

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOAT

جامعة عمار تـلـجـي بالـاـغـواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département: Sciences de la Matière

## Mémoire de Master

**Domaine** : Sciences de la matière

**Filière** : Physique

**Option** : Physique des matériaux

Présenté par:

ALAOUI Mokhtar

THEME

---

**Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques  
des dichalcogénures de métaux de transition  $MX_2$  (M=Mo; W et X=S; Se)**

---

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr.HALIT Mohamed

Professeur

Président

Mr. BOUCHENAFI Mohamed

MCB

Examineur

Mr.MEBARKI Hanifi

MAA

Encadreur

Année universitaire 2019/2020

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A celle qui ma donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère **M. Messaouda.***

*A mon père **A.Slimane** qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

*Que dieu les gardes et les protège.*

*A mon encadreur Monsieur **M.HANIFI.***

*A mes frères **Karim, Aissa** et A mes sœurs **Turkja, Horia, Fadila.***

*A ma fiancée **Gouta.***

*A mes **amies.***

*Toute ma famille.*

*A tous ceux que j'aime.*

*A tous mes professeurs*

*Et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*

### *Remerciement*

*Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.*

*J'exprime ma gratitude remerciement à mon encadreur à **Monsieur M. hanifi** maître Assistant-A à l'université de **LAGHOUAT**, de m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier aussi l'ensemble des enseignants de Département de sciences de la matière à l'université **AMAR TELIDJI, LAGHOUAT** pour leur encadrement tout au long de mes cinq années de formation, et tous les étudiants de la promotion Master physiques des Matériaux 2020.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **HALIT Mohamed**, professeur à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, et Monsieur **BOUCHENAFI Mohamed** Maître de Conférence-B à l'université de Laghouat, pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à monsieur, **LAGOUN** Brahim et monsieur, **CHRIET** abd alrahmane et monsieur, **MAABAD** Saïd pour leurs aides.*

*Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*Alaoui mokhtar*

# TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES .....	IV
Liste des figures .....	VI
Liste de tableaux.....	VII
Liste des abréviations .....	VIII
Introduction Générale.....	2
Généralités sur les matériaux dichalcogénures de métaux de transition.....	6
I-1 Introduction .....	6
I-2 Les métaux de transition.....	6
I-3 Les chalcogénures.....	6
I-4 Les matériaux dichalcogénures de métaux de transition .....	7
I-5 Les propriétés structurales des $\text{MX}_2$ .....	7
I-6 Les propriétés élastiques.....	9
I-6.1 Tenseur de contrainte .....	10
I-6.2 Le tenseur de déformation .....	11
I-6.3 La loi de Hooke.....	12
I-6.4. Relations de symétrie .....	13
I-6.5 Les conditions de stabilité mécanique .....	14
I-6.6 Les grandeurs élastiques des solides.....	14
I-7 Les propriétés électroniques .....	16
I-7.1 la structure de bandes.....	16
I-7.2 Zone de Brillouin .....	17
I-8 Les propriétés optiques .....	18
I-8.1 La fonction diélectrique .....	18
I-9 Domaine d'application des dichalcogénures de métaux de transitions $\text{MX}_2$ .....	19
I-9.1 Application catalytique.....	19
I-9.2 L'intercalation .....	20
I-9.3 La lubrification .....	20
Références Bibliographiques du Chapitre I .....	21
Chapitre II Cadre Théorique .....	24
II-1 Théorie fonctionnelle de la densité (DFT) .....	24
II-1-1 Introduction .....	24
II-1-2 Équation de Schrödinger indépendante du temps d'un cristal .....	24

II-1-3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	25
II-1-4.L'approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	26
II-2 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT .....	27
II-2-1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	27
II-2-2 Les équations de Kohn-Sham.....	28
II-2-3 Les approximations d'échange-corrélation .....	29
II-2-4 solution de l'équation de Kohn et Sham.....	30
II-3 Méthode de calcul .....	32
II-3-1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	32
II-3-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	32
II-3-3 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) .....	34
II.3.4 Les rôles des énergies de linéarisation.....	35
II.3.5 Développement en orbitales locales.....	35
II.3.6 La méthode (LAPW+LO).....	35
II.3.7 La méthode (APW+Lo) .....	36
II.3.8. Le concept de la méthode (FP-LAPW).....	37
II-4 Le code WIEN2k.....	37
Références Bibliographiques du Chapitre II .....	40
Chapitre III Résultats et Discussion .....	42
III.1 Introduction .....	42
III.2 Détails de calcul .....	42
III.3 Les propriétés structurales des composés $MX_2$ (M=Mo; W et X= S ; Se) .....	43
III.4 Les Propriétés élastiques des composés $MX_2$ (M=Mo; W et X=S; Se).....	47
III.4-1 Les constantes élastiques $C_{ij}$ .....	47
III.4-2. Stabilité mécanique .....	48
III.4-3 Les modules d'élastiques .....	48
III.4-4 Anisotropie du comportement élastique.....	49
III-4-5 Température de Deby.....	50
III.5 Propriétés électroniques des composés $MX_2$ (M=Mo; W et X= S; Se).....	50
III.5.1 Les structures des bandes des composés binaires $MoS_2$ , $MoSe_2$ , $WS_2$ et $WSe_2$ .....	51
III.5.2. Densité d'états (DOS) des composés binaires $MoS_2$ , $MoSe_2$ , $WS_2$ et $WSe_2$ .....	54
Références Bibliographiques du Chapitre III.....	57
Conclusion générale .....	59

## Liste des figures

Figure <b>I.1</b> : Tableau périodique illustre les métaux de transition et les chalcogénures. ....	7
Figure <b>I.2</b> : La structure cristalline des chalcogénures de métaux de transition $\text{MX}_2$ [8]. a : Coordination trigonale prismatique des atomes de X dans $\text{MX}_2$ . ....	8
Figure <b>I.3</b> : Les structures des formes :(a) hexagonale ( $2\text{H-MX}_2$ ), (b) rhomboédrique ( $3\text{R-MX}_2$ ). ....	9
Figure <b>I.4</b> : Les forces au sein d'un objet. ....	10
Figure <b>I.5</b> : Composantes du tenseur des contraintes. ....	11
Figure <b>I.6</b> : Structure de bande d'énergie : a-gap direct et b-gap indirect. ....	17
Figure <b>I.7</b> Première zone de Brillouin d'une structure hexagonal. Les points de haute symétrie et leurs coordonnées figurant sur le schéma. ....	17
Figure <b>II. 1</b> : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham. ....	32
Figure <b>II. 2</b> : Représentation de Potentiel «Muffin-Tin». ....	33
Figure <b>II. 3</b> : Structure du code Wien2k ....	39
Figure <b>III. 1</b> : La variation de l'énergie en fonction du rapport $c/a$ pour $\text{MoS}_2$ et $\text{MoSe}_2$ . ....	44
Figure <b>III. 2</b> : La variation de l'énergie en fonction du rapport $c/a$ pour $\text{WS}_2$ et $\text{WSe}_2$ . ....	45
Figure <b>III. 3</b> : La variation de l'énergie en fonction du volume pour $\text{MoS}_2$ et $\text{MoSe}_2$ . ....	45
Figure <b>III. 4</b> : La variation de l'énergie en fonction du volume pour $\text{WS}_2$ et $\text{WSe}_2$ . ....	46
Figure <b>III. 5</b> : Structure de bande du composé $\text{MoS}_2$ en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ. ....	51
Figure <b>III. 6</b> : Structure de bande du composé $\text{MoSe}_2$ en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ. ....	52
Figure <b>III.7</b> : Structure de bande du composé $\text{WS}_2$ en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ. ....	52
Figure <b>III.8</b> : Structure de bande du composé $\text{WSe}_2$ en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ. ....	53
Figure <b>III. 9</b> : Densité d'états totale (DOS) et partielles de $\text{MoS}_2$ calculé par TB-mBJ. ....	55
Figure <b>III. 10</b> : Densité d'états totale (DOS) et partielles de $\text{MoSe}_2$ calculé par TB-mBJ. ....	55
Figure <b>III. 11</b> : Densité d'états totale (DOS) et partielles de $\text{WS}_2$ calculé par TB-mBJ. ....	55
Figure <b>III. 12</b> : Densité d'états totale (DOS) et partielles de $\text{WSe}_2$ calculé par TB-mBJ. ....	56

## Liste de tableaux

Tableau <b>I. 1</b> : Nombre de composantes indépendantes $C_{ij}$ pour chaque système cristallin.....	13
Tableau <b>II.1</b> : Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI).....	25
Tableau <b>III.1</b> : Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés binaire $MX_2$ (M=Mo; W et X=S; Se) par l'approximation GGA-PBE.....	43
Tableau <b>III.2</b> : Les constants de réseau optimisées (a, c), le module de compressibilité B et sa dérivée B' et positions Wyckoff des composés $MX_2$ (M=Mo; W et X=S; Se) calculé par GGA-PBE.....	47
Tableau <b>III.3</b> : Les constantes élasticités $C_{ij}$ (GPa) des composés $MX_2$ (M=Mo; W et X= S; Se) ..	48
Tableau <b>III. 4</b> : Modules d'élasticités (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ , rapport B / G et anisotropie Au des composés $MX_2$ (M=Mo; W et X= S; Se) calculées par la GGA-PBE. Les indices V, R et H correspondent respectivement à l'approximation de Voigt, Reuss et Hill.....	49
Tableau <b>III.5</b> : La vitesse du son longitudinale, transversale, moyenne et température de Debye $\Theta_D$ pour $MoS_2$ , $MoSe_2$ , $WS_2$ et $WSe_2$ . .....	50
Tableau <b>III. 6</b> : Les valeurs du gap pour des composés $MX_2$ (M=Mo; W et X=S, Se) calculé par GGA-PBE et TB-mBJ.....	54

## Liste des abréviations

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctionalTheory).
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
<b>PBE</b>	Perdew-Burke-Ernzerhof
<b>TB-mBJ</b>	Becke-Johnsonmodifié par Tran-Blaha.
<b>APW</b>	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave).
<b>APW+LO</b>	Onde plane augmentée en orbitales locales
<b>FP-LAPW</b>	Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave).
<b><math>E_F</math></b>	Energie de Fermi.
<b>DOS</b>	Densité d'états (Density of states).
<b>TDOS</b>	Densité d'états totale (Total density of states).
<b>PDOS</b>	Densité d'états partielle (Partial density of states).

# **Introduction**

## **générale**

## Introduction Générale

Les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon, etc.....) sont disponibles en quantités limitées. Même si la courbe de découverte de nouveaux gisements suit la courbe de consommation, il apparaît probable, selon de nombreuses estimations, qu'à terme d'une cinquantaine d'année des problèmes d'approvisionnement pourraient se faire sentir. Ses utilisations conduisent à intensive met en péril l'écosystème mondial car la combustion de ces matériaux le dégagement de gaz carbonique, principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement de la planète.

Face à cette crise environnementale et énergétique de nombreuses voies de recherche en fin de 20 ème siècle se sont donc orientés vers l'utilisation des énergies renouvelables (géothermie, éolien, hydraulique et solaire). Parmi celles-ci, on trouve l'énergie solaire photovoltaïque qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique en utilisant des dispositifs à base des semi-conducteurs appelés cellules solaires photovoltaïque [1]. Le matériau le plus couramment utilisé dans ces cellules reste le silicium, malgré la concurrence toujours plus rude des tellurures de cadmium, des chalcogénures et des arséniures de gallium.

Nous nous sommes intéressés dans ce cadre l'étude des matériaux appelés dichalcogénures de métaux de transitions. Ces matériaux appartiennent à la famille des matériaux lamellaires de formule  $MX_2$ , où M est un Métal de transition de l'un des groupes IV, V ou VI du tableau périodique, et X est un chalcogénure. il ont récemment émergé comme une nouvelle famille de semi-conducteurs lamellaires et un grand intérêt leurs a été attribué par plusieurs applications dans de nombreux domaines tels que la catalyse de l'hydro désulfurisation du produits pétroliers [2], la lubrification solide, le stockage de l'énergie dans les batteries [3] ou encore la conversion photovoltaïque en raison de leur potentiel tant que matériaux actifs dans les dispositifs photovoltaïques.

Dans cette mémoire, nous sommes intéressé à étudier les propriétés, élastiques et électroniques des dichalcogénures de métaux de transition appartenant au groupe VI qui sont : le disulfure de molybdène ( $MoS_2$ ), le diséléniure de molybdène ( $MoSe_2$ ), le disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) ainsi que le diséléniure de tungstène ( $WSe_2$ ). Pour mener à bien ce travail nous l'avons structuré comme suit :

Le premier chapitre est consacré à fournir une recherche bibliographique détaillée des dichalcogénures de métaux transition, en passant en revue l'étude de leurs propriétés physique générales (structurales, élastiques, électroniques et optiques) ainsi que les domaines de leur application.

Le deuxième chapitre présente le cadre théorique, traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT), et montrons les approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation pour résoudre les équations de Kohn et Sham [4], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. et nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) ainsi que le code de calcul WIEN2k.

Le troisième chapitre présente, les résultats principaux de nos calculs obtenus telles que les propriétés structurales propriétés, électroniques, élastiques et leurs interprétations avec une comparaison de ceux-ci à des résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Finalement, on achèvera notre travail par une conclusion générale.

## Références Bibliographiques

- [1] X. Li, X. Zang, X. Li, M. Zhu, Q. Chen, K. Wang, et al. Hybrid heterojunction and solid-state photoelectrochemical solar cells . *Adv Energy Mater*, 4 (2014), p. 1400224
- [2] Things you could do with graphene.
- [3] X. Zang, Q. Chen, P. Li, Y. He, X. Li, M. Zhu, et al. Highly flexible and adaptable, all-solid-state supercapacitors based on graphene woven-fabric film electrodes. *Small*, 10 (2014), pp. 2583-2588
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A*. 1965, 140, 1133.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les matériaux dichalcogenures de métaux de transition**

# Généralités sur les matériaux dichalcogénures de métaux de transition

## **I-1 Introduction**

Les dichalcogénures des métaux de transition (en anglais Layered Transition Metal Dichalcogenides, TMDC) appartiennent à la famille des matériaux lamellaires de formule  $\text{MX}_2$ , 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) [1]. Ils représentent l'une des familles les plus riches au sein de l'ensemble des composés anisotrope lié à leur structure bidimensionnelle (2D). Ces composés lamellaires sont apparus au fil des temps comme des matériaux-modèles à cause de leurs propriétés physiques et chimiques étonnantes [2]. Depuis l'isolant ( $\text{HfS}_2$ ) jusqu'au métal ( $\text{NbS}_2$ ), en passant par le semi-conducteur ( $\text{MoS}_2$ ).

Les matériaux étudiés au cours de ce travail appartiennent au groupe VI et sont le disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ), Diséléniure de molybdène ( $\text{MoSe}_2$ ), le disulfure de tungstène ( $\text{WS}_2$ ) et diséléniure de tungstène ( $\text{WSe}_2$ ). Ces composés ont été intensivement étudiés par Wilson et Yoffe à la fin des années 1960 [3] et par Jean Rouxel durant les années 1970 à 1980[4].

L'objectif de ce premier chapitre est une description de nos composés en mentionnant quelques propriétés physiques et leurs domaines d'application.

## **I-2 Les métaux de transition**

Ce sont les 38 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 qui sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale **d** des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période.

Les quatre caractéristiques répandues dans la famille des métaux de transition sont les suivantes :

- ils forment des composés colorés.
- ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- certains éléments sont bons catalyseurs.
- ils peuvent former des complexes.

## **I-3 Les chalcogénures**

Les chalcogénures sont les éléments chimiques inscrits sur la colonne 16 du tableau périodique tel que le Soufre (S), Sélénium (Se) et Tellure (Te), Leur couche externe présente un déficit de deux électrons. Leurs principales caractéristiques résident dans le fait qu'ils présentent :

- un grand domaine de transmission du rayonnement qui s'étend du visible jusqu'à l'infrarouge lointain.
- une tension de vapeur non négligeable lorsqu'ils sont fondus.

#### I-4 Les matériaux dichalcogénures de métaux de transition

Les matériaux dichalcogénures de métaux de transition sont des composés chimiques formés de deux éléments chimiques simples M est un métal de transition et X c'est un chalcogène. Dans notre travail on a choisi le molybdène et le tungstène comme métaux de transition sachant que ; le molybdène est un élément chimique, de symbole **Mo** et de numéro atomique 42, avec deux configurations électroniques dont l'une est instable :  $[Kr]4d^5 5s^1$  et l'autre stable :  $[Kr]4d^4 5s^1 5p_x^1$  et le deuxième métal c'est le tungstène qui est un élément chimique du tableau périodique de symbole **W** et de numéro atomique 74, c'est un métal de transition gris-acier blanc, très dur, et lourd, leur configuration électronique est  $[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$ .

On a choisi aussi le soufre et le sélénium comme chalcogénures sachant que le premier est un élément chimique de couleur jaune, de symbole **S**, de numéro atomique 16 sa configuration électronique  $[Ne]3s^2 3p^4$ , tendit que le deuxième chalcogène, de symbole **Se** et de numéro atomique 34, sa configuration électronique  $[Ar]4s^2 4p^4$ , il ne réagit pas avec l'eau, il brûle dans l'air, il réagit avec les bases et l'acide nitrique, il est souvent toxique par inhalation et ingestion, il se trouve souvent sous deux formes l'une est de la couleur rouge et l'autre grise .

