

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي 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 des matériaux

Option : Physique

Par :

MACHROUHA IKRAM HADJER

THEME

Influence du contrainte sur les propriétés électroniques et optiques pour le matériau 2D TMDC MoS₂

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

| | | |
|---------------------------------|------------|--------------------|
| <i>Mr. DAHAME TAHAR</i> | <i>MCB</i> | <i>Président</i> |
| <i>Mr. CHERIET ABDERRAHMANE</i> | <i>MAA</i> | <i>Examinateur</i> |
| <i>Mr. NOURI ABDALLAH</i> | <i>MAA</i> | <i>Examinateur</i> |
| <i>Mr. LOKBAICHI AHMED</i> | <i>MAA</i> | <i>Rapporteur</i> |

Année Universitaire 2017- 2018

Dédicaces

Je remercie mon DIEU pour tout absolument tout.

Je dédie ce travail

*A ma chère mère et mon cher père et à mon cher
mari 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.

íkram

Remerciements

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

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

*J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur **DAHAME TAHAR** à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur **CHERIET ABDERRAHMANE** et monsieur **NOURI ABDELLAH** à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.*

Et tiens aussi à remercier mon cher mari

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

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

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 8 |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE : | 9 |
| CHAPITRE I : | 11 |
| THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) | 11 |
| I.THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) | 12 |
| I.1. INTRODUCTION: | 12 |
| I.2. ÉQUATION DE SCHRÖDINGER D'UN SOLIDE CRISTALLIN : | 12 |
| I.3. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER : | 13 |
| I.4. L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK : | 14 |
| I.5. THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT) : | 15 |
| I.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn : | 15 |
| I.5.2. Les équations de Kohn- Sham : | 16 |
| I.6. LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRÉLATION : | 18 |
| I.6.1. Approximation de la densité locale (LDA) : | 18 |
| I.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) : | 18 |
| I.7. RÉOLUTION DES ÉQUATIONS DE KOHN-SHAM : | 19 |
| I.8. LES PSEUDO-POTENTIELS : | 20 |
| REFERENCE : | 22 |
| CHAPITRE II : | 23 |
| LES DICHALCOGENURES DE METAUX DE TRANSITION | 23 |
| II. LES DICHALCOGENURES DE METAUX DE TRANSITION | 24 |
| II.1. INTRODUCTION : | 24 |
| II.2. LES CHALCOGÉNURES DE MÉTAUX DE TRANSITION MX ₂ SOUS FORME MONOCRISTALLINE : | 24 |
| II.3. STRUCTURE CRISTALLINE : | 24 |
| II.4. LE STRESS: | 26 |
| II.5. LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES : | 27 |
| II.5.1. Structure de bandes d'énergies électroniques : | 27 |
| II.5.2. Gap direct et indirect | 27 |

| | |
|---|-----------|
| II.6. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES : | 28 |
| II.6.1. La fonction diélectrique : | 28 |
| II.6.2. La réflectivité : | 29 |
| II.6.3. L'indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$: | 29 |
| II.6.3.1. L'indice de réfraction n : | 29 |
| II.6.3.2. Le coefficient d'absorption α : | 30 |
| II.7. DOMAINES D'APPLICATION : | 30 |
| II.7.1. Application catalytique | 30 |
| II.7.2. L'intercalation : | 31 |
| REFERENCES: | 32 |
| CHAPITRE III : | 33 |
| RESULTATS ET DISCUSSION | 33 |
| III.1. INTRODUCTION : | 34 |
| III.2. DÉTAILS DE CALCULS : | 34 |
| III.3. LES PROPRIÉTÉS STRUCTURAL : | 36 |
| III.3.1. Optimisation de la structure cristalline | 36 |
| III.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES : | 38 |
| III.4.2 Liaisons atomiques : | 38 |
| III.4.2. Structure de bande : | 40 |
| III.4.3. La densité d'état électronique (DOS) : | 43 |
| III.5. PROPRIÉTÉS OPTIQUES : | 44 |
| III.5.1. Introduction | 44 |
| III.5.2. Propriétés optiques linéaires | 44 |
| III.5.2.1. L'indice de réfraction : | 44 |
| III.5.2.2. la fonction diélectrique $\mathbf{Im}(\boldsymbol{\epsilon})$, le coefficient d'extinction $\mathbf{k}(\boldsymbol{\omega})$ et d'absorption $\alpha(\boldsymbol{\omega})$: | 46 |
| III.5.2.3. Fonction diélectrique : | 48 |
| REFERENCES : | 51 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 52 |

