

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière Physique

Option : Physique de matériaux

Présenté par :

METELLAG ROKAIA

THEME

Les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés bicouches

$\text{SnX}_2\text{-ZnO}$ (X: Se, S)

Soutenu publiquement devant le jury compose de :

Mr. KADIRI Cheikh

MCA

Président

Mr. DAHAME Tahar

MCA

Examineur

Mr. LOKBAICHI Ahmed

MAA

Encadreur

Année Universitaire 2020 -2021

Dedicas

Je remercie mon DIEU pour tout absolument tout. Je dédie ce travail A ma mon cher père : Abd EL kader et chère mère : smaini Fatma pour

leur soutien et leurs sacrifices durant mes études et dans toute ma vie

mes sœurs : Imane et Assma

A mes très chers frères : Abd el rahmane , sid ali , Mohamed el Habib ,

Abd el Allah et mon fiancé : Hassane

A les petites fleurs de ma famille : Younes , Inass ,Sif el islam ,wissal

Et Toute ma grande famille A toutes mes amis

Et Merci tout qui m'ont aidé pour réaliser ce travail

Rokaia.....

Remerciements

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

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

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur ***KADIRI Cheikh*** à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur **DAHAME TAHER** à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail. Et tiens aussi à remercier mon cher mari Nous remercions tous nos enseignants du Département des Sciences de la matière qui ont enrichi notre formation.

Enfin, nous tenons à adresser tous nos remerciements à nous Parents et à tous

Sommaire

Sommaire	I
Listes de figures	III
Liste des tableaux.....	IV
Introduction générale	1
Chapitre I : Théorie de La Densité Fonctionnelle.....	4
I. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :.....	Erreur ! Signet non défini.
I.1 Introduction:.....	5
I.2 Historique :.....	5
I.3 Équation de Schrödinger d'un solide cristallin :.....	6
I.4 Approximation de Born-Oppenheimer :	7
I.5 L'approximation de Hartree-Fock :	8
I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	9
I.6.1-Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :	9
I.6.2 I.6.2. Les équations de Kohn- Sham :.....	10
I.7 la fonctionnelle d'échange-corrélation :.....	12
I.7.1 Approximation de la densité locale (LDA) :.....	12
I.7.2 I.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :.....	13
I.8 Résolution des équations de Kohn-Sham :	13
I.9 .Les pseudo-potentiels :.....	14
I.10 Conclusion :	15
Références bibliographiques :	17
Chapitre II : l'oxyde de zinc ZnO et dichalcogénures métalliques en couches (LMD) SnX ₂ (X : S, Se) (2D) .	19
II. L'oxyde de zinc ZnO et dichalcogénures métalliques en couches (LMD) SnX ₂ (X : S, Se) (2D) ...	Erreur ! Signet non défini.
II.1 Propriétés Structurales et électroniques des Cristaux :.....	20
II.1.1 Les propriétés électroniques :.....	20
II.1.2 Les Propriétés optiques :.....	21
II.2 Les métaux de transition Dichalcogénures (2D) :	30
II.2.1 Introduction :	30

II.2.2	Le di-sulfure d'étain (SnS ₂) :	30
II.2.3	Le di-séléniure d'étain monocouche (SnSe ₂) :	32
II.3	L'oxyde de zinc ZnO :	34
II.3.1	Introduction :	34
II.3.2	Propriétés structurales du ZnO 3D :	34
II.3.3	Propriétés électroniques 3D :	35
II.3.4	Structure du ZnO semblable au graphène (g-ZnO) :	37
II.3.5	Propriétés du ZnO semblable au graphène :	38
	Références bibliographiques :	40
III.	Résultats et discussions :	43
III.1	Introduction:	43
III.2	Détails du calcul :	43
III.3	Optimisation de la structure cristalline :	45
III.4	Propriétés électroniques :	46
III.4.1	Liaisons atomiques :	46
III.4.2	La structure de bandes :	48
III.4.3	La densité d'état électronique (DOS) :	53
III.5	Propriétés optiques :	55
III.5.1	Fonction diélectrique :	56
III.5.2	La réflectivité :	58
III.5.3	Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:	59
	Références bibliographiques:	61
	Conclusion général.....	62
	Conclusion générale :	63

Listes de figures

Figure I-1: Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham	14
Figure I-2: Illustration schématisée le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes [14].	15
Figure II-1 : Diagramme des phases dans la première zone de Brillouin d'un cristal [].	20
Figure II-2 : (a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect.	21
Figure II-3 : Traçage de la susceptibilité $\chi\omega$	25
Figure II-4 : réponse typique de Lorentz ($\omega_p = 2, \omega_0 = 2, \Gamma = 0.3$)	26
Figure II-5 : Indice de réfraction complexe $n(\omega)$	28
Figure II-6 : Le modèle d'oscillateur dipolaire. Indice de réfraction, coefficient et Réflectance par rapport à la fréquence normalisée ($\omega_p = 6, \omega_0 = 2, \Gamma = 0.3$)	29
Figure II-7 : Structure de bande du SnS ₂ monocouche	31
Figure II-8 : Structure d'une monocouche hexagonale SnS ₂	32
Figure II-9 : Structure d'une monocouche hexagonale SnSe ₂	33
Figure II-10 : Structure de bande du SnSe ₂ monocouche	33
Figure II-11 : Maille primitive de la phase Wurtzite du ZnO.	34
Figure II-12: Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite.	36
Figure II-13: Lattice structure of grapheme-like ZnO. (a) Structure de wurtzite à deux couches de ZnO sur Ag (111) ; (b) Structure g-ZnO bicouche (transformée à partir de la structure en wurtzite); (c) Géométrie ZnO de type graphène d'une cellule conventionnelle de g-ZnO	38
Figure II-14: : g-ZnO structure et propriétés électroniques. (a) zone de Brillouin correspondant au réseau hexagonal plan et à la densité de charge de différence, (b) Structure de bande électronique et densité d'états projetés sur les orbitales sélectionnées (PDOS).....	39
Figure III-1 : La structure de SnSe ₂ – ZnO après optimisation	46
Figure III-2 : Parcours dans la zone Brillouin pour la structure hexagonale SnSe ₂ -ZnO	48
Figure III-3: Structure de bandes SnSe ₂ (2D).....	50
Figure III-4: Structure de bandes ZnO -SnSe ₂ (2D).	50
Figure III-5 : Structure de bandes SnS ₂ (2D).	51
Figure III-6: Structure de bandes SnS ₂ – ZnO (2D).	52
Figure III-7 : Densité d'états électroniques de SnS ₂ –ZnO total et partiel	54
Figure III-8 : Densité d'états électroniques de SnSe ₂ –ZnO total et partiel.....	55
Figure III-9 : la fonction diélectrique réelle et imaginaire de SnSe ₂ –ZnO dans les plans] [100][010et[001]	56
Figure III-10 : la fonction diélectrique réelle et imaginaire de SnS ₂ –ZnO	57
Figure III-12 : spectre de réflexion SnS ₂ –ZnO et SnSe ₂ -ZnO	58
Figure III-13 : spectre de Absorption SnS ₂ –ZnO et SnSe ₂ -ZnO.....	59
Figure III-14 : spectre de l'indice de réfraction SnS ₂ –ZnO et SnSe ₂ -ZnO.....	59

Liste des tableaux

<i>Table II-1 : Les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.....</i>	35
<i>Table III-1 : Energie cinétique de coupure E_{cut} et dimension de grille Ng_{kpt}</i>	44
<i>Table III-2 : les paramètres des composés avant l'optimisation</i>	45
<i>Table III-3 : les résultats de l'optimisation géométrique.....</i>	46
<i>Table III-4 : population Atomique (Mulliken) bicouche SnS_2-ZnO.....</i>	47
<i>Table III-5 : population Atomique (Mulliken) bicouche $SnSe_2-ZnO$</i>	48
Table III-6 : Gap calculé, et comparaison avec les résultats expérimentaux pour $SnSe_2, ZnO, SnSe_2-ZnO$.....	52
Table III-7 : Gap calculé, et comparaison avec les résultats expérimentaux pour SnS_2, ZnO, SnS_2-ZnO.....	53
<i>Table III-8 : Les valeurs des fréquences ω de $SnSe_2-ZnO$ dans [100], [010] . [001].....</i>	56
<i>Table III-9 : les valeurs la partie réelle de ϵ pour le composé $SnSe_2-ZnO$.....</i>	57
<i>Table III-10 : les valeurs la partie réelle de ϵ pour le composés SnS_2-ZnO.....</i>	57
<i>Table III-11 : Les valeurs des fréquences ω de SnS_2-ZnO dans [100], [010] . [001]</i>	57
<i>Table III-12 : les valeurs de coefficients de réflectivité $R(0)$.....</i>	58

Introduction générale

Les dichalcogènes métalliques stratifiés LMD (The layered metal dichalcogenides), composés de couches uniques maintenues ensemble par de faibles interactions van der Waals, représentent un groupe proéminent de matériaux bidimensionnels (2D) au-delà du graphène. Étant le premier matériau 2D à avoir été découvert, le graphène n'a pas gap, ce qui limite ses applications dans les dispositifs optoélectroniques. Des LMD se sont dégagées comme alternatives potentielles au graphène, répondant à la fois à la nécessité de la semi-conductivité et de la dimensionnalité. La taille et la forme des LMD jouent un rôle majeur dans la modification de leurs attributs électriques, optiques, magnétiques et catalytiques, ce qui les rend adaptés aux dispositifs nanoélectroniques et optoélectroniques.

Dans ce travail on va essayer de mettre une couche 2D de LMD avec une couche de ZnO (2D) et voir l'effet de cette combinaison sur :

1- Les propriétés électroniques :

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

2- **Des propriétés optiques:** Le comportement du matériau en réagissant avec une onde électromagnétique, s'il y'a un comportement linéaire ou non-linéaire

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

* *Le premier chapitre* présente les méthodes sur lesquelles repose sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les équations de Kohn et Sham et les principaux de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

* *Le deuxième chapitre* représente une description des structures, les propriétés électroniques et optiques :

- Des chalcogénures de métaux de transition $\text{MX}_2(2\text{D})$
- De l'oxyde de zinc $\text{ZnO}(2\text{D})$.

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

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

Chapitre I : Théorie de La Densité Fonctionnelle

I.1 Introduction:

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire le plus fidèlement la structure électronique d'un solide. Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude structurale, électronique et élastique des semi-conducteurs, nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock, par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ensuite nous expliquons les pseudos potentiels et la structure électronique.

I.2 Historique :

Les méthodes physico-numériques employées dans ce travail sont issues principalement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de Premiers Principes (First Principles en anglais) de la physique, d'où le nom abolition donné au calcul reposant sur ces principes.

L'une des premières méthodes de calcul de structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par Hartree et Fock. D'abord Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [1], puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater.

Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (méthode appelée configuration d'interaction). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer.

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas et Fermi en 1927, puis améliorée par Dirac en 1930, fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant en 1964 Hohenberg et Kohn ont tout

d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique.

Puis en 1965 Kohn et Sham ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

I.3 Équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Considérons un système cristallin constitué par n électrons et N noyaux atomiques en interaction. L'état stationnaire de ces particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

H : l'opérateur Hamiltonien

Ψ : Fonction d'onde

E : l'énergie propre

Hamiltonien H est donné par :

$$H = T_e(\vec{r}) + T_N(\vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (I.2)$$

Tel que :

$$T_e(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 \quad \text{L'énergie cinétique des électrons, } m_e \text{ la masse de l'électron}$$

$$T_N(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_N \nabla_{R_N}^2 \quad \text{L'énergie cinétique des noyaux } M_N \text{ la masse de noyau.}$$

$$V_{ee}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les électrons}$$

$$V_{NN}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$V_{eN}(\vec{r}) = \sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} \quad \text{L'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux}$$

Où :

$\hbar = h/2\pi$ et h est la constante de Planck, Z_N la charge de noyau.

e : la charge de l'électron.

\vec{r}_i, \vec{r}_j : définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$\vec{R}_N, \vec{R}_{N'}$: définissent les positions des noyaux (N) et (N'), respectivement.

- Problématique :

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système est impossible car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_N)$ corps en interaction. Dans ce cas il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème [2]

I.4 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation introduite par Born-Oppenheimer, encore appelée hypothèse adiabatique, permet une première simplification du problème. Born et Oppenheimer considèrent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Les noyaux apparaissent comme immobiles. Dans cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique [3]:

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I.4)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{ri}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I=N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_N|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I.5)$$

I.5 L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [4] consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

$$H = \sum_i H_i \quad (I.6)$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (I.7)$$

$U_i(\vec{r}_i) = \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k)

R_k : est la position fixe des noyaux (k)

$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est appelé champ effectif de Hartree

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, a la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_i(\vec{r}_i) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) \quad (I.8)$$

$$\text{Avec : } H_i \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (I.9)$$

Ainsi, on construit les équations multiples à un système d'équation d'un seul électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (I.10)$$

L'électron se comporte comme un fermion, donc la fonction d'onde totale doit être, antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par

Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [5] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6] :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (I.11)$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation. La fonction $\varphi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et de spin des électrons, nommée spin-orbitales. Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides [2].

I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $n(\vec{r})$ comme la grandeur de base. Les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas et Fermi. Notons, cependant, que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 qui relie l'énergie de l'état Fondamental et sa densité de façon unique [3].