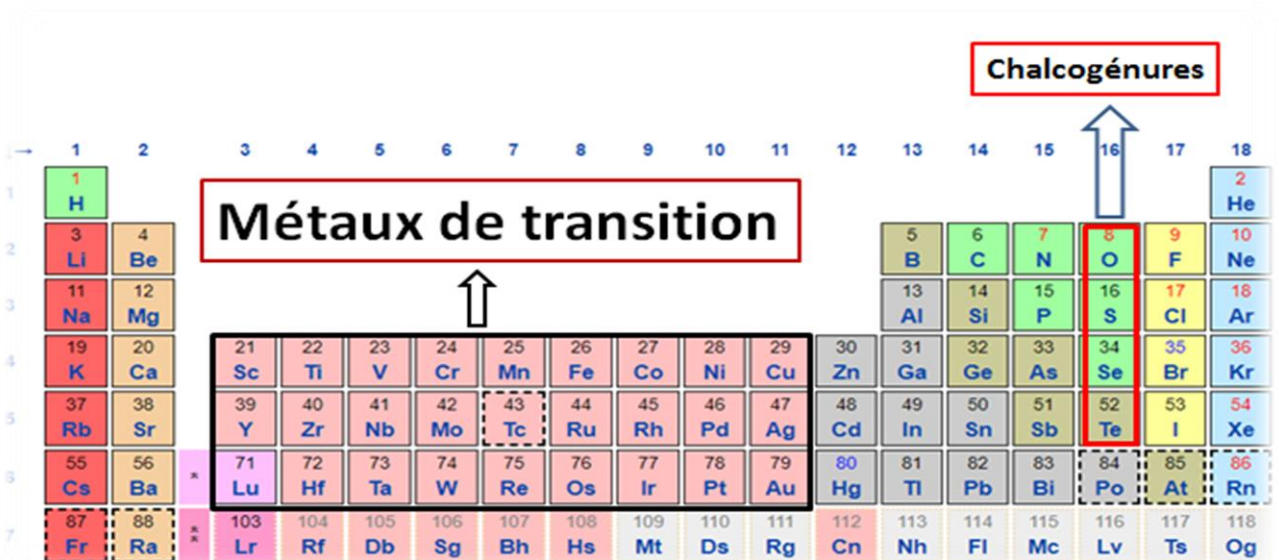


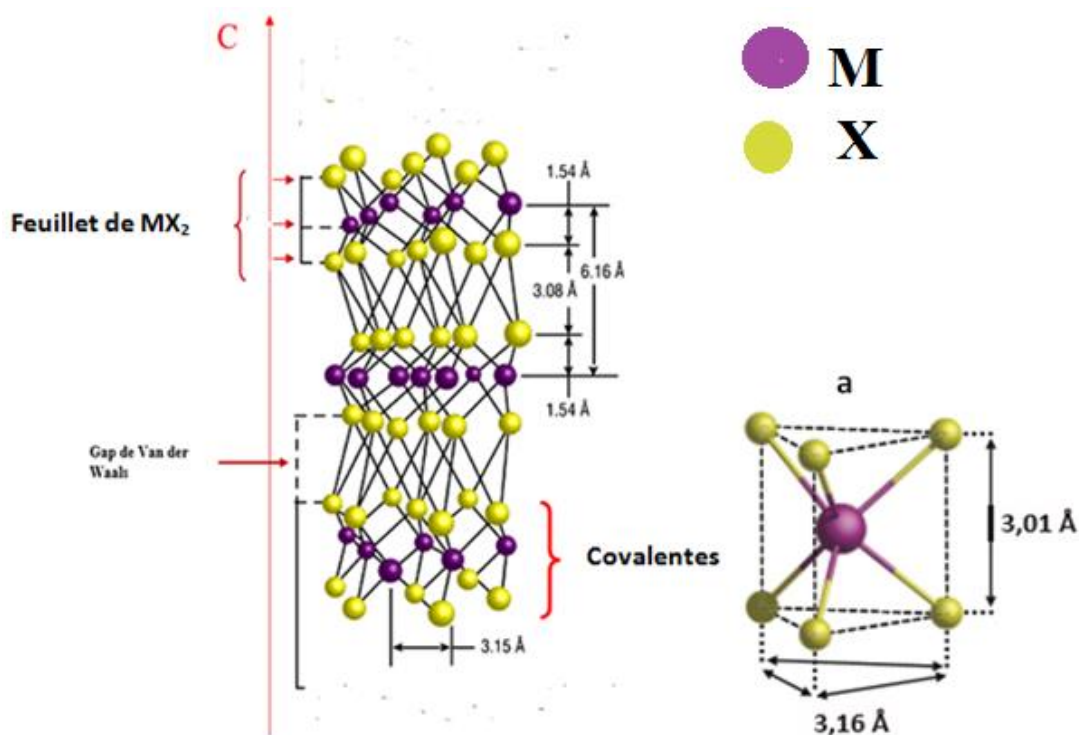
Figure I. 1: Tableau périodique illustre les métaux de transition et les chalcogènes.

#### I-5 Les propriétés structurales des $MX_2$

Les dichalcogénures  $MX_2$  sont des composés lamellaires dont la structure rappelle celle du graphite. Ils sont constitués de feuillets bidimensionnels infinis selon l'axe C, comportant trois

couches atomiques selon la séquence X-M-X, X-M-X et X-M-X, les couches externes de chaque feuillet sont constituées d'atomes de chalcogène (S ou Se) en arrangement hexagonal compact et en coordination trigonale prismatique par rapport aux atomes de métal. Tandis que la couche centrale est composée d'atome métallique (Mo ou W) (voir Figure I.2).

Les liaisons M-X à l'intérieur des feuillets sont fortes, de natures covalentes et les liaisons entre feuillets (X-X) sont beaucoup plus faibles de type van der Waals faibles.



**Figure I.2:** La structure cristalline des chalcogénures de métaux de transition  $\text{MX}_2$  [8].  
a : Coordination trigonale prismatique des atomes de X dans  $\text{MX}_2$ .

L'empilement des feuillets X-M-X selon l'axe C donne naissance à de nombreux polytypes, Toutes les formes de polytypes possibles résultent de glissements latéraux de feuillets, voire d'une alternance de feuillets octaédriques ou trigonaux prismatiques. Ils sont répertoriés selon l'appellation 1T, 2H, 3R, 4H et 6R. Dans cette notation, le chiffre indique le nombre de sandwiches X-M-X par cellule élémentaire le long de l'axe C, et T, H, R indiquent respectivement les symétries trigonale, hexagonale ou rhomboédrique des mailles élémentaires. Les communs pour les composés étudiés sont le 2H et le 3R comme résumé sur les figures (I.3-a et I.3-b).

Le polytype 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 polytype 3R correspond à un

empilement rhomboédrique, il comprend trois (03) couches par cellule unitaire, il appartient au groupe d'espace  $C_{3v}^5$  (R3m) [5-8].

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.

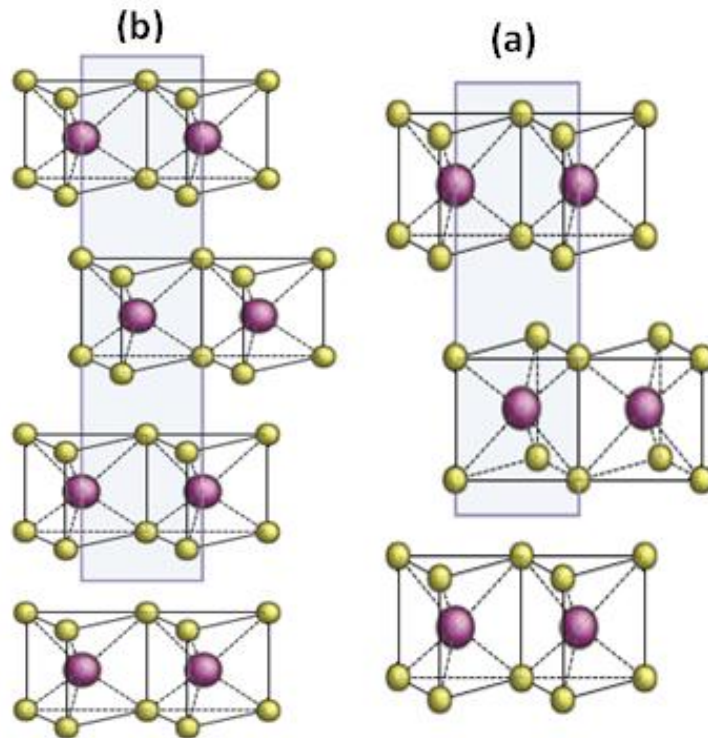


Figure I.3: les structures des formes :(a) hexagonale (2H-MX<sub>2</sub>), (b) rhomboédrique (3R-MX<sub>2</sub>).

On a choisi le polytype 2H (hexagonale) pour l'étude de nos composés MX<sub>2</sub>.

## I-6 Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques et mécaniques des solides traduisent leurs réactions à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Dans le cas le plus simple de tels facteurs sont les actions mécaniques : compression, traction, flexion, choc, torsion. Outre les interventions mécaniques, elles peuvent être thermiques, magnétiques, etc.....

Un cristal est soumis à une contrainte se déforme de manière linéaire par rapport à cette contrainte pourvu que la déformation engendrée soit faible. Lorsque la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état standard de manière réversible. Ce comportement observé pour tous les matériaux est dit « élastique ». De plus on constate que la quantité de déformation est

proportionnelle aux contraintes appliquées. Au niveau microscopique cela implique que le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié aux tenseurs des contraintes par une loi linéaire (loi de Hooke).

### I-6.1 Tenseur de contrainte

Si un corps se trouve sous l'action des forces extérieures, en chacun de ses points apparaissent des contraintes mécaniques. On dit alors que le corps se trouve à l'état de contrainte.

Une contrainte est une mesure de la force exercée par unité de surface.

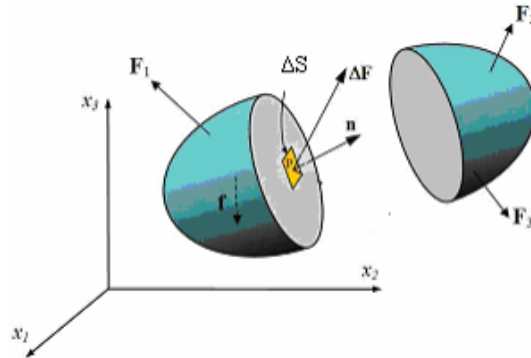


Figure I.4 : Les forces au sein d'un objet.

Considérons un objet subissant des forces surfaciques  $F$  et des forces volumiques  $f$  et divisé en deux par un plan imaginaire (figure I.4). Un élément de surface  $\Delta S$  autour du point  $P$  et de vecteur normal  $\mathbf{n}$  subit une force résultante  $\Delta F$ . Si  $\Delta S$  est infiniment petit le rapport  $\Delta F/\Delta S$  devient  $dF/dS$ .

Le vecteur  $dF/dS$  est par définition le vecteur de contrainte  $T^{(n)}$  au point  $P$  associé au plan de vecteur normal  $\mathbf{n}$  :

$$T^{(n)} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta S} = \frac{dF}{dS} \quad \text{(I-1)}$$

Le vecteur de contrainte  $T^{(n)}$  n'est pas nécessairement colinéaire à  $\mathbf{n}$  et peut donc être scindé en trois composantes.

L'état de contrainte en un point peut être défini par tous les vecteurs de contrainte  $T^{(n)}$  associés à tous les plans qui intersectés ce point. On se satisfait dans la pratique de la connaissance des vecteurs de contraintes associés aux plans orthogonaux de vecteurs normaux  $e_1, e_2, e_3$ .

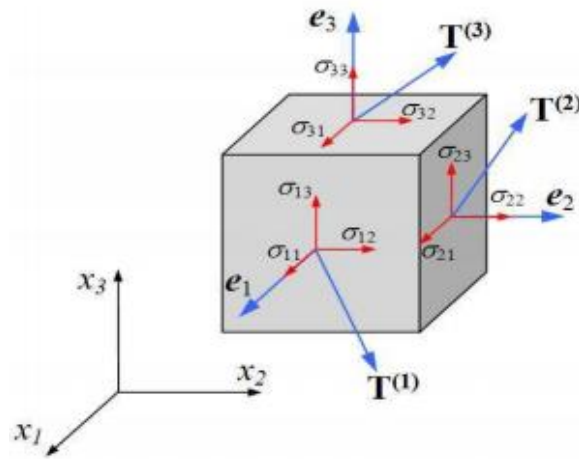


Figure I.5: Composantes du tenseur des contraintes

La décomposition des vecteurs de contrainte  $T^{(e1)}$ ,  $T^{(e2)}$  et  $T^{(e3)}$  selon les directions des axes (Figure I.5), de coordonnées cartésiennes est :

$$\begin{cases} T^{(e1)} = \sigma_{11}e_1 + \sigma_{12}e_2 + \sigma_{13}e_3 \\ T^{(e2)} = \sigma_{21}e_1 + \sigma_{22}e_2 + \sigma_{23}e_3 \\ T^{(e3)} = \sigma_{31}e_1 + \sigma_{32}e_2 + \sigma_{33}e_3 \end{cases} \quad (\text{I-2})$$

On note souvent le tenseur de contrainte  $T$  par  $\sigma$ , et on aura en notation matricielle :  $\sigma = \sigma_{ij}e_j$

Ainsi, en un point l'état de contrainte est caractérisé par neuf grandeurs  $\sigma_{ij}$  qui sont les composantes du tenseur d'ordre deux, tenseurs des contraintes mécaniques :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I-3})$$

Désignons par  $\sigma_{ij}$  la composante de la contrainte subie dans la direction  $i$  par la face perpendiculaire à l'axe  $j$ . Alors,  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$  sont des contraintes normales (traction ou compression),  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  etc. des contraintes tangentielles (cisaillement).

### I-6.2 Le tenseur de déformation

La déformation est une modification du volume ou de la forme d'un corps sous l'action de la force extérieure sans que sa masse change. C'est donc un processus dans lequel varie la distance entre certains points du corps. Les formes les plus simples de la déformation sont : la traction, la compression, la flexion, le cisaillement et la torsion.

Le tenseur de déformation décrit la déformation propre du corps. C'est un tenseur symétrique d'ordre deux ; il compte neuf composantes, dont six sont indépendantes, puisque les composantes symétriques par rapport à la diagonale principale sont égales entre elles  $e_{ij} = e_{ji}$  :

$$T_d = \begin{bmatrix} e_{11} & 1/2(e_{12} + e_{21}) & 1/2(e_{13} + e_{31}) \\ 1/2(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & 1/2(e_{23} + e_{32}) \\ 1/2(e_{31} + e_{13}) & 1/2(e_{32} + e_{23}) & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I-4})$$

On note  $T_d$  par  $\boldsymbol{\varepsilon}$  et on écrit:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I-5})$$

Avec  $e_{11} = \frac{\partial u}{\partial x} = \varepsilon_{11}$  représente l'allongement lors de l'extension du segment  $\Delta x$  projeté sur l'axe X.

Le sens des composantes  $e_{22} = \frac{\partial v}{\partial y} = \varepsilon_{22}$  ;  $e_{33} = \frac{\partial w}{\partial z} = \varepsilon_{33}$  est analogue.

Les composantes  $e_{21} = \frac{\partial v}{\partial x}$  et  $e_{31} = \frac{\partial w}{\partial x}$  déterminent la rotation de l'élément linéaire parallèle à l'axe X : dans le premier cas, autour de l'axe Z dans la direction de Y (dans le sens contraire à l'horloge) ; dans le deuxième cas, autour de l'axe Y dans la direction de l'axe Z (dans le sens contraire à l'horloge).

La composante  $e_{12} = \frac{\partial u}{\partial y}$  détermine la rotation de l'élément linéaire parallèle à l'axe Y autour de l'axe Z dans la direction de X (dans le sens de l'horloge) ;  $e_{13} = \frac{\partial u}{\partial z}$ , la rotation de l'élément linéaire autour de l'axe Y dans la direction de l'axe X (dans le sens de l'horloge). Les composantes  $e_{23} = \frac{\partial v}{\partial z}$  et  $e_{32} = \frac{\partial w}{\partial y}$  déterminent les rotations autour de l'axe X, dans le premier cas dans la direction de l'axe Y (dans le sens de l'horloge), dans le deuxième cas, dans la direction de l'axe Z (dans le sens contraire à l'horloge).

Avec  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont les composantes du vecteur déplacement suivant les axes X, Y, Z. Les composantes diagonales  $\varepsilon_{ii}$  décrivent les allongements ou les compressions, les autres  $\varepsilon_{ij}$  sont les composantes de la déformation de cisaillement.

### I-6.3 La loi de Hooke

La loi de Hooke généralisée exprime chaque composante du tenseur des contraintes comme une fonction linéaire des composantes du tenseur des déformations. La loi de Hooke est souvent écrite sous la forme [9] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I-6})$$

$$\text{Ou sous la forme } : \varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{I-7})$$

Où  $i, j, k$  et  $l$  varient de 1 à 3,  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{kl}$  sont respectivement les tenseurs de contrainte et de déformation. Le tenseur composé de coefficients  $C_{ijkl}$  est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de

rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau, et celui composé de coefficients  $S_{ijkl}$  tenseur des déformabilités ou des complaisances élastiques. Les tenseurs  $C$  et  $S$  ont a priori  $3^4 = 81$  composantes (chaque indice varie de 1 à 3). Toutefois nous avons vu que les tenseurs de contrainte et de déformation sont symétriques. Ils n'ont donc chacun que six composantes indépendantes, et leur liaison linéaire peut être alors réalisée à l'aide de 36 termes seulement, il en résulte :

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (S_{ijkl} = S_{klij}) \quad \text{(I-8)}$$

Le nombre des constantes indépendantes est alors, réduit encore à 21. C'est le nombre maximum des constantes élastiques indépendantes pour toute symétrie structurelle d'un cristal et il peut être encore réduit suivant la symétrie de celui-ci. Ainsi, la loi de Hooke se met sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{14} \\ \sigma_{15} \\ \sigma_{16} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{14} \\ \varepsilon_{15} \\ \varepsilon_{16} \end{bmatrix} \quad \text{(I-9)}$$

Contraintes                      constantes d'élasticités                      Déformation

#### I-6.4. Relations de symétrie

En pratique, les cristaux possèdent des symétries supplémentaires qui permettent de restreindre encore le nombre de composantes indépendantes du tenseur de rigidité, certaines d'entre elles sont nulles. Le tableau I.2 résume le nombre de composantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$  pour les sept systèmes cristallins.

Tableau I. 1: Nombre de composantes indépendantes  $C_{ij}$  pour chaque système cristallin.

Système cristallin	Nombre de $C_{ij}$
Triclinique	21
Monoclinique	13
Orthorhombique	9
Tétragonal	6-7
Rhomboédrique	6-7
Hexagonal	5
Cubique	3

Dans notre cas nos matériaux possédant une symétrie hexagonale, donc ils sont caractérisés par cinq constants élastiques indépendants  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$  et  $C_{44}$ , la matrice  $C$  s'écrit dans ce cas :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{bmatrix} \quad (\text{I-10})$$

### I-6.5 les conditions de stabilité mécanique

La condition de stabilité mécanique d'un réseau cristallin implique que la variation d'énergie interne sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes de constantes élastiques  $C_{ij}$ . Dans notre système hexagonal la stabilité mécanique nécessite que leurs constants élastiques indépendants obéissent aux conditions de Born suivantes [10]:

$$\begin{cases} C_{ii} > 0 \quad (i = 1,3,4) \\ C_{11} - C_{12} > 0; \quad (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2 \\ C_{11} + C_{12} + C_{33} > 0 \end{cases} \quad (\text{I-11})$$

### I-6.6 Les grandeurs élastiques des solides

Les paramètres élastiques nous permettent de déterminer la réponse du cristal à des forces extérieures. Ils se caractérisent par les constantes élastiques, le module de compressibilité, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, le module de Young et l'indice d'anisotropie universel. Ils jouent un rôle important dans la détermination de la résistance des matériaux. Les valeurs de ces paramètres élastiques nous fournissent des informations précieuses sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacentes et le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurelle [11,12]. Ces paramètres d'élasticité sont obtenus en utilisant les constantes  $C_{ij}$  dans le cadre de l'approximation de Voigt [13] (noté V dans l'index), qui donne la limite supérieure, celui de Reuss [14] (noté R dans l'index), qui donne la limite inférieure et enfin de Hill [15], qui donne les moyens entre les deux limites.

