $\varepsilon_2(\omega)$ décrit l'absorption du rayonnement électromagnétique et $\varepsilon_1(\omega)$ décrit la dispersion de ce rayonnement dans le matériau.

Comme la fonction diélectrique décrit une relation de causalité, les deux parties réelle et imaginaire sont liés l'une à l'autre. Ainsi $\varepsilon_1(\omega)$ se calcule de manière simple en utilisant une transformation Kramers-Kornig.

Du texte précédant, il est clair qu'il existe un lien intime entre les propriétés optiques d'un matériau et sa structure électronique. Ainsi, les différentes structures que l'on observe dans le spectre de la partie imaginaire la fonction diélectrique, peuvent être interpréter à travers la structure de bande ou les courbes TDOS du matériau considéré

Il est important de mentionner ici que la dépendance spectrale des fonctions optiques des trois matériaux affiche les mêmes particularités dans tous les cas. Ceci traduit la ressemblance déjà constater dans leurs structures électroniques. Pour l'ensemble des paramètres optiques calculés, il existe une forte anisotropie optique entre la polarisation parallèle à la direction $[001]$ et les deux autres directions. Ceci se traduit par un contraste prononcé dans les intensités des pics et leurs positions. Cette anisotropie disparaît graduellement aux hautes énergies.

Comme on peut le constater sur les (Figure III-16)(Figure III-17)(Figure III-18)(Figure III-19)(Figure III-20)(Figure III-21), les pics bien résolus apparaissent clairement sur le spectre de ϵ_2 .

Il est important de noter que la partie imaginaire de la fonction diélectrique augmente dans le domaine infrarouge jusqu'à atteindre un maximum dans le domaine visible puis elle diminue progressivement pour atteindre un minimum dans ce domaine traduisant ainsi la faible absorption de ces matériaux dans ce domaine spectral. Les figures mentionnées ci-dessus illustrent la dépendance spectrale de la partie réelle et de la partie imaginaire fonction diélectrique.

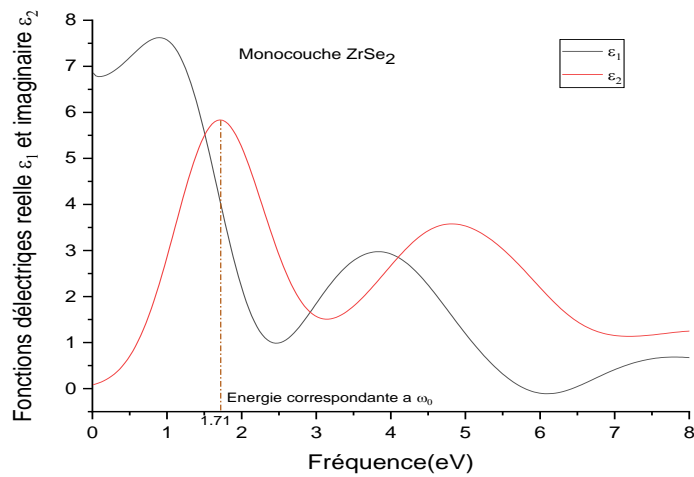


Figure III-22 : La fonction diélectrique monocouche ZrSe₂ dans (100) (010)

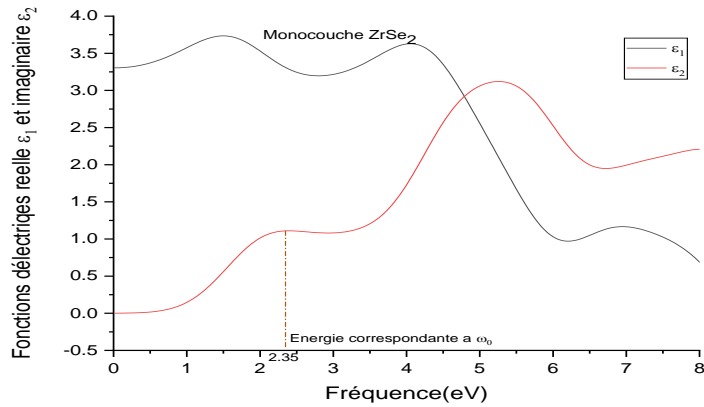


Figure III-23 : La fonction diélectrique monocouche ZrSe₂ dans (001)