Tables des figures

| | |
|--|----|
| Figure I- 1 Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham. | 20 |
| Figure I- 2: Illustration schématisé le potentiel de tout- électron et pseudo-électron et leurs fonctions d'ondes correspondantes [32]..... | 21 |
| Figure II- 1: Arrangement cristallin du MX_2 ($M = W, Mo$; $X = S, Se$). | 25 |
| Figure II- 2: Diagramme des phases dans la première zone de Brillouin d'un cristal [10]. .. | 27 |
| Figure II- 3: (a) semiconducteur à gap direct, (b) semiconducteur à gap indirect. [5]..... | 28 |
| Figure III- 1: La structure de MoS_2 avant l'optimisation | 36 |
| Figure III- 2: Parcoure des points de hautes symétries et la zone de Brillouin de la structure hexagonale MoS_2 tracé par CASTEP. | 40 |
| Figure III- 3: Les structures des bandes de MoS_2 sous l'effet de stress. | 41 |
| Figure III- 4: La variation de l'énergie de gap en fonction de l'allongement..... | 42 |
| Figure III- 5: Densité d'états électronique de MoS_2 total et partiel sans stress. | 43 |
| Figure III- 6: Les indices de réfraction principaux $n_x(\omega)$, $n_y(\omega)$ et $n_z(\omega)$ de MoS_2 sous l'effet de stress | 45 |
| Figure III- 7: La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption de MoS_2 et sous l'effet de stress | 47 |
| Figure III- 8:(a) Les parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de MoS_2 .. | 49 |

Listes des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau II- 1: Paramètres de maille des composés MX_2 pour les deux polytypes 2H et 3R [7]. | 26 |
| Tableau III- 1: les états de valence des éléments..... | 34 |
| Tableau III- 2: Energie cinétique de coupure E_{cut} et dimension de grille N_{gkpt} | 35 |
| Tableau III- 3: les paramètres, le groupe d'espace de composée MoS_2 en volume sans stress et avant l'optimisation. | 36 |
| Tableau III- 4: la distance entre les atomes sans stress et avant l'optimisation | 36 |
| Tableau III- 5: les paramètres, système de composée (MoS_2) et après l'optimisation et sous l'effet de stress. | 37 |
| Tableau III- 6: Les valeurs expérimentales et calculés de E_g pour le composé MoS_2 | 42 |
| Tableau III- 7 : Les indices de réfraction de MoS_2 et sous l'effet de stress. | 46 |
| Tableau III- 8: les valeurs de constant diélectrique ϵ | 50 |

Introduction générale

Introduction générale :

Après le succès du graphène, les matériaux bidimensionnel (2D) ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés mécaniques, électroniques et optiques uniques ainsi que nombreuses applications potentielles. Les matériaux 2D sont capables de résister à de grandes contraintes avant la rupture et peuvent même être contraints à la limite intrinsèque de 25%, comme cela a été récemment démontré dans le graphène et MoS₂ monocouche. La contrainte de traction et la compression provoquent des changements significatifs dans la structure électronique des couches simples TMD et finalement la transition semi-conducteur métal se produit pour des allongements aussi grands que 11% pour les déformations 2D-isotropes dans la structure hexagonale.

Dans ce travail, on essaye de voir l'effet des contraintes iso-tropiques sur le matériau MoS₂ aux niveaux :

1- Des 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 de la structure des chalcogénures de métaux de transition MX_2 et leur domaine d'application.

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) sous l'effet de contrainte.

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

Chapitre I :

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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

I.1. Introduction :

Les méthodes de calculs ab initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de *Schrödinger*. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de cette équation extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, divers formalismes mathématiques et différentes approximations doivent être faits afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique [1].

Toutes les équations sont écrites en unités atomiques, c'est-à-dire avec $m_e = e = \hbar = 1$: \hbar Constante de Planck normalisée, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire.