I.6.1-Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [7], les deux théorèmes suivants :

I.6.1.a Premier théorème :

« L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $n(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné ». Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là

les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] \quad (I.12)$$

$$E[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})dr \quad (I.13)$$

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})]$$

Avec :

$T_e[n(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique

$V_{ee}[n(\vec{r})]$: est le terme d'interaction électrons- électron

$V_{ext}(\vec{r})$: représente le potentiel externe agissant sur les particules

$F_{HK}[n(\vec{r})]$: est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

I.6.1.b Deuxième théorème :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[n_0(\vec{r})] = \min E[n(\vec{r})] \quad (I.14)$$

n_0 : la densité de l'état fondamental.

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[n(\vec{r})]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle [8].

I.6.2 I.6.2. Les équations de Kohn- Sham :

Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le

système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique est connu et facile à calculer puisqu'on est devant des électrons libres [9]. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante :

$$E[n] = T_0[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d\vec{r} n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) \quad (I.15)$$

$T_0[n]$: L'énergie cinétique des électrons libre

$E_H(n)$: L'énergie de Hartree donné par :

$$E_H[n(\vec{r})] = \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$V_{xc}[n]$: Est le potentiel d'échange-corrélation.

$$V_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\delta Exc[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$$

Hamiltonien Kohn-Sham:

$$H_{ks} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (I.16)$$

L'équation de Kohn- Sham s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i \quad (I.17)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta Exc[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i \quad (I.18)$$

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$ somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})$$

Donc les équations de Kohn –Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H_i \varphi_i(\vec{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (I.19)$$

Avec :

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |n_i(\vec{r})| \quad (I.20)$$

φ_i : La fonction d'onde de l'électron i .

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, l'équation (I-17), appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{ext} + V_{xc}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations [3].

I.7 la fonctionnelle d'échange-corrélation :

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto-cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [10].

I.7.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $Exc[n(r)]$ Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA), qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante [7] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})] d\vec{r}^3 \quad (I.21)$$

Où ε_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme. La LDA suppose que la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (I.22)$$

Où $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation. Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Densité Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I.23)$$

I.7.2 I.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA, dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient [11] :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} [n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}) d\vec{r}^3] \quad (I.24)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [12].

I.8 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (I.25)$$

Où : les φ_j 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 des 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 (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (I.26)$$

Où H représente l'hamiltonien et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{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. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges n_{in} et n_{out} de la manière suivante :

$$n_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)n_{in}^i + \alpha n_{out}^i$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [13].

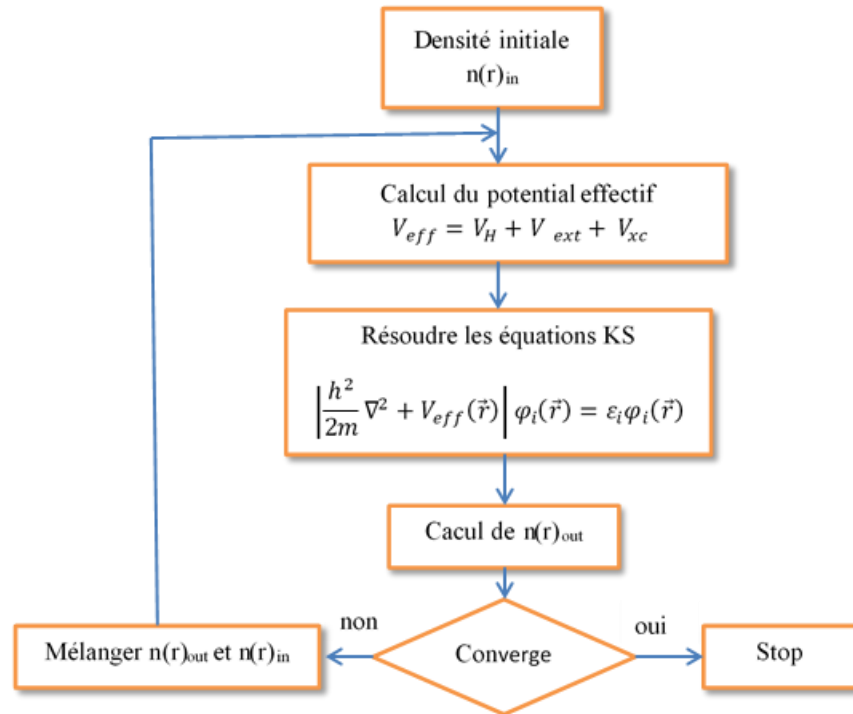


Figure II-1: Diagramme de résolution des équations de Kohn-Sham

I.9 .Les pseudo-potentiels :

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus profondes et proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé ; c'est l'approximation du cœur gelé. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le

noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel, voir la Figure I.2

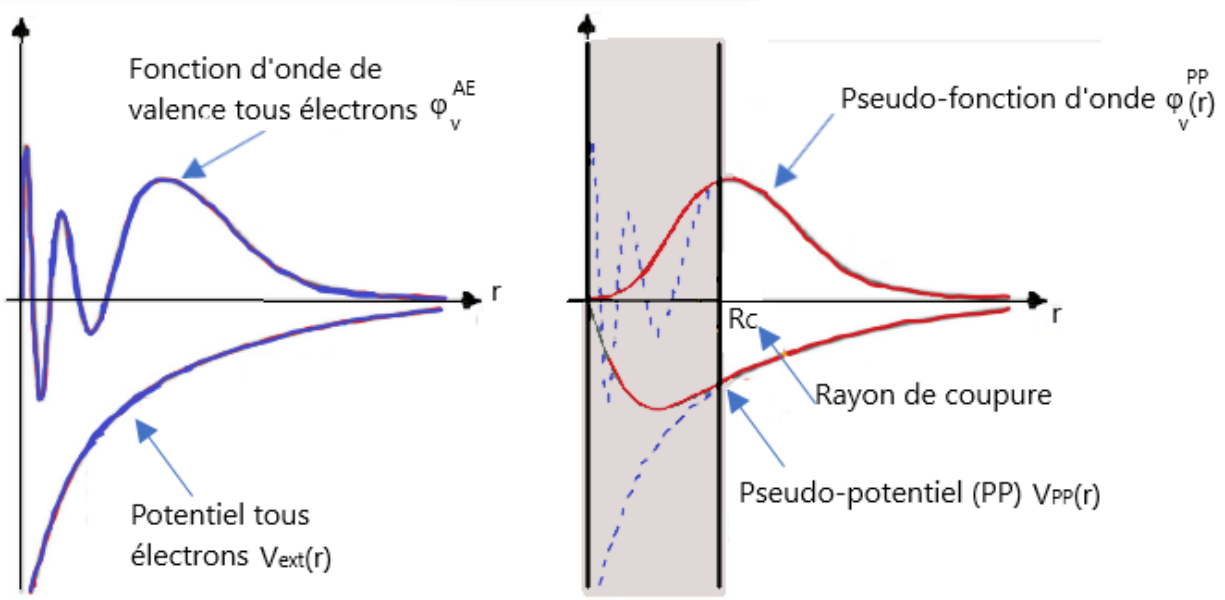


Figure II-2: Illustration schématisant le potentiel de tout-électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes [14].

Cette figure montre les variations de la fonction d'onde et du potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de distance (r) du noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes tout-électron (full potentiel FP) et pseudo-électron (pseudo potentiel et PP) à partir d'une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous le nom rayon de coupure r_c . À l'intérieur d'un rayon de coupure la fonction d'onde est remplacée par une pseudo-fonction d'onde conçue pour simplifier les calculs ; à l'extérieur de cette sphère, la fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction doivent coïncider dans le calcul d'un état atomique donné.

Le pseudo-potential permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégé le temps d'exécution [14].

I.10 Conclusion :

Ce chapitre relate les principaux fondements de la DFT et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT utilise les

équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Dans cette étude, les calculs DFT ont été réalisés à l'aide d'une approche de type pseudo-potentiel et ondes planes. Leurs fondements ont été décrits. Enfin, le code CASTEP qui est capable de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini a été présenté.

Références bibliographiques :

- [1] TOUNSI Ibtissam, Etude de l'effet de pression sur propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé BaWO₄ en phase scheelite Mémoire de Master, Université de Laghouat, 2016
- [2] Akila BOUMAZA, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI, Mémoire de doctorat, Université d'Annaba 2014.
- [3] SAIHI Basma, Effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé CaWO₄, Mémoire de Master, Université de Laghouat, 2016.
- [4] D. R Hartree, Proc- Combridge Philos. Sos.24,89 (1928).
- [5] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," Zeitschrift für Physik, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [6] J.C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," Physical Review, vol. 81, p. 385, 1951.
- [7] ABOUB Zahia Etude ab-intio des propriétés structurales et électroniques des systèmes (Sr,La)(Ti,Ni)O₃, Mémoire de Magister 2012.
- [8] GHRICI Fouad Yacine Etude des propriétés Structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des polytypes Ga₂S₃.
- [9] HELIS Mohamed, Etude de quelques propriétés du matériau LiAlH₄ par la méthode FPLAPW, Mémoire de MASTER, Université de Laghouat 2013.
- [10] GATT FAYROUZ, Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [11] CHOUIT Etude ab-intio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF₃ et SrLiF₃) par la méthode FP-LAPW.
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh adC. Fiolhais, phys Rev. B.46 (1992) 6671.
- [13] D. KERROUM. Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites CuInX₂(X=S, Se, Te). Mémoire de magister en physique. Université d'Oran, 2012.

[14] KHEMLOUL Fakhereddine Simulation par les calculs de premiers principes " ab initio" des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites ATiO₃ (A=Ba, Sr, Pb), Mémoire de Master, Université de Laghouat, 2016.

II. Chapitre: l'oxyde de zinc ZnO et dichalcogénures métalliques en couches (LMD)
SnX₂(X : S, Se) (2D)

II.1 Propriétés Structurales et électroniques des Cristaux :

II.1.1 Les propriétés électroniques :

II.1.1.a Structure de bandes d'énergies électroniques :

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

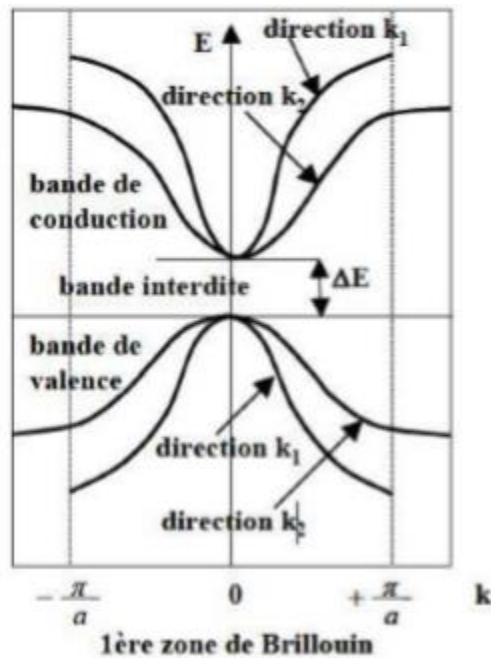


Figure II-1 : Diagramme des phases dans la première zone de Brillouin d'un cristal [2].

II.1.1.b Gap direct et indirect

a. Gap direct :

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde \vec{k} voire la figure (II.2.a).

b. Gap indirect :

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k voir la figure (2.2.b). La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect.

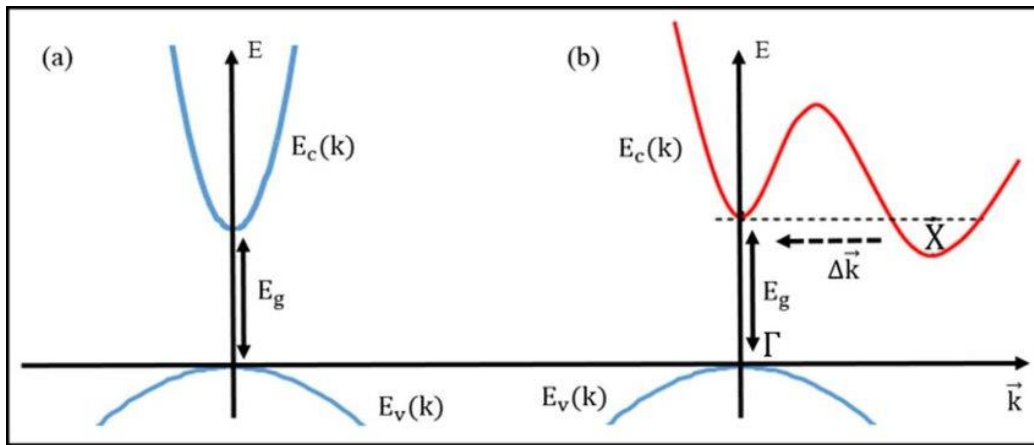


Figure II-2:(a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect.

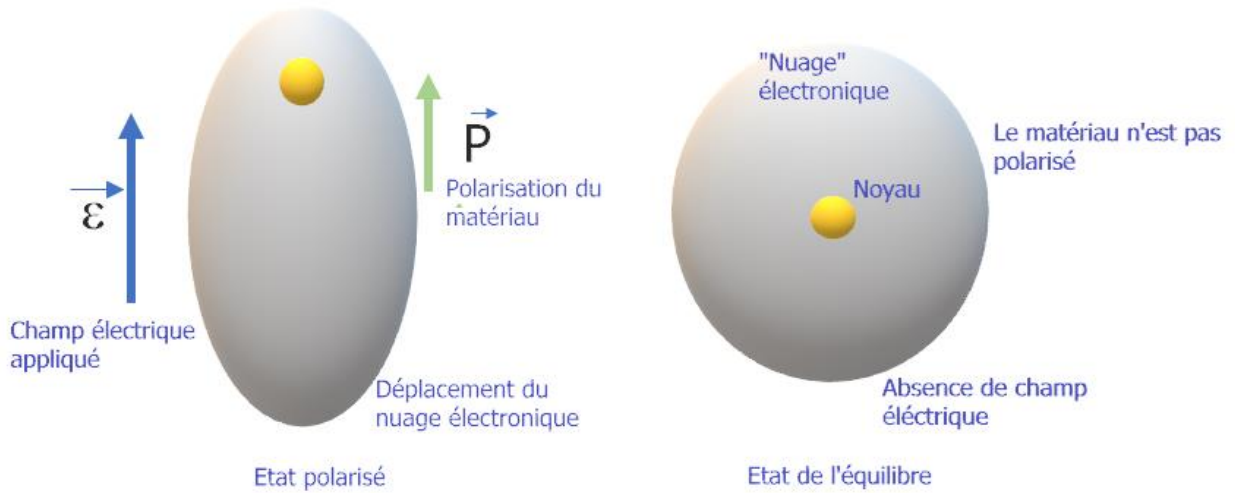
On remarque, que dans un semi-conducteur à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie E_g passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ce qui n'est pas le cas dans un semi-conducteur à gap indirect [3].