#### I-6.6.1 Le module de compressibilité

La compressibilité est une caractéristique d'un corps, définissant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression hydrostatique. Nous l'exprimons par les relations suivantes :

$$B_v = \frac{2}{9} \left( C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2} C_{33} \right) \quad (\text{I-1})$$

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{(C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13})} \quad (\text{I-13})$$

$$B_H = \frac{1}{2}(B_v+B_R) \quad (\text{I-14})$$

### I-6.6.2 Le module de cisaillement

Le module de cisaillement ou module de glissement ou encore module de Coulomb est la constante qui relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau élastique définie par :

$$G_v = \frac{1}{30} (7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44}) \quad (I-15)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left( \frac{((C_{11}+C_{21})C_{33}-2C_{13}^2)}{\frac{3B_V C_{44}(C_{11}-C_{12})}{2} + [(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2][C_{44} + \frac{(C_{11}-C_{12})}{2}]} \right) \quad (I-16)$$

$$G_H = \frac{1}{2} (G_R + G_v) \quad (I-17)$$

### I-6.6.3 Le coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson  $\nu$  caractérise la traction et la compression du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Il est défini comme :

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (I-18)$$

### I-6.6.4 Le module de Young

Le module de Young ou module d'élasticité constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope (résistance à la déformation uni axiale). Il s'exprime en fonction des modules de compressibilité B et de cisaillement G par la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (I-19)$$

### I-6.6.5 l'indice d'anisotropie universel

L'anisotropie élastique est traduite mécaniquement par une dépendance de la réponse élastique d'un matériau cristallin par rapport à la contrainte, pour un système isotrope  $A^u = 0$ , tandis que tout écart de zéro indique le degré d'anisotropie, donné par la relation suivante :

$$A^u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (I-20)$$

Où V et R les indices se réfèrent respectivement à Voigt et Reuss.

### I-6.6.6 Température de Debye et les vitesses de propagation des ondes élastiques

La température de Debye est un paramètre important qui détermine les propriétés thermodynamiques, c'est la température à laquelle les vibrations des atomes dans le solide atteignent leur maximum de mode possible, peut être calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir d'une mesure spécifique. L'une des méthodes standard pour

déterminer la température de Debye est de la calculer à partir des vitesses des ondes acoustiques qui sont à leur tour reliées au module d'élasticité par les équations suivantes :

$$\Theta_D = \frac{h}{K_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{I-21})$$

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{I-22})$$

$$V_l = \left[ \frac{3B+4G}{3\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-23})$$

$$V_t = \left[ \frac{G}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-24})$$

Où  $h$  est la constante de Plank,  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par molécule,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité du matériau et  $M$  est le masse moléculaire.  $V_m$ ,  $V_l$  et  $V_t$  sont respectivement les vitesses moyennes, longitudinales et transversales des ondes acoustiques.

## I-7 Les propriétés électroniques

Par leurs propriétés électriques, les matériaux peuvent être classés en trois groupes: les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. La mobilité des charges est liée à la structure de bandes électroniques. Plus précisément, la mobilité est liée à la masse des transporteurs de charges (trous et électrons), qui est inversement proportionnelle à la courbure des bandes de valences et de conduction.

### I-7.1 la structure de bandes

Les bandes d'énergie définissent les états d'énergie (E) possibles des 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.

Les dichalcogénures de métaux de transition sont des semi-conducteurs caractérisés par une bande d'énergie interdite indirecte et des transitions directes. Aux transitions directes sont associées des excitons de Wannier (délocalisés) [7], la structure électronique de ces composés indique que le haut de la bande valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM).

#### I-7.1.1 Gap direct

Les dichalcogénures à gap direct est par définition le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est situé dans le même vecteur d'onde K (Figure I.6a).

#### I-7.1.2 Gap indirect

Les dichalcogénures à gap indirect, dont les quels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des différents vecteur d'onde K de celui-ci (Figure I.5b).

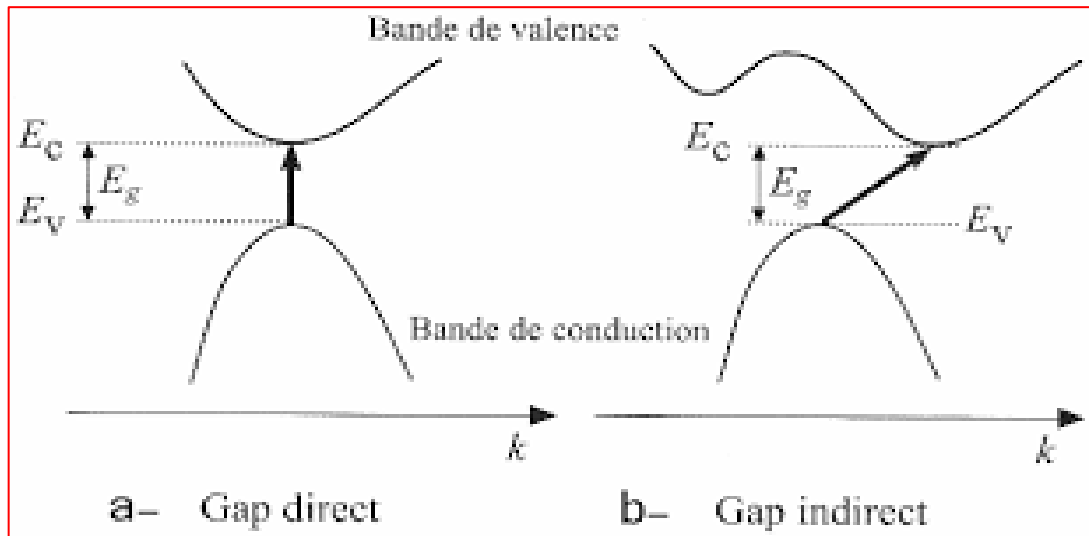


Figure I. 6: Structure de bande d'énergie : a-gap direct et b-gap indirect

### I-7.2 Zone de Brillouin

Une Zone de Brillouin, notée ZB est un sous-ensemble de l'espace réciproque de volume minimal permettant de décrire entièrement les fonctions périodiques (par exemple l'énergie des électrons) dans cet espace.

Les zones de Brillouin sont déterminées de la façon suivante : on choisit arbitrairement une origine du réseau réciproque puis on détermine les plans médiateurs des vecteurs de translation rejoignant les autres points de réseau, en commençant par les plus proches voisins puis pour distances croissantes. La cellule la plus petite est appelée première zone de Brillouin (Figure I.7).

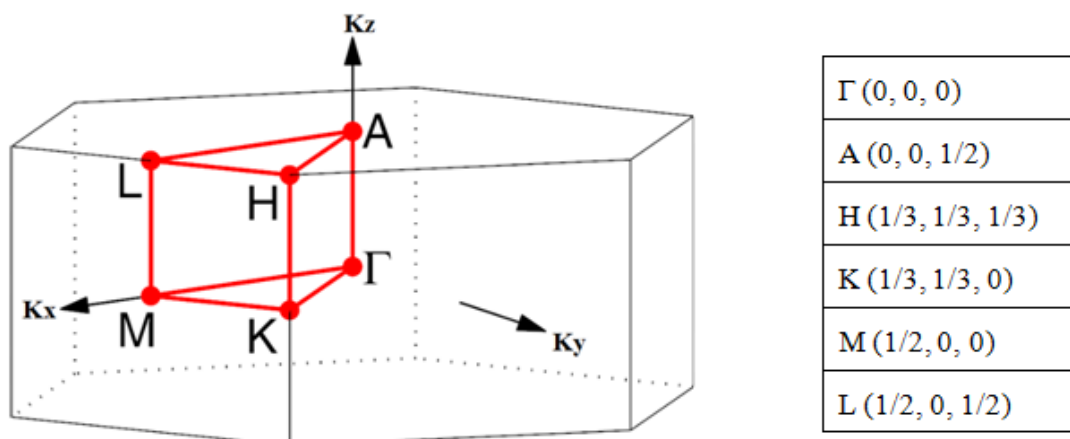


Figure I.7 Première zone de Brillouin d'une structure hexagonale. Les points de haute symétrie et leurs coordonnées figurant sur le schéma.

Les vecteurs primitifs du réseau direct sont:

$$a_1 = a (1, 0, 0)$$

$$a_2 = a \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$$

$$a_3 = a \left(0, 0, \frac{c}{a}\right)$$

Tandis que les vecteurs de réseau réciproques sont:

$$b_1 = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$$

$$b_3 = \frac{2\pi}{a} \left(0, 0, \frac{a}{c}\right)$$

## I-8 Les propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. Par propriétés optiques on entend la réponse d'un matériau à l'influence d'une radiation électromagnétique, en particulier, à la lumière visible, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission.

### I-8.1 La fonction diélectrique

La réponse d'un cristal à un champ électrique appliqué est complètement décrite par la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega, k)$ . Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides.

Selon l'approche définie dans Ehrenreich et Cohen [16], les propriétés optiques linéaires à une fréquence donnée dans les matériaux peuvent être exprimées par la fonction diélectrique complexe comme:  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  (I-25)

Où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  décrit l'absorption du rayonnement électromagnétique, et peut être exprimée dans l'approximation dipolaire par l'élément matriciel des transitions entre les bandes de valence occupées et les bandes de conduction inoccupées par l'équation suivante [17] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m_e^2 \omega^2} \int d^3 \sum_{mn'} |\langle Kn | P | Kn' \rangle|^2 \times f(Kn)(1 - f(Kn')) \delta(E_{Kn} - E_{Kn'} - \hbar\omega) \quad (I-26)$$

Où  $V$  le volume de la maille élémentaire,  $e$  et  $m_e$  la charge et la masse de l'électron,  $\hbar\omega$  est l'énergie du photon incident, l'intégrale est sur la zone de Brillouin (BZ),  $f(Kn)$  est la fonction de distribution de Fermi-Dirac,  $P$  est l'opérateur de moment  $(\hbar / i) \partial / \partial x$  et  $Kn$  est une fonction

d'onde. La partie réelle de la fonction électrique  $\varepsilon_1(\omega)$  décrivant le rayonnement incident dans le milieu,  $\varepsilon_1(\omega)$  peut être dérivé de  $\varepsilon_2(\omega)$  par la transformation de Kramers-Kronig [18,19]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{I-27})$$

Où  $p$  désigne la valeur principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$p = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{I-28})$$

Après avoir calculé  $\varepsilon(\omega)$ , de nombreux autres paramètres optiques dépendants de la fréquence, y compris l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $k(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , la réflectivité optique  $R(\omega)$ , la perte d'énergie  $L(\omega)$  et la conductivité optique  $Re\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$  peuvent être calculés en utilisant la formule suivante [17,20]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{I-29})$$

$$K(\omega) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varepsilon_1(\omega) - \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{I-30})$$

$$\alpha(\omega) = 2\omega K(\omega) \quad (\text{I-31})$$

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \quad (\text{I-32})$$

$$L_{\alpha\alpha}(\omega) = -\text{Im} \left( \frac{1}{\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega)} \right) \quad (\text{I-33})$$

$$Re\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im} \left( \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) \right) \quad (\text{I-34})$$

## I-9 Domaine d'application des dichalcogénures de métaux de transitions $\text{MX}_2$

L'utilisation principale des dichalcogénures de métaux de transitions  $\text{MX}_2$  dans plusieurs domaines tel que :

### I-9.1 Application catalytique

- L'utilisation principale du  $\text{MoS}_2$  et  $\text{WS}_2$  est liée au monde de la pétrochimie. Les mélanges  $\text{Ni/MoS}_2$ ,  $\text{Co/MoS}_2$ ,  $\text{Ni/WS}_2$  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 [21].
- Les couches minces de  $\text{MoS}_2$  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 [22,23].

- $\text{WS}_2$  et  $\text{MoS}_2$  ont également été utilisés pour catalyser de nombreuses réactions organiques supplémentaires comme par exemples : l'isomérisation de paraffines, la déshydrogénation de l'alcool, l'hydrogénation d'oléfines, la liquéfaction du charbon, et les synthèses des thiols et le thiophène [24].

### **I-9.2 L'intercalation**

- La structure lamellaire des matériaux permet la formation de composés inter lamellaires, comme dans le cas du graphite. En particulier, des métaux tels que (Cs, Eu) ainsi que des alcalins (Li, Na, K) dissous dans l'ammoniac liquide peuvent être intercalés entre les feuillets de  $\text{MX}_2$ , modifiant les propriétés électriques et magnétiques des composés, et pouvant donner lieu à des applications dans le domaine du stockage de l'énergie électrique.
- Le  $\text{MoS}_2$  intercalé par du lithium dissout dans du propylène carbonate a été utilisé comme cathode dans les batteries non aqueuses au Li [24].
- ils sont utilisés pour le stockage de l'hydrogène, de grandes quantités d'hydrogène peuvent en effet être intercalées dans des particules de  $\text{WSe}_2$  et de  $\text{MoSe}_2$  de taille inférieure à  $50 \mu\text{m}$  [25].
- dans les batteries, La flexibilité des dichalcogénures de métaux de transitions (TMDCs) et la possibilité d'intercalation/dés intercalation des ions à travers ces feuillets lui donnent un grand potentiel d'application dans le domaine des batteries.

### **I-9.3 La lubrification**

- Les chalcogénures de métaux de transition  $\text{MX}_2$  sont connus pour avoir un faible coefficient de friction dû à leur structure lamellaire. Ils sont ainsi utilisés industriellement depuis longtemps comme lubrifiant solide à basse comme à haute température [24].
- Ils sont ainsi utilisés couramment comme additifs dans les huiles moteurs.

Ainsi que Les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition tels que le disulfure de molybdène,  $\text{MoS}_2$  (et ses cousins  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ...), sont apparues très récemment comme des nanostructures très prometteuses pour des applications variées à la fois dans les domaines de l'optique, de l'électronique et, à plus long terme, de la spintronique [26].

## Références Bibliographiques du Chapitre I

- [1] D.Dophil, Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de fullerènes de dichalcogénures de métaux de transition MX<sub>2</sub> (où M=Mo,W ; X=S,Se), université de paris XII-VALDEMARNE, 2003.
- [2] O.V. Yazyev and A. Kis, « MoS<sub>2</sub> and semiconductors in the flatland », Materials Today, Volume 00, Number 00, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne, (2014).
- [03] J.A. Wilson, A.D. Yoffe Adv, Phys. 28 (1969) 193–335.
- [4] K. Motizuki, Y. Nishio, M. Shirai, N. Suzuki, J. Phys. Chem. Solids. 57 (1996) 1091.
- [5] Umit Ozgur Hadis Morkoc Natalia Izyumskaya; Denis O. Demchenko Vitaliy AVRUTIN. “Two-dimensional MoS<sub>2</sub> as a new material for electronic devices”.
- [6] K.K. Kam, « Electrical properties of WSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and their use as photoanodes in a semiconductor liquid junction solar cell », Thèse de Doctorat, Iowa State University, (1982) .
- [07] A. Beal and W. Liang, J. Phys C: Solid State Phys. 9, 2459 (1976).
- [8] C. BALLIF, « Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> en vue d'applications photovoltaïques », thèse de doctorat en science, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne (1998).
- [42]: D. Lheureux, M. Fischer, A. Polian, J. P. Itie, M. Gauthier and G. Syfosse, in 1999 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, Caesars Tahoe, NV, USA, 17–20 Oct 1999, edited by S. C. Schneider, M. Levy, and B. R. McAvoy (IEEE, 1999), pp. 533–536.
- [10] M. Born and K. Huang, Dynamical theory of Crystal Lattices (Oxford: Oxford Clarendon Press, 1956).
- [11] F. Kang, S. Zhong-Ci, Mathematical Theory of Elastic Structures, Springer New York, ISBN 0-387-51326-4, (1981)
- [12] G. Mavko, T. Mukerji, J. Dvorkin. The Rock Physics Handbook. Cambridge University Press 2003 (paperback). ISBN 0-521-54344-4
- [13] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik: Taubner, Leipzig (1928).
- [14] Reuss A, Angnew Z. Math Meth 9, 55 (1929).
- [15] Hill, R., The elastic behavior of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. 65(5): p.349.

- [16] Ehrenreich, H., Cohen, M.L.: Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Physical Review*. 115, 786 (1959)
- [17] Saha, S., Sinha, T. P., & Mookerjee, A.: Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO<sub>3</sub>. *Physical Review B*. 62(13), 8828–8834 (2000)
- [18] Kramers, H. A. : The Law of Dispersion and Bohr's Theory of Spectra. *Nature*. 113(2845), 673–674 (1924)
- [19] Kronig, De L. R.: On the Theory of Dispersion of X-Rays. *Journal of the Optical Society of America*. 12(6), 547-557 (1926)
- [20] Tompkins, H.G., Irene, E.A.: *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew. Norwich, NY (2005)
- [21] B. Delmon, *Catalysis Letters* 22, 1 (1993)
- [22] T. Spalvins, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5,212 (1987).
- [23] M.R. Hilton and P.D. Fleishauer, *Surface and Coatings Technology*, 54/55, 453 (1992).
- [24] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P. Dutta., « *Handbook Of Layered Materials* », Marcel Dekker-INC, (2004).
- [25] D. Duphil, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de fullerènes de métaux de transition MX<sub>2</sub> (où M = W, Mo; X = S, Se) », thèse de doctorat en science des matériaux, université Paris XII-Val De Marne (2003).
- [26] Xavier Marie\*, Bernhard Urbaszek et Thierry Amand «Les dichalcogénures de métaux de transition, nouveaux matériaux bidimensionnels» *Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (umr 5215 cnrs/ups/insa Toulouse)*, *Reflets phys.* N°50 (2016) 21-25.

