

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 عمّار 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 appliquée

**Présenté par :**

**SEBAIHI Messaouda**

**THEME**

Les propriétés structurales, électroniques  
et optiques des composés bicouches  $WX_2$ -ZnO  
(X : S, Se)

**Soutenu publiquement devant le jury composé de :**

<b>Mr. GUEDDOUH Ahmed</b>	<b>MCA</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. KADIRI Cheikh</b>	<b>MAA</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. NOUIUA Ismail</b>	<b>MAA</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. LOKBAICHI Ahmed</b>	<b>MAA</b>	<b>Encadreur</b>

**Année Universitaire 2018-2019**

# *Dédicaces*

Je remercie mon DIEU pour tout absolument tout.

Je dédie ce travail

A ma chère mère et mon cher père et pour leur soutien

et leurs sacrifices durant mes

études et dans toute ma vie

A toutes mes sœurs

A mes très chers frères

A toutes mes amis

et tout qui m'ont aidé pour réaliser ce travail

# *Remerciement*

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 **GUEDDOUH** 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 **KADIRI** et monsieur **NOUIUA** à l'Université de

Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

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

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

## Dédicaces

## Remerciement

- Listes des figures.....I

- Listes des tableaux .....II.

Introduction générale.....1

- Introduction générale : .....2

chapitre 1 : Théorie de la fonctionnelle de la densité.....4

1.1 Historique : .....5

1.2 Introduction : .....6

1.3 L'équation de Schrödinger : .....6

1.4 Approximation : .....7

1.4.1 Approximation de Born-Oppenheimer :.....7

1.4.2 L'approximation à un électron .....8

1.4.3 Approximation de Hartee : .....8

1.4.4 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation : .....9

1.4.5 Approximation de la densité locale (LDA) : .....10

1.4.6 Approximation du gradient généralisé (GGA) : ..... 11

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité : .....12

1.5.1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité : .....12

1.5.2 Théorème de Hohenberg et Kohn : .....12

1.6 Théorie des pseudo-potentiels : .....15

- Références bibliographiques : .....18

chapitre 2:Matériaux (2D) l'oxyde de zinc ZnO et les métaux de transition  
dichalcogénures  $MX_2$ .....19

2.1 Propriétés Structurales et électroniques des Cristaux : .....20

2.1.1 Les propriétés électroniques : .....20

2.1.2 Les Propriétés optiques : .....21

2.2	Les métaux de transition Dichalcogénures (2D) :	23
2.2.1	Introduction :	23
2.2.2	Structure cristalline :	24
2.2.3	Propriétés de transport :	24
2.2.4	Les propriétés optiques :	25
2.2.5	Propriétés mécaniques :	27
2.2.6	Fabrication de monocouches de TMD :	27
2.2.7	Structure de la bande électronique :	28
2.3	L'oxyde de zinc ZnO.....	:28
2.3.1	Introduction :	28
2.3.2	Propriétés structurales du ZnO 3D :	28
2.3.3	Propriétés électroniques 3D :	30
2.3.4	Structure du ZnO semblable au graphène (g-ZnO) :	31
2.3.5	Propriétés du ZnO semblable au graphène :	32
	- Références bibliographiques. ....	35
<b>chapitre 3 : Résultats et discussion .....</b>		<b>38</b>
3.1	Introduction :	39
3.2	Détails du calcul :	39
3.3	Optimisation de la structure cristalline :	41
3.4	Propriétés électroniques :	42
3.4.1	Liaisons atomiques :	42
3.4.2	La structure de bandes :	44
3.4.3	Densité d'état :	48
3.5	Propriétés optiques :	49
3.5.1	L'indice de réfraction .....	50
3.5.2	Absorption : .....	52
3.5.3	La réflectivité :	53
3.5.4	Fonction diélectriques réelle $\epsilon$ :.....	55

Conclusion générale.....58

- Conclusion générale : .....59

## - Listes des figures

Figure 1-1 .....	16
Figure 2-1 : Diagramme des phases dans la première zone de Brillouin d'un cristal [2].....	21
Figure 2-2 : (a) semiconducteur à gap direct, (b) semiconducteur à gap indirect. [3].....	22
Figure 2-3 : (a) Structure d'une monocouche de TMD hexagonale. Les atomes M sont en noir et les atomes X en jaune. (b) Une monocouche de TMD hexagonale vue d'en haut.....	24
Figure 2-4 : La maille primitive de $WSe_2$ .....	25
Figure 2-5 : Schéma représentatif de la section d'un transistor à effet de champ à base d'une monocouche de $MoS_2$ .....	26
Figure 2-6 : Schéma représentatif de la section d'un photodétecteur ultrasensible basée sur une monocouche de $MoS_2$ .....	28
Figure 2-7 : Maille primitive de la phase Wurtzite du $ZnO$ . .....	30
Figure 2-8 : Diagramme de bande théorique du $ZnO$ en structure Wurtzite. ....	32
Figure 2-9 : Lattice structure of graphene-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 $g-ZnO$ .....	33
Figure 2-10 : $g-ZnO$ : 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).....	34
Figure 3-1 : La structure de $WS_2-ZnO$ .....	42
Figure 3-2 : Parcours dans la zone Brillouin pour la structure hexagonale $WSe_2-ZnO$ .....	45
Figure 3-3 : Structure de bandes $ZnO(2D)$ .....	46
Figure 3-4 : Structure de bandes $WS_2(2D)$ .....	46
Figure 3-5 : Structure de bandes $WS_2-ZnO$ (Bicouches) .....	46
Figure 3-6:Structure de bandes $WSe_2(2D)$ .....	47
Figure 3-7:Structure de bandes $WSe_2-ZnO$ (Bicouches).....	47
Figure 3-8:Densité d'états électroniques de $WSe_2-ZnO$ total et partiel.....	49
Figure 3-9: Densité d'états électroniques de $WS_2-ZnO$ total et partiel.....	50
Figure 3-10 : Les indices de réfraction principaux : $n_x$ , $n_y$ et $n_z$ .....	51
Figure 3-11 : Les indices de réfraction principaux : $n_x$ , $n_y$ et $n_z$ .....	51
Figure 3-12 : La fonction diélectrique réelle $\epsilon$ $WSe_2-ZnO$ .....	53
Figure 3-13 : La fonction diélectrique réelle $\epsilon$ $WSe_2-ZnO$ .....	53
Figure 3-14 : La réflectivité de $WSe_2-ZnO$ .....	55
Figure 3-15 : La réflectivité de $WS_2-ZnO$ .....	55
Figure 3-16 : L'absorption de $WSe_2-ZnO$ .....	57
Figure 3-17 : L'absorption de $WS_2-ZnO$ .....	57

## - Listes des tableaux

Tableau 2-1 : Energie de transition théorique .....	27
Tableau 2-2 : Les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.....	31
Tableau 3-1 : Les états de valence des éléments .....	41
Tableau 3-2 : Energie cinétique de coupure $E_{cut}$ et dimension de grille $N_{gkpt}$ .....	41
Tableau 3-3 : les paramètres des composés avant l'optimisation.....	42
Tableau 3-4 : Les résultats de l'optimisation géométrique.....	43
Tableau 3-5 : Populations Atomiques (Mulliken) bicouche $WS_2-ZnO$ .....	44
Tableau 3-6 : Populations Atomiques (Mulliken) bicouche $WSe_2-ZnO$ .....	44
Tableau 3-7 : Gaps calculé, et comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles.....	48
Tableau 3-8:Gaps calculé, et comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles.....	48
Tableau 3-9:Les indices de réfraction statiques principaux .....	52
Tableau 3-10: fonction diélectrique .....	54
Tableau 3-11:La réflectivité de $WSe_2-ZnO$ et $WS_2-ZnO$ .....	56

# **Introduction générale**

### - Introduction générale :

Les TMDs sont souvent combinés à d'autres matériaux 2D tels que le graphène et le nitrure de bore hexagonal pour former des hétérostructures de van der Waals. Ces hétérostructures doivent être optimisées pour être éventuellement utilisées comme blocs de construction pour de nombreux dispositifs tels que transistors, cellules solaires, DEL, photodétecteurs, piles à combustible, dispositifs photo-catalytiques et capteurs. Certains de ces dispositifs sont déjà utilisés dans la vie quotidienne et peuvent devenir plus petits, moins chers et plus efficaces en utilisant des monocouches TMDs.

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

#### 1- Les propriétés électroniques :

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

#### 2- Des propriétés optiques :

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

Le 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).

## **Introduction générale :**

---

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

# **Chapitre 01 : Théorie de la fonctionnelle de la densité**

### 1.1 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.

## 1.2 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.

## 1.3 L'équation de Schrödinger :

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

où E et  $\Psi$  sont respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde totale du système. H est L'hamiltonien total du système qui tient compte de toutes les formes d'énergies mises en jeu dans le système :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{nn} \quad (1-2)$$

avec :

$$\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 : \text{Terme d'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\mathbf{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_k \nabla_k^2 : \text{Terme d'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\mathbf{V}_{ee} = \frac{ke^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{terme d'interaction électrons-électrons.}$$

$$\mathbf{V}_{en} = -ke^2 \sum_{i,k} \frac{z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} : \text{terme d'interaction électrons-noyaux.}$$

$$\mathbf{V}_{nn} = \frac{ke^2}{2} \sum_{K,L \neq k} \frac{z_k z_L}{|\vec{R}_k - \vec{R}_L|} : \text{terme d'interaction noyaux- noyaux.}$$

Où les indices i, j et K, L se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux.

MK et ZK représentent respectivement la masse et la charge du Kème noyau ; m la masse d'un électron ;  $k = 1/4\pi\epsilon_0$  : constante de Coulomb.

La fonction d'onde  $\Psi$  dépende des coordonnées de toutes les particules, c'est-à-dire :

$$\Psi = \Psi ( \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots \vec{R}_N ) = \Psi( \vec{r}, \vec{R} ) \text{ par notation, où } N : \text{le nombre des électrons, et } N : \text{le nombre des atomes.}$$

Le nombre des variables est donc  $3(Z+1)N$  (dans le cas où les atomes sont identiques), et comme il ya de l'ordre de  $10^{23}$  atomes/cm<sup>3</sup> le nombre de variables pour un cristal macroscopique est très grand ( $\sim 10^{24}$ - $10^{25}$  variables), ce qui est à nos jours la résolution de l'équation (1.1) est impossible, et on ne peut obtenir des solutions analytiques que pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène, molécule d'hydrogène,). La solution donc ne peut être qu'approchée, et le recours à un certain nombre d'approximations est indispensable macroscopique est très grand ( $\sim 10^{24}$ - $10^{25}$  variables), ce qui est à nos jours la résolution de l'équation (1.1) est impossible, et on ne peut obtenir des solutions analytiques que pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène, molécule d'hydrogène,).

La solution donc ne peut être qu'approchée, et le recours à un certain nombre d'approximations est indispensable.

### 1.4 Approximation :

#### 1.4.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer ou adiabatique est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (le rapport entre la masse d'un nucléon et la masse d'un électron est près de 2000), donc leur inertie est plus grande. Le mouvement des noyaux est par conséquent beaucoup plus lent que celui des électrons, et pour ces derniers les noyaux peuvent être considérés comme fixes ou ils sont aux repos. Dans ce cas les coordonnées  $\vec{R}$  des noyaux apparaissent comme des paramètres notés  $\vec{R}_0$ , et compte tenu de cette hypothèse qui réduit le nombre de variables, l'équation de Schrödinger devient plus simple que l'équation (1.1). En effet, si les noyaux sont aux repos, leur énergie cinétique s'annule ( $T_{nn}=0$ ), et l'énergie potentielle d'interaction des noyaux  $V_{nn}$  devient une certaine constante.

Pour un choix convenable de l'origine d'énergie potentielle on peut annuler  $V_{nn}$ . L'hamiltonien du système réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc :

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + V_{ee} + V_{en} \quad (1-3)$$

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

$$\mathbf{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1-4)$$

Où  $\Psi_e = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) = \Psi_e(\vec{r})$  représente la fonction d'onde des électrons, et  $E_e$  leurs énergies.  $\Psi_e$  et  $E_e$  ne dépendent que para métriquement des coordonnées des noyaux  $\vec{R}_0$ .

L'équation (1.4) décrit le système des électrons plongés dans un champ externe des noyaux aux repos  $V_{en}$ . Dans la suite, on pose :  $H_e = H$ ,  $T_e = T$ ,  $E_e = E$  et  $\Psi_e = \Psi$ . L'hamiltonien et l'équation de Schrödinger auront donc les formes suivantes :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} \quad (1-5)$$

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (1-6)$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons (le nombre des variables reste très grand :  $\sim 10^{23}$ ). Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt d'autres approximations complémentaires.

### 1.4.2 L'approximation à un électron :

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'approximation à un électron consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à écrire que chaque électron évolue dans un potentiel moyen (ou champ moyen) résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs électrons ( $N$  électrons) en interaction à celui d'un seul électron. Le modèle est qualifié de particules indépendantes car l'interaction entre deux particules (électrons) n'existe plus. Toutes les méthodes qui adoptent l'approximation à un électron s'appuient sur le modèle de particules indépendantes pour écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono électronique) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_i + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1-7)$$

Où  $V_{eff}(\vec{r}_i)$  est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i$ ème électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et  $\phi_i(\vec{r}_i)$  est la fonction d'onde mono-électronique.

### 1.4.3 Approximation de Hartree :

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à  $N$  corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. **Douglas Hartree** (1927) proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de

coordonnées  $r_1$  dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées  $r_2$ . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (1-8)$$

Où  $h$  est le Hamiltonien mono-électronique.