I.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

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

$$H \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_N) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_N) \quad (\text{I.1})$$

Où :

H : l'opérateur Hamiltonien

Ψ : fonction d'onde

E : l'énergie propre

\vec{r}_i : le vecteur position de l'électron i

\vec{R}_N : le vecteur position de noyau (ion) N

L'hamiltonien H est donné par :

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

Avec :

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

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

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

$$V_{NN}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} \quad \text{L'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.}$$

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

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

e : la charge de l'électron.

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

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

- Problématique :

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

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

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

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

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.4})$$

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

I.4. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock[4] consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

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

Avec :

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

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

R_k : est la position fixe des noyaux (k)

$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ Est appelé champ effectif de Hartree.

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

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i^N \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I.8})$$

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

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

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

L'électron se comporte comme un fermion, donc la fonction d'onde totale doit être, antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [5] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [6] :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) \cdots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) \ddots & \varphi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_n(\vec{r}_1) & \varphi_n(\vec{r}_2) \cdots & \varphi_n(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.11})$$

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

I.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

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

I.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

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

a- Premier théorème :

« L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

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

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

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

Avec :

$T[\rho(\vec{r})]$ Est l'énergie cinétique du système électronique.

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

Où V_{ext} : représente le potentiel externe agissant sur les particules

$F[\rho]$ Est la fonctionnelle de Hohenberg -Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

b-Deuxième théorème :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel »

Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental.

La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.14})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

I.5.2. Les équations de Kohn- Sham :

Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique est connu et facile à calculer puisqu'on est devant des électrons libres [9]. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I.15})$$

Où :

T_0 : L'énergie cinétique des électrons libre

$V_H(\vec{r})$: L'énergie de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

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

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

Hamiltonien Kohn- Sham:

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{I.16})$$

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

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \frac{\delta Exc[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{I.18})$$

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

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

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

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

Avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})| \quad (\text{I.20})$$

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

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

I.6. la fonctionnelle d'échange-corrélation :

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

I.6.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

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

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

Où ε_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

La LDA suppose que la fonctionnelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

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

Où : $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation.

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté Supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.23})$$

I.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

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

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

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

I.7. Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

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

Où les φ_j sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients des orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

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

Où H représente l'hamiltonien et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

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

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

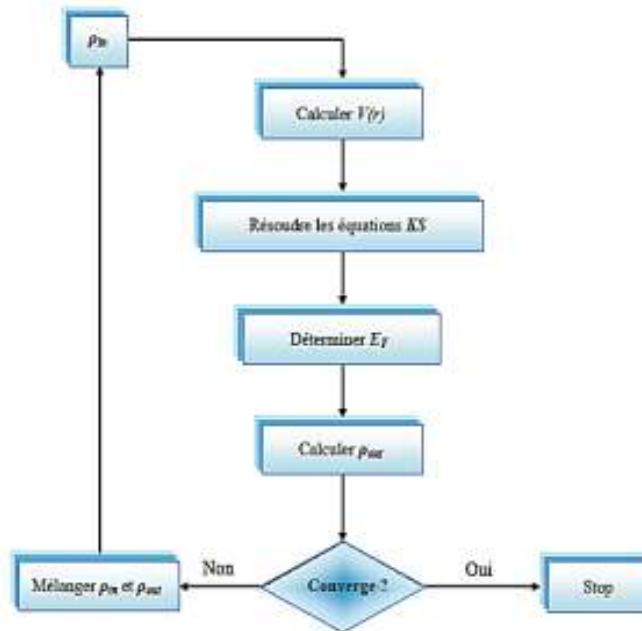


Figure I- 1 Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.

I.8. Les pseudo-potentiels :

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus profondes et proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé ; c'est l'approximation du cœur gelé. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel, voir la **Figure I.2.**