# **Chapitre II**

## **Cadre Théorique**

## Chapitre II Cadre Théorique

### II-1 Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

#### II-1-1 Introduction

Au cours de ce chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory). Cette méthode fait partie des fondements théoriques de la méthode ab initio qui a un grand rôle dans le calcul des propriétés physiques et chimiques du solide qui dépendent par les lois de la mécanique quantique et en particulier la résolution de l'équation de Schrödinger [1]. Une telle équation est très complexe, comme l'a déclaré Dirac en 1929. Ce la est dû à la longue portée de l'interaction coulombienne. Alors on est obligé de faire quelques approximations.

Nous commençons dans ce chapitre par évoquer l'historique du développement de cette méthode. De l'équation de Schrödinger jusqu'aux équations de Kohn-Sham [2], puis nous finissons par une courte présentation de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) et le code Wien2k [3], utilisé dans le cadre de ce mémoire.

#### II-1-2 Équation de Schrödinger indépendante du temps d'un cristal

Un système composé de  $N$  ions et  $n$  électrons, est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi$  du système qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

Où :  $E$  est l'énergie totale du système,  $\Psi$  Fonction d'onde (fonction propre) et  $H$  est l'hamiltonien donnée par la relation suivante :

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

Où :  $T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_I^N \nabla^2_I L$  l'énergie cinétique des noyaux

$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla^2_i L$  l'énergie cinétique des électrons

$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^n \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \right) = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^n U_{ij} L$  l'énergie potentielle d'interaction entre électrons.

$U_{Ne} = \frac{1}{2} \sum_{i,I} \left( \frac{z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} \right) = \frac{1}{2} \sum_{i,I} U_{iI} L$  l'énergie potentielle de l'attraction électrons et noyaux

$U_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq k}^N \left( \frac{z_I z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_k|} \right) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq k}^N U_{Ik} L$  l'énergie potentielle due à la répulsion noyau-noyau

Où  $z_I$  et  $z_k$  sont les charges des noyaux  $I$  et  $k$

$R_{Ij}$ ,  $r_{ij}$  : représentent respectivement les positions nucléaires et électroniques.

$R_{Ik}, r_{Ik}, r_{il}$  : sont respectivement les distances inter-noyaux, inter-électrons et électron-noya.

Avec :  $R_{Ik} = |R_I - R_k|$

Le produit  $4\pi\epsilon_0$  représente la permittivité du vide et  $h$  est la constant de Planck,  $\nabla_i$  est le Laplacien de particule (électron ou noyau),

$\Psi(\{R_I\}, \{r_i\})$  avec :  $\{R_I\} = R_1, R_2, \dots, R_N$  représente l'ensemble des coordonnées des noyaux et  $\{r_i\} = r_1, r_2, \dots, r_n$  Représente l'ensemble des coordonnées des électrons.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,l} \left( \frac{z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_l|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} \left( \frac{z_k z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_l - \vec{R}_k|} \right) \right) \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II-3})$$

Dans ce qui suit, on utilisera les unités atomiques qui sont résumé dans le tableau suivant:

Tableau II.1: Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalent dans le système international (SI).

Quantité	Symbole	Valeur en SI	Unité atomique
Masse de l'électron	$m_e$	$9.1094 \times 10^{-31} \text{Kg}$	1 u.a
Charge de l'électron	-e	$-1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$	1 u.a
Longueur (le rayon de Bohr)	$a_0$	$5.2918 \times 10^{-11} \text{M}$	1 u.a = 1 ( Bohr)
Energie (Hartree)	E	$4.3597 \times 10^{-18} \text{J}$	1 u.a = 1 ( Hartree)
Action	$\hbar = h / 2\pi$	$1.0546 \times 10^{-34} \text{J/S}$	1 u.a

Les propriétés physiques observables sont toutes contenues dans cette dernière équation. Néanmoins de part sa complexité (équation à N+n particules) il est impossible de la résoudre de manière directe, il est donc fait recours à de nombreuses approximations présentées ci suit.

### II-1-3 Approximation de Born-Oppenheimer

Est l'approximation adiabatique faite en 1926 par Born-Oppenheimer [4] est la première étape dans la simplification de la résoudre l'équation de Schrödinger, qui a prouvé la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des noyaux. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux, Ainsi ( $T_N = 0, U_{ee} = \text{constante}$ ). L'hamiltonien total peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante :

$$H = T_e + U_{ee} + U_{Ne} \quad (\text{II-4})$$

Donc

$$\Psi(r_i, R_I) = \Psi_R(r_i) \varphi_r(R_I) \quad (\text{II-5})$$

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-6})$$

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j}^n \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{I,I'} \left( \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) \right] \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E \Psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (\text{II-7})$$

Toutes les méthodes ab initio se basent sur la dernière équation pour le calcul de la structure électronique.

#### II-1-4.L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

La méthode proposée par Douglas Hartree en 1928 [5]. Elle repose sur l'hypothèse d'électron libre, où on ne tient pas compte des interactions entre électrons et l'état de spin. Ainsi la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit des N fonctions d'onde de chaque électron:

$$\Psi(\{R_i\}, \{r_i\}) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_{Ne}(r_{Ne}) \quad (\text{II-8})$$

Alors :

$$H_H \Psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-9})$$

$$H = \sum_i H_i \quad H_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{II-10})$$

$$V_H(r_i, r_j) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3 \vec{r}_j \quad \text{avec } \rho_i(r_j) = \sum_{j \neq i}^n |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2 \quad (\text{II-11})$$

Où H est l'hamiltonien mono-électronique et  $V_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$  représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée  $r_i$  et les noyaux de coordonnée  $R_I$ ,  $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  est le potentiel de Hartree,  $\rho_i(\vec{r}_j)$  la densité des électrons.

Slater et Vladimir Fock [6] démontrèrent en 1930 que la méthode d'Hartree ne satisfaisait pas au :

- ✓ La répulsion coulombienne totale  $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  du système électronique est surestimée.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.
- ✓ on ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater :

$$\Psi_e = \Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_2(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-12})$$

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitale (les spin-orbitales  $\Psi$  proviennent des orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$ ).

L'équation de Hartree-Fock s'écrit sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(r, R) + V_H(r)\right]\Psi_i(r) + V_{\text{exch}}(r)\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (\text{II-13})$$

Où  $V_{\text{exch}}(r)$  est le terme non locale d'échange introduit par Fock

$$V_{\text{exch}}(r) = \iint \Psi_i(r_i)\Psi_j^*(r_j) \frac{1}{|r-r_j|} \Psi_j(r_i)\Psi_i^*(r_j) dr_i dr_j \quad (\text{II-14})$$

L'énergie calculée avec l'hamiltonien électronique  $H$  du système (énergie de Hartree-Fock) a pour expression :

$$E_{HF} = \min E\Psi_{SD} \quad (\text{II-15})$$

L'énergie de Hartree-Fock devient la somme de l'énergie cinétique des électrons externe de Hartree et d'échange. La valeur d'hamiltonien est donnée par :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} + V_H + V_x \quad (\text{II-16})$$

Le déterminant de Slater permet donc d'obtenir une fonction d'onde multiélectronique antisymétrique respectant la règle de Pauli. Mais, malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche négligeant le terme de corrélation électronique du système.

## II-2 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

En 1964, Hohenberg, Kohn et Sham [7,8] ont conçu la théorie de la fonctionnelle de la densité, soit bien après les travaux de Hartree Fock [9]. La DFT offre ainsi des perspectives intéressantes et démontre que le niveau fondamental peut être parfaitement déterminé en utilisant la densité électronique  $\rho(r)$ . Cette méthode est basée sur la théorie de Thomas-Fermi qui ont montré que l'énergie fondamentale d'un gaz d'électron peut être directement obtenue en utilisant sa densité électronique, La formulation de l'équation de Schrödinger dans le cadre de cette théorie est basée sur la densité électronique, régie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn présentés ci-après.

### II-2-1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Hohenberg et Kohn [7] ont émis deux théorèmes fondamentaux qui constituent une base pour la DFT.

#### ✓ Premier théorème

Le premier théorème stipule que l'énergie d'un système électronique est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$ . D'après le principe variationnel on peut écrire :

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r) \cdot \rho(r) \cdot dr \quad (\text{II-17})$$

$$\text{Avec : } F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II-18})$$

$F[\rho(r)]$  : La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho(r)]$  : L'énergie cinétique

$V_{ee}[\rho(r)]$  : L'interaction électron-électron.

L'importance de ce théorème est primordiale car il montre qu'il est possible d'obtenir toutes les caractéristiques d'un système électronique grâce à sa densité.

### ✓ Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn stipule que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho(r)]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\rho(r)$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_{fond}(r)$ .

$$E_{\rho_{fond}}(r) = \text{Min} [E \rho(r)] \quad (\text{II-19})$$

$$E_f = E_{\rho_{fond}}(r) \leq E \rho(r) = T[\rho(r)] + U_{ee}[\rho(r)] + U_{Ne}[\rho(r)] \quad (\text{II-20})$$

$$E_f \leq \int V_{ext} \cdot \rho(r) \cdot d^3r + F_{HK}[\rho(r)] \quad (\text{II-21})$$

$E_f$  : L'énergie exacte de l'état fondamental

$\rho_{fond}(r)$  : La densité exacte à l'état fondamental

Les travaux d'Hohenberg et de Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Schrödinger, néanmoins  $F_{HK}[\rho(r)]$  reste impossible à calculer à cause de la complexité du système à N électrons.

## II-2-2 Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental  $\rho_{fond}(r)$  et baignant dans un potentiel effectif  $V_{eff}$ .

L'énergie de l'état fondamental du système réel  $E_f$ , s'écrit :

$$E_f = T_s[\rho(r)] + U_{ee}[\rho(r)] + U_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II-22})$$

$T_s[\rho(r)]$  : l'énergie cinétique du système réel

L'énergie de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) s'exprime par :

$$E_{HF} = T[\rho(r)] + U_H[\rho(r)] + U_X[\rho(r)] \quad (\text{II-23})$$

$U_X$  : l'énergie d'échange,  $T[\rho(r)]$  : l'énergie cinétique dans le modèle de Hartree-Fock

L'énergie de corrélation électronique  $U_C$  s'écrit :

$$U_C = E_f - E_{HF} = T_s - T \quad (\text{II-24})$$

L'énergie du système réelle est :

$$E_f = T[\rho(r)] + U_H[\rho(r)] + U_{XC}[\rho(r)] + U_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II-25})$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn :

$$E_{HK} = T[\rho(r)] + U_H[\rho(r)] + U_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II-26})$$

Ainsi l'équation de Shrodinger se transforme en N équations mono-électroniques de Shrodinger communément appelées équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right]\Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II-27})$$

$$\text{Avec: } V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II-28})$$

$$\rho(r) = \sum_{j \neq i}^n |\Psi_j(r_j)|^2 \quad (\text{II-29})$$

Où  $V_{\text{eff}}$  représente le champ effectif dans lequel baignent les électrons,  $V_H$  le potentiel d'Hartree,  $V_{\text{ext}}$  le potentiel crée par les noyaux,  $V_{XC}$  le potentiel d'échange et corrélation,  $\rho(r)$  la densité électronique du système.

Bien que le problème de  $N_e$  particules en interactions soit simplifié d'une façon exacte, la connaissance du vrai potentiel d'échange et corrélation reste un challenge à relever. Beaucoup de travaux ont suivi à ce jour ceux de Kohn et Sham afin de trouver une forme approchée du potentiel d'échange et corrélation. Parmi ces approches, on cite les plus utilisées actuellement celle de l'approximation de la densité locale, et l'approximation du gradient généralisé.

### II-2-3 Les approximations d'échange-corrélation

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme d'échange et corrélation  $V_{XC}$ .

#### II-2-3-1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

Kohn et Sham proposait des LDA (en anglais, Local Density Approximation) en 1965[10]. Elle consiste à considérer le potentiel d'échange corrélation comme une quantité locale définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point  $r$ . L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes. L'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (\text{II-30})$$

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-31})$$

Où :  $\varepsilon_{XC}$  représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(r)$ ,  $\varepsilon_X[\rho(r)]$ :fonctionnelle d'échange et  $\varepsilon_C[\rho(r)]$ : Fonctionnelle de corrélation.

Le potentiel d'échange et corrélation s'écrit :

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\delta(\rho(r) \cdot \varepsilon_{XC}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (\text{II-32})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_H[\rho(r)] + V_{XC}^{LDA}[\rho(r)]\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{II-33})$$

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène.

### II-2-3-2 L'approximation des gradients généralisés(GGA)

L'approximation du Gradient Généralisé GGA (en anglais Generalized Gradient Approximation) considérée comme le deuxième degré d'approximation tente de corriger les défauts de la LDA en implémentant une dépendance au gradient de  $\nabla\rho(r)$  au terme d'échange-corrélation.

L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du GGA est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la forme générale suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II-34})$$

Les différentes GGA qui existent diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ . On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP)[11], la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [12] et que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91)[13] ainsi que la fonctionnelle proposée par Perdew Burke-Ernzerhof (PBE)[14].

### II-2-4 solution de l'équation de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (II-27) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij}\Phi_j(r) \quad (\text{II-35})$$

Où les  $\Phi_i(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui

minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par injecter la densité électronique initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{ei} - S)C_i = 0 \quad (\text{II-36})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de électronique  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.28).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-37})$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

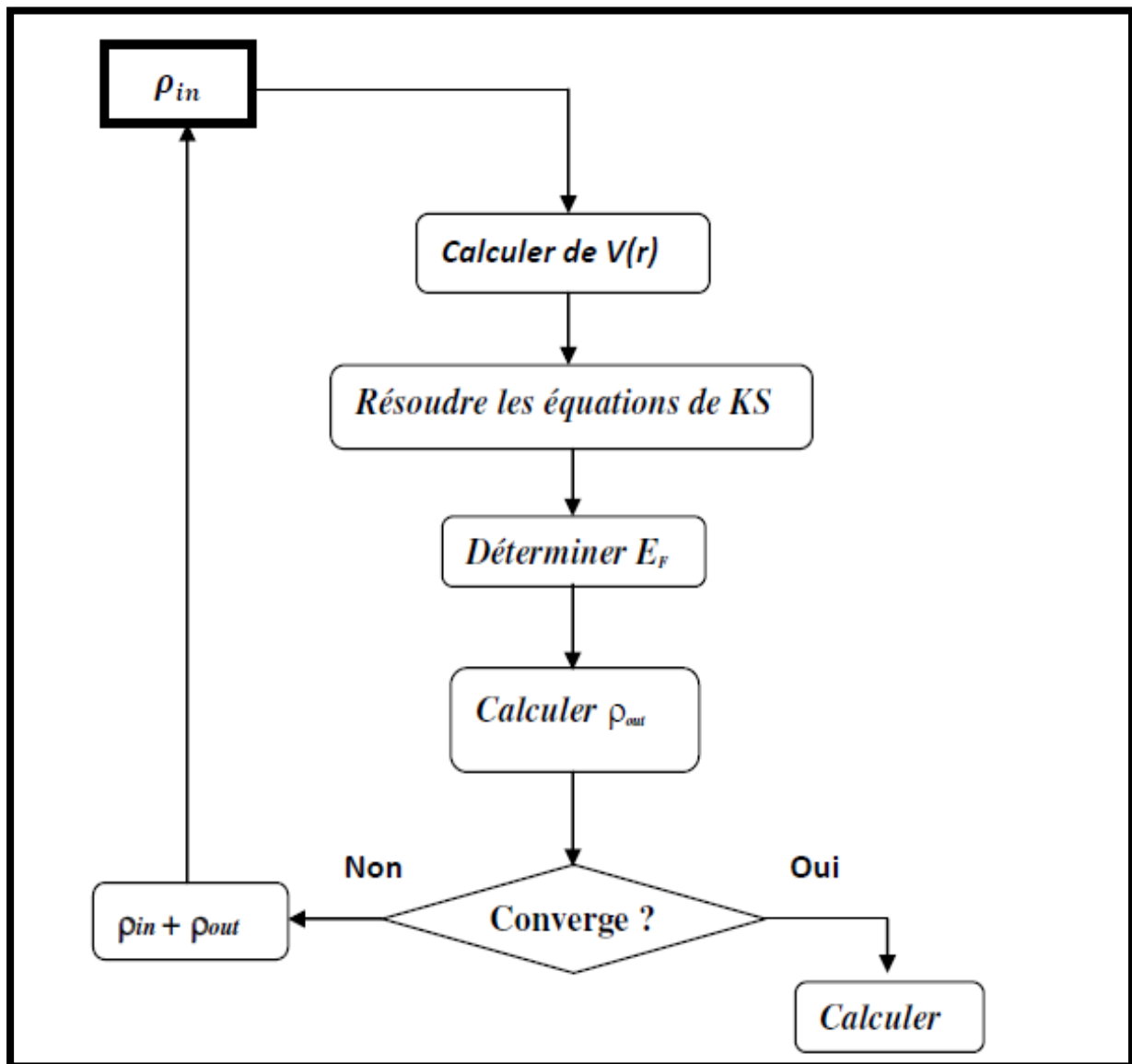


Figure II. 1:Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.

## II-3 Méthode de calcul

### II-3-1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves), basée sur la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) développée par Andersen [15]. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées APW (augmented plane wave) élaborée par Slater. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

### II-3-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented Plane Wave) proposée par Slater en 1937 [16], pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT, à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la

forme « Muffin- Tin »(MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Dans la région, loin des noyaux, les électrons sont plus ou moins libres. Les électrons libres sont mieux décrits par des ondes planes. Le potentiel et les fonctions d'ondes sont alors considérés comme étant lisses. Dans le schéma de l'APW, l'espace est divisé en deux régions :

- ✓ Des sphères (MT) de rayons  $R_\alpha$
- ✓ Une région interstitielle restante

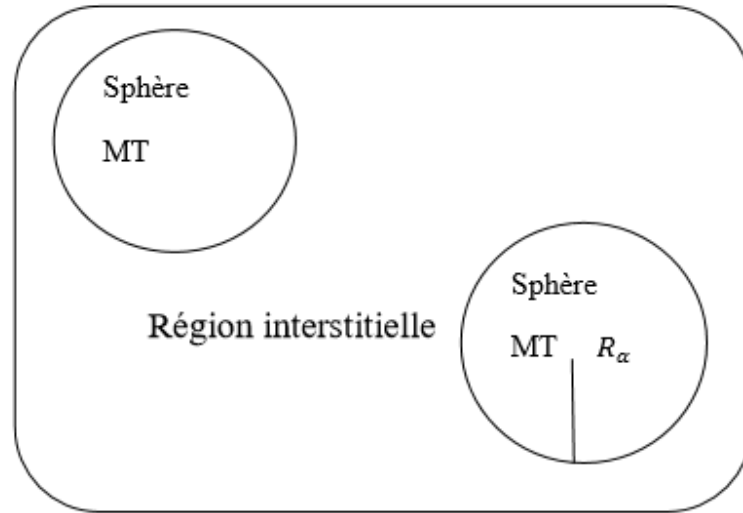


Figure II. 2:Représentation de Potentiel «Muffin-Tin».