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

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2; \dots; x_N) = |\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \dots \phi_K(x_N)| \quad (1-9)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique. Elle a quatre conséquences importantes :

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

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

### 1.4.4 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation :

Comme il est décrit au-dessus, la DFT est au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mise à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de  $N$  électrons en interaction.

Cependant, la DFT reste inapplicable car la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho]$  reste inconnue. Seul la fonctionnelle du système d'un gaz uniforme d'électrons était bien connue. Il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

### 1.4.5 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité. La fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  est décrite comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (1-10)$$

Où la fonction  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron de densité d'un gaz homogène d'électrons. Elle peut être décomposée en une contribution d'échange  $\varepsilon_x[\rho]$  et de corrélation  $\varepsilon_c[\rho]$  :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (1-11)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans cette approximation est donnée par la formule de Dirac[20] :

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} - \frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (1-12)$$

La contribution de corrélation pour les hautes densités ( $r_s \rightarrow 0$ ), est donnée par la formule de Perdew et Zunger :

$$\varepsilon_c[\rho] = C_0 \ln r_s - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s \dots \quad (1-13)$$

Avec :  $C_0 = 0.031091$ ,  $C_1 = 0.046644$ ,  $C_2 = 0.00664$ ,  $C_3 = 0.01043$ .

Et pour les faibles densités ( $r_s \rightarrow \infty$ ), elle est donnée par la formule de Vosko, Wilk et Nusair

$$\varepsilon_c[\rho] = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (1-14)$$

Avec :  $d_0 = 0.4335$ ,  $d_1 = 1.4408$

À ce moment, on peut s'attendre que l'approximation LDA, ne donne des bons résultats que pour les systèmes ayant la densité qui varie lentement, or l'expérience montre que même pour la plupart des autres cas, elle donne des résultats plus précis que celle de l'approximation de Hartree-Fock. Cependant, cette approximation atteint ses limites pour des

systèmes où la densité électronique varie fortement et où les liaisons à longue portée (les liaisons hydrogène et les interactions de Vander Waals) sont présentées.

Les principales défaillances de l'approximation LDA sont d'une part, la tendance à surestimer l'énergie de liaison des systèmes stables et d'autre part, la sous-estimation de la bande interdite des systèmes cristallins.

### 1.4.6 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation

GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (1-15)$$

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par Perdew, Becke, Perdew et Wang (PW86 et PW91), et par Perdew, Burke et Ernzerhof sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE).

Ces méthodes permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA .

L'erreur commise en GGA est alors le plus souvent une sous-estimation des énergies de cohésion. L'amélioration est nettement moins flagrante du point de vue des propriétés structurales, déjà très bien décrites en LDA, et il apparaît même dans certains systèmes que la GGA entraîne des erreurs plus élevées qu'en LDA. En règle générale, la correction entraînée par la GGA tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison .

## 1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

### 1.5.1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

Le principe variationnel est un moyen traditionnel employé pour dériver l'équation de Schrödinger mono-électronique (1.7) dans les approximations à un électron, telle que : les équations de Hartree, Hartree-Fock et Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Prenons un ket quelconque de l'espace des états du système. La valeur moyenne de l'hamiltonien  $H$  dans l'état est telle que :

$$\langle H \rangle + \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (1-16)$$

(Où  $E_0$  est la plus petite des valeurs propres de  $H$ ), l'égalité se produisant si et seulement si ...est vecteur propre de  $H$  avec la valeur propre  $E_0$  (15).

Le principe variationnel consiste à rechercher la meilleure fonction d'onde qui minimise l'énergie du système à partir d'une fonction d'onde d'essai. Le problème de la recherche de l'état fondamental  $\Psi_0$  d'énergie fondamentale  $E_0$  revient ainsi à déterminer. Parmi des fonctions d'onde d'essai judicieusement choisies, celle qui minimise l'énergie totale :

$$E_0 = E[\Psi_0] = \min \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (1-17)$$

Pour chercher un minimum de  $E(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$ , sachant que  $\phi_i(\vec{r})$  liée à la condition :

$$\int |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r = 1 \quad (1-18)$$

On introduit  $N$  paramètres de Lagrange  $\{\varepsilon_i\}$ , et on minimise la quantité :

$$E' = E - \sum_i \varepsilon_i \int |\phi_i(\vec{r})|^2 d^3r \quad (1-19)$$

Les meilleurs conduisent à  $dE' \Rightarrow \frac{\partial E'}{\partial \phi_i} = 0$

Les paramètres  $\{\varepsilon_i\}$  ... sont des énergies propres apparaissant dans l'équation

### 1.5.2 Théorème de Hohenberg et Kohn :

#### 1.5.2.1 Le premier théorème :

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique ( $r$ ).

### 1.5.2.2 Le deuxième théorème (principe variationnel)

Il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho(r)]$  exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité  $\rho_0(r)$  correspondante est la densité exacte de l'état fondamental. De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (1-20)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme  $E_{XC}$ .

### 1.5.2.3 Approche de Kohn-Sham :

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (1.20) est inconnue. Pour pallier à ce problème 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 sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (1-21)$$

Où

$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$  est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{Nn} \int \frac{Z_i\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}'_i|} d\mathbf{r}$  est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

L'énergie cinétique de l'état fondamentale  $T_0[\rho]$  de notre système fictif est:

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \Phi_i^{ks}(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i^{ks}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1-22)$$

Où sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$H^{KS} \Phi_i^{ks} = E_i \Phi_i^{ks}(\mathbf{r}) \quad (1-23)$$

$$(T + V_{ee} + E_{XC} + V_{ext})\phi_i^{ks}(\mathbf{r}) = E_i\phi_i^{ks}(\mathbf{r}) \quad (1-24)$$

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{i=1}^{Nn} \int \frac{Z_i\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}'|} d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{ks}(\mathbf{r}) = E_i\phi_i^{ks}(\mathbf{r}) \quad (1-25)$$

$V_{XC}$  Est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (1-26)$$

Les fonctionnelles  $E_{XC}$  sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie  $\epsilon_{xc}$  qui dépend de la densité d'électrons :

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1-27)$$

Si nous connaissons la fonctionnel exacte  $E_{XC}$  l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte.

$$E_{XC} = E_X[\rho(\mathbf{r})] + E_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (1-28)$$

#### 1.5.2.4 La résolution des équations de Kohn et Sham :

En général, les équations de Kohn et Sham sont résolues en décomposant les orbitales de Kohn et Sham sur une base de fonctions  $\phi_p$  sous forme d'une série de Fourier :

$$\phi_m(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{p=1}^P C_p^m \phi_p(\vec{\mathbf{r}}) \quad (1-29)$$

$\phi_m(\vec{\mathbf{r}})$  appartient à un espace des fonctions de dimension infinie, P est par conséquent en principe infini ; mais dans la pratique on travaille avec une base limité qui peut produire une fonction proche à  $\phi_m(\vec{\mathbf{r}})$  Le problème devient alors un simple problème de diagonalisation, que l'on résout par des méthodes traditionnelles ou, par de nouvelles méthodes itératives.

$$\sum_{j=1}^P (H_{ij} - \epsilon_m \delta_j) \cdot C_j^m = 0 \quad (1-30)$$

Où  $H_{ij} = \langle \phi_i | H_{KS} | \phi_j \rangle$ : élément de la matrice de l'hamiltonien de Kohn et Sham  $H_{KS}$  . On note ici que quand la dimension P augmente, on aura meilleure approximation, mais la difficulté sera augmentée (le temps consommé pour la diagonalisation augmente). Dans le chapitre suivant, l'indice m représente les nombres quantiques (n, k).

Les bases les plus courantes se divisent en deux catégories :

- Les ondes planes délocalisées qui sont particulièrement efficaces pour décrire des systèmes périodiques tels que les cristaux.

Les orbitales atomiques localisées, qui sont plus particulièrement utilisées pour décrire les systèmes finis comme les molécules. Les fonctions propres sont écrites comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO).

Pour obtenir une bonne base, il faut que les fonctions de cette base :

- sont efficaces : c'est à dire, les fonctions de la base  $p \dots$  sont très semblables à  $m \dots$ , où on a besoin seulement quelques d'eux pour décrire la fonction d'onde correctement, et d'où la dimension  $P$  est petite.

- ne sont pas biaisées : c'est à dire, elles sont valables pour décrire plusieurs problèmes (il ne faut pas que la capacité d'une base favorise une certaine région de l'espace plus que d'autre). Les fonctions de la base qui sont certainement non biaisées et simples sont des ondes planes.

### 1.6 Théorie des pseudo-potentiels :

Historiquement, l'approche des pseudo potentiels a été initialement proposée par Fermi (1934) puis Hellmann (1935). Cependant, malgré la simplification apportée Aux calculs de la structure électronique par les pseudos potentiels, ils sont restés oublié jusqu'à La fin des années 50. Ce n'est qu'en 1959, avec Phillips et Kleinman que les pseudos potentiels ont été relancés à nouveau.

La méthode des pseudo potentiels vient pour répondre au choix du traitement de l'interaction électrons-noyaux qui est une nécessité pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Dans cette approche on distingue deux classes d'électrons constituant le cortège électroniques d'un atome et possédant des propriétés différentes :

- Les électrons qui participent activement à la liaison des atomes appelés électrons de valence. Ce sont ces électrons qui déterminent en premier ordre les propriétés physiques des matériaux.
- Les électrons qui sont fortement localisés près du noyau, appelés les électrons de cœur. Ces derniers ne participent pas à liaison et ainsi ils peuvent être traités comme des orbitales gelées, i.e., ne seront pas modifiées lors des réactions chimiques.

#### Les électrons de coeur ont deux effets principaux :

Ecranté la charge du noyau : loin du noyau dans les couches externes, la charge apparente du noyau est la somme de la charge des protons plus celles des électrons de cœur. Provoquent de fortes oscillations sur les fonctions d'onde des électrons de valence.

Deux classes de méthodes sont existés pour le calcul du potentiel électrons-noyau : Les méthodes tous électrons (Full potentiel + Muffin-Tin) qui traitent explicitement tous

électrons dans le système, et les méthodes des pseudo potentiels (Empirique + Ab-initio), qui ne traite explicitement que les électrons de valence. Le formalisme de la méthode des pseudo potentiels consiste à remplacer le système atomique {noyau nu + électrons} par un système {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} équivalent à {cœur ionique + électrons de valence}.

Pratiquement, les pseudo potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure  $r_c$ , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel et les pseudo-fonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence :

Pour  $|r| > r_c, V_{pp}(r) = V_{ext}(r)$  et  $\phi_v^{pp} = \phi_v^{AE}$  voir figure 1 :

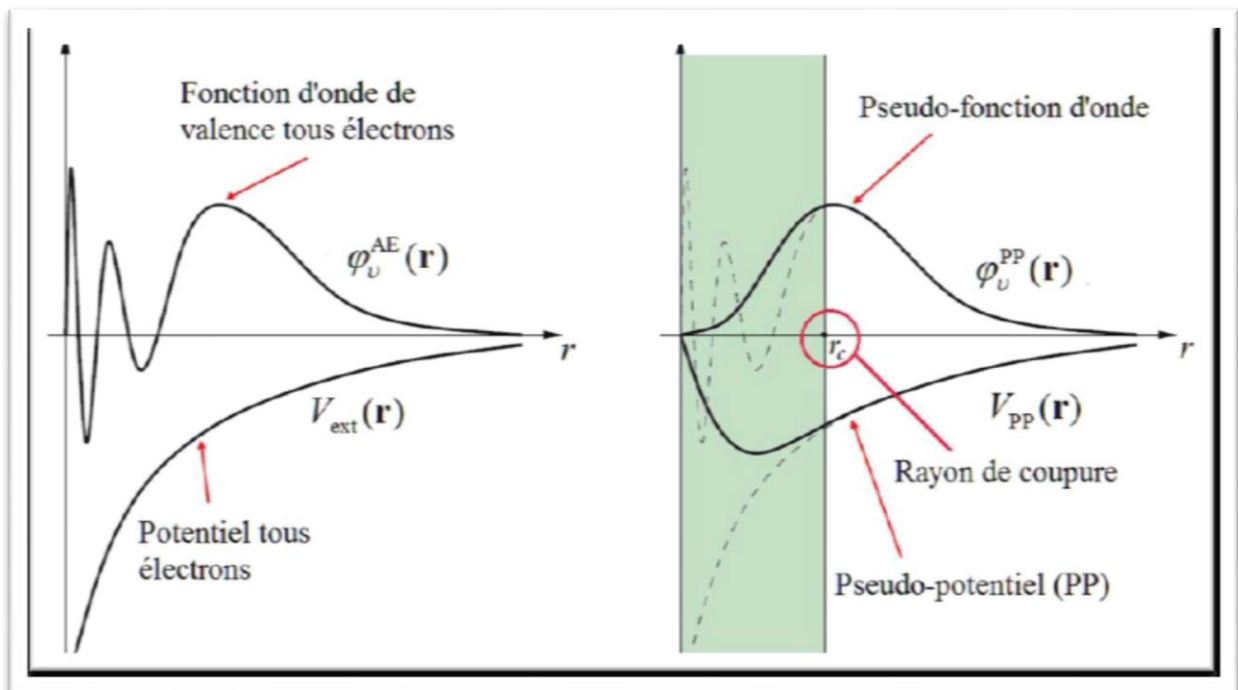


Figure 1- 1 : Pseudo-potential et pseudo-fonction d'onde.