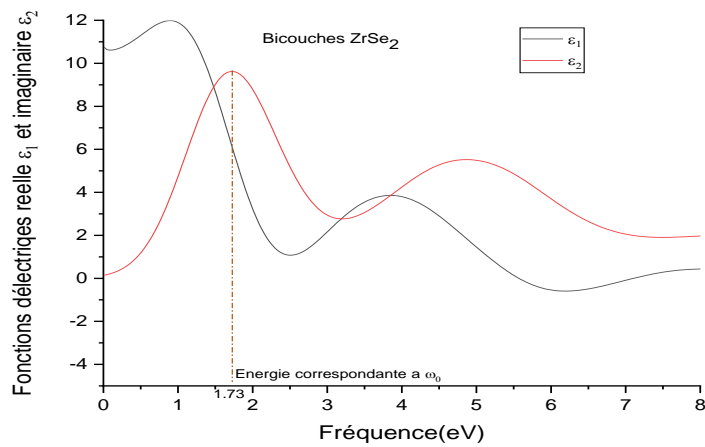


Figure III-24: La fonction diélectrique bicouches ZrSe₂ dans (100) (010)

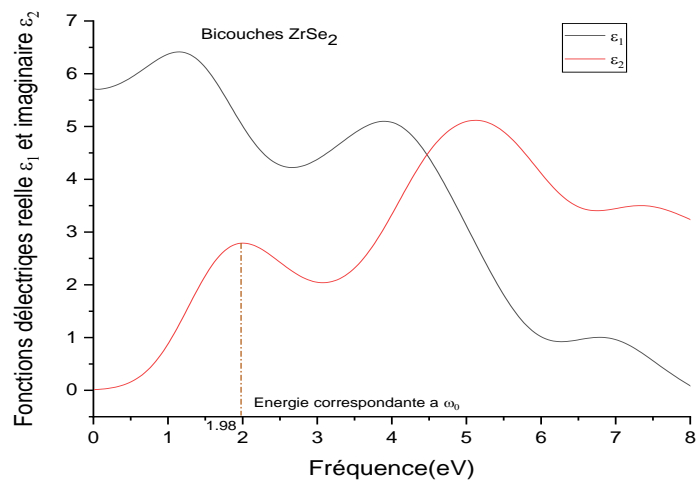


Figure III-25: La fonction diélectrique bicouches ZrSe₂ dans (001)

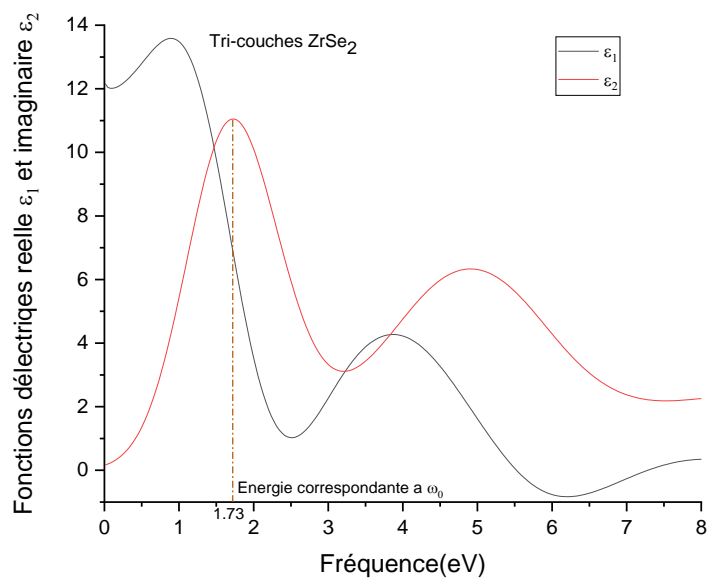


Figure III-26: La fonction diélectrique Tri-couches ZrSe₂ dans (100) (010)