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans deux bases différentes selon ces deux régions, à savoir :

- des parties radiales et des harmoniques sphériques dans les sphères MT
- des ondes planes dans la région interstitielle

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-38})$$

Où  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ ,  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère MT.

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-39})$$

Où :  $V(r)$  la composante sphérique du potentiel dans la sphère et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-29) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)\vec{r}U_1U_2 = U_2 \frac{d^2\vec{r}U_1}{d\vec{r}^2} - U_1 \frac{d^2\vec{r}U_2}{d\vec{r}^2} \quad (\text{II-40})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . L'utilisation de ces fonctions a été motivée par le fait que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant et les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique. Cette approximation au potentiel s'appelle "Muffin-tin" (MT) et les résultats sont très bons pour les matériaux compacts comme la FCC (Face Centred Cubic) et le HCP (Hexagonal Close Packed).

Les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_{\vec{G}}$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{II-41})$$

Les coefficients  $A_{lm}$ , doivent être développés en fonction des coefficients  $C_{\vec{G}}$ . Dans ce développement, si la partie radiale  $U_l$  s'annule pour une valeur de  $E$ .

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Andersen et Koelling [15,17].

### II-3-3 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivées  $U'_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie  $E_l$  est fixe et les fonctions  $U'_l(r)Y_{lm}(r)$  doivent satisfaire la condition suivante :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(\vec{r}) + B_{lm}U'_l(\vec{r})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-42})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} \vec{r} \dot{U}_l(\vec{r}) = \dot{\vec{r}} U_l(\vec{r}) \quad (\text{II-43})$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l$ , ils sont de la même nature que  $A_{lm}$ , les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode

APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

### II.3.4 Les rôles des énergies de linéarisation

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$  et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas, est d'utiliser un développement en orbitales locales.

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même.

### II.3.5 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f et les métaux de transition.

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales [15].

### II.3.6 La méthode (LAPW+LO)

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de Fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm}U_l(\vec{r}, E_l) + C_{lm}U_l(\vec{r}, E_l)]Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-44})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large [18].

### II.3.7 La méthode (APW+Lo)

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+Lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant ( $\vec{r}$ ) pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+Lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-45})$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm}U_l(\vec{r}, E_l)]Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-46})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+Lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou

bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+Loet le reste avec une base LAPW [19].

### II.3.8. Le concept de la méthode (FP-LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante [20]:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm} & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-47})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm} & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-48})$$

## II-4 Le code WIEN2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Ce code est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [3].

Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants figure II.2 qui sont liés par C. Shell Script.

### a-Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin, etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires.

**NN:** C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

**LSTART:** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY:** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGGEN :** Il génère le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de Brillouin.

**DSTART :** Il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### **b-Calcul auto-cohérent (Self-Consistent)**

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

**LAPW0 :** Il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

**LAPW1 :** Il permet de calculer les énergies de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2 :** Il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE :** Il calcule les états et les densités du cœur.

**MIXER :** Il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

### **c-Détermination des propriétés**

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'état, densité de charges) et optiques... etc., sont alors déterminées. La Figure **II.3** représente les étapes de calcul de code WIEN2k.

### d-Structure du code Wien2k

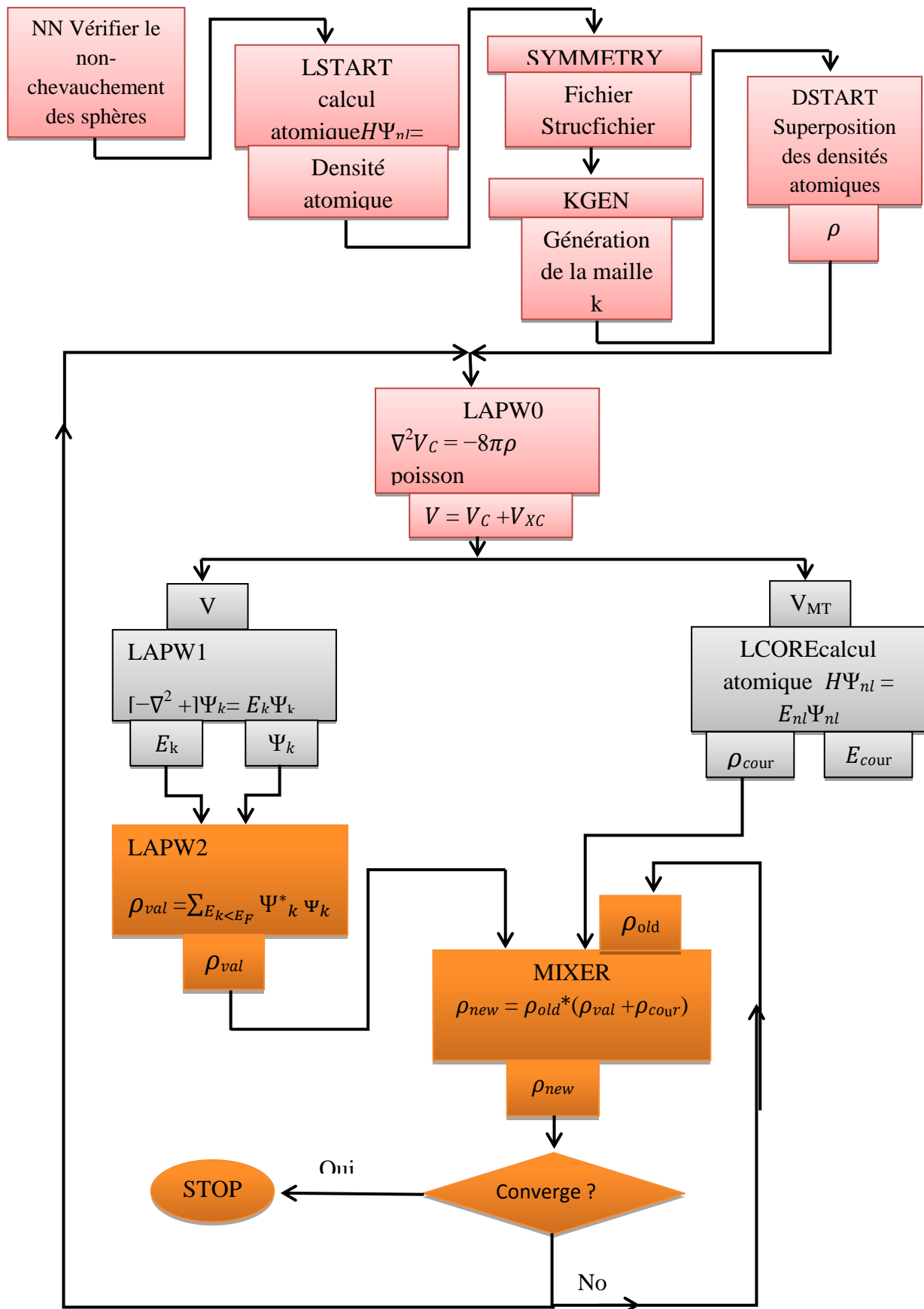


Figure II. 4: Structure du code Wien2k

## Références Bibliographiques du Chapitre II

- [1] E. Schrodinger. *The Physical Review*, 28, 1049 (1926).
- [2] L. J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev* 145 (1966) 561.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer. *Ann Phys.* 87, (1927) 457.
- [5] D. R. hartree, "the wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. theory and methods," in *mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, 1928, pp. 89-110.
- [6] J. C. Slater, "a simplification of the hartree-fock method," *physical review*, VOL. 81, P. 385, 1951.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964)
- [8] Kohn W, Sham L, *J. Pmys Rev* 140 :A 1138 -8-(1965).
- [9] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930)
- [10] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys.Rev* 145 (1966) 561.
- [11] LEE, Chengteh, YANG, Weitao, et PARR, Robert G. Development of the ColleSalvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 1988, vol. 37, no 2, p. 785.
- [12] Becke, Axel: "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Phys. Rev. A*, 1988 . Vol. 38, pages 3098–3100.
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13 244 (1992), and references therein.
- [14] Perdew j p, burke k, ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 77: 3865\_3868 (1996).
- [15] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [16] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [17] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041. 2 (1977).
- [18] D.singh, *phys.Rev.B* 43,6388 (1991).
- [19] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordstrom, *Phys. Rev. B*.64, 195134 (2001).
- [20] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).

# **Chapitre III**

## **Résultats et Discussion**

## Chapitre III Résultats et Discussion

### III.1 Introduction

La simulation joue un rôle important dans la détermination de propriétés physique et chimique (structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamique, etc.....) pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Parmi ces techniques ab-initio on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW [1], cette méthode de premier principe implémentée dans le code WIEN2k [2] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [3].

Dans cette partie, nous présentons et nous discutons les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés  $MX_2$  ( $M=Mo$ ;  $W$  et  $X=S$ ;  $Se$ ). Nous présenterons aussi quelques résultats issues d'autres travaux théoriques et expérimentales dans la littérature, afin de les comparés avec nos résultats.

### III.2 Détails de calcul

Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur les premiers principes avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code Wien2k. La méthode FP-LAPW est basée sur l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin, dans lequel le système est divisé en deux régions. La première région décrit les sphères centrées sur chaque atome et qui ne se chevauchent pas (dites sphères muffin-tin) de rayons  $R_{MT}$ , et la deuxième région décrit la région interstitielle située entre les sphères. Le potentiel de gradient généralisé développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [4] à été utilisé pour étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques de nos composés. Pour améliorer la bande interdite (gap) de la structure électronique, nous avons utilisé le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) [5]. Les configurations électroniques utilisées pour nos composés  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  et  $WSe_2$  sont  $[Kr] 4d^5 5s^1$  pour Mo,  $[Ne] 3s^2 3p^4$  pour S,  $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4$  pour Se, et  $[Xe] 4f^{14} 5d^4 6s^2$  pour W. Les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) sont pris comme 2.10 u.a, 1.80 u.a, 1.90 u.a et 2.10 u.a. pour les atomes de Mo, S, Se et W respectivement, de sorte que les sphères muffin-tin ne se chevauchent pas. La valeur maximale de  $l$  pour la fonction d'onde de valence à l'intérieur des sphères est étendue à  $l_{max} = 10$ , alors qu'elle est constante à l'extérieur de la sphère. Et d'autre part dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off)  $R_{MT} K_{max} = 7$  ( $R_{MT}$  est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et  $K_{max}$  représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle). La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes

de la densité de charge est  $G_{\max} = 12$ , l'énergie de séparation entre les états de valence et du cœur est prise égale à  $-6.0$  Ry. Le critère de convergence de l'énergie totale a été fixé à  $10^{-4}$  Ry et de la charge à  $10^{-3}e$ . Pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de nos composés, le pavage de la première zone de Brillouin (IBZ) réalisé à partir du réseau de points spéciaux proposé par Monkhorst-Pack [6,7] comprend 480 points c'est-à-dire une grille d'échantillonnage ( $35 \times 35 \times 7$ ). Les paramètres utilisés dans nos calculs pour nos composés dans la structure de type hexagonal sont illustrés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés binaire  $MX_2$  (M=Mo; W et X=S; Se) par l'approximation GGA-PBE.

Composé	Configuration électroniques	RMT (u.a)	$R_{MT} \times K_{\max}$	nombre de K points	$G_{\max}$	$I_{\max}$
MoS <sub>2</sub>	Mo : [Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> S : [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	2.10 1.80	7	480	12	10
MoSe <sub>2</sub>	Mo : [Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> Se : 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	2.10 1.90	7	480	12	10
WS <sub>2</sub>	W: [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> S : [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	2.10 1.80	7	480	12	10
WSe <sub>2</sub>	W: [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> Se : 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	2.10 1.90	7	480	12	10

### III.3 Les propriétés structurales des composés $MX_2$ (M=Mo; W et X= S ; Se)

L'étude structurale (les paramètres de maille et les positions atomiques) d'un matériau est une étape très importante pour acquérir des informations sur les autres propriétés électroniques, élastiques, optique .....etc de ce matériau. Les composés des dichalcogénures de métaux de transition cristallisent dans une structure hexagonal d'un groupe d'espace correspond à N° 194  $D_{6h}^4$  (p6<sub>3</sub>/mmc).

L'optimisation de la géométrie est un processus en deux étapes. Premièrement, l'optimisation de l'énergie du cristal est calculée pour une grille de deux valeurs, de volume V et du facteur c/a, chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. Dix à quatorze valeurs de c/a sont typiquement utilisées pour chaque volume et le tout est ajusté par une équation polynomiale pour déterminer le meilleur facteur c/a (voir les figures III.1, III.2). En utilisant ensuite les paramètres  $(c/a)_{\text{éq}}$  pour optimiser le volume d'équilibre V (voir les figures III.3, III.4). Deuxièmement l'optimisation de la géométrie interne du réseau par la méthode de Hellmann-Feynman [8] (la position atome z), est basée sur la procédure «mini» qui fait partie de la norme des codes WIEN2K. Dans le cadre d'une tâche mini, WIEN2K détermine les forces agissant sur les atomes au sein de la cellule unitaire et déplaçant en conséquence ces atomes. Le processus

est répété jusqu'à ce que la force moyenne descende en dessous d'un certain seuil, typiquement fixée à 2 mRyd/bohr, où la variation d'énergie est négligeable.

Notre calcul est effectué pour plusieurs paramètres de réseaux au voisinage du paramètre expérimental pour déterminer les propriétés d'équilibre statique ; Le paramètre de réseau «*a*», le module de compressibilité «*B*<sub>0</sub>» et sa dérivée «*B*' », ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[ B_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III-1})$$

Où *E*<sub>0</sub>, *B*<sub>0</sub> et *V*<sub>0</sub> sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe *E(V)* par la relation :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La dérivée du module de compression *B*' est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B' = \left( \frac{\partial B}{\partial p} \right)_{p=0} \quad (\text{III.3})$$

Les valeurs des paramètres de maille *a*, *c*, le module de compression *B* ainsi que sa dérivée *B*' et les positions internes après relaxation *z* sont regroupés et comparés aux valeurs théoriques et expérimentales existantes dans la littérature dans le tableau III.2

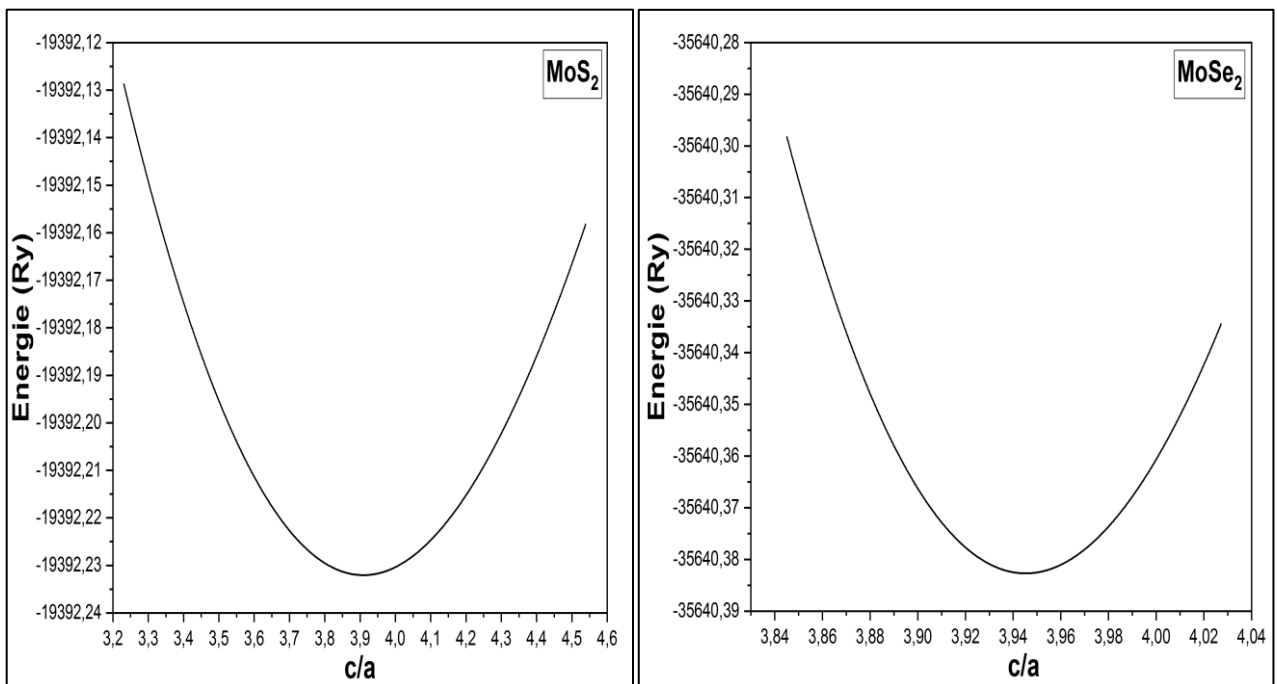


Figure III. 1: La variation de l'énergie en fonction du rapport *c/a* pour MoS<sub>2</sub> et MoSe<sub>2</sub>.