### 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 BaWO<sub>4</sub> 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, Thèse de doctorat, Université d'Annaba 2014.
3. **SAIHI Basma**, Effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé CaWO<sub>4</sub>, 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)O<sub>3</sub>, Mémoire de Magister 2012.
8. **GHRICI Fouad Yacine** Etude des propriétés Structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des polytypes Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.
9. **HELIS Mohamed**, Etude de quelques propriétés du matériau LiAlH<sub>4</sub> par la méthode FP- LAPW, 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 (CaLiF<sub>3</sub> et SrLiF<sub>3</sub>) par la méthode FP-LAPW.
12. **J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais**, phys Rev. B. 46 (1992) 6671.

## **Chapitre 02 :Matériaux (2D) l'oxyde de zinc ZnO et les métaux de transition dichalcogénures MX<sub>2</sub>**

## 2.1. Propriétés Structurales et électroniques des Cristaux :

### 2.1.1. Les propriétés électroniques :

### 2.1.2. 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 2-1. 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].

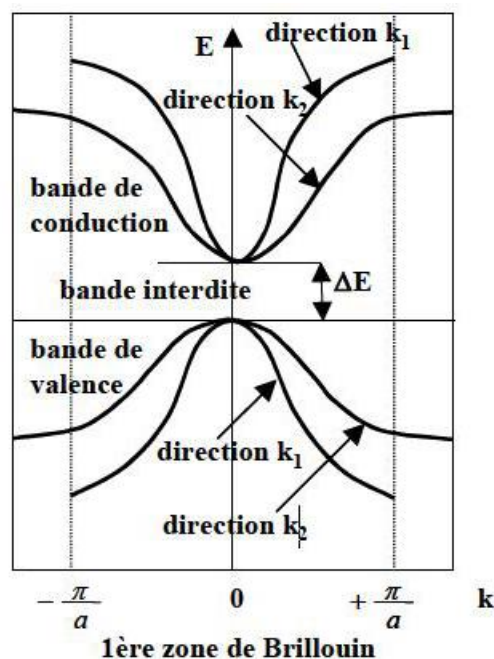


Figure 2- 1 : structure de bande dans la première zone de Brillouin d'un cristal .

### 2.1.3. 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  $k$  voire la figure (II.3.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  $k$  voire la figure (II.3.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.

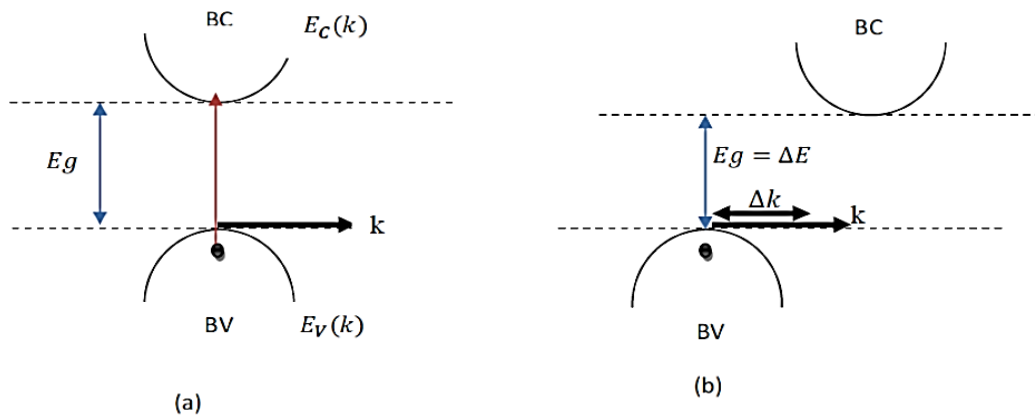


Figure 2-2 : (a) semi-conducteur à gap direct, (b) semi-conducteur à gap indirect.

On remarque, que dans un semi-conducteur à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie EG 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].

#### 2.1.4. 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.

##### 2.1.4.1. La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique d'un matériau  $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$  décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2-1)$$

En réalité, les deux parties réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique ne sont pas indépendantes l'une de l'autre.

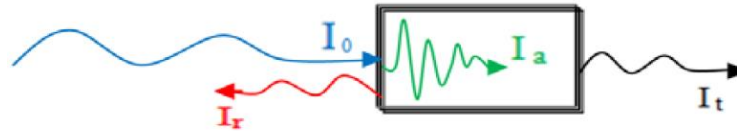
### 2.1.4.2. La réflectivité :

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole  $R(\omega)$  et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface, cette propriété définit les couleurs des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante [4] :

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \quad (2-2)$$

### 2.1.4.3. L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ :

Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité  $I_0$  arrive sur la surface d'un milieu diélectrique il va se diviser en trois parties



Avec :  $I_0 = I_r + I_t + I_a$

$I_r$  : Intensité réfléchie  $I_t$  : intensité transmise,  $I_a$  : intensité de la partie absorbée

### L'indice de réfraction $n$ :

Un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide  $c$  à la vitesse de la lumière dans le matériau  $v$  :  $n = c/v$

Ici  $i$  et  $r$  représentent les angles d'incidence et de réfraction respectivement.

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement présenté par le symbole  $\tilde{n}$  défini par l'équation :

$$\tilde{n} = n + ik$$

La partie imaginaire de  $\tilde{n}$ , à savoir  $k$ , est appelé le coefficient d'extinction.

Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (2-3)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (2-4)$$

### Le coefficient d'absorption $\alpha$ :

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est définie comme étant le taux d'énergie perdue dans le sens de la propagation de la lumière avec :  $I_t = I_0 e^{-\alpha x}$ . La relation entre coefficient d'absorption  $\alpha$  et le coefficient d'extinction  $k$  est :

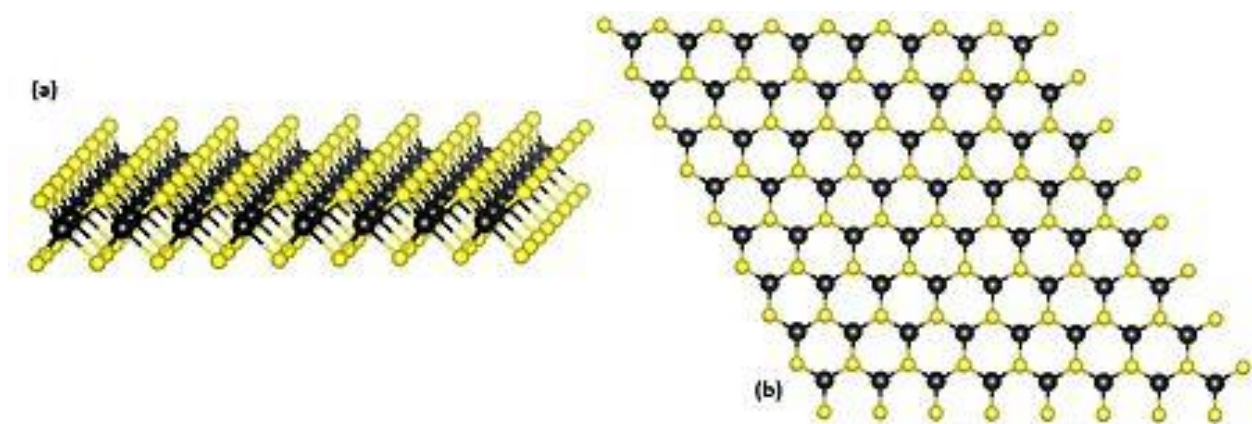
$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (2-5)$$

Où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide [5].

## 2.2. Les métaux de transition Dichalcogénures (2D) :

### 2.2.1. Introduction :

Les métaux de transition Dichalcogénures (TMD) (2D), de forme MX<sub>2</sub> où M est un métal de transition (Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Tc, Re, Pd, Pt) et X est un chalcogène (S, Se, Te), tels que MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, forment des structures en couches 2D sont abondamment disponibles dans la nature. Dans une structure monocouche MX<sub>2</sub> (X-M-X), une couche atomique d'un métal de transition (M) est intercalée entre deux couches atomiques de chalcogène (X), où les atomes de métaux de transition (M) tels que Mo et W sont liés de manière covalente avec des atomes de chalcogène (X) tels que S, Se, Te. Chaque couche a une épaisseur de 6 ~ 7 Å dans les structures en couches TMD. De faibles interactions de Van der Waals se produisent entre deux couches MX<sub>2</sub> adjacentes de DMT, alors que les liaisons M – X intra-couches sont covalentes. Du point de vue électrique, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> sont des semi-conducteurs, WTe<sub>2</sub> et TiSe<sub>2</sub> sont des semi-métaux, VSe<sub>2</sub> et NbS<sub>2</sub> sont des métaux, tandis que NbSe<sub>2</sub> et TaS<sub>2</sub> sont des supraconducteurs dans leurs formes cristallines en volume.



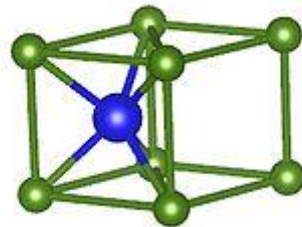
**Figure 2- 3 : (a) Structure d'une monocouche de TMD hexagonale. Les atomes M sont en noir et les atomes X en jaune. (b) Une monocouche de TMD hexagonale vue d'en haut.**

Le travail sur les monocouches de TMD est un domaine émergent de la recherche et du développement depuis la découverte de la bande interdite directe [6] et les applications potentielles en électronique [7]. Les TMDs sont souvent combinés à d'autres matériaux 2D tels que le graphène et le nitrure de bore hexagonal pour former des hétérostructures de van der Waals. Ces hétérostructures doivent être optimisées pour être éventuellement utilisées comme blocs de construction pour de nombreux dispositifs tels que transistors, cellules solaires, DEL, photodétecteurs, piles à combustible, dispositifs photo-catalytiques et capteurs. Certains de ces dispositifs sont déjà utilisés dans la vie quotidienne et peuvent devenir plus petits, moins chers et plus efficaces en utilisant des monocouches TMD [8]. D'autres sont encore en développement et promettent d'avoir un impact énorme sur notre technologie.

### **2.2.2. Structure cristalline :**

Dans le cristal volumique macroscopique, ou plus précisément, pour un nombre pair de monocouches, la structure cristalline a un centre d'inversion. Dans le cas d'une monocouche (ou d'un nombre impair de couches), le cristal n'a pas de centre d'inversion. Deux conséquences importantes sont :

- Des phénomènes optiques non linéaires, tels que la génération de seconde harmonique. Lorsque le cristal est excité par un laser, la fréquence de sortie peut être doublée [9].
- Une structure de bande électronique avec des écarts d'énergie directs, où les extrêmes des bandes de conduction et de valence sont situés aux points K non équivalents.

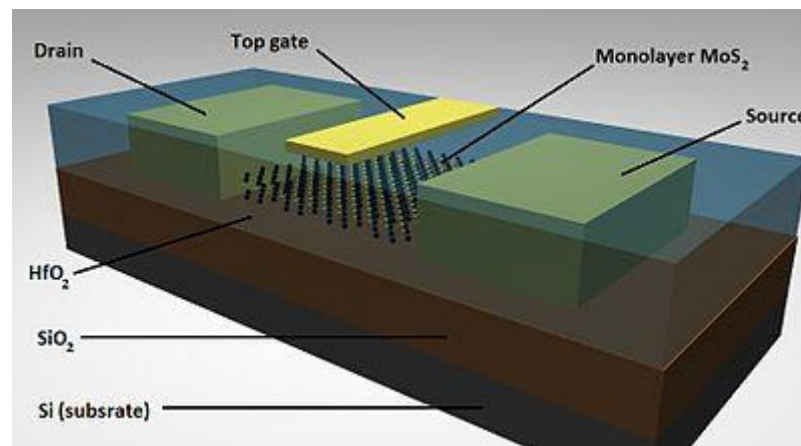


**Figure 2-4 : La maille primitive de WSe<sub>2</sub>**

### **2.2.3. Propriétés de transport :**

À l'échelle submicronique, les matériaux 3D n'ont plus le même comportement que leur forme 2D, ce qui peut constituer un avantage. Par exemple, le graphène a une très grande mobilité de porteurs et s'accompagne de pertes moins importantes par effet Joule. Mais le graphène a une bande interdite nulle, ce qui entraîne un rapport on / off faible et disqualifiant dans les applications à transistors. Les monocouches des TMDs pourraient être une alternative: elles sont structurellement stables, présentent une bande interdite et montrent des mobilités électroniques comparables à celles du silicium, elles peuvent donc être utilisées

pour fabriquer des transistors. En 2011, le premier transistor à effet de champ (FET) en monocouche MoS<sub>2</sub> a été réalisé. Il présentait un excellent rapport marche/arrêt dépassant 10<sup>8</sup> à la température ambiante en raison d'un excellent contrôle électrostatique de la conduction dans le canal 2D [7]. Une mobilité élevée des porteurs, un rapport marche / arrêt élevé et une faible épaisseur (une monocouche). Pour cela les TMDs sont potentiellement intéressants pour de telles applications.