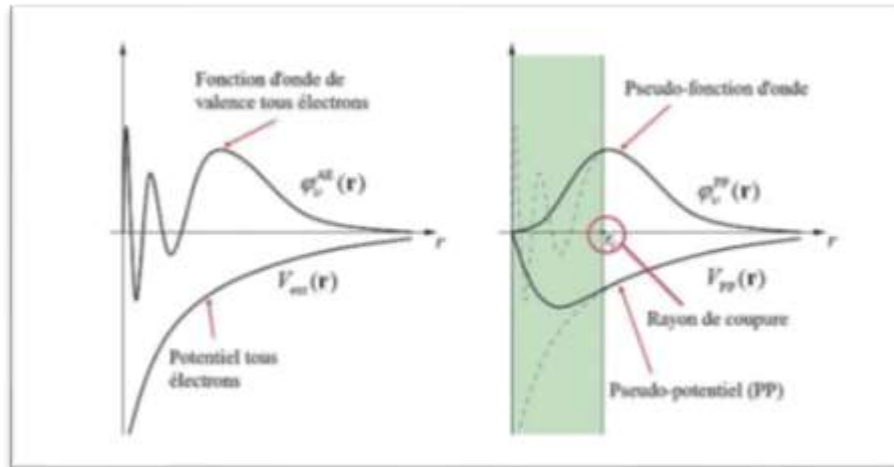


Figure I- 2: Illustration schématisant le potentiel de tout- électron et pseudo-électron et leurs fonctions d’ondes correspondantes [14].

Figure I.2 montre les variations de la fonction d’onde et du potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de distance (r) du noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes tout- électron (full potentiel FP) et pseudo-électron (pseudo potentiel et PP) à partir d’une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous le nom rayon de coupure \vec{r}_c .

à l’intérieur d’un rayon de coupure la fonction d’onde est remplacée par une pseudo-fonction d’onde conçue pour simplifier les calculs ; à l’extérieur de cette sphère, la fonction d’onde exacte et la pseudo-fonction doivent coïncider dans le calcul d’un état atomique donné.

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

Références :

- [1] *TOUNSI Ibtissam, Etude de l'effet de pression sur propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé BaWO₄ en phase scheelite Mémoire de Master, Université de Laghouat, 2016.*
- [2] *Akila BOUMAZA, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI, Mémoire de doctorat, Université d'Annaba 2014.*
- [3] *SAIHI Basma, Effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé CaWO₄, Mémoire de Master, Université de Laghouat, 2016.*
- [4] *D. R Hartree, Proc- Combridge Philos. Sos.24,89 (1928).*
- [5] *V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," Zeitschrift für Physik, vol. 61, pp. 126-148, 1930.*
- [6] *J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," Physical Review, vol. 81, p. 385, 1951.*
- [7] *ABOUB Zahia Etude ab-intio des propriétés structurales et électroniques des systèmes (Sr,La)(Ti,Ni)O₃, Mémoire de Magister 2012.*
- [8] *GHRICI Fouad Yacine Etude des propriétés Structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des polytypes Ga₂S₃.*
- [9] *HELIS Mohamed, Etude de quelques propriétés du matériau LiAlH₄ par la méthode 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 (CaLiF₃ et SrLiF₃) par la méthode FP-LAPW.*
- [12] *J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46 (1992) 6671.*
- [13] *D. KERROUM. Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des chalcopyrites CuInX₂(X=S, Se, Te). Mémoire de magister en physique. Université d'Oran, 2012.*
- [14] *KHEMLOUL Fakhereddine Simulation par les calculs de premiers principes " ab initio" des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites ATiO₃ (A=Ba, Sr, Pb), Mémoire de Master, Université de Laghouat, 2016.*

Chapitre II :

Les dichalcogénures de métaux de transition

II. Les dichalcogénures de métaux de transition

II.1. Introduction :

Les dichalcogénures des métaux de transition ont pour formule MX_2 où M est un métal de transition du groupe IV (*Ti, Zr, Hf...*), V (*V, Nb, ou Ta*) ou VI (*Mo, W.....*), et X un chalcogène (S, Se ou Te).

Ils ont été intensivement étudiés par Wilson et Yoff à la fin des années 1960 [1, 2] et par Jean Rouxel durant les années 1970-1980 [3].

Les MX_2 ont d'abord été étudiés pour leur caractère anisotrope lié à leur structure bidimensionnelle présentant des liaisons covalentes fortes entre les couches X-M et des liaisons faibles de type Van Der Waals entre leurs feuillets [X-M-X] [4].

Les disulfures de molybdène et de tungstène ainsi que leurs diséléniures font partie de cette grande famille des chalcogénures lamellaires qui adoptent des structures cristallographiques bidimensionnelles (2D).

II.2. Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 sous forme monocristalline :

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) MoS_2 et le WS_2 se trouvent dans la nature sous forme de minéraux appelés molybdénite et tungsténite (wolframite).