II.1.2 Les Propriétés optiques :

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques.

II.1.2.a Modèle d'oscillateur de Lorentz :

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



$$m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + m_e \omega_0^2 \vec{r} = -q \vec{E}$$

Γ : Taux d'amortissement.

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

\vec{E} : Champ électrique appliquée

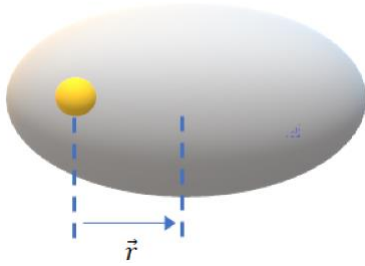
m_e : Masse de l'électron.

q : Charge d'électron.

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

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

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



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

Le déplacement $\vec{r}(\omega)$ décrit la distance entre la charge et sa position d'équilibre

II.1.2.b Le moment dipolaire électrique

Le moment dipolaire électrique est défini par :

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

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

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

II.1.2.c Polarisation de Lorentz :

La définition de la polarisation de Lorentz est :

$$\vec{p}(\omega) = [\alpha_p(\omega)]\vec{\mathcal{E}}(\omega)$$

$\alpha_p(\omega)$ est un tenseur pour les matériaux anisotropiques, pour la simplicité, on adopte la forme scalaire. Ceci est la polarisation de Lorentz pour un seul atome.

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

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

II.1.2.d La polarisation par unité de volume $\vec{P}(\omega)$:

Par définition :

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

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

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

N : nombre d'atomes par unité de volume.

II.1.2.e Susceptibilité électrique $\chi_e(\omega)$:

Le matériau devient polarisé dans la présence d'un champ électrique suivant :

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi_e(\omega) \vec{E}(\omega)$$

$\chi_e(\omega)$: s'appelle la susceptibilité électrique et est une mesure de la facilité avec laquelle un champ électrique $\vec{E}(\omega)$ peut polariser un matériau.

Cela conduit à une expression de la susceptibilité électrique :

$$\chi_e(\omega) = \frac{N\alpha_p(\omega)}{\epsilon_0} = \left(\frac{Nq^2}{\epsilon_0 m_e} \right) \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma}$$

$$\chi_e(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad , \quad \omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m_e}$$

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

La susceptibilité électrique est la fonction de transfert du système oscillateur

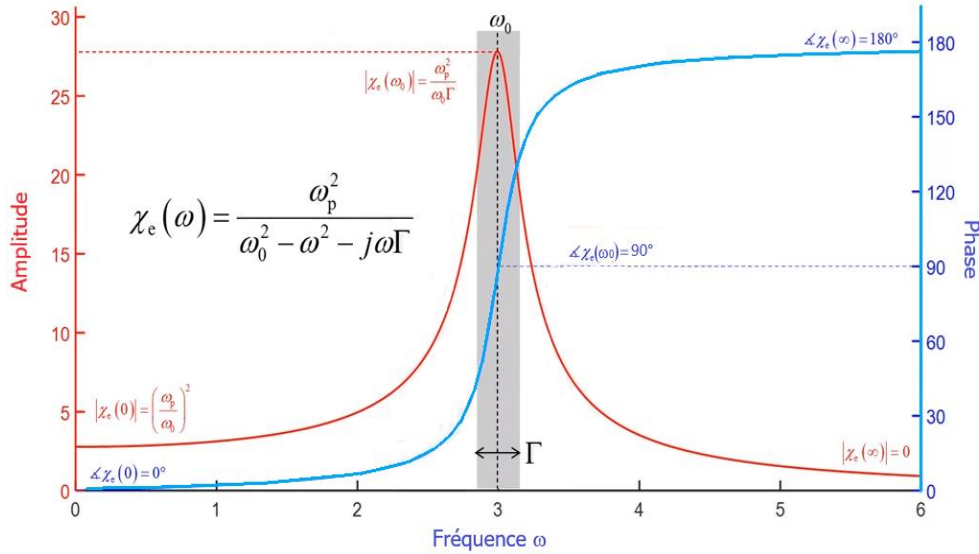


Figure II-3 : : Tracage de la susceptibilité $\chi_e(\omega)$

II.1.3 Relation constitutive avec la polarisation du matériau $\vec{P}(\omega)$:

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

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

Rappeler que $\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$, ce qui donne

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E}$$

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

$$\vec{D} = \epsilon_0 \check{\epsilon}_r \vec{E} \rightarrow \check{\epsilon}_r = 1 + \chi_e$$

$$\chi_e(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - j\omega\Gamma} \quad , \quad \omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m_e}$$

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

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

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

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

Diviser cela en parties réelles et imaginaires :

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

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

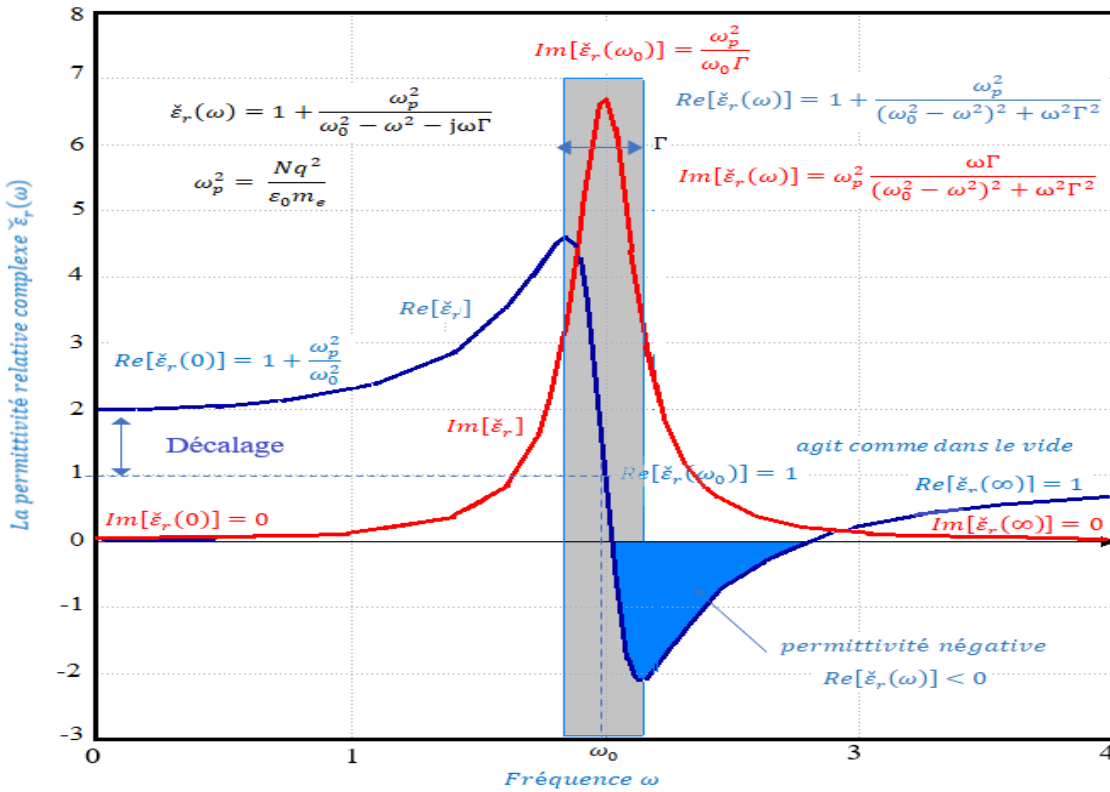


Figure II-4 : réponse typique de Lorentz ($\omega_p = 2$, $\omega_0 = 2$, $\Gamma = 0.3$)

II.1.4 Indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\omega)$:

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

$$\tilde{n} = n_0 + j\kappa = \pm \sqrt{\tilde{\mu}_r \tilde{\epsilon}_r}$$

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

complexe peuvent être calculées directement à partir des parties réelle et imaginaire de la permittivité relative complexe $\tilde{\epsilon}_r$.

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

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

$$\begin{aligned} \epsilon'_r &= n_0^2 - \kappa^2 \\ \epsilon''_r &= 2n_0\kappa \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} n_0 &= \sqrt{\frac{|\tilde{\epsilon}_r| + \epsilon'_r}{2}} \\ \kappa &= \sqrt{\frac{|\tilde{\epsilon}_r| - \epsilon'_r}{2}} \end{aligned}$$

I.1.1.1 La constante d'atténuation :

$$\alpha = -\frac{dI}{I dz}$$

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

- Lorsque l'irradiance diminue, dI / dz est négatif et le coefficient d'atténuation est un nombre positif.
- Si l'atténuation de l'onde est due uniquement à l'absorption, alors α est **le coefficient d'absorption**.
- Au fur et à mesure que l'onde traverse le milieu, les molécules se polarisent. Cet effet de polarisation est représenté par la permittivité relative du milieu.

L'onde se propage selon :

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

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

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

Comparer ces expressions ci-dessus conduit

$$\alpha = k_0 \kappa$$

$$k = k_0 n_0$$

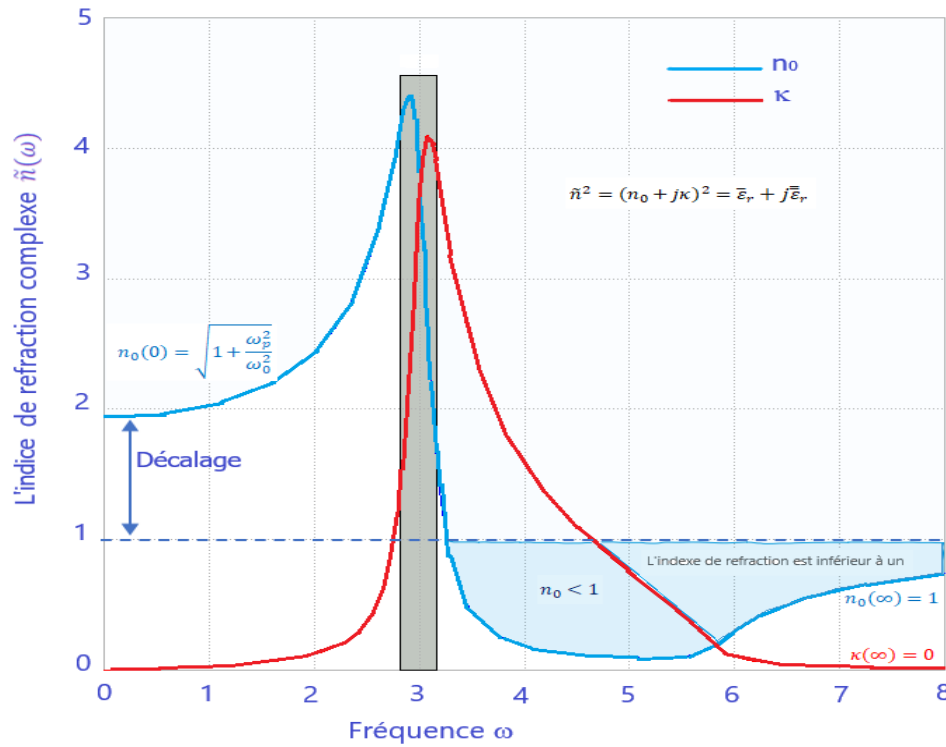


Figure II-5 : Indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\omega)$
 $(\omega_p = 5, \omega_0 = 3, \Gamma = 0.3)$

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

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

La réflectance R est alors définie par :

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

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

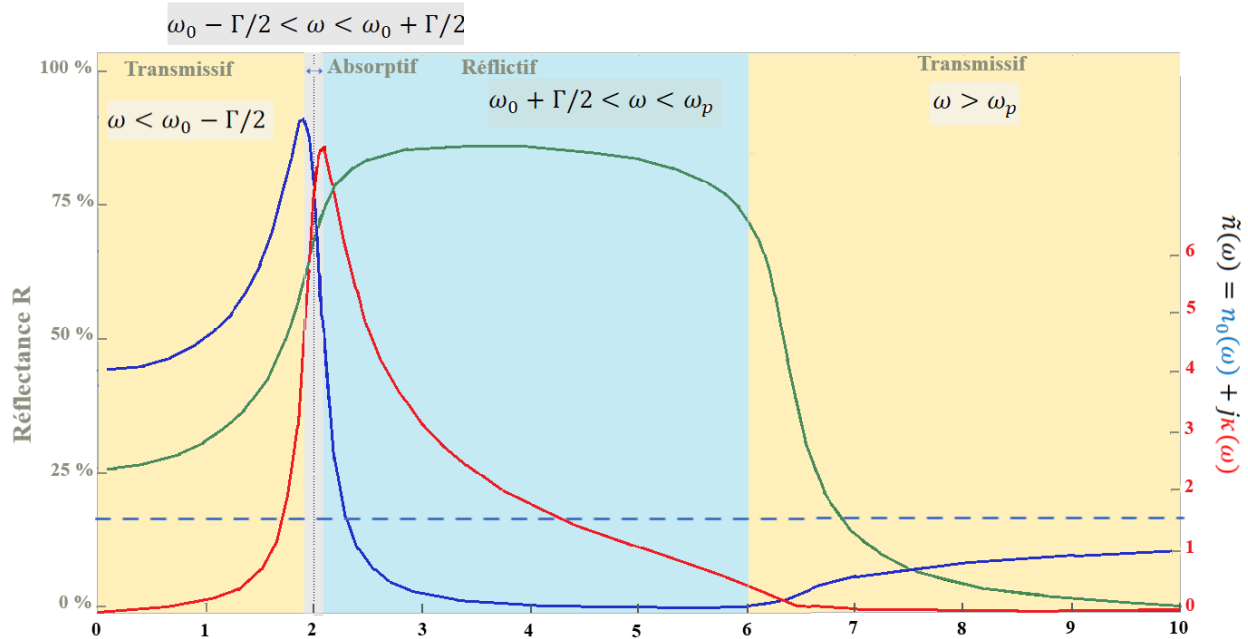


Figure II-6 : Le modèle d'oscillateur dipolaire. Indice de réfraction, coefficient et Réflectance par rapport à la fréquence normalisée ($\omega_p = 6$, $\omega_0 = 2$, $\Gamma = 0.3$)

- Une lumière d'une fréquence spécifique proche de celle de la fréquence de vibration des ions du matériau autour de leurs positions régulièrement espacées dans le solide ne peut cependant pas se déplacer loin dans le solide.
- Une partie de cette lumière est absorbée près de la surface, où l'énergie de la lumière est transférée à la vibration des ions, et une autre est réfléchi sous forme de l'effet reststrahlen.