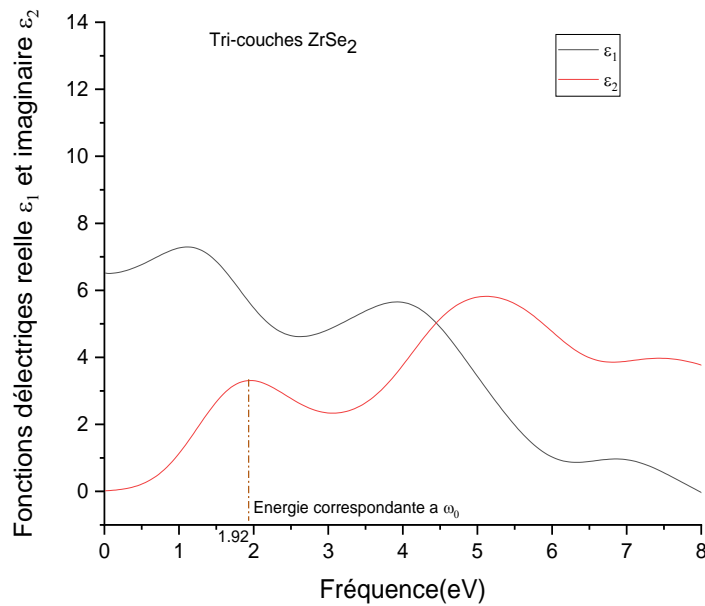


Figure III-27: La fonction diélectrique Tri-couches ZrSe₂ dans (001)

La constante diélectrique a fréquence nulle est prédite être (6.86)(10.75)(12.17) lorsque $\vec{E} // (100)$ et $\vec{E} // (010)$ et (3.30)(5.71)(6.51) lorsque $\vec{E} // (001)$ pour (monocouche)(bicouches)(tri-couches) de ZrSe₂ respectivement voir Tableau III-2 . Au de la de sa valeur statique, ϵ_1 augmente rapidement pour atteindre un maximum dans la région spectrale correspondant à la lumière rouge. Par la suite ϵ_1 diminue rapidement pour devenir négative dans la région des hautes fréquences pour toutes les directions [100], [010] et [001]. À ce stade, les oscillations électroniques ne sont plus en mesure de suivre les variations rapides du champ électrique, elles sont donc en déphasage par rapport aux champs de l'onde incidente. Le rayonnement incident se propage comme un champ électrique dans le vide.

Tableau III-10 : La pulsation de résonance ω_0 des premiers pics pour les trois matériaux

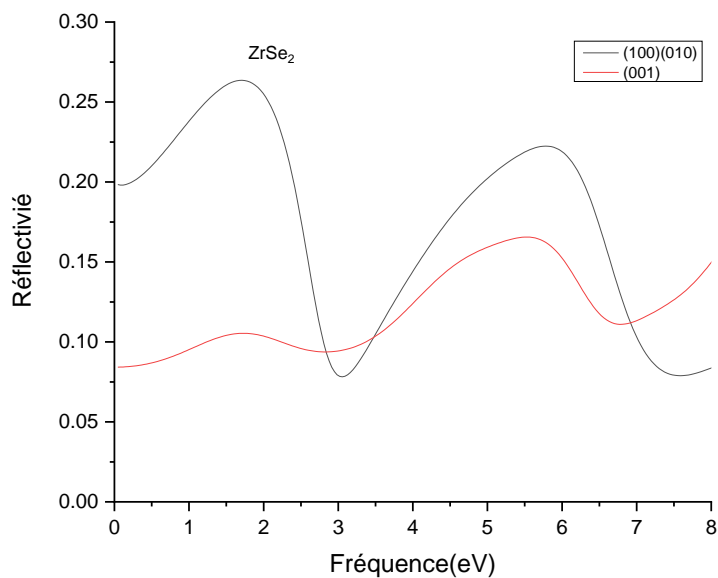
Matériaux	Monocouche ZrSe ₂		Bicouches ZrSe ₂	Tri-couches ZrSe ₂
$\omega_{0x} = \omega_{0y}$ (rad/s)	Nos calculs 2.60×10^{15}	Autres calculs 3.03×10^{15} [5]	2.62×10^{15}	2.62×10^{15}
ω_{0z} (rad/s)	3.57×10^{15}	Autres calculs 3.64×10^{15} [5]	3×10^{15}	2.90×10^{15}