Tandis que les séléniures de ces deux métaux de transition le MoSe_2 et le WSe_2 ne se trouvent pas naturellement à la surface de la terre [5].

II.3. Structure cristalline :

Les MX_2 (M = W, Mo ; X = S, Se) sont des composés lamellaires dont la structure rappelle celle du graphite. Ils sont constitués de feuillets bi-dimensionnels, empilés selon l'axe c (**fig.1.b**). Chaque feuillet est composé d'un plan de cations métalliques M pris entre deux plans d'anions X. Ces anions X sont en coordination trigonale prismatique par rapport aux atomes de métal (**fig .1.a**). Les liaisons M-X à l'intérieur des feuillets sont fortes, de natures covalentes.

Les liaisons entre feuillets sont beaucoup plus faibles. Bien que de nombreux auteurs parlent de forces de van der Waals faibles, la nature et la portée des interactions entre les feuillets est encore sujet à discussion. Les feuillets peuvent s'empiler de deux manières qui se traduisent par l'existence de deux polytypes appelés 2H et 3R. Dans le polytype 2H, le feuillet supérieur est tourné de 60° par rapport au feuillet précédent, les anions et cations du feuillet supérieur se plaçant

respectivement au-dessus des cations et anions du feuillet précédent (**fig.1.c et aussi fig.1.a**). Il y a dans ce cas périodicité de la structure selon l'axe c tous les deux feuillets. La symétrie est hexagonale et le groupe d'espace est ($P6_3/mmc$).

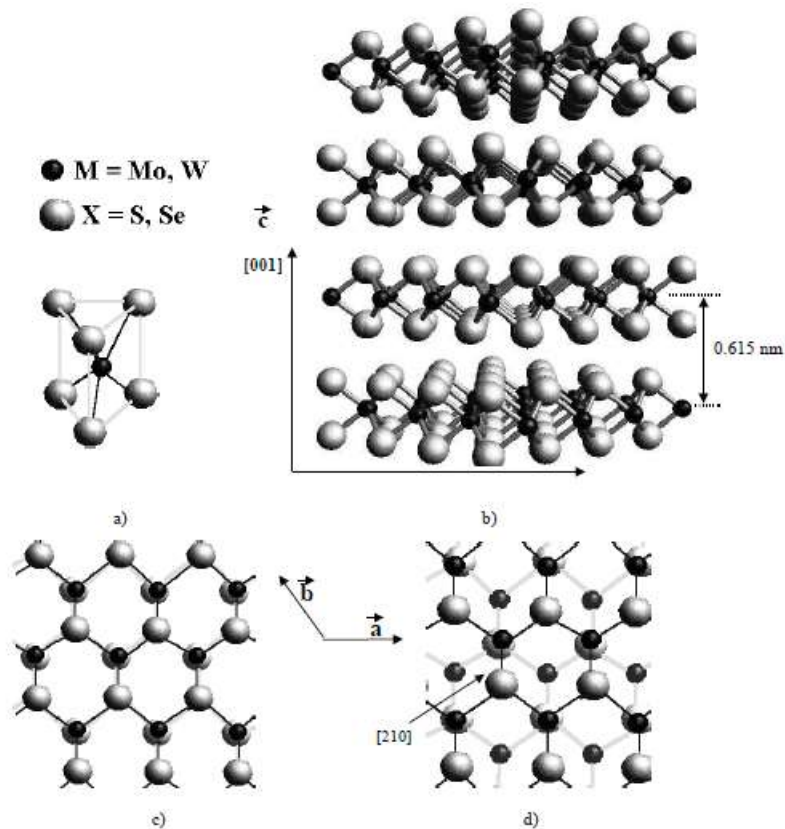


Figure II- 1: Arrangement cristallin du MX_2 ($M = W, Mo$; $X = S, Se$) [6].

- a) Coordination trigonale prismatique des atomes de soufre ou de sélénium dans MX_2 .
- b) Projection selon $[110]$ de la structure cristalline du polytype 2H du MX_2 .
- c) Projection selon $[001]$ de deux feuillets du polytype 2H.
- d) Projection selon $[001]$ de deux feuillets du polytype 3R.