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

L'effet reststrahlen est un phénomène de réflectance dans lequel le rayonnement électromagnétique dans une bande d'énergie étroite ne peut pas se propager dans un milieu donné en raison d'un changement d'indice de réfraction concomitant à la bande d'absorbance spécifique du milieu en question ; cette bande d'énergie étroite est appelée la bande reststrahlen. En raison

de cette incapacité à se propager, le rayonnement de la bande reststrahlen normalement incident subit une forte réflexion ou une réflexion totale à partir de ce milieu. Les énergies auxquelles se produisent les bandes reststrahlen varient et sont particulières au composé individuel. De nombreux attributs physiques d'un composé auront un effet sur l'apparence de la bande reststrahlen. Ceux-ci incluent la bande interdite de phonon, la taille des particules / grains, des composés fortement absorbants, des composés avec des bandes optiquement opaques dans l'infrarouge.

II.2 Les métaux de transition Dichalcogénures (2D) :

II.2.1 Introduction :

Les dichalcogénures métalliques en couches (LMD), constitués de couches simples maintenues ensemble par de faibles interactions de van der Waals, représentent un groupe important de matériaux bidimensionnels (2D) avec graphène. Étant le graphène le premier matériau en couches 2D découvert, le graphène manque de bande interdite, ce qui limite ses applications dans les dispositifs optoélectroniques [4]. Les LMD sont apparus comme des alternatives potentielles au graphène, satisfaisant à la fois la nécessité de la semi-conductivité et de dimensionnalité[5]. La taille et la forme des LMD jouent un rôle majeur dans la modification de leurs propriétés électriques, optiques, magnétiques et catalytiques, ce qui les rend adaptés aux dispositifs nanoélectroniques et optoélectroniques.

II.2.2 Le di-sulfure d'étain (SnS₂) :

Le disulfure d'étain (SnS₂) est un semi-conducteur en couches émergent parmi les LMD avec une bande interdite en volume de 2,35 eV [6]. SnS₂ monocouche d'un point de vue théorique et ont confirmé qu'il s'agit en raison de la bonne stabilité et de la bande interdite optique (2,75 eV) dans la plage d'irradiation de la lumière visible (figure II-7) [7].

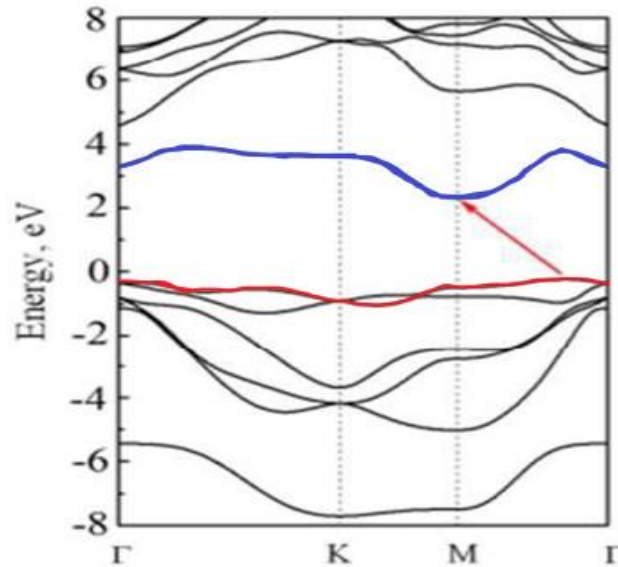


Figure II-7 : Structure de bande du SnS₂ monocouche

Le SnS₂ a suscité de l'intérêt car ses éléments constitutifs Sn et S sont abondants dans la nature, relativement bon marché et respectueux de l'environnement [8]. Le SnS₂ en masse et en couche unique possède une bande interdite indirecte contrairement à d'autres LMD comme WS₂ et MoS₂, où la bande interdite indirecte en masse se déplace vers la bande interdite directe lorsque l'épaisseur est réduite à une seule couche [9]. Étant un semi-conducteur de type n, SnS₂ possède une structure de type CdI₂ en couches, où un plan d'atomes Sn ordonné hexagonalement est maintenu entre deux plans d'atomes S ordonnés hexagonalement, et les couches de soufre adjacentes sont liées par de faibles interactions de van der Waals, facilitant l'isolation des couches par exfoliation chimique ou mécanique (figure II-8) [10]. Le SnS₂ est un candidat potentiel pour des applications dans les photodétecteurs, les photocatalyseurs, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les batteries lithium-ion sodium, les transistors à effet de champ et les capteurs, etc. [11].

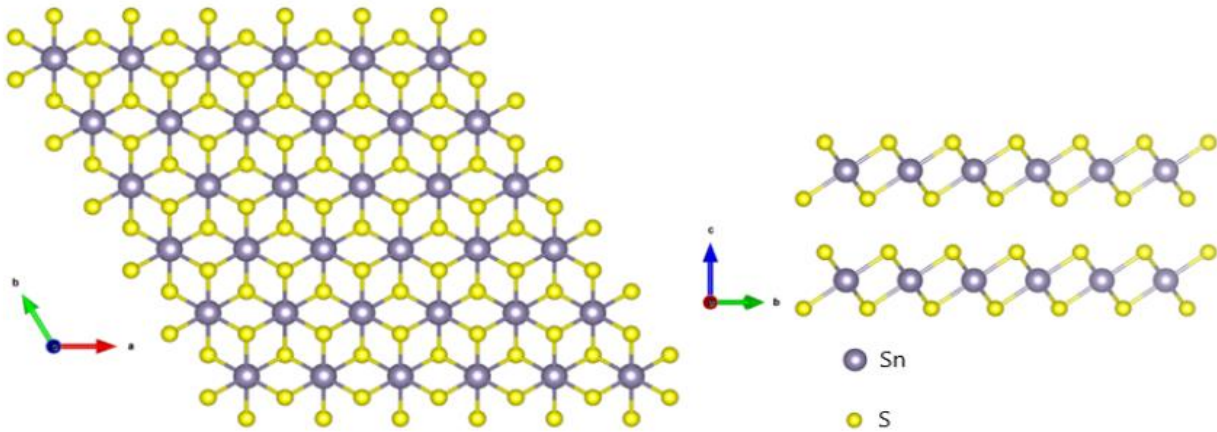


Figure II-8 : Structure d'une monocouche hexagonale SnS₂.

II.2.3 Le di-séléniure d'étain monocouche (SnSe₂) :

Le diséléniure d'étain monocouche (SnSe₂) est l'un des exemples typiques de chalcogénures de métaux des groupes IV-VI, qui a été remarqué récemment [12]. Le volume de SnSe₂ a été étudié pendant longtemps [13] et le SnSe₂ en couche mince d'environ 20 nm a été synthétisé avec succès par plusieurs méthodes [14]. Récemment, en utilisant des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on a montré que les propriétés structurales du SnSe₂ à quelques couches sont presque indépendantes du nombre de couches du matériau [15]. Sur la base des résultats calculés du spectre des phonons, le groupe de Sun a indiqué que le SnSe₂ monocouche est dynamiquement stable [16]. Les couches de Sn-Se-Sn dans le SnSe₂ sont maintenues ensemble par une faible force de van der Waals. De plus, nous nous attendons à ce que la faible liaison entre les couches de SnSe₂ dans la structure en volume nous permette d'isoler facilement une seule couche par technique d'exfoliation comme on l'a fait dans SnS₂ [17]

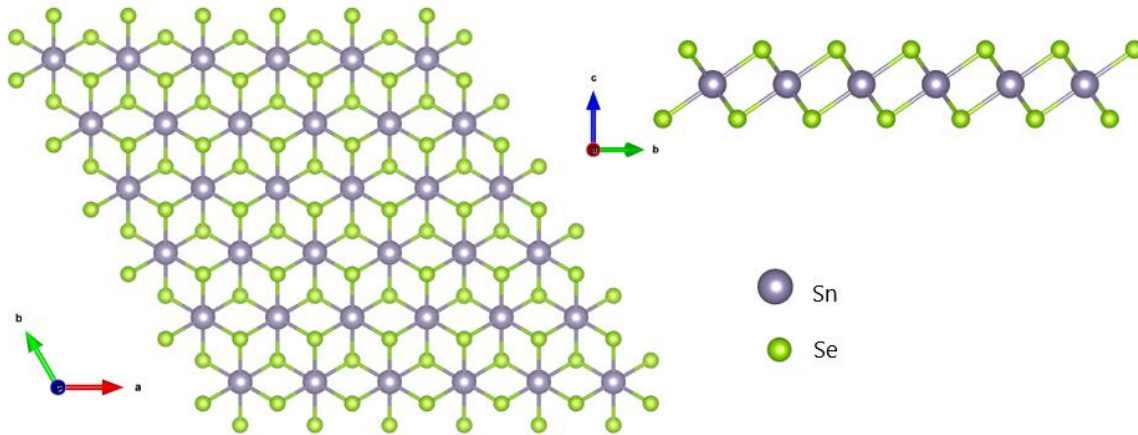


Figure II-9 : Structure d'une monocouche hexagonale SnSe₂.

Les propriétés électroniques du SnSe₂ monocouche ont été étudiées théoriquement récemment [18]. Li et ses collaborateurs ont démontré qu'à l'équilibre, le SnSe₂ monocouche est un semi-conducteur de gap indirect va de 0,79 eV à 1,07 eV [19]. Les propriétés électroniques du SnSe₂ monocouche dépendent fortement des efforts externes.

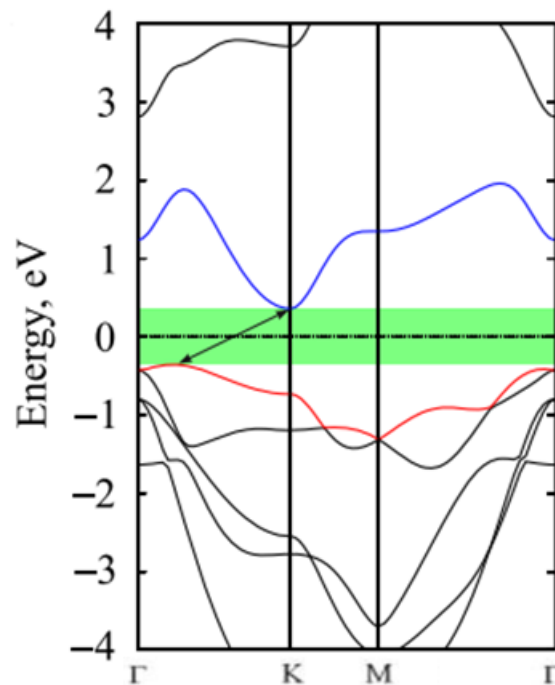


Figure II-10 : Structure de bande du SnSe₂ monocouche

II.3 L'oxyde de zinc ZnO :

II.3.1 Introduction :

Le ZnO est un matériau semi-conducteur possédant des propriétés physiques intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines : tels que la récupération de l'énergie par effet piézoélectrique ou par effet photovoltaïque, l'optoélectronique, l'électronique, les détecteurs de gaz, etc.

II.3.2 Propriétés structurales du ZnO 3D :

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable. Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite. Le ZnO de structure hexagonale compacte Wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn²⁺ et l'autre de O²⁻ décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$ (Figure I-1). Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a = 0,32498 \text{ nm}$ et $c = 0,52066 \text{ nm}$ [20]

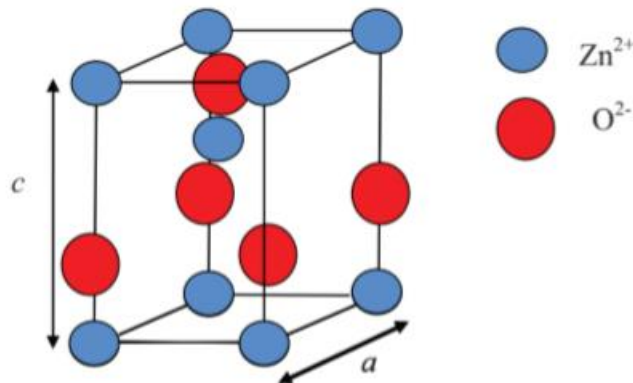


Figure II-11 : Maille primitive de la phase Wurtzite du ZnO.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe oz et u est une

coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{-2} et du cation zn^{+2} .