**Figure 2-5 : Schéma représentatif de la section d'un transistor à effet de champ à base d'une monocouche de MoS<sub>2</sub>**

#### **2.2.4. Les propriétés optiques :**

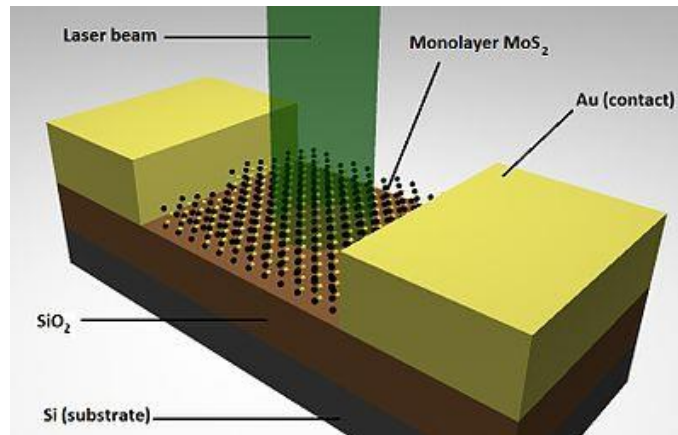
Un semi-conducteur peut absorber des photons avec une énergie supérieure ou égale à sa bande interdite. Cela signifie qu'une lumière de longueur d'onde plus courte est absorbée. Les semi-conducteurs sont généralement des émetteurs efficaces si le minimum de l'énergie de la bande de conduction se trouve dans la même position dans l'espace k que le maximum de la bande de valence, c'est-à-dire que la bande interdite est directe. La bande interdite du matériau TMD en volume jusqu'à une épaisseur de deux monocouches est toujours indirecte, de sorte que le rendement d'émission est inférieur à celui des matériaux monocouches. Le rendement d'émission est environ 10<sup>4</sup> fois supérieur pour la monocouche TMD que pour le matériau en volume [10]. Les bandes interdites des monocouches de TMD se situent dans la plage visible (entre 400 nm et 700 nm). L'émission directe montre deux transitions appelées A et B, séparés par l'énergie de couplage spin-orbite. L'énergie la plus basse et donc la plus importante en intensité est l'émission A [11]. En raison de leur bande interdite directe, les monocouches TMD sont des matériaux prometteurs pour les applications optoélectroniques.

**Tableau 2-1 : Energie de transition théorique**

	A (eV)	A (nm)	B (eV)	B (nm)
MoS <sub>2</sub>	1.78	695	1.96	632
MoSe <sub>2</sub>	1.50	825	1.75	708
MoTe <sub>2</sub>				
WS <sub>2</sub>	1.84	673	2.28	544
WSe <sub>2</sub>	1.52	815	2.00	619

D

es couches atomiques de MoS<sub>2</sub> ont été utilisées comme détecteurs à phototransistor et détecteurs à ultrasons. Les phototransistors sont des dispositifs importants : le premier avec une région active de monocouche MoS<sub>2</sub> présente une photoréactivité de 7,5 mA W<sup>-1</sup>, similaire aux dispositifs au graphène atteignant 6,1 mA W<sup>-1</sup>. Les MoS<sub>2</sub> multicouches affichent des photoréactions plus élevées, environ 100 mA W<sup>-1</sup>, ce qui est similaire aux dispositifs au silicium. Faire un contact en or sur les bords éloignés d'une monocouche permet de fabriquer un détecteur ultrasensible [12]. Un tel détecteur a une photoréactivité allant jusqu'à 880 A W<sup>-1</sup>, supérieur de 10<sup>6</sup> aux premiers photodétecteurs de graphène. Ce degré élevé de contrôle électrostatique est dû à la région active mince de la monocouche. Sa simplicité et le fait qu'il ne possède qu'une seule région semi-conductrice, alors que la génération actuelle de photodétecteurs est typiquement une jonction p-n, rend possibles des applications industrielles telles que les photodétecteurs à haute sensibilité et flexibles.



**Figure 2-6 : Schéma représentatif de la section d'un photodétecteur ultrasensible basée sur une monocouche de MoS<sub>2</sub>**

### 2.2.5. Propriétés mécaniques :

L'intérêt d'utiliser des monocouches TMD telles que MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> pour une utilisation dans l'électronique flexible en raison du passage d'une bande interdite en 3D à une bande interdite directe en 2D souligne l'importance des propriétés mécaniques de ces matériaux [13]. Contrairement aux échantillons en volume, il est beaucoup plus difficile de déformer de manière uniforme les monocouches 2D de matériau et prendre des mesures mécaniques de systèmes 2D est plus difficile. Une méthode qui a été développée pour surmonter ce défi, appelée la microscopie de la force atomique (AFM) consiste à courber une monocouche 2D suspendue sur un substrat troué avec un cantilever AFM et puis mesurer la force appliquée et le déplacement correspondante [14].

### 2.2.6. Fabrication de monocouches de TMD :

#### 2.2.6.1. Exfoliation

L'exfoliation est une approche du haut vers le bas. Dans la forme en volume, les TMDs sont des cristaux faits de couches, qui sont couplées par les forces de Van-der-Waals. Ces interactions sont plus faibles que les liaisons chimiques entre le Mo et le S dans MoS<sub>2</sub>, par Exemple. Les monocouches de TMD peuvent donc être produites par clivage micromécanique, tout comme le graphène.

Le cristal de TMD est frotté contre la surface d'un autre matériau (toute surface solide). En pratique, un ruban adhésif est placé sur le matériau en volume TMD et ensuite retiré. Le ruban adhésif, avec de minuscules flocons de TMD provenant du matériau en volume, est affaissé sur un substrat. Lors du retrait du ruban adhésif du substrat, des paillettes monocouches et multicouches de TMD sont déposées. Cette technique produit de petits échantillons de matériau monocouche, généralement de 5 à 10 micromètres de diamètre [15].

De grandes quantités de matériau exfolié peuvent également être produites en utilisant une exfoliation en phase liquide en mélangeant des matériaux TMDs avec des solvants et des polymères [16].

#### **2.2.6.2. Dépôt chimique en phase vapeur :**

Le dépôt chimique en phase vapeur est une approche ascendante [17]. Par exemple, la synthèse de MoS<sub>2</sub> est réalisée à l'aide de: SiO<sub>2</sub> en tant que substrat, de poudres de MoO<sub>3</sub> et de S utilisées en tant que réactifs. Les réactifs sont déposés sur le substrat et l'ensemble est chauffé à 650 degrés Celsius en présence de N<sub>2</sub>. La taille de l'échantillon est plus grande que celle obtenue avec la technique d'exfoliation [18].

#### **2.2.6.3. Épitaxie par jet moléculaire :**

Épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) est une technique établie pour dispositifs semi-conducteurs d'aviron avec contrôle de l'épaisseur de la monocouche atomique. Comme démonstration prometteuse, des échantillons monocouches de MoSe<sub>2</sub> de haute qualité ont été cultivés sur graphène par MBE [19].

#### **2.2.7. Structure de la bande électronique :**

Les TMDs ont toujours pour les différentes couches un gap indirect au centre de la zone de Brillouin, sauf pour monocouche, le gap devient direct et se situe dans les K points [20].

### **2.3. L'oxyde de zinc ZnO :**

#### **2.3.1. Introduction :**

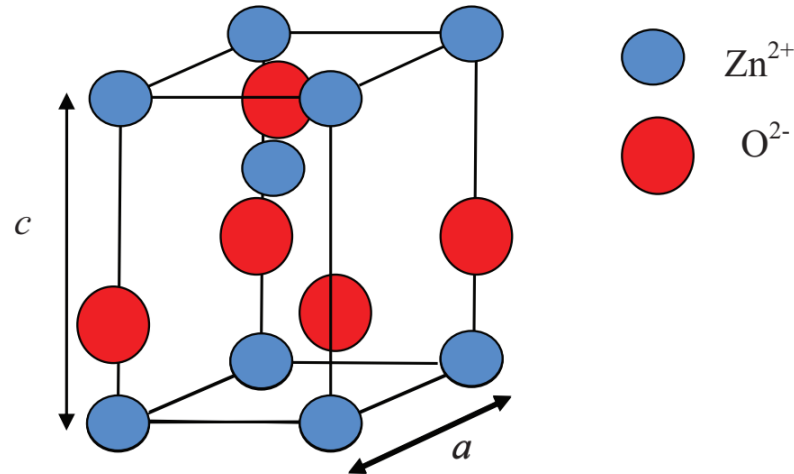
Le ZnO est un matériau semi-conducteur possédant des propriétés physiques intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines : tels que la récupération de l'énergie par effet piézoélectrique ou par effet photovoltaïque, l'optoélectronique, l'électronique, les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

#### **2.3.2. 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 Zn<sup>2+</sup> et l'autre de O<sup>2-</sup> 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  $c = 0,52066 \text{ nm}$  [21]



**Figure 2-7 : 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 [22], laissant des espaces vides de rayon  $0,95 \text{ \AA}$ . 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.

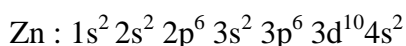
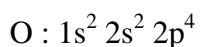
Tableau 2-2 : Les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.

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

### 2.3.3. 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<sup>2+</sup> et de O<sup>2-</sup> décalés. Chaque cation (Zn<sup>2+</sup>) est en configuration tétraédrique, entourés par quatre anions (O<sup>2-</sup>) et vice versa. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp<sup>3</sup>.

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



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 I.11. Les courbes de cette figure permettent de montrer dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) 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 [23], 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.

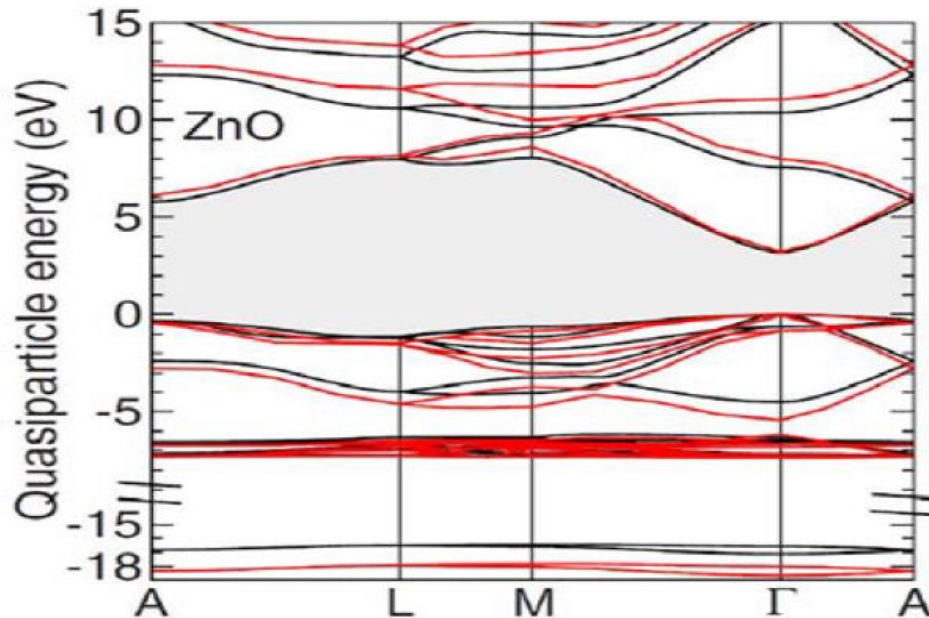


Figure 2-8 : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite.

#### 2.3.4. Structure du ZnO semblable au graphène (g-ZnO) :

Selon les calculs de Claeysens et al. [24] 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. [25] 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 g-ZnO 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. [26] et Pandey et al. [27] utilisant des grappes isolées se situaient entre 1,817 et 1,930 Å, tandis que Tu et Hu [25] ont obtenu une valeur de 1,852 Å pour une seule couche de g-ZnO et Topsakal et al. [8] ont trouvé une valeur de 1,895 Å en utilisant les approches de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

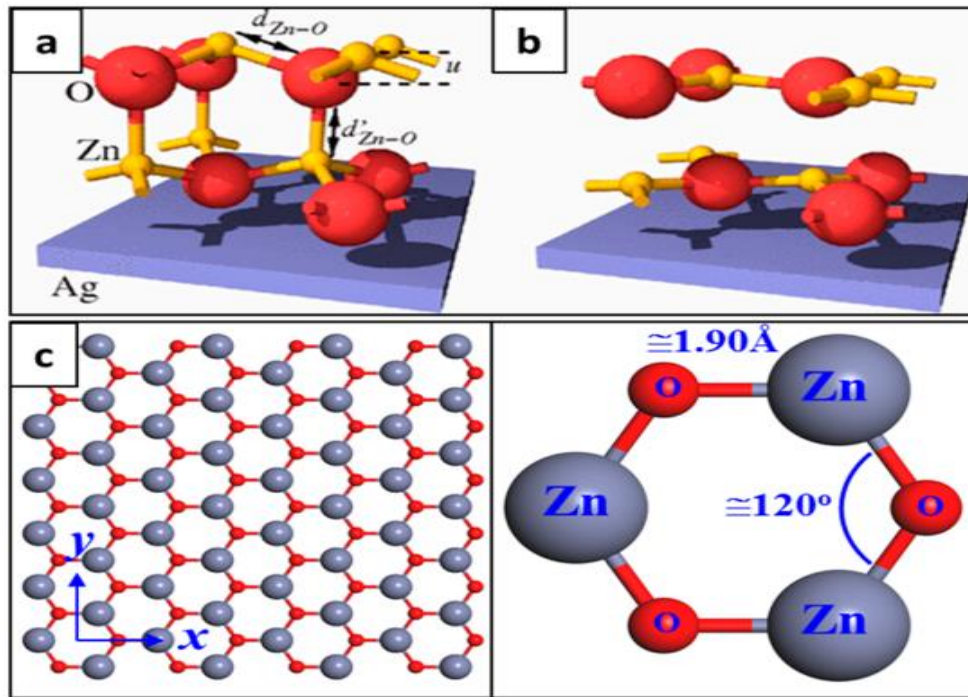


Figure 2-9 : Lattice structure semblable au graphène ZnO. (a) Structure de wurtzite à deux couches de ZnO sur Ag (111) ; (b) Structure g-ZnO bicouche (transformée à partir de la structure en wurtzite) ; (c) Géométrie ZnO de type graphène d'une cellule conventionnelle de g-ZnO

Propriétés du ZnO semblable au graphène :

#### 2.3.4.1. Structure électronique :

La différence de densité de charge dans le réseau de g-ZnO a été calculée par Topsakal et al. [28] et leurs résultats sont présentés à la figure 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).