Dans le polytype 3R, de symétrie rhomboédrale $C_{3V}^5 (R3m)$, chaque feuillet garde la même orientation que le précédent mais est translaté dans la direction $[2,1,0]$ de $1/3$ de la constante de réseau. Les anions se placent dans ce cas au-dessus des interstices du feuillet précédent et les cations au-dessus des chalcogènes (**fig. 1.d**). Il faut trois feuillets pour obtenir la périodicité selon l'axe c.

La distance de répétition des feuillets selon l'axe c est semblable pour les deux polytypes et vaut 6.15 \AA . Dans les plans (002), les distances interatomiques X-X sont égales aux constantes de réseau et valent $a = b = 3.15 \text{ \AA}$. Selon l'axe c , la constante de réseau vaut 12.3 \AA pour le polytype 2H et 18.45 nm pour le polytype 3R [6].

Les paramètres de maille des composés pour chaque structure sont listés dans le **tableau.II.1** ci-dessous :

| Composé | Polytype | Paramètre a (Å) | Paramètre C (Å) | Paramètre c' (Å) (Distance Inter feuillets) |
|----------|----------|------------------------------|------------------------------|---|
| MoS_2 | 2H | 3.160 | 12.294 | 6.147 |
| | 3R | 3.163 | 18.37 | 6.123 |
| $MoSe_2$ | 2H | 3.288 | 12.903 | 6.451 |
| | 3R | 3.296 | 19.392 | 6.464 |
| WS_2 | 2H | 3.155 | 12.35 | 6.175 |
| | 3R | 3.162 | 18.35 | 6.117 |
| WSe_2 | 2H | 3.286 | 12.976 | 6.488 |

Tableau II- 1: Paramètres de maille des composés MX_2 pour les deux polytypes 2H et 3R [7].

II.4. Le stress :

Le stress est un terme emprunté à la physique. Ce terme désigne la contrainte exercée sur un matériau. Normalement, un matériau est capable de résister à toute une série de contraintes modérées. Mais, si la contrainte est excessive ou si le matériau est fatigué, il y a risque de déformation, voire de rupture. C'est dans ce cas que l'on parle de stress [8].

On peut définir la contrainte comme étant de rapport de la force appliquée F sur la section S :

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

On peut également définir la notion de déformation relative ε qui correspond au rapport de l'allongement Δa sur la longueur initiale (a_0) soumis à un effort de traction.

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a_0} \times 100 = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100$$

II.5. Les propriétés électroniques :

II.5.1. Structure de bandes d'énergies électroniques :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction **figure II. 2** 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 [9].

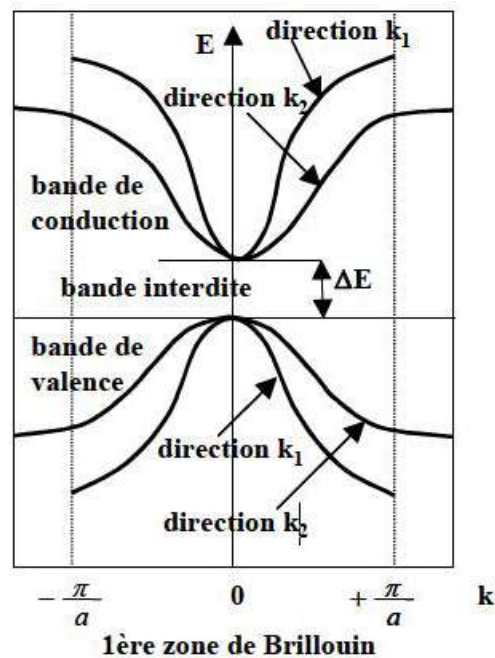


Figure II- 2: Diagramme des phases dans la première zone de Brillouin d'un cristal [10].

II.5.2. 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 de 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.