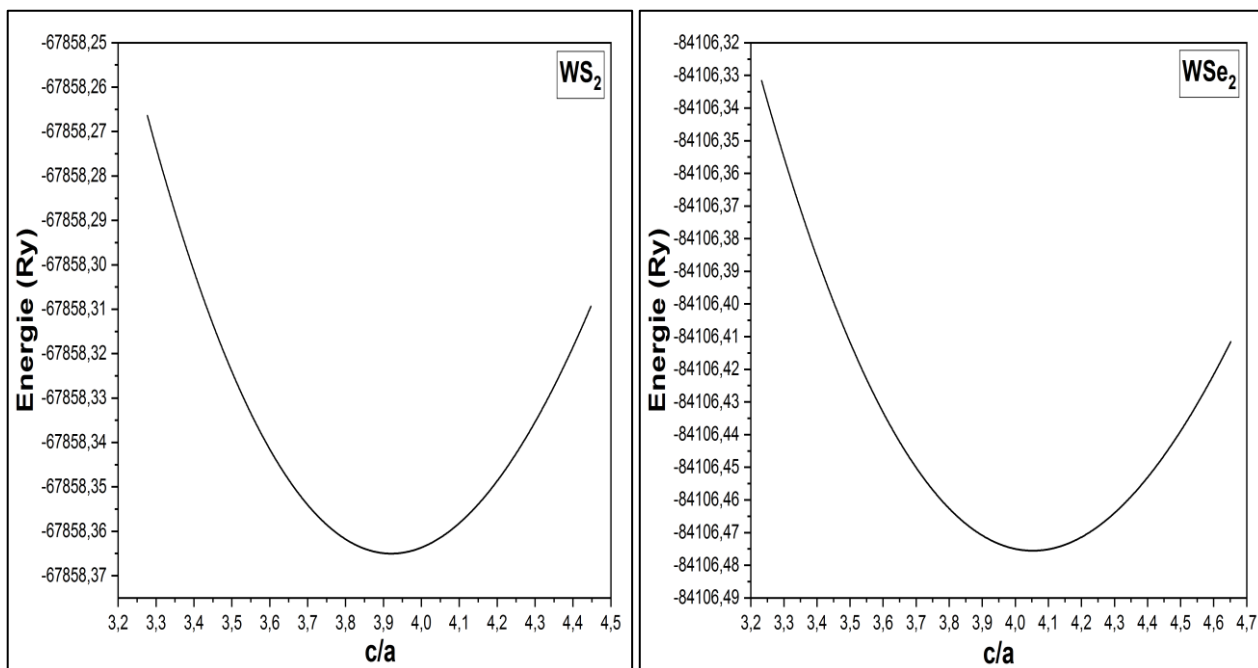


Figure III. 2: La variation de l'énergie en fonction du rapport  $c/a$  pour  $WS_2$  et  $WSe_2$ .

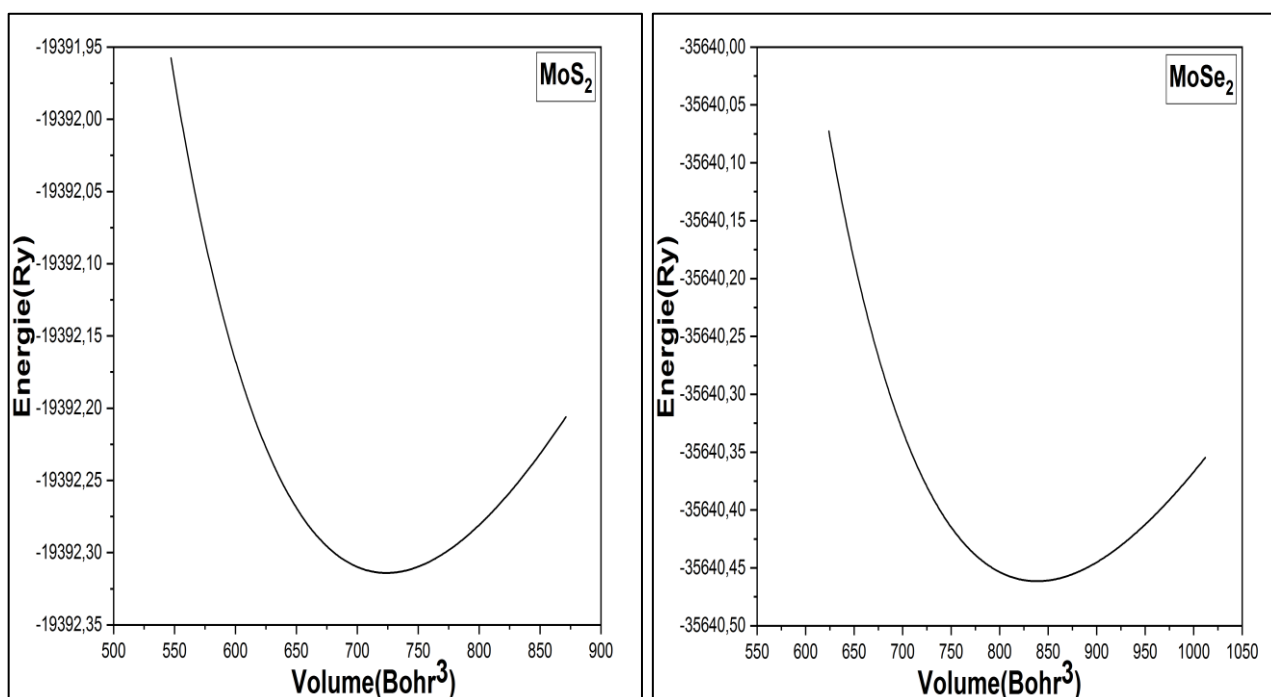


Figure III. 3: La variation de l'énergie en fonction du volume pour  $MoS_2$  et  $MoSe_2$ .

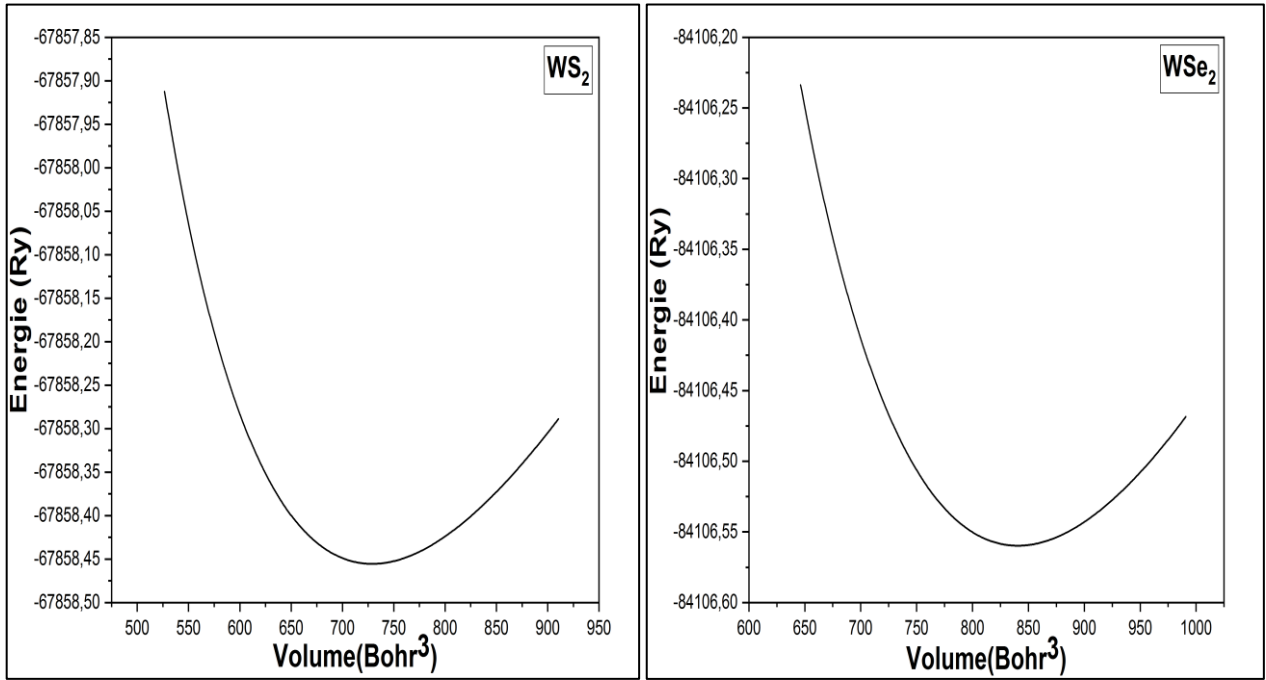


Figure III. 4: La variation de l'énergie en fonction du volume pour  $WS_2$  et  $WSe_2$ .

Les résultats obtenus pour la géométrie optimisée de la maille des nos composés  $MX_2$  ( $M=Mo$  ou  $W$  et  $X= S$  ou  $Se$ ) conduisent à des estimations de valeurs des paramètres du réseau légèrement inférieures aux valeurs expérimentales [10] et d'autres calculs théorique [11]. l'erreur relative est de l'ordre de 4.58, 3.92, 4.25 et 4.65% du paramètre de réseau  $a$  et de 4.13, 3.44, 4.09 et 2.21% du paramètre de réseau  $c$  par rapport aux données expérimentales [10] des composés  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  et  $WSe_2$  respectivement. Pour le module de compressibilité ( $B_0$ ) pour le  $MoX_2$ , en confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques [12].

Nous notons également une augmentation dans les paramètres de maille  $a$  et  $c$  lors du passage de  $S$  à  $Se$  dans nos composés  $MX_2$  ( $M=Mo$  ou  $W$  et  $X= S$  ou  $Se$ ), par contre le module de compressibilité diminue.

Tableau **III.2**: Les constantes de réseau optimisées ( $a$ ,  $c$ ), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , le volume  $V$  et positions Wyckoff des composés  $MX_2$  ( $M=Mo$ ;  $W$  et  $X=S$ ;  $Se$ ) calculé par GGA-PBE.

Composé		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$	Positions Wyckoff
<b>MoS<sub>2</sub></b>	Nos calculs	3.0164 <sup>*</sup>	11.7898 <sup>*</sup>	144.9571 <sup>*</sup>	4.2389 <sup>*</sup>	Mo (2c) : 1/3,2/3,1/4 S(4f) : 1/3, 2/3, 0.61364
	Exp	3.1604 <sup>a</sup>	12.294 <sup>a</sup>	143 <sup>c</sup>	.....	
	Autre cal	3.1612 <sup>b</sup>	12.2985 <sup>b</sup>			
<b>MoSe<sub>2</sub></b>	Nos calculs	3.158 <sup>*</sup>	12.4591 <sup>*</sup>	120.3637 <sup>*</sup>	4.2604 <sup>*</sup>	Mo (2c) : 1/3,2/3,1/4 Se(4f) : 1/3, 2/3, 0.61282
	Exp	3.288 <sup>a</sup>	12.903 <sup>a</sup>	119 <sup>c</sup>	.....	
	Autre cal	3.287 <sup>b</sup>	12.925 <sup>b</sup>			
<b>WS<sub>2</sub></b>	Nos calculs	3.0198 <sup>*</sup>	11.8446 <sup>*</sup>	156.7533 <sup>*</sup>	4.1806 <sup>*</sup>	W (2c) : 1/3,2/3,1/4 S(4f) : 1/3, 2/3, 0.61344
	Exp	3.155 <sup>a</sup>	12.35 <sup>a</sup>	.....	.....	
	Autre cal	3.154 <sup>b</sup>	12.362 <sup>b</sup>			
<b>WSe<sub>2</sub></b>	Nos calculs	3.133 <sup>*</sup>	12.6882	131.7893 <sup>*</sup>	4.2403 <sup>*</sup>	W (2c) : 1/3,2/3,1/4 Se(4f) : 1/3, 2/3, 0.61319
	Exp	3.286 <sup>a</sup>	12.976 <sup>a</sup>	.....	.....	
	Autre cal	3.2859 <sup>b</sup>	12.9825 <sup>b</sup>			
* Nos calculs. <b>a</b> Expérimentale, <b>b</b> , <b>c</b> Autre calcul ; <b>a</b> = Ref [10]; <b>b</b> = Ref [11] ; <b>c</b> = Ref [12]						

### III.4 Les Propriétés élastiques des composés $MX_2$ ( $M=Mo$ ; $W$ et $X=S$ ; $Se$ )

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en sciences, leur mesure apporte des informations fondamentales et importantes pour l'interprétation et la compréhension de la nature des forces et liaisons existantes dans les solides.

Afin d'explorer le comportement élastique des composés  $MX_2$  ( $M=Mo$ ;  $W$  et  $X=S$ ;  $Se$ ), nous calculons d'abord leurs constantes élastiques ensuite la stabilité structurale, anisotropie des liaisons interatomiques, les propriétés mécaniques, ces paramètres peuvent être déterminés de façon efficace à partir des calculs ab- initio.

#### III.4-1 Les constantes élastiques $C_{ij}$

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes) externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. Elles nous fournissent également des informations sur le caractère des liaisons entre les plans atomiques adjacents, comme elles peuvent être une source d'information sur l'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure.

Pour les structures cristallines de type hexagonal se caractérise complètement par cinq constantes élastiques indépendants, Ces constantes nommées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$

Avec  $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$  (Voir Chapitre I-6.4).

Tableau **III.3**: Les constantes élasticités  $C_{ij}$  (GPa) des composés  $MX_2$  (M=Mo; W et X= S; Se)

Composé	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$
<b>MoS<sub>2</sub></b>	313.22	39.27	60.33	340.63	178.51
<b>MoSe<sub>2</sub></b>	220.24	1.16	46.82	302.12	168.26
<b>WS<sub>2</sub></b>	333.28	25.61	72.35	375.58	217.58
<b>WSe<sub>2</sub></b>	283.96	21.63	74.14	330.47	180.11

Le Tableau **III-3** représente les constants élastiques de nos composés, les deux premières constantes  $C_{11}$  et  $C_{33}$  représentent la résistance à la compression unidirectionnelle suivant les directions principale [100], [010] et [001], les quatre constantes qui reste  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  définissent la résistance aux contraintes de cisaillement. Nos résultats obtenu par l'approximation GGA-PBE montre que le  $C_{33}$  plus important que le  $C_{11}$ , ce qui indique que la compressibilité le long axe  $c$  est plus dur que la compressibilité le selon les axe  $a$  et  $b$ , donc on conclut que les laissons selon l'axe  $c$  est très fort par apport les autres axe (la rigidité de la liaison long axe  $c$ ). On remarque aussi que les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont plus grande que les valeurs de  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  ce qui signifié que les quatre composés étudiés sont plus résistant à la compression uni-axiale qu'aux déformations de cisaillement.

#### III.4-2. Stabilité mécanique

A partir du tableau III-3, nous notons que les  $C_{ij}$  des quatre composés satisfont aux critères de stabilité élastique dans un cristal de la structure hexagonal, voir chapitre (I-6-5).

#### III.4-3 Les modules d'élastiques

Plusieurs grandeurs (grandeurs élastiques) liées aux constantes élastiques  $C_{ij}$  peuvent être déduites telle que le module de cisaillement ( $G$ ) et le module de compressibilité ( $B$ ). À partir de ces modules on peut définir le module de Young ( $E$ ) et le coefficient de poisson ( $\nu$ ) par moyennant des formules présentées au chapitre (I-6-6).

Nos résultats concernant à ces grandeurs élastiques et le rapport ( $B/G$ ) des composés  $MX_2$  (M=Mo; W et X=S; Se) dans l'approximation Voigt-Hill-Reuss, sont présentés dans le Tableau **III-4**.

Tableau **III. 4**: Modules d'élasticités (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , rapport B / G et anisotropie Au des composés  $\text{MX}_2$  (M=Mo; W et X= S; Se) calculées par la GGA-PBE. Les indices V, R et H correspondent respectivement à l'approximation de Voigt, Reuss et Hill.

Composé	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$E_H$	$\nu_H$	B/G	$A^u$
<b>MoS<sub>2</sub></b>	142.99	142.33	142.66	152.60	149.64	151.12	335.06	0.10	0.425	0.103
<b>MoSe<sub>2</sub></b>	103.58	97.92	100.75	132.39	124.72	128.56	270.59	0.052	0.873	0.365
<b>WS<sub>2</sub></b>	153.64	151.49	152.57	175.92	168.87	172.39	375.68	0.089	0.884	0.214
<b>WSe<sub>2</sub></b>	137.58	134.33	135.95	146.84	140.74	143.79	318.94	0.109	0.941	0.24

Le tableau **III.4** nous permet de tirer quelques conclusions :

- ✓ La valeur de B (module de compressibilité) du composé  $\text{WS}_2$ , est plus grande que celles des autres composés. Donc  $\text{WS}_2$  est résistant à la compression que les autres composés.
- ✓ On a  $G_H > B_H$  c à d, la stabilité mécanique de nos matériaux est limitée par le module de compressibilité.
- ✓ Le module de Young (E) calculé de  $\text{MoSe}_2$  est petit, c'est à dire qu'il est plus élastique par rapport aux autres composés.
- ✓ Le module de Young E et le module de cisaillement G du composé  $\text{WS}_2$  sont sensiblement élevés par rapport du  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ , donc  $\text{WS}_2$  est plus rigide que les autres.
- ✓ le coefficient de Poisson, qui sa valeur indique le degré de directionnalité des liaisons covalentes et prend des valeurs entre -1 et 0.5. Une valeur faible de  $\nu = 0,1$  pour les matériaux covalents fragiles, alors que pour les matériaux ioniques, une valeur typique de  $\nu$  est de 0.25, elle de 0.33 pour les matériaux métalliques ductiles [13]. Le coefficient de Poisson calculé pour nos matériaux est inférieur à 0.25, ce qui confirme que la contribution interatomiques est covalente faible les composés  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  est présente.
- ✓ Afin d'examiner la ductilité et la fragilité d'un matériau, Pugh [14,15] pose une relation empirique où le rapport B/G entre les modules de compression et de cisaillement est un indicateur du comportement plastique du matériau. Ainsi si  $(B/G > 1.75)$  le matériau est ductile si non  $(B/G < 1.75)$  le matériau est fragile. Donc on remarque que les valeurs de rapport B/G des composés  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  sont inférieures à 1.75, par conséquent nos matériaux sont classés comme fragiles. Ces résultats sont en bon accord avec l'analyse des résultats de coefficient de Poisson  $\nu$ .

#### III.4-4 Anisotropie du comportement élastique

Pour étudier l'anisotropie du comportement élastique des composés  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  et  $\text{WSe}_2$ , nous avons calculé l'indice d'anisotropie universel ( $A^u$ ) à partir de pourcentage d'anisotropie élastique en compression ( $B_A$ ) et en cisaillement ( $G_A$ ), (voir chapitre I-6.6.5). Le calcul de ces

paramètres permet de quantifier le degré d'anisotropie élastique dans ces matériaux et d'avoir une idée sur ces origines. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau **III.4**.

A partir du tableau **III.4**, nous constatons que l'indice d'anisotropie calculé, indique que le comportement élastique des composés  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  est faiblement anisotropique.

### III-4-5 Température de Deby

Après avoir calculé les propriétés élastiques, on peut aisément déterminer la température de Debye  $\Theta_D(k)$ , qui est un paramètre fondamentalement et étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques d'un solide telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion [16]. En effet, aux basses températures, seuls les modes acoustiques contribuent de manière significative aux excitations phononiques.

Nous avons estimé la température de Debye des composés  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  et  $\text{WSe}_2$ , dans l'approximation GGA-PBE à partir de la vitesse moyenne du son calculée à partir des modules élastiques (voir chapitre I-6.6.6), les résultats de nos calculs sont regroupés dans le tableau **III.5**.

Tableau **III.5**: La vitesse du son longitudinale, transversale, moyenne et température de Debye  $\Theta_D$  pour  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  et  $\text{WSe}_2$ .