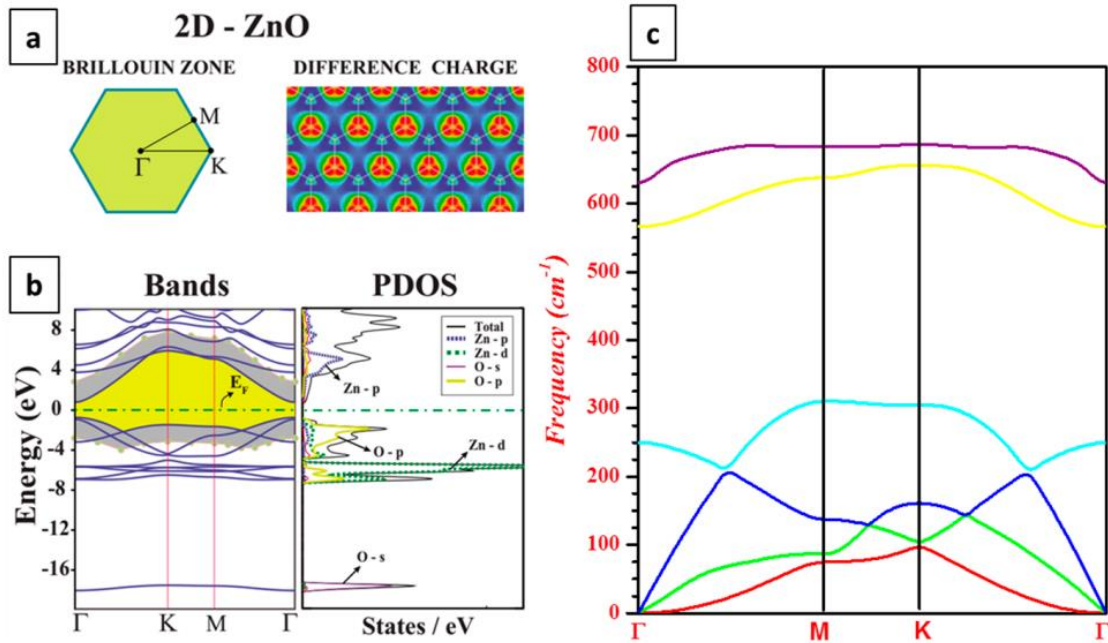


Figure 2-10 : g-ZnO : structure et propriétés électroniques. (a) zone de Brillouin correspondant au réseau hexagonal plan et à la densité de charge de différence, (b) Structure de bande électronique et densité d'états projetés sur les orbitales sélectionnées (PDOS)

La figure 2-10 (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  $E_{\text{gap}} = 1,68 \text{ eV}$ . Tu [29] a trouvé un écart énergétique de  $E_{\text{gap}} = 1,762 \text{ eV}$ . 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  $5,64 \text{ eV}$ . [28] Tu [29] a toutefois constaté un déficit énergétique de  $E_{\text{gw}} = 3,576 \text{ eV}$  avec une approximation GW.

De plus, la densité partielle des états PDOS, voir la figure 2b) a montré que les orbitales  $\text{O}^2\text{p}$  contribuent principalement à la partie supérieure de la bande de valence, tandis que l'orbite  $\text{Zn} - 3\text{d}$  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.

**2.3.4.2. Relations des dispersions des phonons :**

Tu [29] a également déterminé la relation de dispersion de phonons  $\omega = \omega(q)$  (où  $\omega$  et  $q$  sont respectivement la fréquence de phonon et le nombre d'onde) à partir des premiers calculs de principe. Comme le montre la figure 2c, un mode transversal hors plan (courbe rouge), un mode tangentiel dans le plan (courbe verte) et un mode radial dans le plan (courbe bleue) proviennent du point G de la zone de Brillouin. Et ils sont tous des modes acoustiques.

**- 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 MX<sub>2</sub> (M = W, Mo ; X = S, Se), MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MOULOUDE MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2016.
- [4] **KHEMLOUL Fakhereddine**, Simulation par les calculs de premiers principes "ab initio" des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites ATiO<sub>3</sub> (A=Ba, Sr, Pb). UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT, 2016.
- [5] **Filah Ahmed Tidjani**, Calcule ab initio des propriétés physiques optique et élastique des AMoO<sub>4</sub>, 2016.
- [6] **Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C. Y.; Galli, G.; Wang, F.** (2010). "Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>". *Nano Letters*. **10** (4): 1271–5.
- [7] **Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A.** (2011). "[Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors](#)". *Nature Nanotechnology*. **6** (3): 147–50.
- [8] "[2-D materials enhance a 3-D world](#)". *phys.org*. Retrieved Mar 9, 2017.
- [9] **Kumar, N.; Najmaei, S.; Cui, Q.; Ceballos, F.; Ajayan, P.; Lou, J.; Zhao, H.** (2013). "Second harmonic microscopy of monolayer MoS<sub>2</sub>". *Physical Review B*. **87** (16): 161403.
- [10] **Sundaram, R. S.; Engel, M.; Lombardo, A.; Krupke, R.; Ferrari, A. C.; Avouris, Ph; Steiner, M.** (2013). "Electroluminescence in Single Layer MoS<sub>2</sub>". *Nano Letters*. **13** (4): 1416–1421.
- [11] **Qiu, D. Y.; Da Jornada, F. H.; Louie, S. G.** (2013). "Optical Spectrum of MoS<sub>2</sub>: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States". *Physical Review Letters*. **111** (21): 216805.
- [12] **Lopez-Sanchez, O.; Lembke, D.; Kayci, M.; Radenovic, A.; Kis, A.** (2013). "[Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS<sub>2</sub>](#)". *Nature Nanotechnology*. **8** (7): 497–501.
- [13] **Akinwande, Deji; Petrone, Nicholas; Hone, James** (2014-12-17). "Two-dimensional flexible nanoelectronics". *Nature Communications*. **5**: 5678.
- [14] **Lee, Changgu; Wei, Xiaoding; Kysar, Jeffrey W.; Hone, James** (2008-07-18). "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene". *Science*. **321** (5887): 385–388.

- [15] Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. (2005). "Two-dimensional atomic crystals". *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **102** (30): 10451–3.
- [16] Coleman, Jonathan N.; Lotya, Mustafa; O'Neill, Arlene; Bergin, Shane D.; King, Paul J.; Khan, Umar; Young, Karen; Gaucher, Alexandre; De, Sukanta; Smith, Ronan J.; Shvets, Igor V.; Arora, Sunil K.; Stanton, George; Kim, Hye-Young; Lee, Kangho; Kim, Gyu Tae; Duesberg, Georg S.; Hallam, Toby; Boland, John J.; Wang, Jing Jing; Donegan, John F.; Grunlan, Jaime C.; Moriarty, Gregory; Shmeliov, Aleksey; Nicholls, Rebecca J.; Perkins, James M.; Grievson, Eleanor M.; Theuwissen, Koenraad; McComb, David W.; Nellist, Peter D.; Nicolosi, Valeria (2011-02-04). "Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials". *Science*. **331** (6017): 568–571.
- [17] Bosi, M. (2015). "Growth and synthesis of mono and few-layers transition metal dichalcogenides by vapour techniques: a review". *RSC Adv*. **5** (92): 75500–75518.
- [18] Lee, Y. H.; Zhang, X. Q.; Zhang, W.; Chang, M. T.; Lin, C. T.; Chang, K. D.; Yu, Y. C.; Wang, J. T.; Chang, C. S.; Li, L. J.; Lin, T. W. (2012). "Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition". *Advanced Materials*. **24** (17): 2320–5.
- [19] Zhang, Y.; Chang, T. R.; Zhou, B.; Cui, Y. T.; Yan, H.; Liu, Z.; Schmitt, F.; Lee, J.; Moore, R.; Chen, Y.; Lin, H.; Jeng, H. T.; Mo, S. K.; Hussain, Z.; Bansil, A.; Shen, Z. X. (2013). "Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe<sub>2</sub>". *Nature Nanotechnology*. **9** (2): 111–5.
- [20] Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. (2010). "Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor". *Physical Review Letters*. **105** (13): 136805.
- [21] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N°00-036-1451.
- [22] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61, 15019, 2000.
- [23] H. Morkoç, and Ü. Özgür, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [24] Claeysens, F.; Freeman, C.L.; Allan, N.L.; Sun, Y.; Ashfold, M.N.R.; Harding, J.H. Growth of ZnO thin films-experiment and theory. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 139–148.
- [25] Tu, Z.C.; Hu, X. Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 035434.
- [26] Chai, G.L.; Lin, C.S.; Cheng, W.D. First-principles study of ZnO cluster-decorated carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2011**, 22, 445705.

[27] **Pandey, D.K.; Yadav, P.S.; Agrawal, S.; Agrawal, B.K.** Structural and electronic properties of ZnO nanoclusters: A B3LYP DFT study. *Adv. Mater. Res.* **2013**, 650, 29–33.

[28] **Topsakal, M.; Cahangirov, S.; Bekaroglu, E.; Ciraci, S.** First-principles study of zinc oxide honeycomb structures. *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 235119.

[29] **Tu, Z.C.** First-principles study on physical properties of a single ZnO mono-layer with graphene-like structure. *J. Comput. Theor. Nanos.* **2010**, 7, 1182–1186.

## **Chapitre 03 : Résultats et discussions**

### 3.1. 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)

### 3.2. Détails du calcul :

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

**Tableau 3-1 : Les états de valence des éléments**

$W (Z=74) = [Xe] 4f^{14} 5d^4 6s^2$
$S (Z=16) = [Ne] 3s^2 3p^4$
$Zn (Z=30) = [Ar] 3d^{10} 4s^2$
$Se (Z=34) = [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4$
$O (Z=8) = [He] 2s^2 2p^4$

Les paramètres Ecutoff 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 3-2

**Tableau 3-2 : Energie cinétique de coupure Ecut et dimension de grille Ngkpt**

Matériaux	E <sub>cut</sub> (ev)	Ngkpt
Monocouches WSe <sub>2</sub>	650	12x12x1
Monocouches WS <sub>2</sub>	600	12x12x1
Monocouches ZnO	700	12x12x1
Bicouches WSe <sub>2</sub> -ZnO	630	12x12x1
Bicouches WS <sub>2</sub> -ZnO	700	12x12x1

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

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

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

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

Tableau 3-3 : les paramètres des composés avant l'optimisation

Composé	Système	Paramètres (Å°)	Angle
ZnO	Hexagonal	a=b=3.220	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
WSe <sub>2</sub>	Hexagonal	a = b = 3.290	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
WSe <sub>2</sub> -ZnO	Hexagonal	a = b = 3.3218	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
WS <sub>2</sub>	Hexagonal	a = b = 3.180	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
WS <sub>2</sub> -ZnO	Hexagonal	a = b = 3.1876	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

La forme des structures des matériaux MX<sub>2</sub>-ZnO :

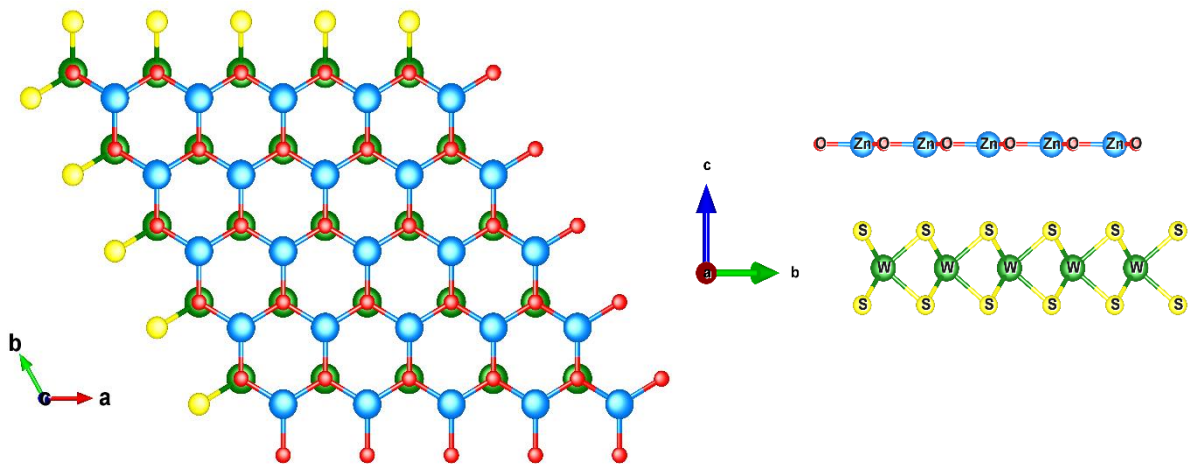


Figure 3- 1 : La structure de WS<sub>2</sub>-ZnO

### 3.3. 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 doté d'un algorithme connu sous le nom de BFGS. Qui l'abréviation de (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), conçu pour accomplir ces tâches d'optimisation. A la fin de son exécution, on obtient un fichier qui contient toutes les informations de la structure optimisé

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

Force maximale = 0.001 eV/Å°, Energie =  $5.10^{-6}$  eV/atm « GGA-PBESOL », Déplacement maximal =  $5.10^{-4}$  Å°

**Tableau 3- 4 : Les résultats de l'optimisation géométrique**

Les matériaux	Paramètres de maille	Distance atomiques (Å°)	Distance entre les deux couches (Å°)
<b>WSe<sub>2</sub>-ZnO</b>	a = b=3.30212 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	W-Se <sub>1</sub> : 2.545	Zn-Se <sub>2</sub> : 3.412
		W-Se <sub>2</sub> : 2.545	
		Zn-O : 1.907	
<b>WS<sub>2</sub>-ZnO</b>	a = b= 3.23206 Å° $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	W- S <sub>1</sub> : 2.430	Zn-S <sub>2</sub> : 3.639
		W- S <sub>2</sub> : 2.430	
		Zn-O: 1.866	

### 3.4. Propriétés électroniques :

#### 3.4.1. 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 1.5 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  $\Delta Z$  nous informe sur le rôle donneur (-) ou accepteur (+) joué par chaque élément dans le composé.