Tableau III-11 : La fonction diélectrique réelle a $\omega = 0$ pour les trois matériaux.

Matériaux	Monocouche ZrSe2	Bicouches ZrSe2	Tri-couches ZrSe2
$\epsilon_x(0) = \epsilon_Y(0)$	6.86	10.75	12.17
$\epsilon_z(0)$	3.30	5.71	6.51

III.5.3 La réflectivité :

La réflexion sur la surface d'un matériau est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité, noté habituellement $R(\omega)$. La réflectivité de nos matériaux est illustrée dans les (Figure III-28) (Figure III-29) (Figure III-20).



III-30 : La réflectivité de ZrSe₂

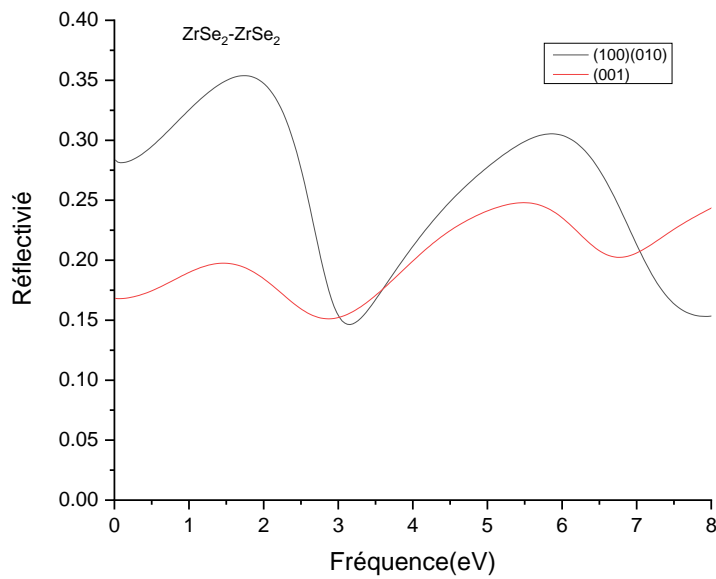


Figure III-31: La réflectivité de bicouches ZrSe₂.

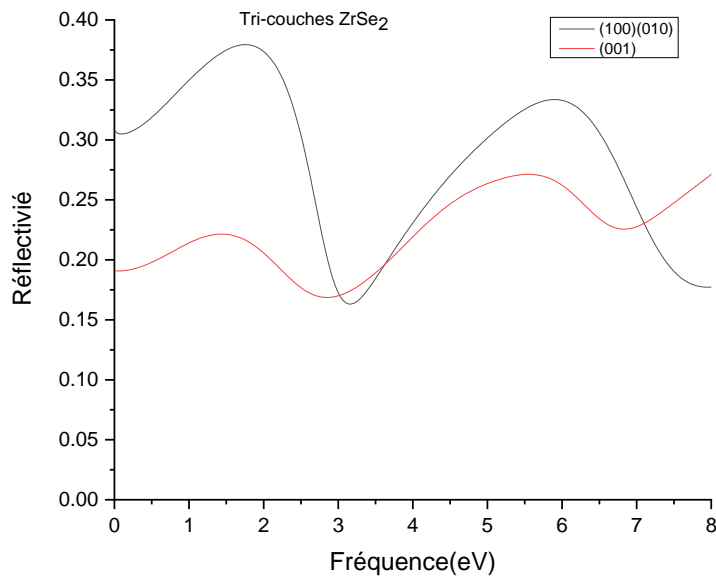


Figure III-32: La réflectivité du Tri-couches ZrSe₂.