Composé	$v_l$ (m/s)	$v_t$ (m/s)	$v_m$ (m/s)	$\Theta_D(k)$
<b>MoS<sub>2</sub></b>	5129.01	7755.25	5222.29	671.59
<b>MoSe<sub>2</sub></b>	4050.8	5893.87	4410.23	501.622
<b>WS<sub>2</sub></b>	4425.12	6590.81	4833.06	575.991
<b>WSe<sub>2</sub></b>	3696.51	5580.18	4044.31	459.645

Il apparaît clairement que les vitesses des ondes transversales sont plus rapides que les vitesses des ondes longitudinales et moyennes dans les quatre composés, la valeur de  $\Theta_D$  diminue en passant de S à Se et de Mo à W dans les quatre composés. La moyenne température de Debye indique une moyenne conductivité thermique, de ce fait on peut prédire que le  $\text{MoS}_2$  conduit la chaleur mieux que les autres composés.

### III.5 Propriétés électroniques des composés $\text{MX}_2$ (M=Mo; W et X= S; Se)

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent de savoir le type de matériau (isolant ; conducteur ou semi conducteur), d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes du matériau. Nous avons étudié les structures de bande et les densités d'états totales et partielles du nos composés  $\text{MX}_2$  (M=Mo ou W et X= S ou Se).

### III.5.1 Les structures des bandes des composés binaires MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin dans l'espace réciproque d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

Nous avons calculé les bandes d'énergies des composées MX<sub>2</sub> (M= Mo ou W et X= S ou Se) suivant les directions de haute symétrie ( $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ -A-L-H-A) de la première zone de Brillouin dans la structure hexagonale (voir Figure (I.6) Chapitre I), en utilisant les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ .

Les figures III.5, III.6, III.7 et III.8 représente les structures de bande calculé par l'approximation GGA-PBE et TB-mBJ pour MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> respectivement.

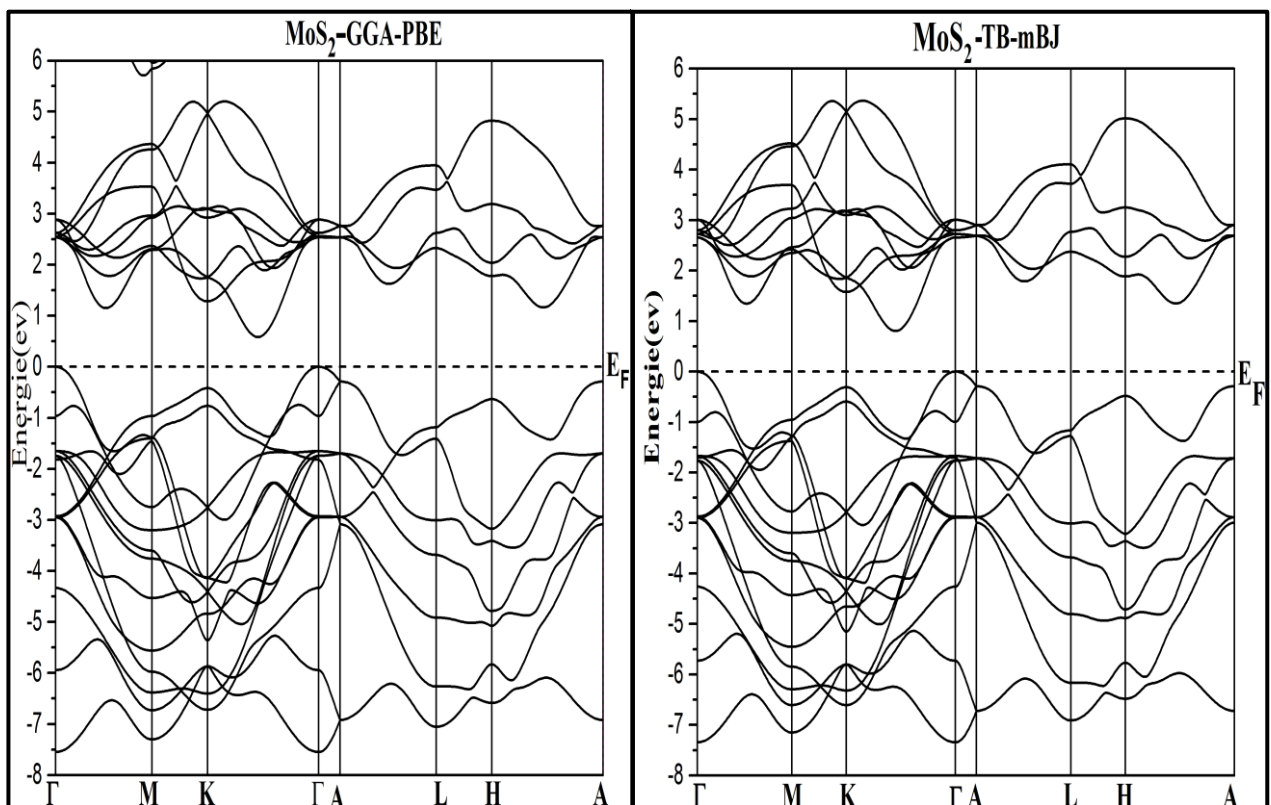


Figure III. 5:Structure de bande du composé MoS<sub>2</sub> en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ.

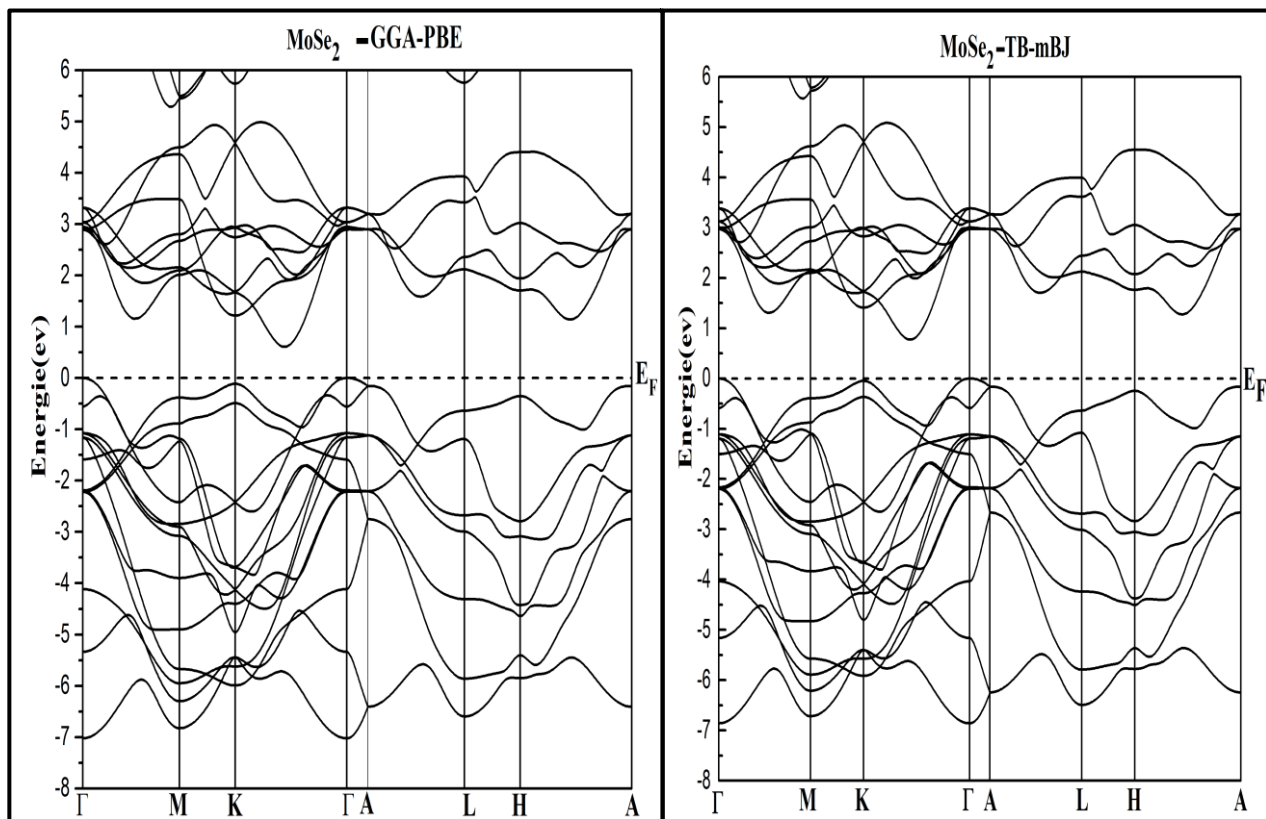


Figure III. 6 : Structure de bande du composé MoSe<sub>2</sub> en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ.

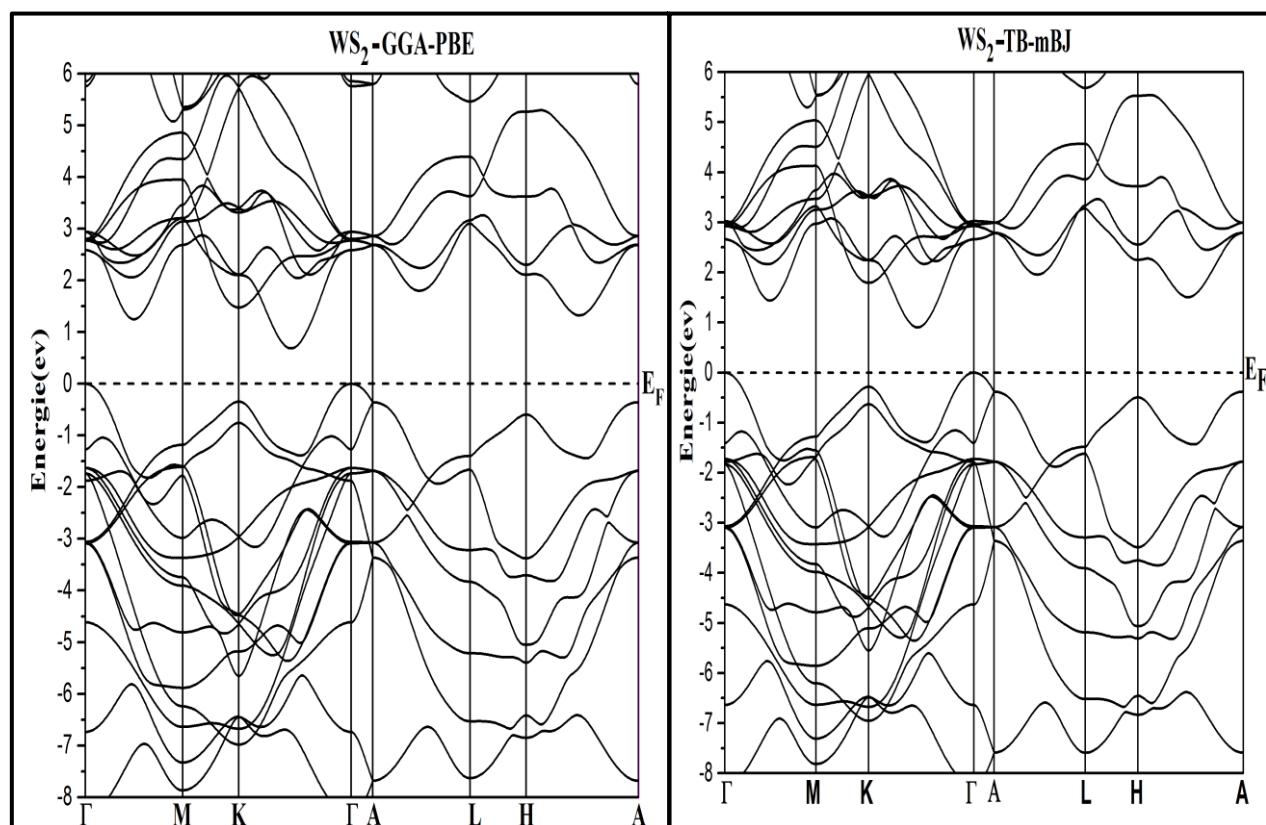


Figure III.7 : Structure de bande du composé WS<sub>2</sub> en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ.

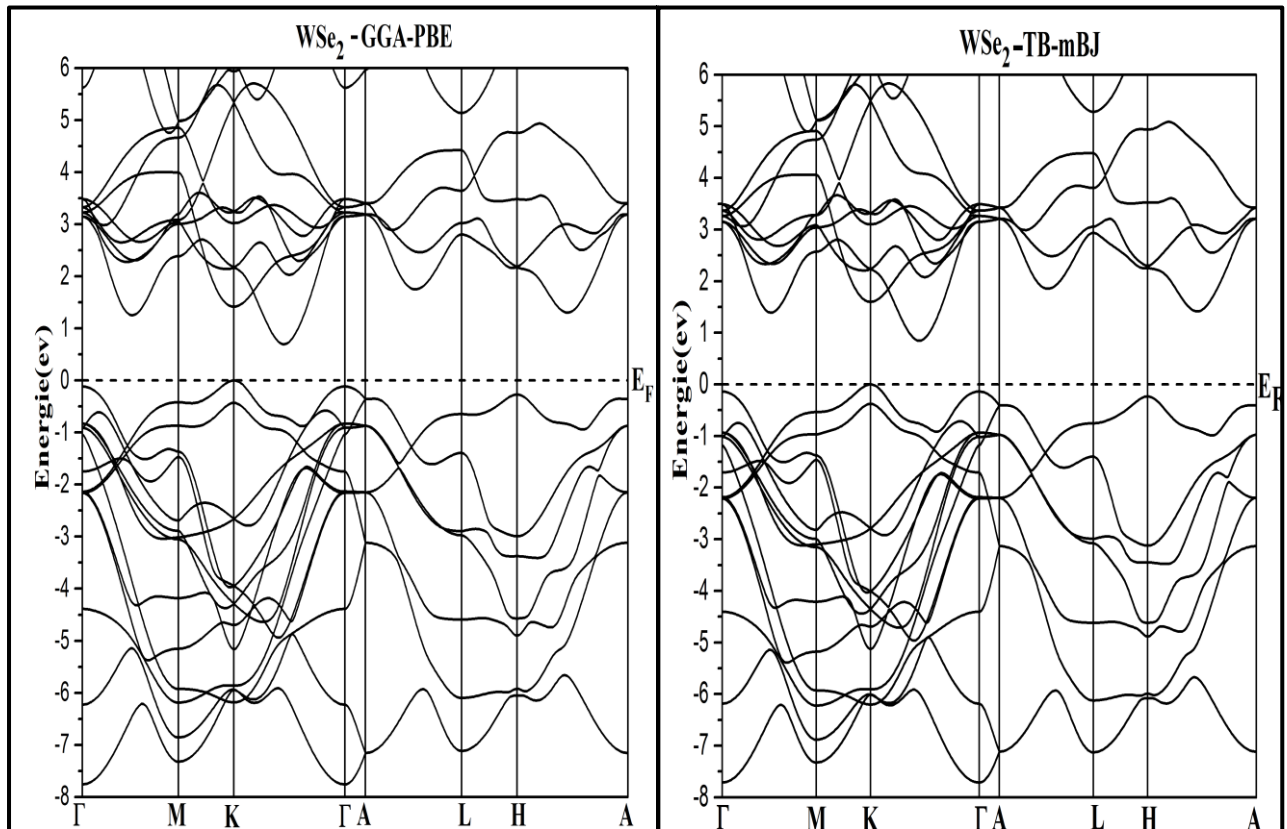


Figure **III.8** : Structure de bande du composé WSe<sub>2</sub> en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ.

L'étude de la structure de bande électronique, notamment au voisinage du niveau de Fermi, montre que les quatre composés présentent un comportement semi-conducteur avec un gap indirect.

Le haut de la bande de valence (BV) est constitué d'une poche de trous au point  $\Gamma$  tandis que le bas de la bande de conduction (BC) est situé dans la direction K- $\Gamma$  de la zone de Brillouin pour MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub>. Tandis que pour le WSe<sub>2</sub> le haut de la BV est constitué d'une poche de trous au point K et le bas de la BC est situé dans la direction K- $\Gamma$ . D'autres poches de trous sont également observées au point K et A pour le MoSe<sub>2</sub>.

Les valeurs des deux principales énergies de transition inter-bandes selon les directions de haute symétrie de nos composés sont reportées au tableau **III.6**. Les bandes interdites calculées sont de 0.584, 0.608, 0.683 et 0.696 eV calculé par approximation GGA-PBE et de 0.802, 0.773, 0.903 et 0.847 eV calculé par approximation TB-mBJ pour MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> respectivement. Par comparaison nos calculs de gap par l'approximation TB-mBJ est en accord avec des valeurs trouvées par d'autres résultats théoriques [17], et elles sont sous estimées à environ 34.8, 29.1, 33.1 et 29.4% Par rapport à l'expérimental [18], pour MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> respectivement.

Tableau III. 6: Les valeurs du gap pour des composés MX<sub>2</sub> (M=Mo; W et X=S, Se) calculé par GGA-PBE et TB-mBJ.

Composé	Référence	gap indirect ( $\Gamma \rightarrow K-\Gamma$ ) (eV)		gap indirect ( $K \rightarrow K-\Gamma$ ) (eV)	
MoS <sub>2</sub>	Nos calculs	0.584*	GGA-PBE	0.985*	GGA-PBE
		0.802*	TB-mBJ	1.095*	TB-mBJ
	Exp	1.23 <sup>a</sup>			
	Autres cal	0.788 <sup>b</sup>			
MoSe <sub>2</sub>	Nos calculs	0.608*	GGA-PBE	0.715*	GGA-PBE
		0.773*	TB-mBJ	0.93*	TB-mBJ
	Exp	1.09 <sup>a</sup>			
	Autres cal	0.852 <sup>b</sup>			
WS <sub>2</sub>	Nos calculs	0.683*	GGA-PBE	1.027*	GGA-PBE
		0.903*	TB-mBJ	1.284*	TB-mBJ
	Exp	1.35 <sup>a</sup>			
	Autres cal	0.917 <sup>b</sup>			
WSe <sub>2</sub>	Nos calculs	0.828*	GGA-PBE	0.696*	GGA-PBE
		1.256*	TB-mBJ	0.847*	TB-mBJ
	Exp	1.20 <sup>a</sup>		1.20 <sup>a</sup>	
	Autres cal	0.910 <sup>b</sup>		0.910 <sup>b</sup>	
* Nos calculs. a= Ref [18], b= Ref [17].					