Tableau 3- 5 : Populations Atomiques (Mulliken) bicouche WS2-ZnO

Espèce	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
<b>O</b>	1	1.86	5.12	0.00	0.00	6.98	-0.98
<b>S</b>	1	2.01	5.96	0.00	0.00	7.97	-1.97
<b>S</b>	2	1.99	6.00	0.00	0.00	7.99	-1.99
<b>Zn</b>	1	0.83	0.53	9.99	0.00	11.34	0.66
<b>W</b>	1	2.00	6.00	0.00	14.00	22.00	6.00

Liaison	Population	Longueur (Å)
<b>O 1 -- Zn 1</b>	1.14	1.86607
<b>S 2 -- W 1</b>	-0.39	2.42964
<b>S 1 -- W 1</b>	-0.38	2.43023

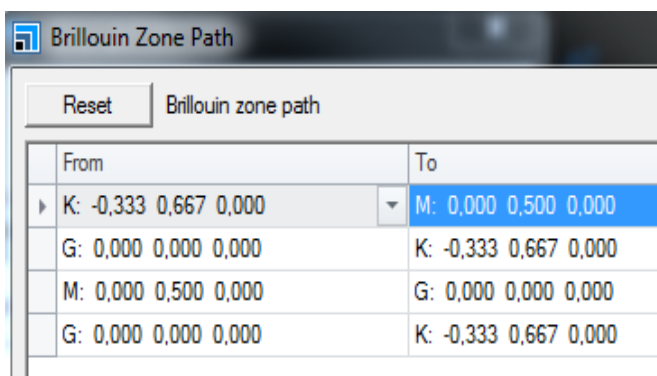
Tableau 3- 6 : Populations Atomiques (Mulliken) bicouche WSe2-ZnO

Espèce	Ion	s	p	d	f	Total	Charge (e)
<b>O</b>	1	1.86	5.10	0.00	0.00	6.97	-0.97
<b>Zn</b>	1	0.62	0.52	10.02	0.00	11.16	0.84
<b>Se</b>	1	2.91	5.91	10.00	0.00	18.82	-2.82
<b>Se</b>	2	2.11	5.95	10.00	0.00	18.07	-2.07
<b>W</b>	1	2.00	6.00	0.00	14.0	22.00	6.00

Liaison	Population	Longueur (Å)
<b>O 1 -- Zn 1</b>	1.24	1.90653
<b>Se 1 -- W 1</b>	-0.79	2.54483
<b>Se 2 -- W 1</b>	-0.36	2.54691

### 3.4.2. 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 WS<sub>2</sub>-ZnO



From	To
K: -0,333 0,667 0,000	M: 0,000 0,500 0,000
G: 0,000 0,000 0,000	K: -0,333 0,667 0,000
M: 0,000 0,500 0,000	G: 0,000 0,000 0,000
G: 0,000 0,000 0,000	K: -0,333 0,667 0,000

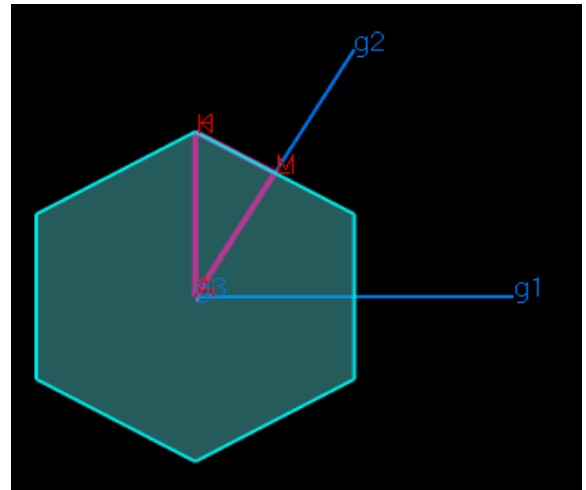


Figure 3- 2 : Parcours dans la zone Brillouin pour la structure hexagonale WSe<sub>2</sub>-ZnO.

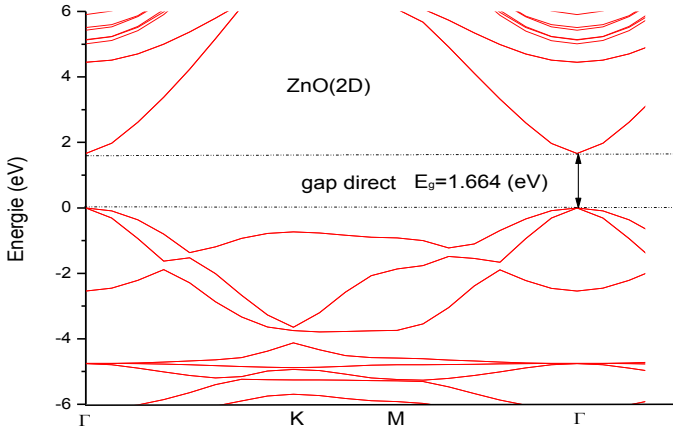


Figure 3-3 : Structure de bandes ZnO (2D)

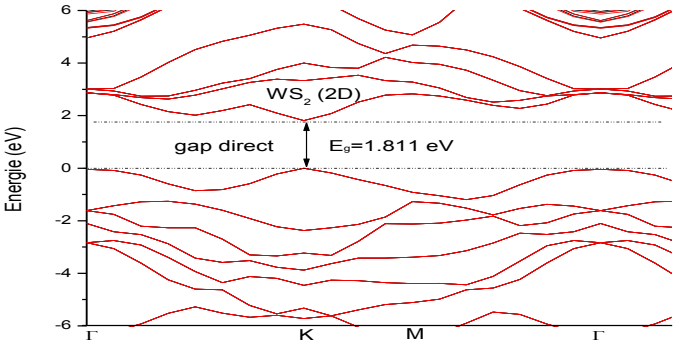


Figure 3-4 : Structure de bandes WS2 (2D)

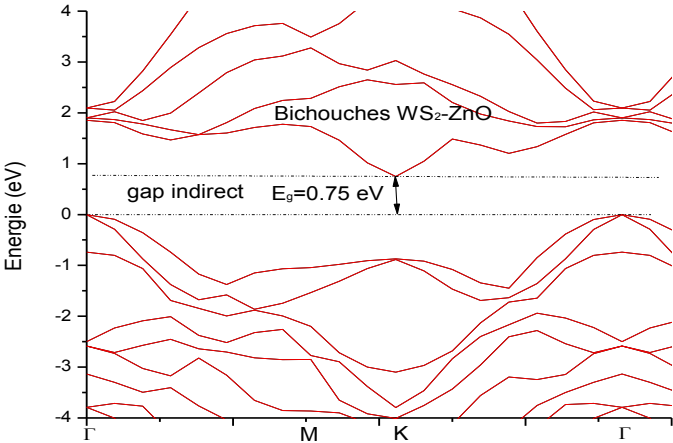


Figure 3- 5 : Structure de bandes WS2-ZnO (Bicouches)

#### Bicouches WS<sub>2</sub>-ZnO :

On voit que le rapprochement des deux couches WS<sub>2</sub> et ZnO à influencer sur la nature du gap, ce gap est devenu indirect ( $\Gamma_C \rightarrow K_V$ ) et sa valeur à diminuer ( $E_g=0.75$  eV).

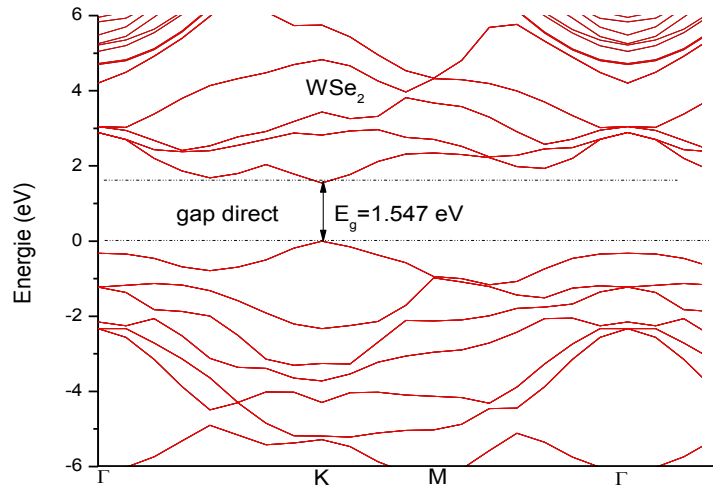


Figure 3-6: Structure de bandes WSe<sub>2</sub> (2D)

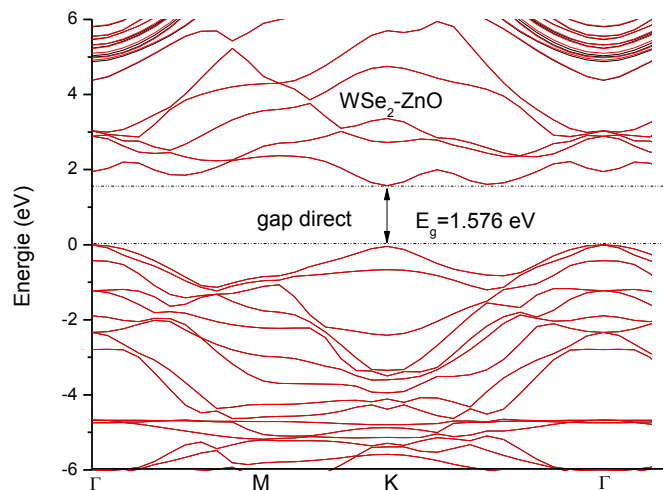


Figure 3- 7: Structure de bandes WSe<sub>2</sub>-ZnO (Bicouches)

### Bicouches WSe<sub>2</sub>-ZnO :

Pour ce cas on a une intéressant résultat, le rapprochement des deux couches WSe<sub>2</sub> et ZnO n'a pas sur la nature du gap, ce gap à rester direct au point K et sa valeur est devenu E<sub>g</sub>=1.576 eV.

**Tableau 3- 7 : Gaps calculé, et comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles**

matériau	Gap	Nos calculs (eV)	EXP	D'autres calculs
Monocouches WS <sub>2</sub>	Direct	Kc à Kv = 1.56	1.7	1.2
Bicouches WS <sub>2</sub> -ZnO	Indirect	Kc à Γv = 0.8	/	/
Monocouches ZnO	Direct	Gc à Γv = 1.664	1.68	/

**Ref : Influence du nombre des couches sur les propriétés électroniques et optiques du TMD MoS<sub>2</sub> ,mémoire de master ,page 24.**

**Tableau 3- 8:Gaps calculé, et comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles**

matériau	Gap	Nos calculs (eV)	EXP (eV)	D'autres calculs (eV)
Monocouches WSe <sub>2</sub>	Direct	Kc à Kv = 1.8 Kc à Γv = 1.8	2.04	1.95
Bicouches WSe <sub>2</sub> -ZnO	Indirect	Kc à Kv = 1.8 Kc à Γv = 2.2	/	/
Monocouches ZnO	Direct	Gc à Γv = 1.664	1.68	/

**Ref : C Supatutkul et al 2017 J. Phys.: Conf. Ser. 901 012172 , page 03.**

3.4.3. Densité d'état :

- Pour  $WSe_2-ZnO$  : La densité d'états totale (DOS) et partielle de  $WSe_2-ZnO$

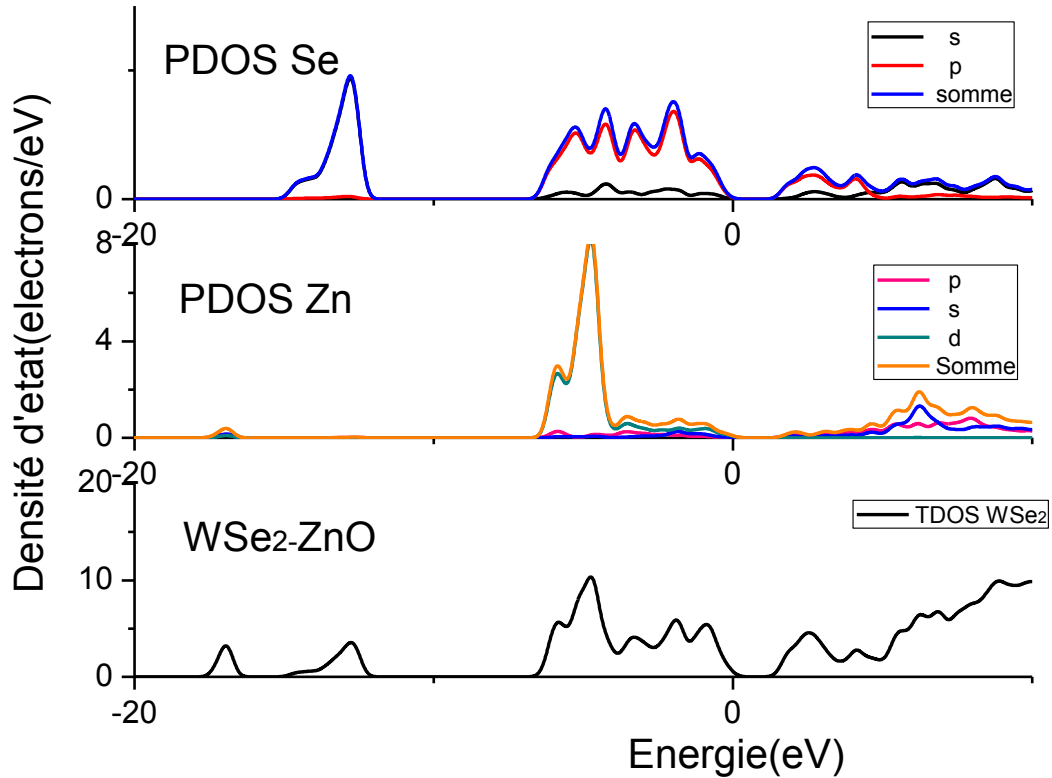


Figure 3- 8:Densité d'états électroniques de  $WSe_2- ZnO$  total et partiel

- La première plage de valence (BV1) est comprise entre (-16 eV, 0 eV). Une forte part de l'orbite P est une participation réduite de l'orbite s,d pour (Zn) et pour (Se) une participation de s et d.
- La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux s, p et d de Zn et p de Se.