Ces figures montrent clairement que la réflectivité des matériaux étudiés est relativement faible dans la gamme spectrale qui s'étale de l'infrarouge vers le Visible. Ainsi, la limite statique de R est de (19.84%) (28.17%) (31.74%) lorsque $\vec{E} // (100)$ et $\vec{E} // (010)$ et (8.75%) (16.82%) (19.11%) lorsque $\vec{E} // (001)$ pour (monocouche) (bicouches) (tri-couches) de ZrSe₂ respectivement comme le montrent les valeurs du Tableau III-13 ci-dessous, au-delà de laquelle

R augmente rapidement pour atteindre un maximum à environ (26.25%) (35%) (37.5%) lorsque $\vec{E} // (100)$ et $\vec{E} // (010)$ et (11%) (20%) (22.5%) lorsque $\vec{E} // (001)$ pour (monocouche) (bicouches) (tri-couches) de ZrSe₂ respectivement. Par la suite, R diminue progressivement pour atteindre un minimum dans la région des UV, ces matériaux deviennent ainsi transparents dans ce domaine spectral.

Tableau III-12 : la réflectivité des trois matériaux à $\omega = 0$

$\omega = 0$	Monocouche ZrSe ₂	Bicouches ZrSe ₂	Tri-couches ZrSe ₂
$R_x=R_y$	19.84%	28.17%	31.74%
R_z	8.75%	16.82%	19.11%

III.5.4 Absorption :

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption α (absorbance). Les spectres d'absorption de nos matériaux sont représentés sur la Figure III.11. Aux basses énergies (dans l'infrarouge), l'absorption des deux matériaux est pratiquement nulle, associée à leur faible réflectivité dans ce domaine spectral, ces matériaux peuvent donc être considérés comme étant transparents aux rayonnements infrarouges. Au-delà d'une certaine limite appelée bord d'absorption située à environ (1) (0.75) (0.75) eV pour (monocouche) (bicouches) (tri-couches) de ZrSe₂ respectivement, l'absorption de nos matériaux augmente rapidement pour atteindre un pic d'absorption local dans la région du spectre visible. Il est important de constater sur les Figure III-33, Figure III-34, Figure III-35 que les deux matériaux sont caractérisés par une large bande d'absorption qui s'étale de la région du visible vers l'extrême UV, suggérant ainsi que ces matériaux sont optiquement actifs dans ce domaine spectral.

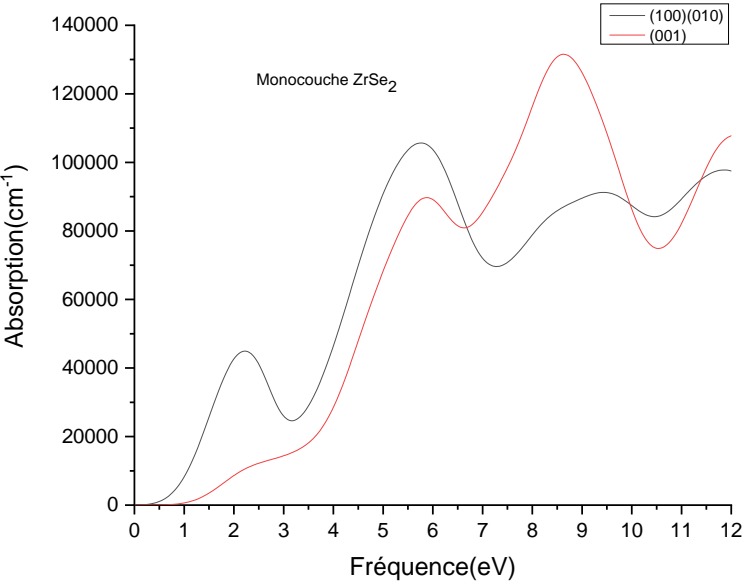


Figure III-36 : L'absorption de Monocouche ZrSe₂.