### III.5.2. Densité d'états (DOS) des composés binaires MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante, elle permet d'analyser et de connaître la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau, et dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande nous avons tracé les densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) projetées dans l'intervalle d'énergie de -8 à 6 eV.

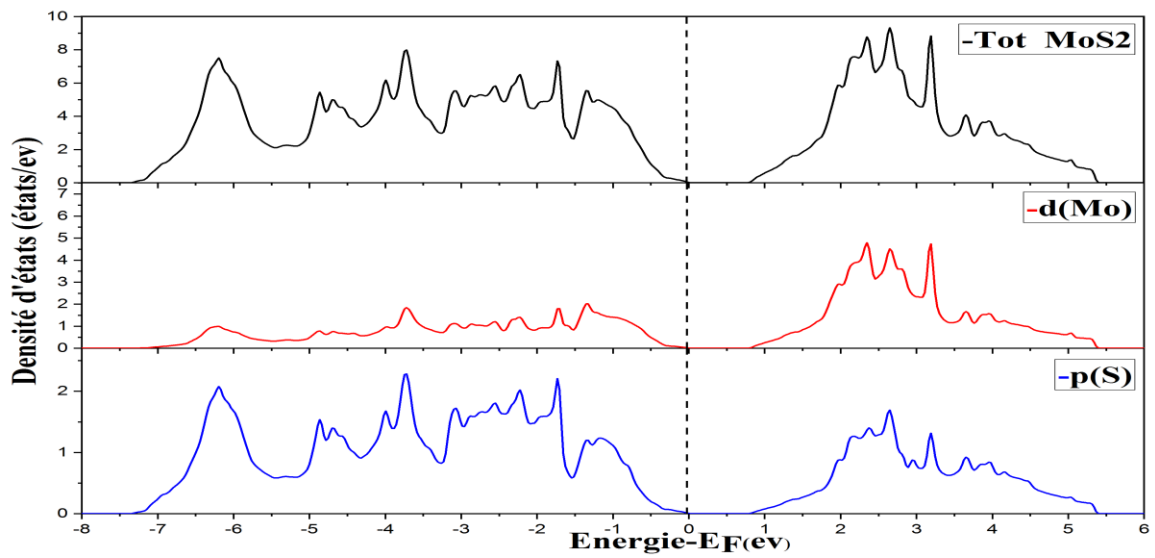


Figure III. 9 : Densité d'états totale (DOS) et partielles de MoS<sub>2</sub> calculé par TB-mBJ

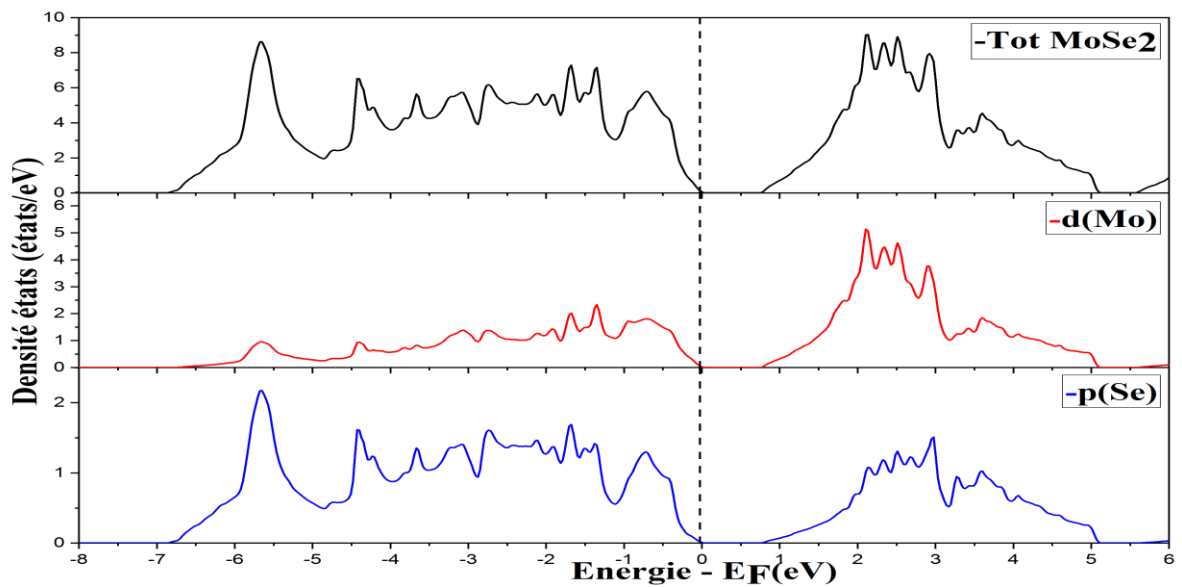


Figure III. 10 : Densité d'états totale (DOS) et partielles de MoSe<sub>2</sub> calculé par TB-mBJ

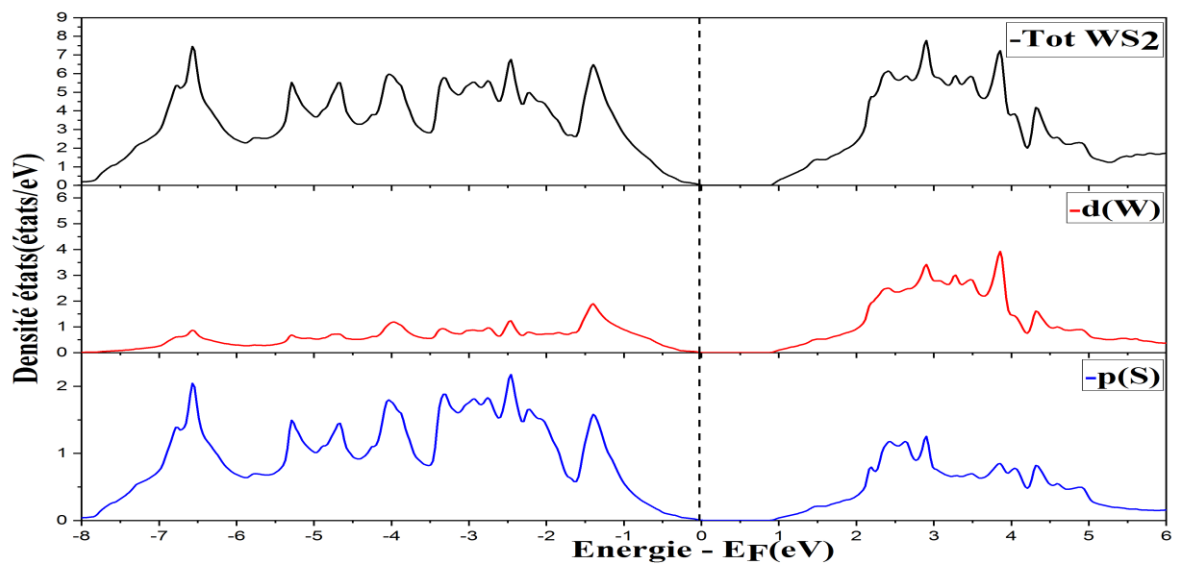


Figure III. 11 : Densité d'états totale (DOS) et partielles de WS<sub>2</sub> calculé par TB-mBJ

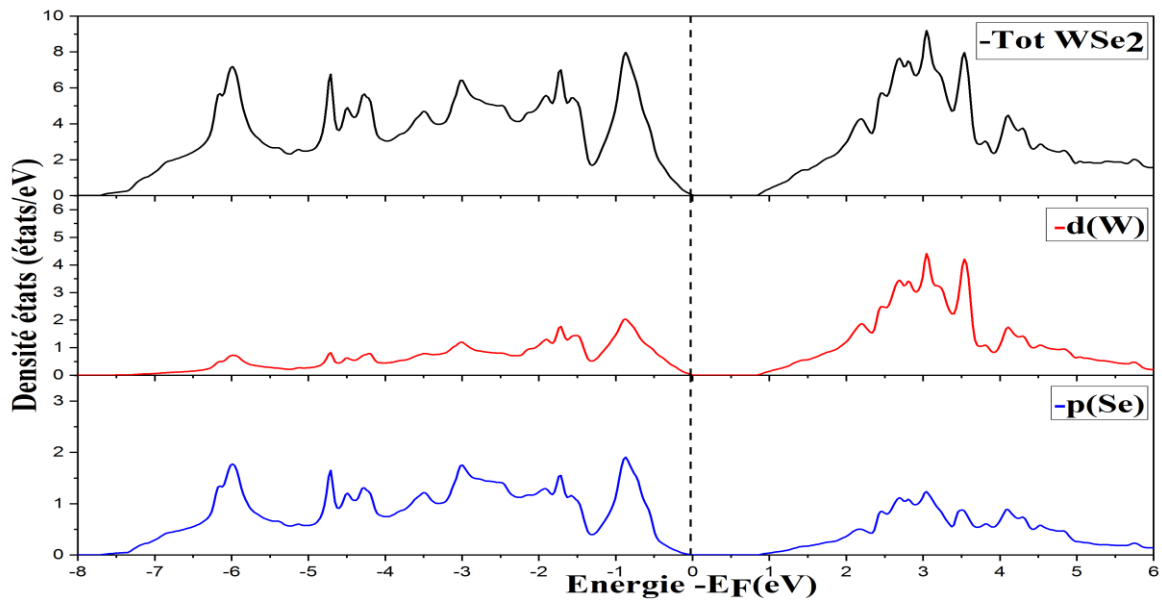


Figure III. 12 : Densité d'états totale (DOS) et partielles de WSe<sub>2</sub> calculé par TB-mBJ

Les figures III.9, III.10, III.11 et III.12 illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues par l'approximation TB-mBJ des composés MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies, ces figures montrent clairement l'existence de deux régions distinctes une dans la bande de valence entre -8 eV et 0 eV et l'autre dans la bande de conduction au-dessus de niveau de fermi jusqu'à 6 eV séparées par un gap énergétique (bande interdite). Dans la première région [-8 eV, 0 eV], est due à la contribution des états Mo-4d ou W-5d et les états S-3p ou Se-4p pour MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> respectivement. Tandis que la bande de conduction est principalement composée d'états Mo-4d ou W-5d avec une faible contribution des états S-3p ou Se-4p, ces bandes sont séparées par des intervalles de 0.796 eV, 0.771 eV, 0.915 eV et 0.842 eV pour MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> respectivement, sont proches des valeurs de la bande interdite, on remarque aussi que les énergies de gap ont diminuent en passant de S à Se et de Mo à W dans les quatre composés.

## Références Bibliographiques du Chapitre III

- [1] Sjöstedt, E., Nordström, L., Singh, D.J.: An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.* 114, 15–20 (2000).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn, Universitat Wien, Austria (2001).
- [3] J.P. Perdew, M. Levy, Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities, *Physical Review Letters* 51(20) (1983) 1884.
- [4] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 77: 3865\_3868 (1996).
- [5] Tran, F., Blaha, P., Betzinger, M., Blügel, S.: Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [6] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 13, 5188–5192 (1976).
- [7] Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Special points for Brillouin-zone integrations-a reply. *Phys. Rev.* 16, 1748–1749 (1977).
- [8] thehydrffienctusters11;:(tz=7,9,11,13) hanspeter huber phymaisch-chemzsches institut der universitat basel, ch4056 basel, switzerland ... *chem. commun.* 42 (1977) 2767, sod references t&r+ in. h. huber, *chem. phys letters* 62 (1979) 95.
- [9] F. D. Murnaghan, *Proc. Acad. Sci. USA* 30 (1944)244
- [10] A. Kumar and P.K. Ahluwalia, « Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors », *The European Physical Journal B* (2012).
- [11] Hu, J. J.; Zabinski, J. S.; Bultman, J. E.; Sanders, J. H.; Voevodin, A. A. *Tribol Lett* 2006, 24, 127.
- [12] Dattatray J. Late, Sharmila N. Shirodkar, Umesh V. Waghmare, Vinayak P. Dravid,[d] and C. N. R. Rao\*.
- [13] A. Yildirim, H. Koc, E. Deligoz, *Chin, Phys, B* 21(3), 37101, (2012).
- [14] Pugh S. F, *Philosophical Magazine* 45: 823, 43 (1954).
- [15] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Physica B* 405, 4615 (2010).
- [16] Wang HZ, Zhan YZ, Pang MJ. *Comput. Mater. Sci* 54, 16 (2012)
- [17] R. Roldan, J.A. Silva-Guillén, M.P Lopez-Sancho<sup>1</sup>, F. Guinea, E. Cappelluti and P. Ordejon, « Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M = Mo, W and X = S, Se) », *Wiley Online Library, Annalen der Physik* (2014)
- [18] A. Yildirim, H. Koc, E. Deligoz, *Chin, Phys, B* 21(3), 37101, (2012).

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce travail nous avons utilisé une méthode *ab-initio* dite méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés  $MX_2$  ( $M = Mo ; W$  et  $X = S ; Se$ ) dans la structure hexagonal (2H). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). D'après cette étude, on peut conclure les points suivants :

En premier lieu nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales, les résultats de nos calculs concernant les paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) et positions Wyckoff ( $z$ ) pour les  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$ ,  $WSe_2$  sont en très bon accord avec les données expérimentales et théorique trouvées dans littérature.

On a également étudié des propriétés élastiques, ce qui nous a montré que les quatre composés étudiés sont mécaniquement stables selon les critères de Born, et sont plus résistants à la compression uni-axiale qu'aux déformations de cisaillement. Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité tel que le module de compressibilité  $B$ , module de cisaillement  $G$  et module de Young  $E$  ont montré que la  $WS_2$  est plus rigide et compressible par rapport aux autres, les rapports  $B/G$  montrent que nos composés doivent être classés comme matériaux fragiles, et ces résultats sont en bon accord avec l'analyse des résultats de coefficient de Poisson  $\nu$  qui confirme aussi la contribution interatomique est covalente faible des ces composés.

Nos calculs de structures de bandes électroniques pour les composés  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  et  $WSe_2$ , révèlent la présence d'un gap énergétique, indirect ( $\Gamma \rightarrow K-\Gamma$ ) pour  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$  et  $WS_2$ , tandis que pour le  $WSe_2$  ( $K \rightarrow K-\Gamma$ ). Il faut remarquer que les valeurs des gaps énergétiques déterminées à partir des approximations GGA-PBE sont assez faibles. Cependant l'utilisation de l'approximation TB-mBJ a amélioré les valeurs des gaps de façon considérable. L'analyse de la densité d'états totale et partielle des composés  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  et  $WSe_2$ . Nous avons donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales dans la bande de valence et la bande de conduction au alentour de niveaux de fermi.

Finalement, on note que notre travail a été mené dans une circonstance particulière (la pandémie Covid 19), cela a raccourci le temps nécessaire pour terminer les travaux. Donc nous sommes obligés à réduire cette étude théorique. À la fin j'espère que le travail réalisé dans ce mémoire de master permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude *ab-initio* des dichalcogénures des métaux de transition, ou l'étude des autres propriétés telles que les propriétés optique, thermodynamique, magnétique et de transport thermoélectrique.

## Résumé

Nous avons présentés dans ce travail, une étude ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques de dichalcogénures de métaux de transition  $MX_2$  ( $M=Mo; W$  et  $X=S; Se$ ). l'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et pour estimer mieux le gap d'énergie on a utilisé l'approximation du potentiel d'échange TB-mBj.

Les propriétés structurales telles que les paramètres du réseau ( $a, c$ ), les coordonnées interne ( $z$ ), les modules des compressibilités et ses dérivés ( $B_0$  et  $B'$ ), les résultats trouvés sont en accord avec ceux déterminés par l'expérience. Le calcul des propriétés élastiques montre l'existence du caractère ionique-covalent (faible) dans les différentes liaisons et que nos composés classés comme matériaux fragiles, et l'étude des propriétés électroniques montre que nos matériaux sont des semi-conducteurs à gap indirect.

**Mots clés :** FP-LAPW, Wien2K, DFT, GGA-PBE, TB-mBJ, dichalcogénures, métaux de transition, propriétés structurales, élastiques et électroniques, semi-conducteur.

## Abstract

We have presented in this work, an ab-initio study called Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW method implemented in the Wien2k code and in the framework of the Density Functional Theory (DFT), to study the structural, elastic and electronic properties of  $MX_2$  transition metal dichalcogenides ( $M=Mo; W$  and  $X=S; Se$ ), the exchange and correlation energy is described in the generalized gradient approximation (GGA-PBE) and To improve the band gap of electronic structure, the exchange potential approximation (TB-mBJ) was used.

The structural properties such as network parameters ( $a, c$ ), internal parameters ( $z$ ), the bulk modulus and its pressure derivative ( $B_0$  and  $B'$ ), the results found are in agreement with those determined by the experiment. The calculation of the elastic properties shows the existence of the ionic-covalent (weak) character in the different bonds and that our compounds classified as brittle materials, and the study of the electronic properties shows that our materials are semiconductors with indirect gap.

**Key words:** FP-LAPW, Wien2K, DFT, GGA-PBE, TB-mBJ, dichalcogenides, transition metals, structural properties, electronic, elastic, semiconductor.

## ملخص

لقد قدمنا في هذا العمل ، بدراسة محاكاة ab-initio اعتمادا على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكلي (FP-LAPW) المدمجة في برنامج Wien2K والتي تندرج في اطار نظرية الكثافة الدالية (DFT). لدراسة الخصائص البنوية والمرنة والإلكترونية لثنائي الكالكوجينيت للمعدن الانتقالي  $MX_2$  ( $M=Mo; w$  et  $X=S; Se$ ) ، باستعمال تقريب التدرج المعمم لطاقة التبادل والارتباط (GGA-PBE) ولتقدير فجوة الطاقة بشكل أفضل وظفنا تقريب كمون التبادل TB-mBj.

الخصائص الهيكلية مثل معاملات الشبكة ( $a, c$ ) ، الإحداثيات الذرية ( $z$ ) ، معاملات الانضغاطات ومشتقاتها ( $B_0$  و  $B'$ ). النتائج التي تم الوصول إليها تتفق مع تلك التي تم تحديدها من خلال التجربة . يوضح حساب الخصائص المرنة وجود الطابع الأيوني التساهمي (رابطة ضعيفة) في الروابط المختلفة وأن مركباتنا مصنفة على أنها مواد هشة ، و دراسة الخصائص الإلكترونية تظهر أن موادنا عبارة عن أشباه الموصلات ذات فجوة غير مباشرة.

**الكلمات المفتاحية :** FP-LAPW ، Wien2K ، DFT ، GGA-PBE ، TB-mBJ ، ثنائي الكالكوجينيدات ، معادن ناقلة ، خصائص هيكلية ، مرنة وإلكترونية ، أشباه الموصلات.