➤ Pour  $WS_2\_ZnO$  : La densité d'états totale (DOS) et partielle de  $WS_2\_ZnO$

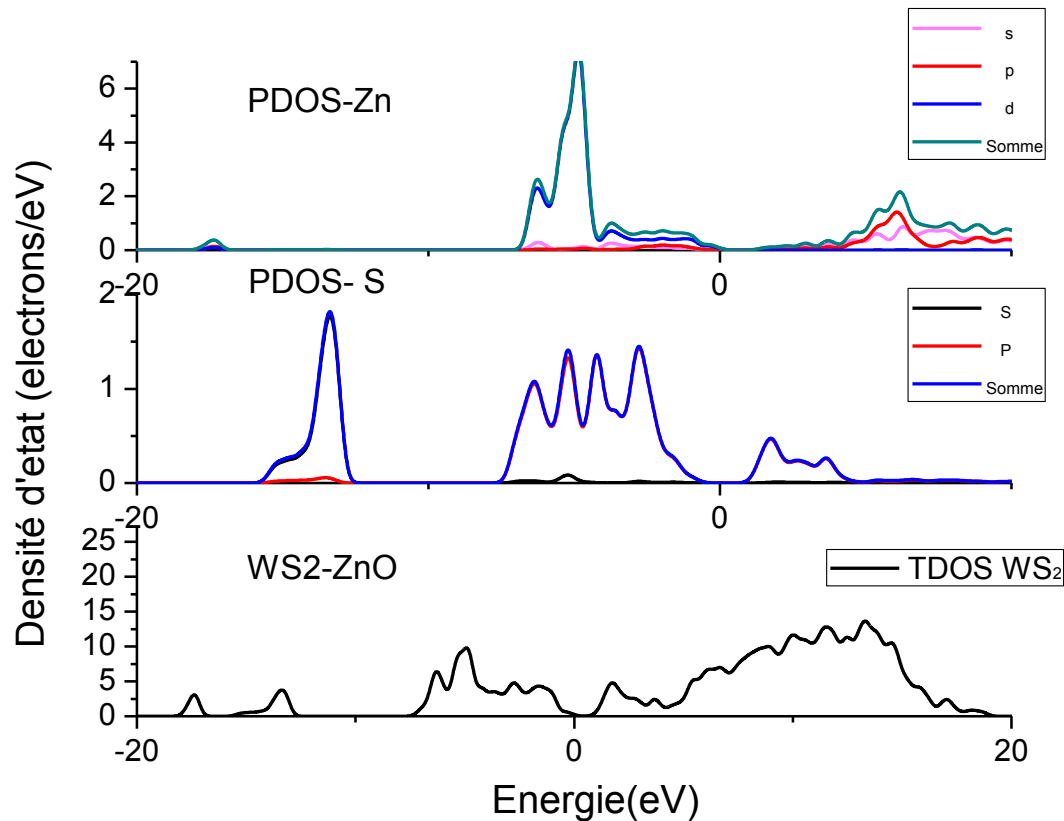


Figure 3- 9: Densité d'états électroniques de  $WS_2\_ZnO$  total et partiel

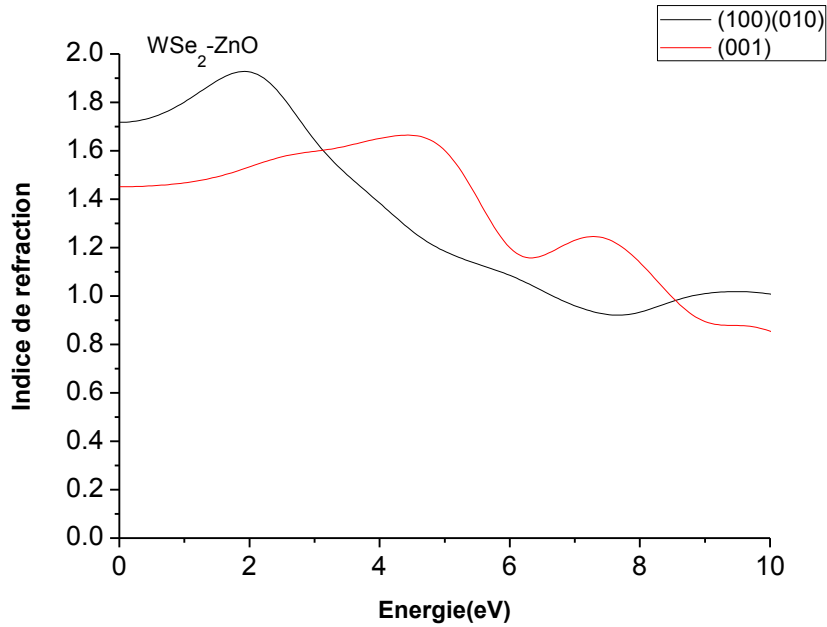
- La première plage de valence (BV1) est comprise entre (-18 eV, 0 eV). Viens avec Une forte part de l'orbite P est une participation réduite de l'orbite s pour (S) et pour (Zn) une participation de s et d.
- La bande de conduction CB est formée principalement des orbitaux s, p et d de Zn et p de S.

### 3.5. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques linéaires décrites dans ce travail sont le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la constante diélectrique. Toutes ces quantités sont présentées en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique qui se propage à travers le cristal sur un domaine allant de 0.01eV (124  $\mu\text{m}$ ) à 10 eV (124 nm). Le code CASTEP peut calculer le 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.

#### 3.5.1. L'indice de réfraction



:

Figure 3- 10 : Les indices de réfraction principaux : $n_x$  ,  $n_y$  et  $n_z$

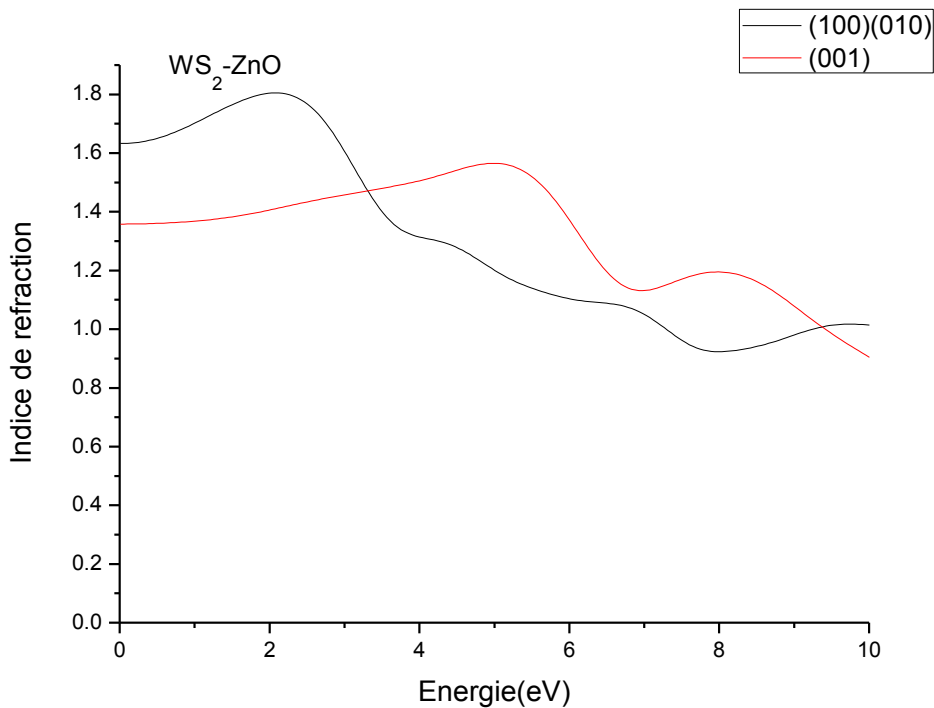


Figure 3- 11 : Les indices de réfraction principaux : $n_x$  ,  $n_y$  et  $n_z$

Voici les résultats des courbes dans le tableau suivant :

**Tableau 3- 9:Les indices de réfraction statiques principaux**

matériau	WSe <sub>2</sub> -ZnO		WS <sub>2</sub> -ZnO	
	Nos calcul	Réf	Nos calcul	Réf
<b><math>n_x(0) = n_y(0)</math></b>	1.71	/	1.63	/
<b><math>n_z(0)</math></b>	1.45	/	1.35	/