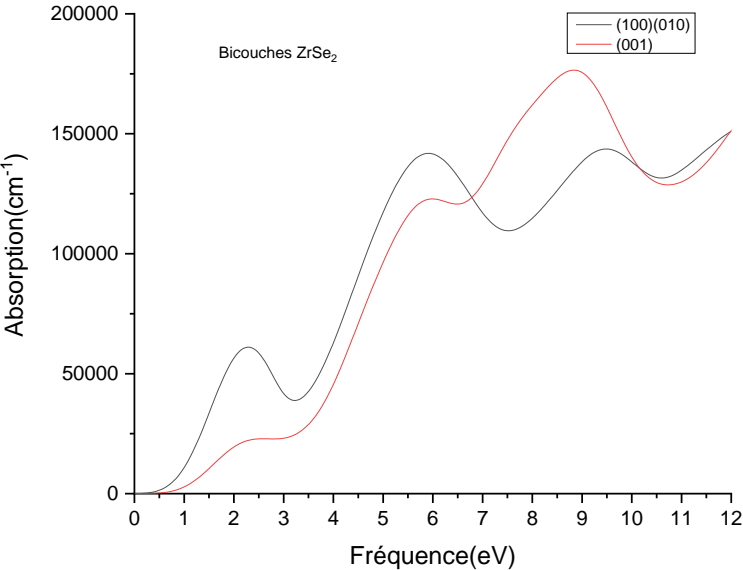


Figure III-37: L'absorption du Bicouches ZrSe₂.

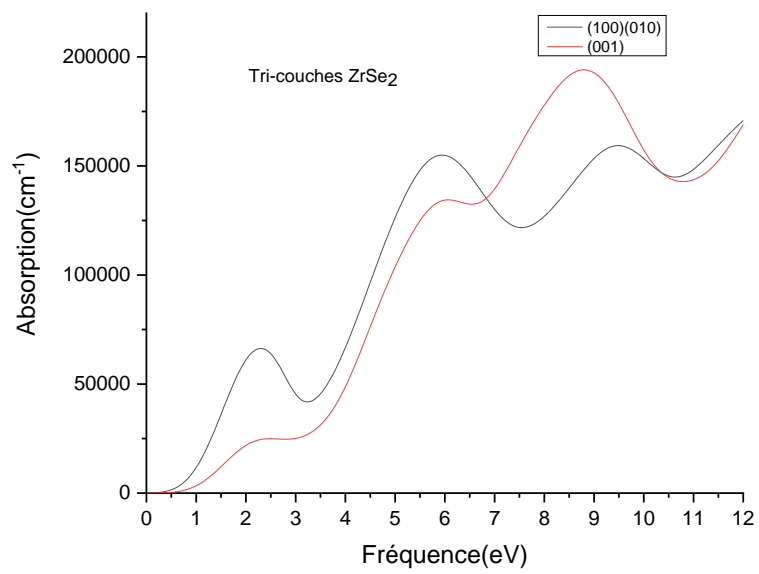


Figure III-38: L'absorption du Tri-couches ZrSe₂

References :