Dans le tableau (2-1), on présente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [21], laissant des espaces vides de rayon 0.95Å. Il est possible que dans certaines conditions des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité de photoconductivité, de luminescence ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Table II-1 : Les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.

Réseau	Hexagonal Wurtzite	
Paramètre de maille	A = 3.2499 Å°	
	→ c/a = 1.6019	
Distance entre $O^{-2}Zn^{+2}$, (les plus proches voisins)	C = 5.2060 Å°	
	Suivant l'axe c	d = 1.96 Å°
Rayon ionique pour une Coordination tétraédrique	Pour les trois autres	d = 1.98 Å°
	Liaison covalente	Zn neutre = 1.31 Å° O neutre = 0.66 Å°
	Liaison ionique	$Zn^{+2} = 0.60$ Å° $O^{+2} = 1.38$ Å°
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{+2} = 0.74$ Å°	
$O^{-2} = 1.24$ Å°		

II.3.3 Propriétés électroniques 3D :

L'oxyde de zinc de structure hexagonale compacte wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact constitués respectivement de Zn^{2+} et de

O²⁻ décalés. Chaque cation (Zn²⁺) est en configuration tétraédrique, entourés par quatre anions (O²⁻) et vice versa. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp³. On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

O: 1s²2s²2p⁴

Zn: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²

Où les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. L'allure de la structure de bande de ZnO, ainsi que la séparation de ces deux bandes, est illustrée par la figure II.11. Les courbes de cette figure permettent de montrer dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point Γ (k = 0) que le matériau de ZnO est un semi-conducteur à gap direct, caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la bande de conduction et une énergie maximale dans la bande de valence. La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV à 300 K [22], correspondant à un seuil d'absorption dans le proche ultraviolet de longueur d'onde 380 nm environ. Cette bande interdite, qui correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction, est déterminante pour les propriétés optiques et électroniques de ZnO.

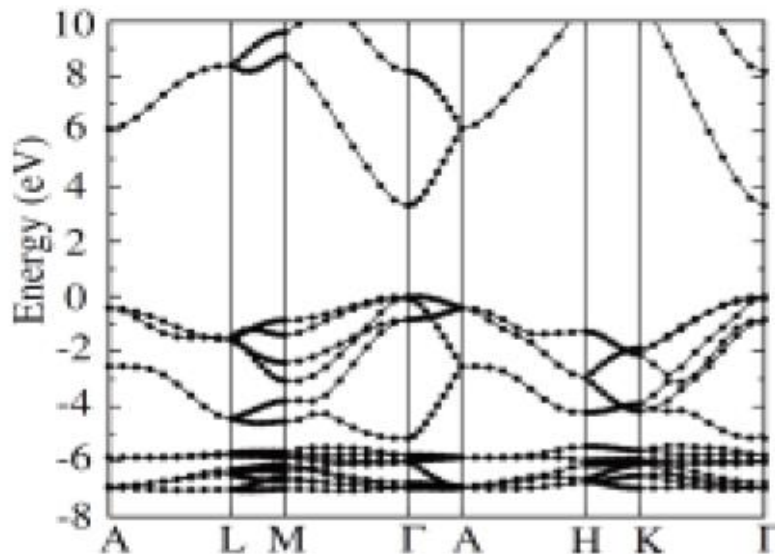


Figure II-12: Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite.

II.3.4 Structure du ZnO semblable au graphène (g-ZnO) :

Selon les calculs de Claeysens et al. [23] Les couches minces de ZnO dont l'épaisseur est inférieure à 18 couches vont passer de la phase wurtzite à la phase de type graphitique. Cependant, Tusche et al. [24] ont observé expérimentalement que la transformation en g-ZnO se produit lorsqu'un film de ZnO n'a qu'une épaisseur de trois ou quatre couches atomiques. Les calculs et les expériences indiquent que le g-ZnO est chimiquement stable. La structure du gZnO est représentée schématiquement à la figure 1. On peut voir que les anions O et les cations Zn forment une coordination trigonale-planaire au lieu de la configuration tétraédrique en masse dans la structure de la wurtzite. Le g-ZnO a une structure en nid d'abeille presque plane, qui a une cellule unitaire hexagonale (groupe d'espace P63mc) et un paramètre de réseau $a = 3,303 \text{ \AA}$ (qui est 1,6% plus grand que la phase wurtzite) avec une longueur de liaison entre Zn et O de $d = 1,92 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Cependant, les valeurs calculées par Chai et al. [25] et Pandey et al. [26] utilisant des grappes isolées se situaient entre 1,817 et 1,930 \AA , tandis que Tu et Hu [24] ont obtenu une valeur de 1,852 \AA pour une seule couche de g-ZnO et Topsakal et al. ont trouvé une valeur de 1,895 \AA en utilisant les approches de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

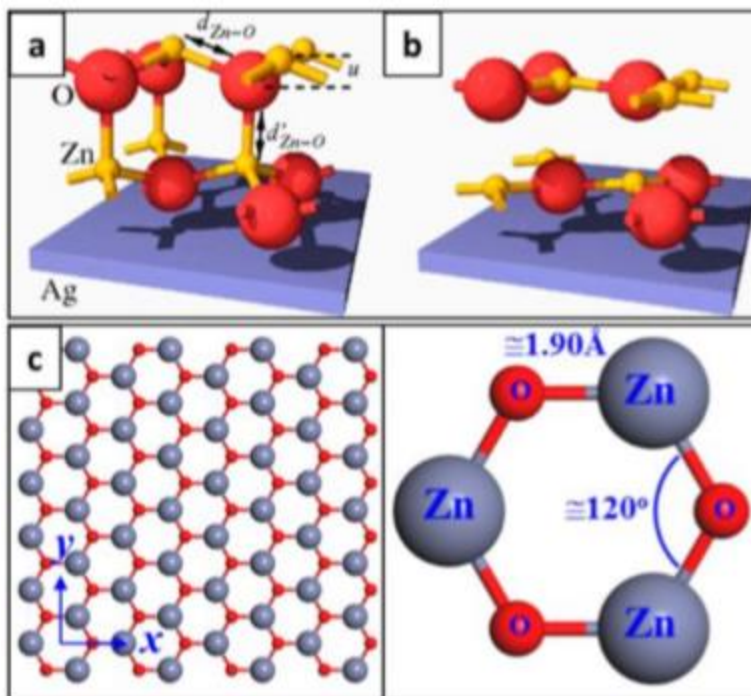


Figure II-13: Lattice structure of grapheme-like ZnO. (a) Structure de wurtzite à deux couches de ZnO sur Ag (111) ; (b) Structure g-ZnO bicouche (transformée à partir de la structure en wurtzite); (c) Géométrie ZnO de type graphène d'une cellule conventionnelle de g-ZnO

II.3.5 Propriétés du ZnO semblable au graphène :

II.3.5.a Structure électronique :

La différence de densité de charge dans le réseau de g-ZnO a été calculée par Topsakal et al. [27] et leurs résultats sont présentés à Figure II-14: : g-ZnO structure et propriétés électroniques. (a) zone de Brillouin correspondant au réseau hexagonal plan et à la densité de charge de différence, (b) Structure de bande électronique et densité d'états projetés sur les orbitales sélectionnées (PDOS) 2-10 (a). Les courbes de niveau de la charge totale indiquent qu'une densité de charge élevée se situe autour des atomes d'oxygènes. La densité de charge spatiale différente indique le transfert de charge des atomes Zn aux atomes O ; la liaison Zn – O a un caractère ionique. Le transfert de charge de cation (Zn) à l'anion (O), dans la g-ZnO, la monocouche diminue légèrement par rapport à la structure globale de h-ZnO (3D hexagonal ZnO).

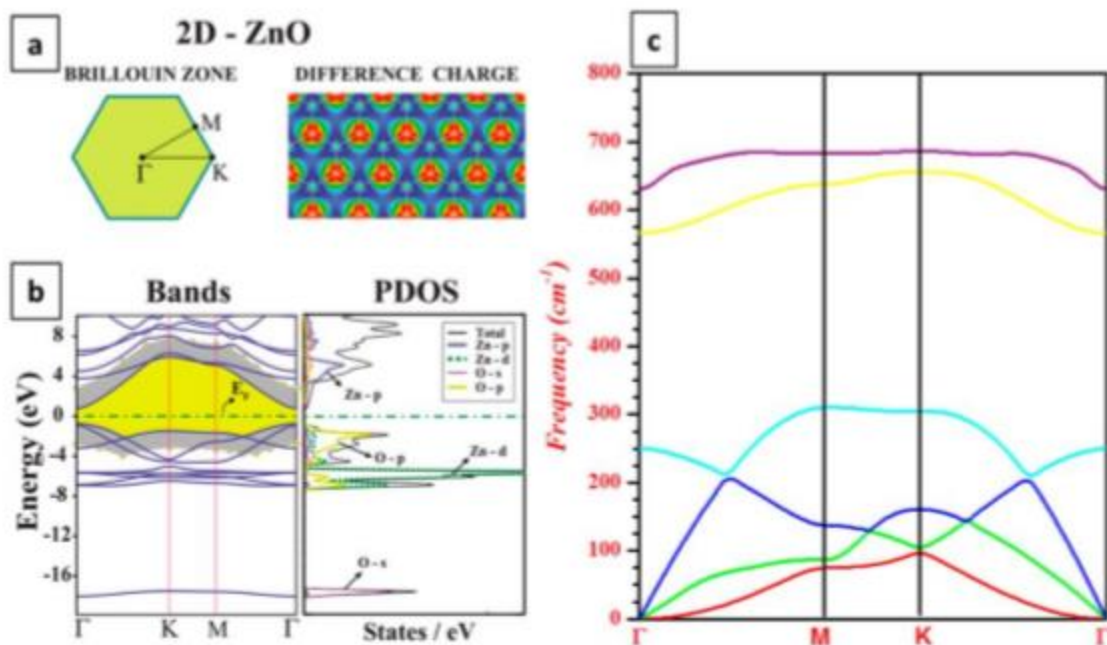


Figure II-14: : g-ZnO structure et propriétés électroniques. (a) zone de Brillouin correspondant au réseau hexagonal plan et à la densité de charge de différence, (b) Structure de bande électronique et densité d'états projetés sur les orbitales sélectionnées (PDOS)

La figure II-14 (b) montre la structure de bande calculée pour g-ZnO après optimisation. Le g-ZnO s'avère être un semi-conducteur à bande interdite directe avec un intervalle d'énergie interdit de $E_g = 1,68$ eV. Tu [28] a trouvé un écart énergétique de $E_g = 1,762$ eV. Cependant, le fossé actuel devrait être plus important. La sous-estimation de la bande interdite, qui est bien connue dans les calculs de DFT, est attribuée aux approximations des effets de corrélation électronique au sous-niveau d, provoquées par le GGA. En utilisant la méthode GW0, une bande interdite directe au point G de la zone de Brillouin est corrigée à 5,64 eV. a toutefois constaté un déficit énergétique de $E_g = 3,576$ eV avec une approximation GW.

De plus, la densité partielle des états PDOS, voir la figure II-14 (b) a montré que les orbitales O-2p contribuent principalement à la partie supérieure de la bande de valence, tandis que l'orbite Zn-3d contribue à la région inférieure de la bande de valence, qui est similaire aux contributions du groupe trouvées dans des cristaux de ZnO 3D en volume.

II.3.5.b Relations des dispersions des phonons :

Références bibliographiques :

-
- [1] GATT FAYROUZ, Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P, Université Med Khider Biskra, 2014
- [2] O. Bonnaud, « Physique des Solides, des Semi-conducteurs et Dispositifs », Document pédagogique, groupe Microélectronique, Université de Rennes 1. (Juin 2003).
- [3] MECHAI Fazia, Etude et simulation des structures photovoltaïques à base de chalcogénures de métaux de transition MX₂ (M = W, Mo ; X = S, Se), MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2016.
- [4] C.N.R. Rao, K. Biswas, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, J. Mater. Chem. 19 (2009) 2457–2469.
- [5] D. Jariwala, V.K. Sangwan, L.J. Lauhon, T.J. Marks, M.C. Hersam, ACS Nano. 8 (2014) 1102–1120.
- [6] H.S. Song, S.L. Li, L. Gao, Y. Xu, K. Ueno, J. Tang, Y.B. Cheng, K. Tsukagoshi, Nanoscale. 5 (2013) 9666–9670.
- [7] H. L. Zhang and R. G. Henning, Phys. Rev. B, 2013, 88, 115314.
- [8] H. Chen, Y. Chen, H. Zhang, D.W. Zhang, P. Zhou, J. Huang, Adv. Funct. Mater. 28 (2018) 1801035(1)–1801035(8).
- [9] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 136805(1)–136805(4).
- [10] Y. Sun, H. Cheng, S. Gao, Z. Sun, Q. Liu, F. Lei, T. Yao, J. He, S. Wei, Y. Xie, Angew. Chemie - Int. Ed. 51 (2012) 8727–8731.
- [11] M.N. Amroun, M. Khadraoui, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, Optik (Stuttg). 131 (2017) 152–164.
- [12] Y. Huang, C. Ling, H. Liu, S. Wang, B. Geng, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 9251.
- [13] G. Domingo, R.S. Itoga, C.R. Kannewurf, Phys. Rev. 143 (1966) 536.
- [14] S. Anwar, B. Mishra, S. Anwar, Mater. Chem. Phys. 175 (2016) 118.
- [15] J.M. Gonzalez, I.I. Oleynik, Phys. Rev. B 94 (2016) 125443.
- [16] B.-Z. Sun, Z. Ma, C. He, K. Wu, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 29844.