3.5.2. Absorption :

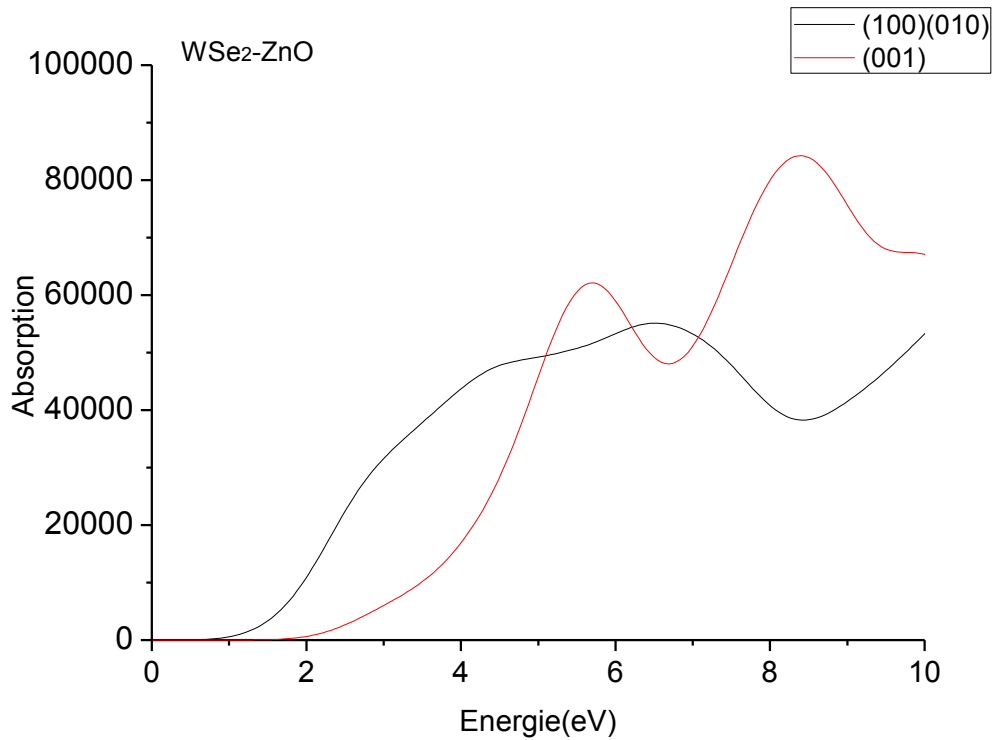


Figure 3- 16 : L'absorption de WSe2-ZnO

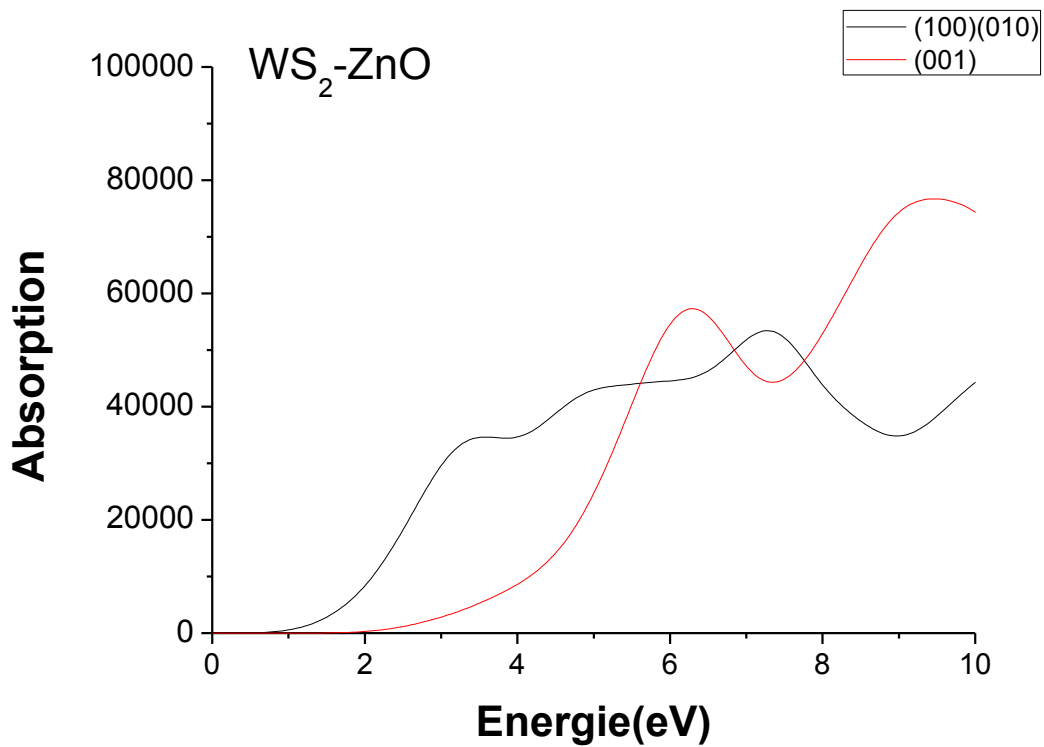


Figure 3-17 : L'absorption de WS2-ZnO

3.5.3. La réflectivité :

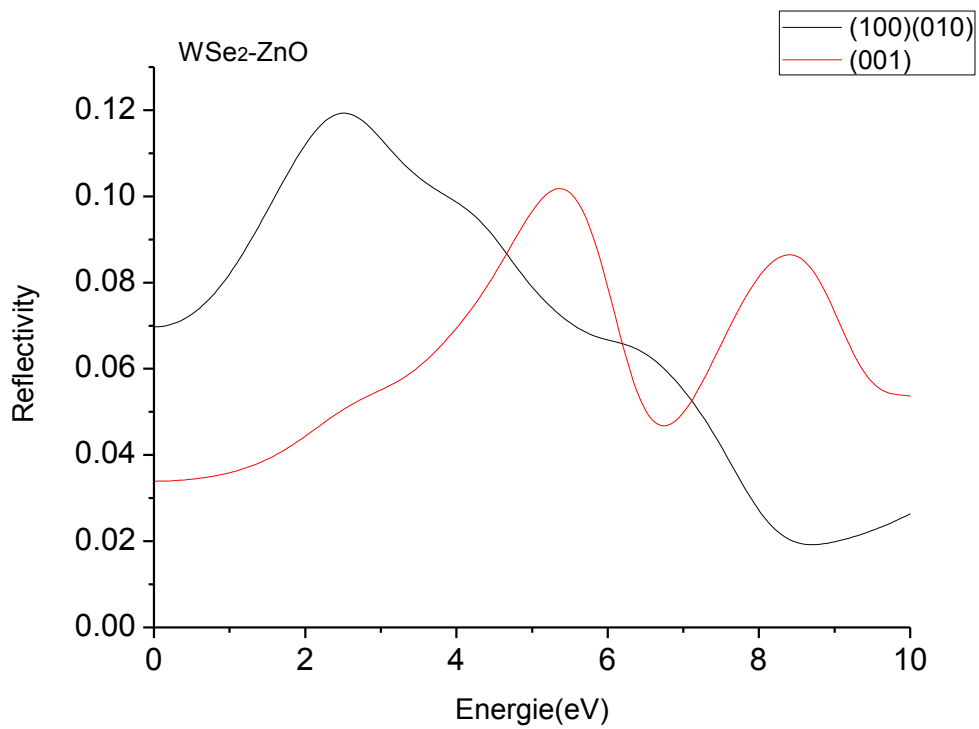


Figure 3-14 : La réflectivité de WSe<sub>2</sub>-ZnO

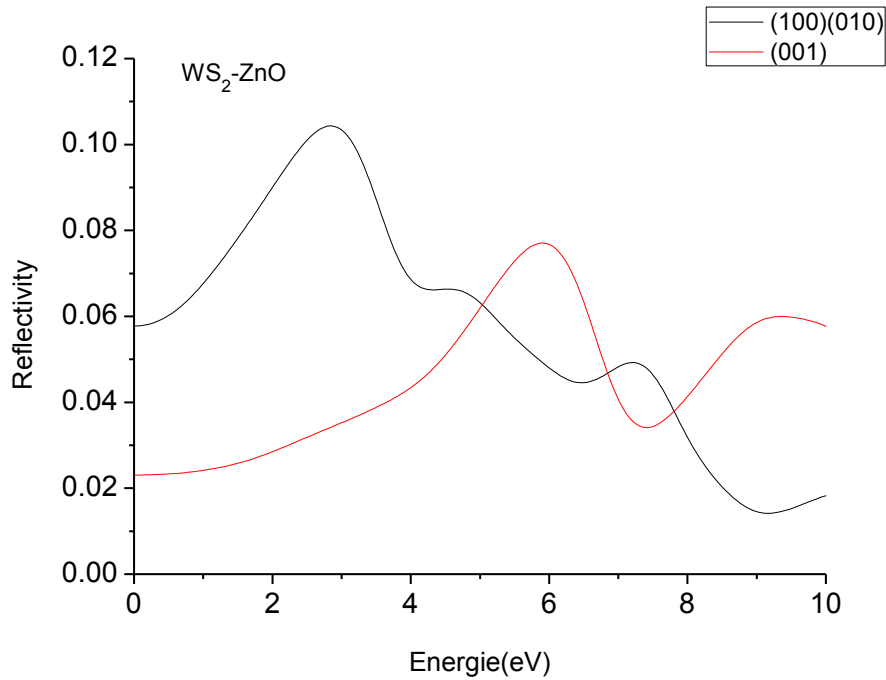


Figure 3- 15 : La réflectivité de WS<sub>2</sub>-ZnO

Voici les résultats des courbes dans le tableau suivant :

**Tableau 3- 11:La réflectivité de WSe2-ZnO et WS2-ZnO**

w=0	WSe2-ZnO	WS2-ZnO
$R_x=R_y$	0.069	0.057
$R_z$	0.033	0.023

3.5.4. Fonction diélectriques réelle  $\epsilon$  :

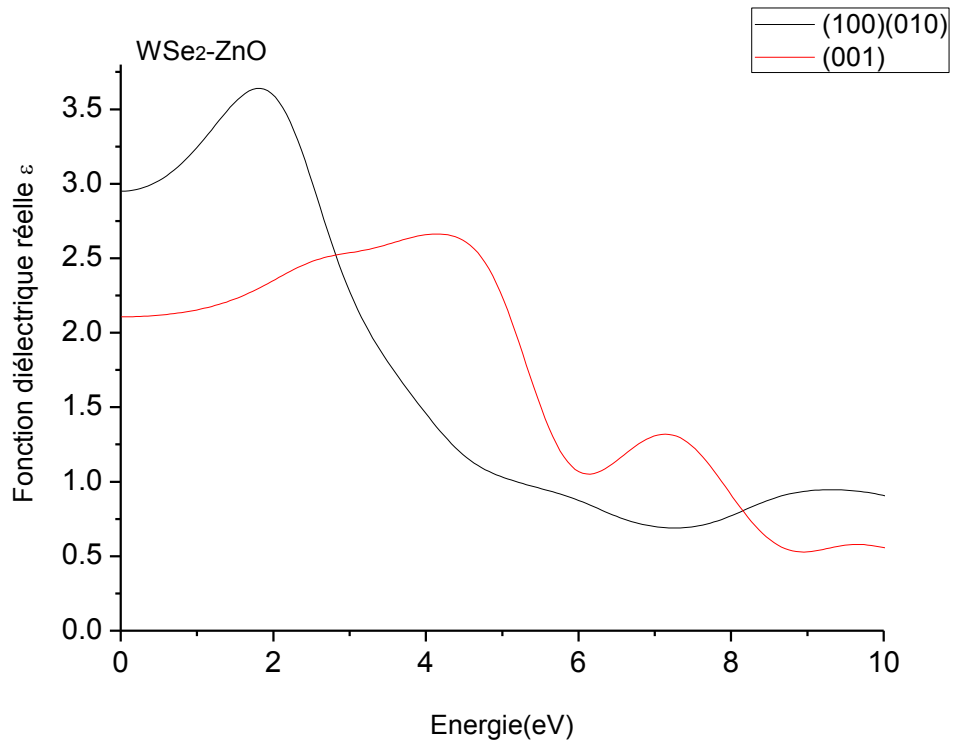


Figure 3- 12 : La fonction diélectrique réelle  $\epsilon$  WSe<sub>2</sub>-ZnO.

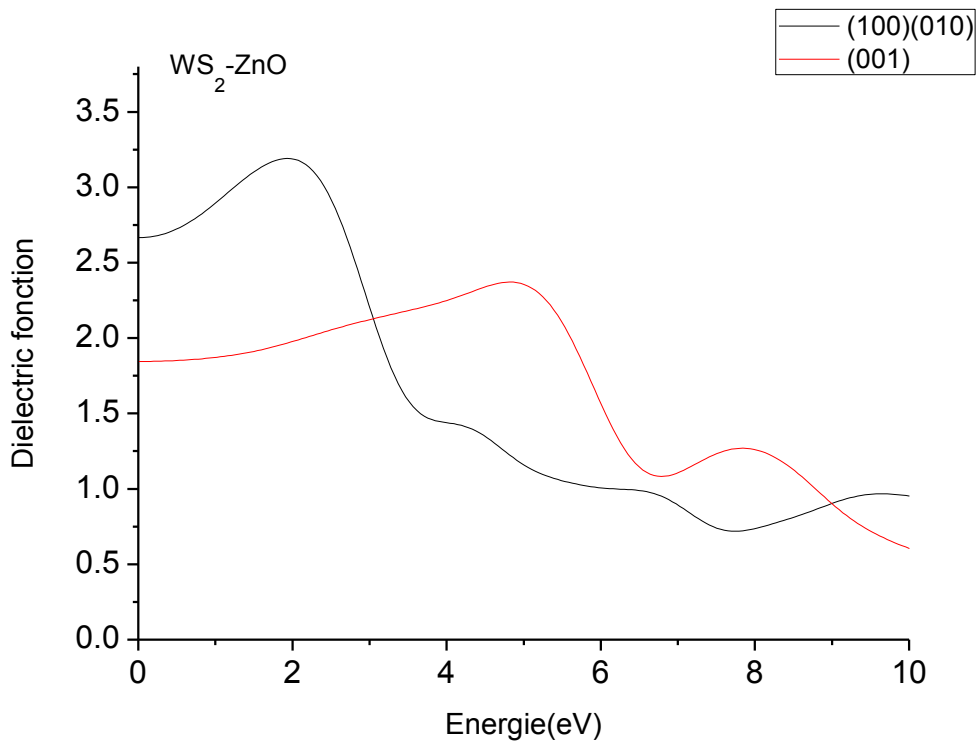


Figure 3- 13 : La fonction diélectrique réelle  $\epsilon$  WSe<sub>2</sub>-ZnO

Voici les résultats des courbes dans le tableau suivant :

**Tableau 3-10: fonction diélectrique**

	WSe2-ZnO	WS2-ZnO
$\epsilon_x(0) = \epsilon_y(0)$	2.95	2.66
$\epsilon_z(0)$	2.10	1.84



# Conclusion générale

### - 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 direct) 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 (DEL) 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.

### Point de vue :

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 la méthode CASTEP, qui utilise la méthode DFT, nous avons calculé l'effet mutuel de deux couches (ZnO-WX<sub>2</sub>), que nous avons utilisées pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux TMDC 2D à l'aide de GGA-PBESOL. Calcul des propriétés d'échange et de liaison pour calculer les propriétés structurales et électroniques (bandes d'énergie et densités de cas), photovoltaïques (coefficient d'isolement, indice de réfraction et coefficient d'absorption)

**Mots-clés:** CASTEP, DFT, (ZnO-WX<sub>2</sub>), matériau 2D

**Abstract:**

Using the CASTEP method, which uses the DFT method, we calculated the mutual effect of two layers (ZnO-WX<sub>2</sub>), which we used to study the structural, electronic and optical properties of TMDC 2D materials using GGA-PBESOL. Calculation of exchange and bond properties to calculate structural and electronic properties (energy bands and case densities), photovoltaic (insulation coefficient, refractive index and absorption coefficient)

**Keywords:** CASTEP, DFT, (ZnO-WX<sub>2</sub>), material 2D

**ملخص**

باستعمال برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) قمنا بحساب تأثير المتبادل بين طبقتين (ZnO-WX<sub>2</sub>) و منه تطرأنا لدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية و الضوئية للمواد ثنائية الابعاد TMD 2D باستخدام تقريب GGA-PBESOL لأجل حساب كمون التبادل والترابط  $V_{XC}$  لحساب الخصائص البنيوية والالكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالة)، والضوئية (معامل العزل وقرينة الانكسار ومعامل الامتصاص)  
الكلمات المفتاحية : المواد 2D ، CASTEP ، DFT، (ZnO-WX<sub>2</sub>)