- [1] Amari, Rabie. Etude de l'effet de dopage sur les propriétés physiques et chimiques des semiconducteurs à base d'oxyde synthétisées par la technique sol-gel spin coating. Diss. Université de M'sila, 2020.
- [2] Shujing Li, Mei Zhou, Xiaohui Wang, Fawei Zheng, and Ping Zhang. Tunable direct-indirect band gaps of ZrSe₂ nanoribbons. *Journal of Applied Physics* 124, 034304 (2018).
- [3] Jaiswal Hemendra Nath, Liu Maomao, Shahi Simran, Yao Fei, Zhao Qiyi, Xu Xinlong, Li Huamin. Localized Surface Plasmon Resonance on Two-Dimensional HfSe₂ and ZrSe₂. *Journal of Semiconductor Science and Technology* (2018).
- [4] Waters, Kendall R., et al. "Differential forms of the Kramers-Kronig dispersion relations." *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 50.1 (2003): 68-76
- [5] Qiyi Zhao, Yaohui Guo, Keyu Si, Zhaoyu Ren, Jintao Bai, and Xinlong Xu. Elastic, electronic, and dielectric properties of bulk and monolayer ZrS₂, ZrSe₂, HfS₂, HfSe₂ from van der Waals density-functional theory. *Physica Status Solidi (b)* 254(9) (2017)

Conclusion Générale

Conclusion générale :

L'idée si on peut isoler une ou plusieurs couches de matériaux de mêmes types ou de types différentes, on peut les empiler les unes sur les autres, cela permet de combiner différentes propriétés pour faire des dispositifs efficaces ou de créer des nouveaux matériaux.

Dans notre travail on a vu l'effet de varier le nombre de couches à partir d'un matériau monocouche ZrSe₂ sur les propriétés électroniques et optiques. En utilisant l'approximation GGA-PBE dans le cadre de la DFT comme il est implémenté dans le code CASTEP.

On a trouvé

- Pour les propriétés électroniques, on a vu que :
 - La nature de la bande interdite ne change pas, elle reste indirecte pour les mêmes points de transition $\Gamma_V \rightarrow M_C$.
 - La largeur de la bande interdite, la valeur de la largeur décroît légèrement avec l'augmentation de nombre des couches.
- Pour les propriétés optiques, on a vu que :
 - Selon les fréquences d'absorption de ces trois matériaux anisotropes, le domaine de leurs utilisations est le domaine infrarouge.
 - On peut utiliser ces matériaux pour génère les fréquences doubles (SHG), triples (THG) selon la valeur de $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$.
 - Aussi pour le mixage de quatre ondes (FWM), ici le domaine est l'infrarouge (spectre Raman).
 - Modifier l'indice non linéaire de réfraction, ceci on modifions l'intensité du faisceau laser on a $n = n_0 + n_2 I$ où $n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 C} \chi^{(3)}$.

Résumé

En utilisant le programme (CASTEP) qui utilise la méthode de pseudo-potentiel, qui est basé de la théorie fonctionnelle de densité (DFT), Nous avons donc essayé de varier le nombre de couches du matériau $ZrSe_2(2H)$ hexagonale en allant d'une couche vers trois couches superposées l'une sur l'autre et on a vu l'effet de cette combinaison sur les propriétés électroniques et optiques. On a utilisé l'approximation gradient généralisée (GGA).

Mots clés : Matériau 2D, DFT, Métaux de transition dichalcogénures, $ZrSe_2$.

Abstract

Using the program (CASTEP) which uses the pseudo-potential method, which is based on the functional density theory (DFT), So we have tried to vary the number of layers of the $ZrSe_2$ (2h) material Layer to three layer superimposed on each other and we saw the effect of this combination on electronic and optical properties used the generalized gradient approximation (GGA).

Keywords: 2D, DFT, Dichalcogenide transition metals; $ZrSe_2$.

ملخص

باستخدام برنامج (CASTEP) الذي يستخدم أسلوب الكمونات الزائفة، التي تستند الى نظرية الكثافة الوظيفية، لذلك حاولنا تغيير عدد طبقات مادة $ZrSe_2(2H)$ السداسية عن طريق الانتقال من طبقة إلى ثلاث طبقات فوق بعضها البعض ورأينا تأثير هذا المزيج على الخصائص الإلكترونية والخصائص البصرية المستخدمة في التقريب المعمم للتدرج GGA

الكلمات الرئيسية: المواد ثنائية الابعاد 2D ، DFT ، المعادنا لانتقالية ثنائية الكالكوجينيد؛ $ZrSe_2$