- [17] Y. Huang, E. Sutter, J.T. Sadowski, M. Cotlet, O.L. Monti, D.A. Racke, M.R. Neupane, D. Wickramaratne, R.K. Lake, B.A. Parkinson, P. Sutter, ACS Nano 8 (2014) 10743.
- [18] S. Wen, H. Pan, Y. Zheng, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 3714.
- [19] G. Li, G. Ding, G. Gao, J. Phys. Condens. Matter 29 (2017) 015001.
- [20] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N°00-0361451
- [21] A.F. Kohn , G. Ceder , D. Morgon , C.G. Van de Walle , Phys. Rev.B., 61, 15019 ,2000 .
- [22] H. Morkoç, and Ü. Özgür, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [23] Claeysens, F.; Freeman, C.L.; Allan, N.L.; Sun, Y.; Ashfolda, M.N.R.; Harding, J.H. Growth of ZnO thin films-experiment and theory. J. Mater. Chem. 2005, 15, 139–148.

Chapitre III: Résultats et discussions

III. Résultats et discussions :

III.1 Introduction:

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

Détaille de calcul

- ✓ Paramètres structuraux externes et internes
- ✓ Structures électroniques (Bandes d'énergie, densité des états, densité de charge et liaisons)
- ✓ les propriétés optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction, absorption).

III.2 Détails du calcul :

Le calcul de la structure des bandes d'énergie et la densité des états électroniques a été réalisé par le code CASTEP. Parmi les fonctionnelles d'échange et de corrélation proposés par ce code, on a choisi celle GGA, en raison de ses résultats assez proches de l'expérimental et particulièrement en ce qui concerne le Gap électronique. Un autre choix s'impose, à savoir le pseudo potentiel, on a utilisé celui de PP-PBPE La convergence d'énergie a été atteinte avec une tolérance de $\delta E = 5 \times 10^{-6}$ / Ev /atome. Les états de valence de tous les éléments chimiques constituant nos matériaux sont détaillés au (Tableau III-1). Pour chaque matériau on a sélectionné une énergie cinétique de coupure E_{cut} pour tronquer le nombre des ondes planes qui décrivent la fonction d'onde globale du système, avec un choix convenable d'une grille des points du réseau réciproque pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Pour chaque composé, ces paramètres sont obtenus par plusieurs cycles itératifs assurant la convergence de l'énergie totale.

Tableau III-1 : Les états de valence des éléments

$Zn (Z=30) = [Ar] 3d^{10}4s^2$
$Se (Z=34) = [Ar] 3d^{10}4s^24p^4$
$O (Z=16) = [He] 2s^22p^4$
$S (Z=16) = [Ne] 3s^23p^4$
$Sn (Z=50) = [Ne] 4d^{10}5s^25p^2$

Les paramètres Ecut et la taille de la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin (Nkpt) sélectionné pour tous les matériaux sujets de cette thèse sont présenté au tableau III -2

Table III-2 : Energie cinétique de coupure Ecut et dimension de grille Ngkpt

Matériaux	Ecut (ev)	Ngkpt
Monocouches SnSe₂	353.7	6x6x1
Monocouches SnS₂	312.9	6x6x2
Monocouches ZnO	489.8	9 x 9 x 1
Bicouches SnSe₂ - ZnO	630	8 x 8 x 2
Bicouches SnS₂ - Zn	571.4	8 x 8 x 2

En utilisant avec CASTEP

Pour travailler dans les dimensions 2D on augmente la valeur de C pour éliminer les interaction entre les couches qui ont des liaisons van der-waals

- Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau
- system cristallin (réseau de bravais, groupe d'espace)
- Les paramètres de la maille (a, b, c, α , β , γ)
- Les positions des atomes

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

Table III-3 : les paramètres des composés avant l'optimisation

composé	système	Paramètres (Å°)	Angle
ZnO	Hexagonal	$a = b = 3.22000 \text{ Å}^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
SnSe₂	Hexagonal	$a = b = 3.81100 \text{ Å}^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
SnSe₂ – ZnO	Hexagonal	$a = b = 3.81100 \text{ Å}^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
SnS₂	Hexagonal	$a = b = 3.62000 \text{ Å}^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
SnS₂ – ZnO	Hexagonal	$a = b = 3.6200 \text{ Å}^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

III.3 Optimisation de la structure cristalline :

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

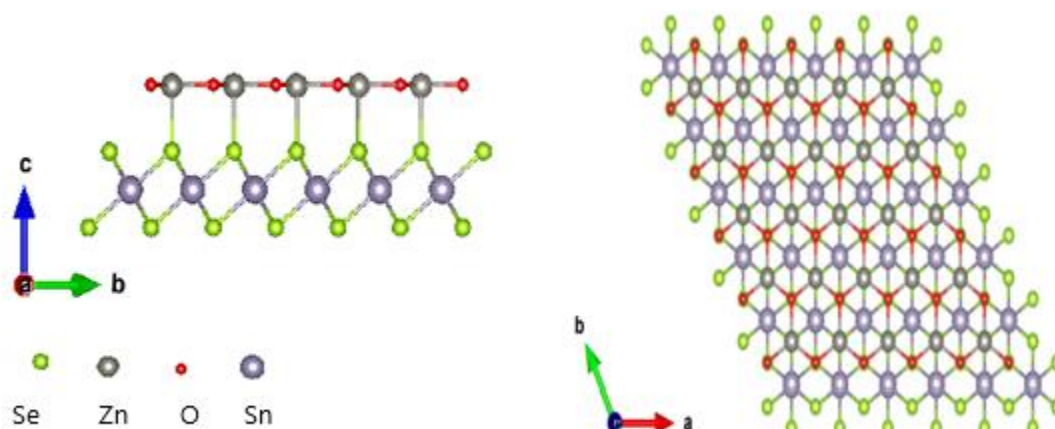
Dans le cadre de l'optimisation, le code CASTEP utilise les critères suivants : Force maximale = 0,001 eV/Å°, Energie = 5.10^{-6} eV/atm « GGA-PBE », Déplacement maximal = 5.10^{-4} Å°, avec une pression maximale de 0.02 GPa.

On obtient un fichier qui contient toutes les informations de la structure optimisée. Dans le cadre de l'optimisation, le code CASTEP utilise les critères suivants :

Table III-4 : les résultats de l'optimisation géométrique

Les matériaux	Paramètre de maille	Distance atomique (Å°)	Distance entre les deux couches (Å°)
$SnS_2 - ZnO$	$a = b = 3.62 \text{ Å}^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$Sn - S_1 : 2.551$ $Zn - O : 1.969$	$Zn - S = 2.28$
$SnSe_2 - ZnO$	$a = b = 3.546944 \text{ Å}^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$Sn - Se_1 : 2.682$	$Zn - Se = 2.877$

La forme de la structure du matériau $SnSe_2 - ZnO$:

Figure III-1 : La structure de $SnSe_2 - ZnO$ après optimisation

III.4 Propriétés électroniques :

III.4.1 Liaisons atomiques :

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

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

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

Population Atomique (Mulliken) :

Table III-1 : population Atomique (Mulliken) bicouche SnS₂– ZnO

Espèce	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
O	1	1.89	4.94	0	0	6.83	-0.83
S	1	1.88	4.51	0	0	6.39	-0.39
S	2	1.91	4.52	0	0	6.42	-0.42
Zn	1	0.64	0.57	9.98	0	11.19	0.81
Sn	1	1.34	1.83	10	0	13.17	0.83

Liaison	population	Longueur (Å)
O1----Zn 1	1.18	2.09001
S1 ----Zn 1	0.04	2.515144
S2 --- Sn 1	1.03	2.55086
S1 --- Sn 1	1.02	2.55096

Table III-2 : population Atomique (Mulliken) bicouche SnSe₂– ZnO

Espèce	Ion	s	p	d	F	Total	Charge (e)
O	1	1.88	4.94	0	0	6.83	-0.83
Zn	1	0.68	0.61	9.97	0	11.26	0.74
Se	1	1.76	4.36	10	0	16.12	-0.12
Se	2	1.92	4.37	10	0	16.3	-0.3
Sn	1	1.43	2.07	10	0	13.5	0.5

Liaison	Population	Longueur (Å)
O 1 ----- Zn 1	1.30	2.048222
Se 2 -----Sn 1	1.02	2.64383
Se 1 -----Sn 1	0.59	2.64628
Zn 1 -----Se 1	-0.37	2.88251

III.4.2 La structure de bandes :

La figure III-2 illustre la première zone de Brillouin ainsi que les points de haute symétrie du réseau réciproque et le parcours suivi pour le calcul des valeurs propres des énergies électroniques SnSe₂--ZnO

De	à
G : (0.0.0)	K : (-0.333 ,0.667 ,0)
K : (-0.333 ,0.667 ,0)	M : (0, 0.5 ,0)
M : (0, 0.5 ,0)	G : (0.0.0)

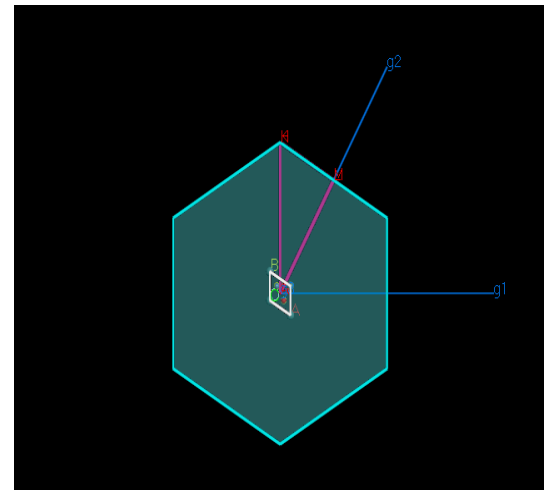


Figure III-2: Parcours dans la zone Brillouin pour la structure hexagonale SnSe₂-ZnO

Un diagramme de structure des bandes est une représentation des variations de l'énergie électronique le long d'un parcours bien déterminé appartenant à la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque qui dépend de vecteur d'onde K . Ce parcours est tracé par des points de hautes symétries. Le code de calcul CASTEP génère ces points de haute symétrie pour chaque système cristallin

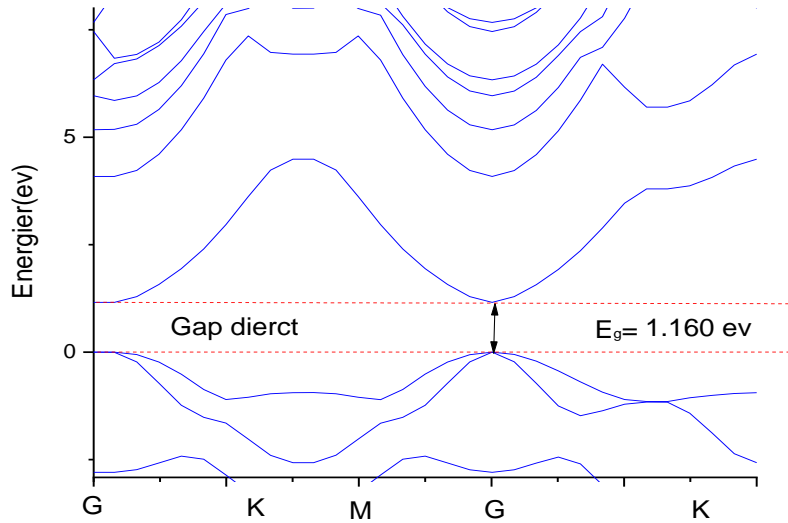


Figure III-3: Structure de bandes ZnO (2D).

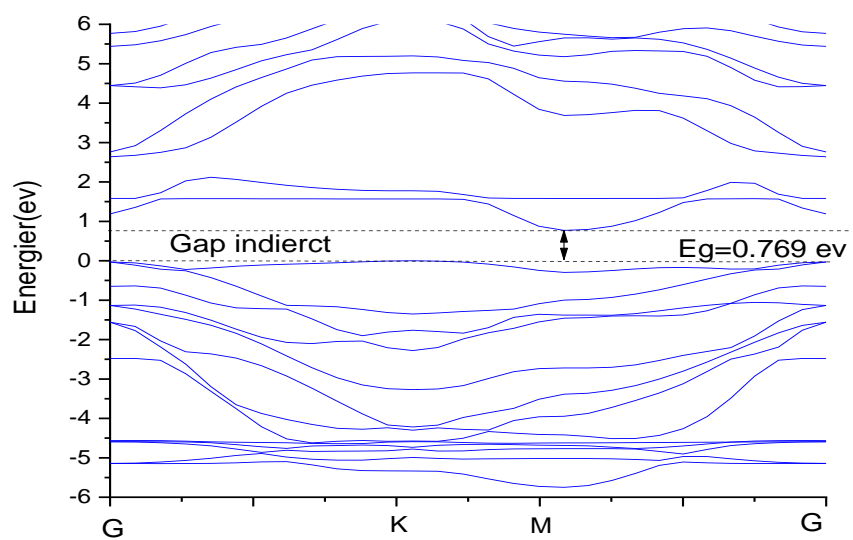


Figure III-3: Structure de bandes SnSe₂ (2D).

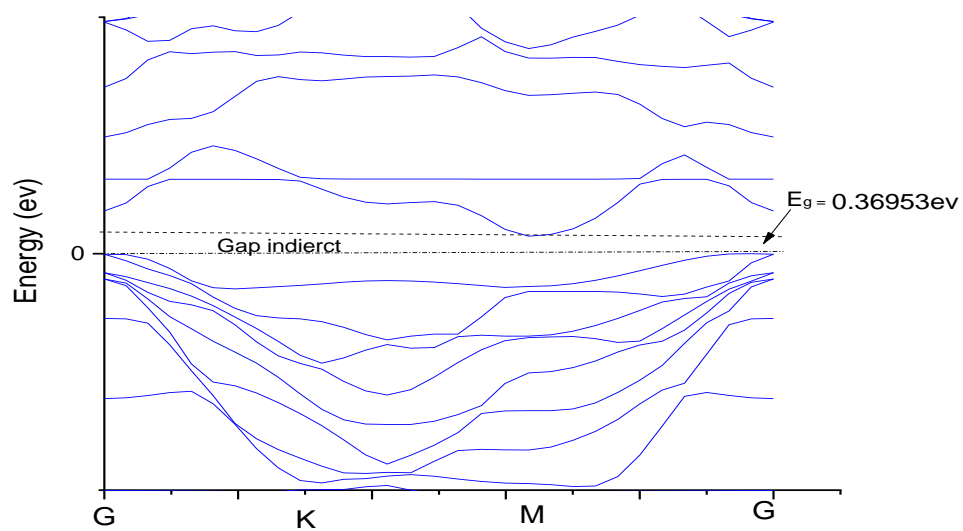


Figure III-4: Structure de bandes ZnO-SnSe₂ (2D).

Bicouches SnSe₂-Zno :

On voit que le rapprochement des deux couches SnSe₂-ZnO à l'influencer la nature et valeur du gap , ce gap est devenu indirect (M_c→ G_v) et sa valeur a diminuer (E_g = 0.36953 ev)

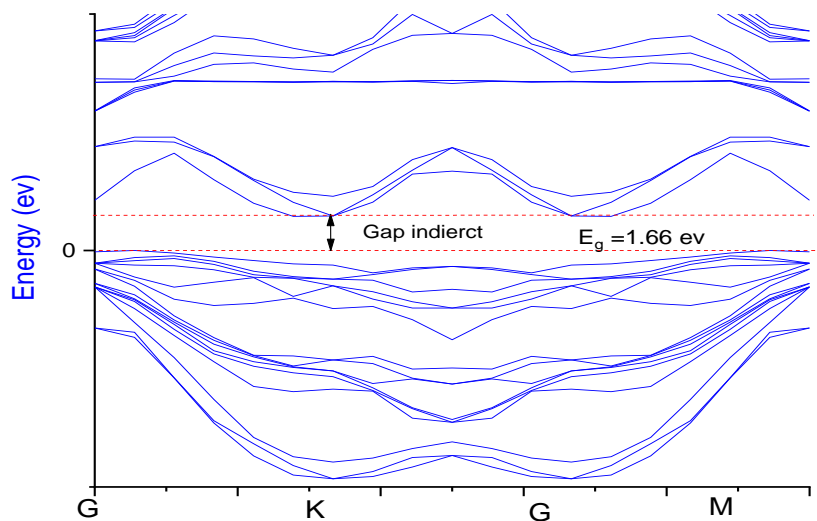


Figure III-5 : Structure de bandes SnS₂ (2D).

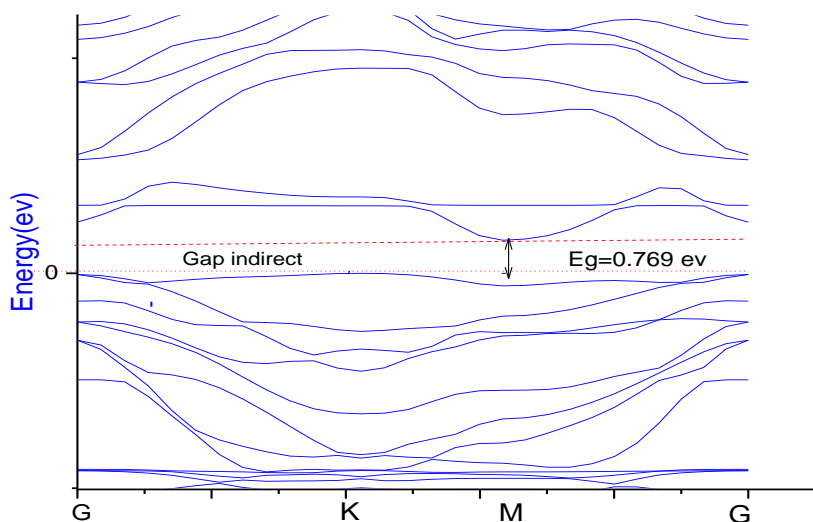


Figure III-6: Structure de bandes $\text{SnS}_2\text{-ZnO}$ (2D).

Bicouche $\text{SnS}_2\text{-ZnO}$:

On voit que le rapprochement des deux couches $\text{SnS}_2\text{-ZnO}$ à l'influencer la nature et la valeur du gap , ce gap est devenu indirect ($M_c \rightarrow G_v$) et sa valeur a diminuer ($E_g = 0.769$ eV)

Table III-3: Gap calculé, et comparaison avec les résultats expérimentaux pour SnSe_2 , ZnO , $\text{SnSe}_2\text{-Zno}$

Composé	Gap	Nos calculs (eV)	Exp(eV)	D'autres calculs (eV)
Monocouche SnSe_2	Indirect	$M_c \rightarrow K_v = 0.769$	/	LDA GGA 1.69 [1]
Monocouche Zno	Direct	$G_c \rightarrow G_v = 1.16$	/	GGA PBE 1.67 [2] HSE06 3.25 [3]
Bicouche $\text{SnSe}_2\text{-Zno}$	Indirect	$M_c \rightarrow G_v = 0.36953$	/	/

Table III-4 : Gap calculé, et comparaison avec les résultats expérimentaux pour SnS₂, ZnO, SnS₂-Zno

Composé	Gap (ev)	Nos calculs (ev)	Exp(ev)	D'autres calculs (ev)
Monocouche SnS₂	Indirect	$K_c \rightarrow G_v = 1.66$	/	2.24 (HSE06) [4] LDA(GGA) 2.41[1]
Monocouche ZnO	Direct	$G_c \rightarrow G_v = 1.16$	/	GGA PBE 1.67 [2]
Bicouche SnS₂-Zno	Indirect	$M_c \rightarrow G_v = 0.769$	/	/

III.4.3 La densité d'état électronique (DOS) :

En Physique du solide la densité d'états électroniques, quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

La densité d'états **DOS** est une grandeur physique importante à cause des informations qu'elle peut nous fournir comme l'énergie de gap, le transport électronique, la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments . Nous avons calculé les densités d'états partielles (PDOS) et total (TDOS) de composé SnSe₂- ZnO, en utilisons l'approximation (GGA-PBESOL).

Dans la Figure, sont présentées les contributions atomiques (les PDOS) et la densité d'états totale (TDOS) du composé SnS₂ – ZnO.

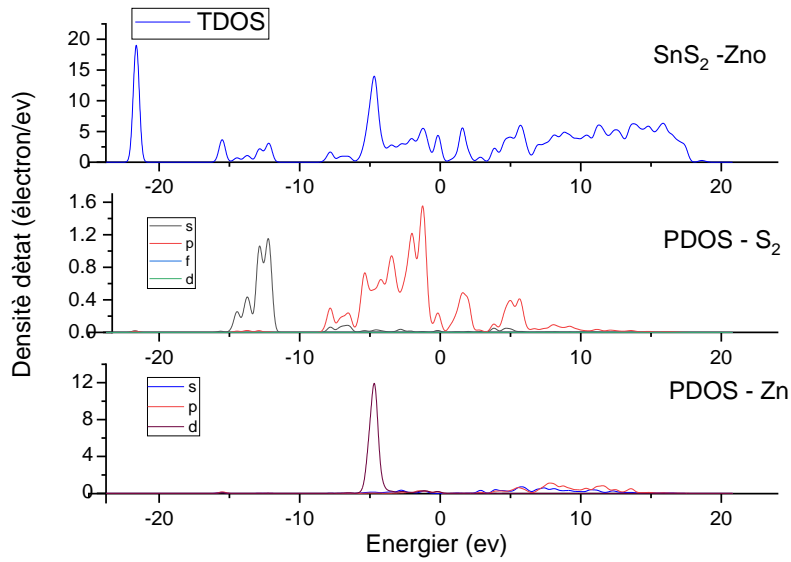


Figure III-7 : Densité d'états électroniques de $\text{SnS}_2\text{-Zno}$ total et partiel

- La première plage de valence (BV1) est comprise entre (-25eV -10eV). Il y'a absence de densité d'énergie pour l'orbite de (Zn). et dans (S) l'orbite s. La densité d'énergie qui apparait dans le DOS total est due aux autres atomes.
- La deuxième plage de valence (BV2) est comprise entre (-10eV- 0 eV). Viens avec Une forte part de l'orbite P est une participation réduite de l'orbite s, d pour (Zn) et pour (S) une participation de s et d.
- La bande de conduction est formée principalement des orbitaux s, p et d de Zn et p de (S_2)

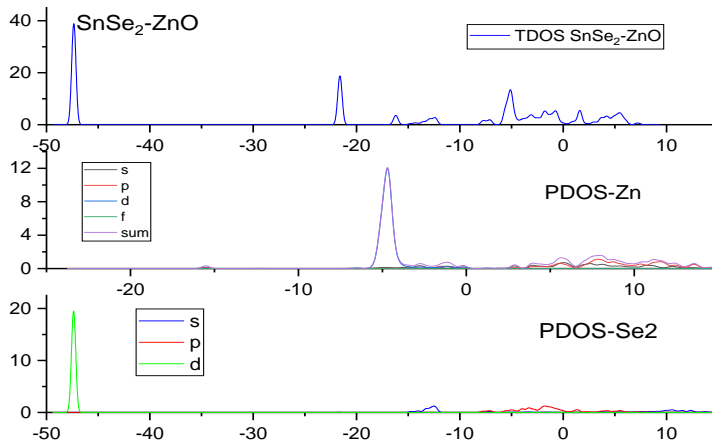


Figure III-8 : Densité d'états électroniques de $\text{SnSe}_2\text{-ZnO}$ total et partiel

➤ La première plage de valence (BV1) est comprise entre (-50eV_ -40eV). il n'y a pas des orbitales de (Zn) dans (Se₂) part de l'orbite P.

➤ La deuxième plage de valence (BV2) est comprise entre (-10eV, 0 eV). Viens avec Une forte part de l'orbite d et une participation réduite de l'orbite s, d pour (Zn) et pour (S) une participation de s

➤ La bande de conduction (CB) est formée principalement des orbitales s, p et d de Zn et p et s de (S₂)

III.5 Propriétés optiques :

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

III.5.1 Fonction diélectrique :

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ qui décrit la réponse optique d'un matériau est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire [5]

Les figures suivantes qui donnent les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique des deux matériaux étudiés .On peut conclure que :

III.5.1.a Pour le matériau SnSe₂ -ZnO :

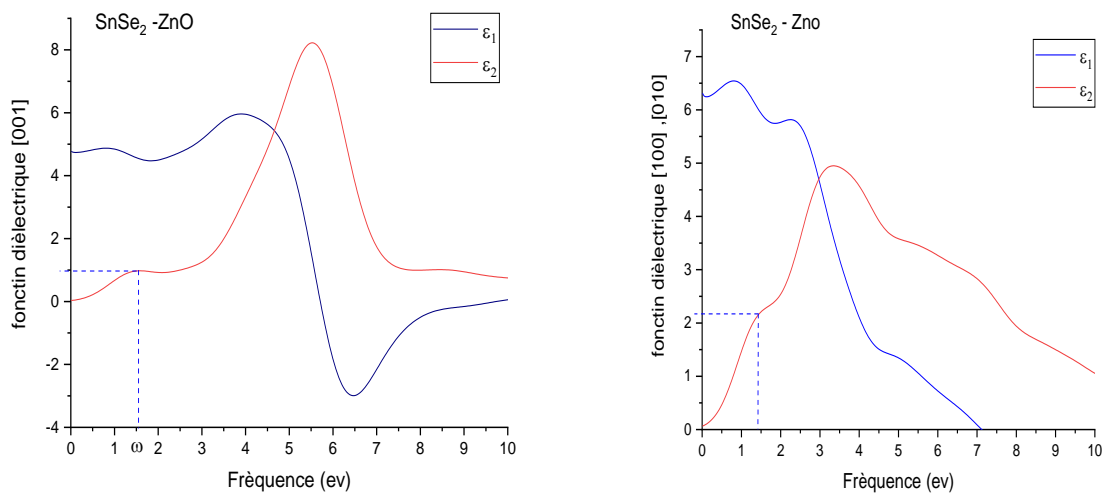


Figure III-9 : la fonction diélectrique réelle et imaginaire de SnSe₂ -ZnO dans les plans [100], [010], [001]

Table III-5 :Les valeurs des fréquences ω de SnSe₂-ZnO dans [100], [010] ,[001]

direction	[100] ,[010]	[001]
Fréquence	5.25×10^{14}	2.36×10^{14}

Table III-6 : les valeurs de la partie réelle de ϵ pour le composé $\text{SnSe}_2\text{-ZnO}$

	Re	Im
$\epsilon_x(0), \epsilon_y(0)$	6.31	0
$\epsilon_z(0)$	4.74	0.05

III.5.1.b Pour le matériau $\text{SnS}_2\text{-ZnO}$:

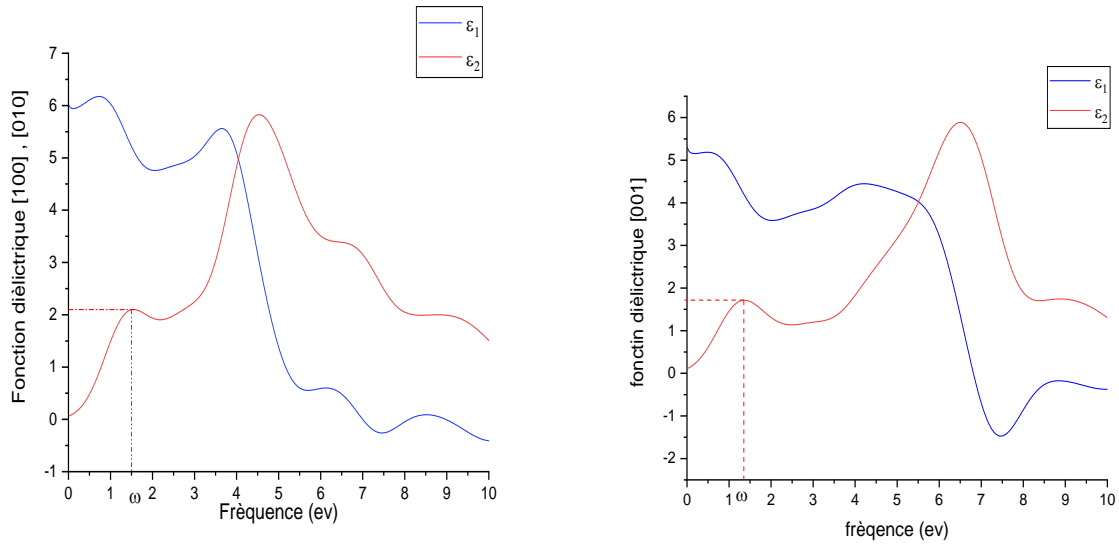


Figure III-10 : la fonction diélectrique réelle et imaginaire de $\text{SnS}_2\text{-ZnO}$

Table III-7 : les valeurs de la partie réelle de ϵ pour le composés $\text{SnS}_2\text{-ZnO}$

	Re	Im
$\epsilon_x(0), \epsilon_y(0)$	6	0.01
$\epsilon_z(0)$	5.30	0.14

Table III-8 : Les valeurs des fréquences ω de $\text{SnS}_2\text{-ZnO}$ dans [100], [010] . [001]

direction	[100],[010]	[001]
Fréquence	3.62×10^{14}	4.15×10^{14}

III.5.2 La réflectivité :

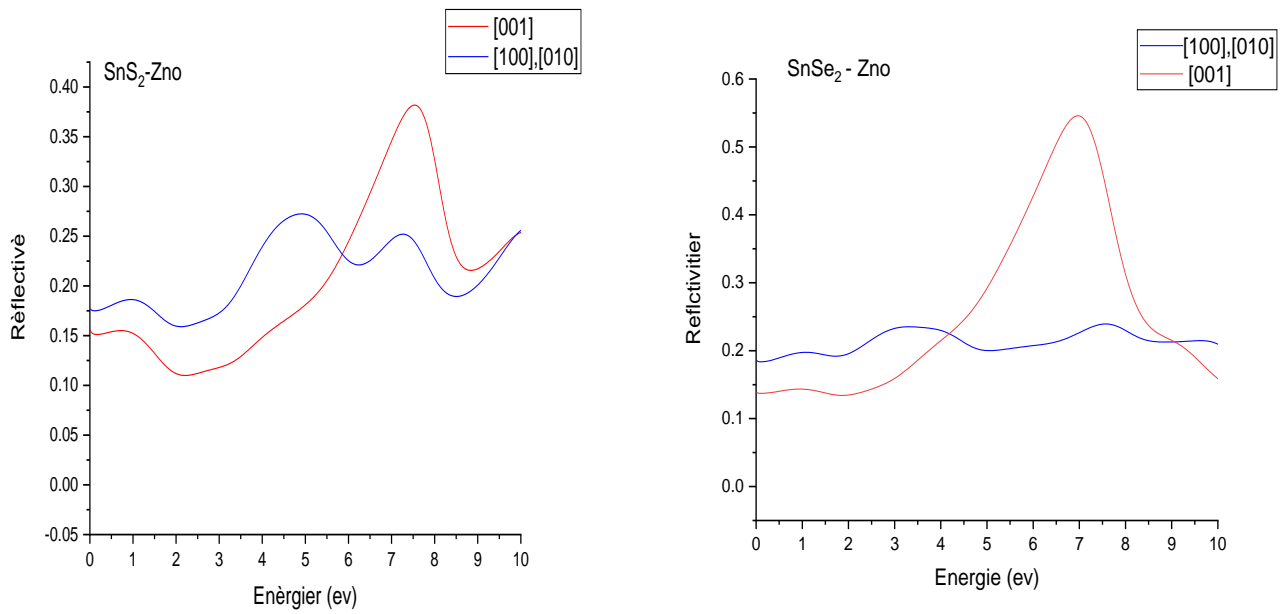


Figure III-11 : spectre de réflexion SnS₂ -Zno et SnSe₂ -ZnO

Table III-9 : les valeurs de coefficients de réflectivité R(0)

	SnS ₂	SnSe ₂
$R_X(0) , R_Y(0)$	0.17	0.18
$R_Z(0)$	0.15	0.14

III.5.3 Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

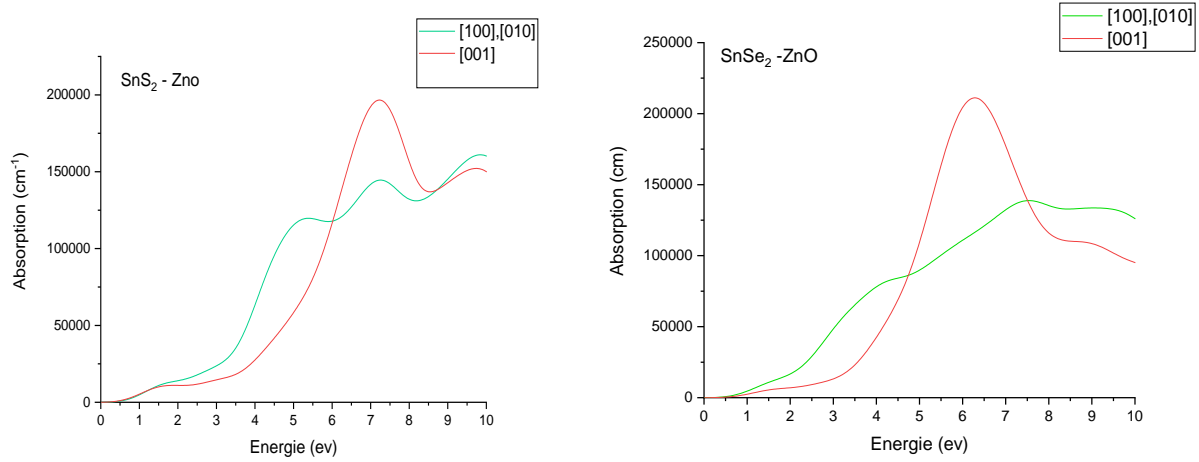


Figure III-12 : spectre de Absorption SnS₂-ZnO et SnSe₂-ZnO

III.5.3.a L'indice de réfraction:

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie de photon incident. Ces grandeurs sont calculés Pour les trois polarisations [100], [010] et [001].

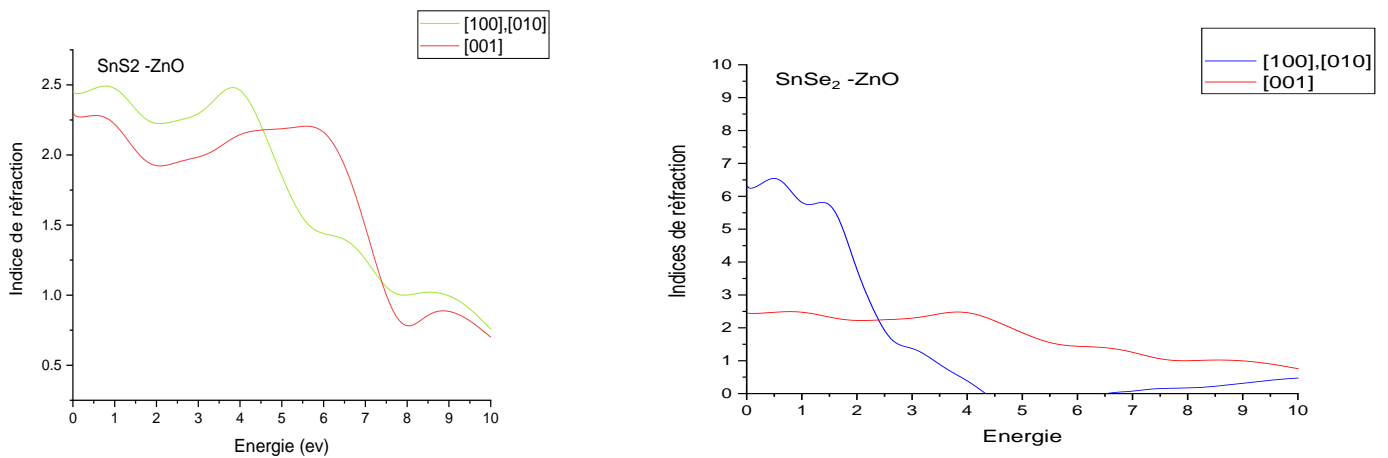


Figure III-13 : spectre de l'indice de réfraction SnS₂-ZnO et SnSe₂-ZnO

Les valeurs des indices de réfraction $n(0)$ pour chaque composé dans le tableau suivant :

Composé	SnS ₂ - ZnO	SnSe ₂ - ZnO
$n_x(0), n_y(0)$	2.43	6.31
$n_z(0)$	2.27	2.45

Références bibliographiques:

- [1] Layer-dependent properties of SnS₂ and SnSe₂ novel two-dimensional materials
Joseph M. Gonzalez and Ivan I. Oleynik* Department of Physics, University of South Florida,
Tampa, FL 33620
- [2] Wei Hu, Zhenyu Li, and Jinlong Yanga, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 138,
124706 (2013)
- [3] H. Guo, Y. Zhao, N. Lu, E. Kan, X. C. Zeng, X. Wu, and J. Yang, J. Phys. Chem. C 116,
11336 (2012).
- [4] Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of SingleCrystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂
Centre for Sustainable Chemical Technologies, Department of Chemistry, University of Bath,
Bath, United Kingdom ‡Laboratory for Energy Materials, Université du Luxembourg, 41, rue du
Brill, L-4422 Belvaux, Luxembourg
- [5] D. Dophil, Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de fullerènes de dichalcogénures
de métaux de transition MX₂ (où M=Mo, W ; X=S, Se), université de paris XII- VAL DE
MARNE, 2003

Conclusion général

Conclusion générale :

Dans notre travail on a vu l'effet de rapprocher deux couches de deux matériaux différents sur les propriétés électroniques et optiques.

Pour certains on a trouvé le fait d'être en deux couches n'affecte pas la nature du gap (reste gap indirect) avec une augmentation de la valeur de l'énergie interdite. Les électrons de valence peuvent être directement excités en bande de conduction par un photon dont l'énergie est supérieure à la bande interdite. En revanche, pour les matériaux à bande interdite indirecte, un photon et un phonon doivent tous deux être impliqués dans une transition du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction. Les matériaux à bande interdite directe ont tendance à être meilleurs pour les systèmes photovoltaïques (PV), les diodes électroluminescentes (LED) et les diodes laser ; Cependant, les matériaux à bande interdite indirecte sont en fait fréquemment utilisés dans les PV et les LED lorsque les matériaux ont d'autres propriétés favorables. Manque de temps on n'a pas pu faire une analyse sur les propriétés optiques, ces matériaux ont un comportement des milieux anisotropes biaxiales

Perspective:

L'idée si on peut isoler une ou plusieurs couches de matériaux de types différentes, on peut les empilées les unes sur les autres, cela permet de combiner différentes propriétés pour faire des dispositifs efficaces ou de créer des matériaux nouveaux. C'est un domaine à explorer.

Résumé

En utilisant le programme (CASTEP) qui utilise la méthode de pseudo-potentiel, qui est basé de la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Nous calculons les propriétés structurales : les propriétés électroniques (structures de bande et densité d'états), les propriétés optiques (coefficient diélectrique et de l'indice de réfraction, coefficient d'absorption ...) pour bicouches ZnO -MX₂ (M : Sn, X : Se,S) on a utilisé approximation gradient généralisé (GGA)

Mots clés : Dichalcogénures métallique en couche (LMD), Matériau 2D , DFT, CASTEP, hétérostructure 2D : ZnO , SnSe₂, SnS₂

Abstract

Using the program (CASTEP) which uses the pseudo-potential method , which is based on the density functional theory (DFT). We calculate the properties structural: electronic properties (band structures and density of states), optical properties (dielectric coefficient and refractive index, absorption coefficient) for 2D bilayers ZnO - MX₂ (M: Mo, X: S) have used the generalized gradient approximation (GGA)

Keywords: The layered metal dichalcogenides (LMD), metal 2D, DFT, CASTEP. Heterostructure: ZnO, SnSe₂ , SnS₂

ملخص :

قمنا باستخدام برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية الكثافة الدالي (DFT)

لحساب الخصائص البنيوية : الإلكترونية (بنية الطبقات , كثافة الحالة) و الضوئية (معامل العزل و لأجل حساب كمون التبادل والترابط قرينة الانكسار و معامل الامتصاص) . نستخدم تقريب التدرج العام (GGA)

الكلمات الرئيسية: ثنائية المعادن الطبقة . المواد ثنائية الأبعاد 2D ، DFT ، CASTEP ،