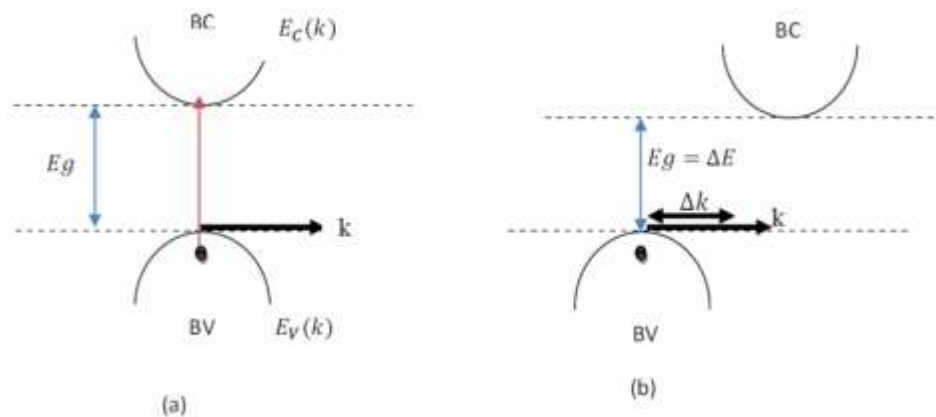


Figure II- 3: (a) semiconducteur à gap direct, (b) semiconducteur à gap indirect. [5]

On remarque, que dans un semiconducteur à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie E_g passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ce qui n'est pas le cas dans un semiconducteur à gap indirect [5].

II.6. Les Propriétés optiques :

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

II.6.1. La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique d'un matériau $\varepsilon(\omega, k)$ 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.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

En réalité, les deux parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique ne sont pas indépendantes l'une de l'autre.

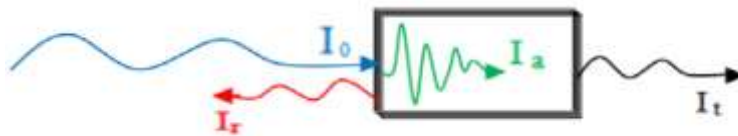
II.6.2. La réflectivité :

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 [11] :

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

II.6.3. L'indice de réfraction $n(\omega)$ 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

II.6.3.1. 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 : $n = c/v = \sin(i)/\sin(r)$

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 réelle de \tilde{n} , à savoir n , est la même que l'indice de réfraction en incidence normale. 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 :

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

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

II.6.3.2. Le coefficient d'absorption α :

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

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega)$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide [12].

II.7. Domaines d'application :

Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 ont des applications dans de nombreux domaines tels que la catalyse de l'hydro-désulfurisation des produits pétroliers, la lubrification des solides et le stockage d'énergie dans les batteries d'intercalation. Les propriétés physiques et électroniques mises à profit dans ces applications résultent pour une large part de la structure lamellaire de ces composés

II.7.1. Application catalytique

Si l'on compare la coordination des atomes à l'intérieur d'un feuillet avec celle des atomes situés sur les bords (faces prismatiques, parallèles à l'axe c), on observe que ces derniers ne sont pas totalement liés : les atomes de métal ne sont liés qu'à quatre chalcogènes sur la face (100) et possèdent donc deux liaisons pendantes, les chalcogènes n'étant liés qu'à deux atomes sur la face opposée (-100) possèdent une liaison pendante. De ce fait, ces atomes situés sur les bords sont chimiquement très réactifs et dans le cas des sulfures ils induisent une activité catalytique, en particulier pour l'hydrogénation et l'hydrodésulfurisation du pétrole.

Les WS_2 et MoS_2 sont utilisés comme catalyseurs hétérogènes dans plusieurs procédés de raffinage du pétrole et procédés chimiques industriels. Les propriétés catalytiques de ces matières sont largement attribuées à leurs structures anisotropes. Certaines des principales réactions catalysées par couches WS_2 et MoS_2 comprennent l'hydrodésulfuration catalytique, L'hydrodézotation et l'hydrodémétallisation (HDM). Les hétéroatomes, tels que N, S, ou les métaux sont ainsi retirés de charges pétrolières.

WS_2 et MoS_2 ont également été utilisés pour catalyser de nombreuses réactions organiques supplémentaires comme par exemples : l'isomérisation de paraffines, la déshydrogénation de l'alcool, l'hydrogénation d'oléfines, la liquéfaction du charbon, et les synthèses des thiols et le thiophène.

II.7.2. L'intercalation :

La structure lamellaire des matériaux permet la formation de composés inters lamellaires, comme dans le cas du graphite. En particulier, des métaux tels que (Cs, Eu) ainsi que des alcalins (Li, Na, K) dissous dans l'ammoniac liquide peuvent être intercalés entre les feuillets de MX_2 , modifiant les propriétés électriques et magnétiques des composés, et pouvant donner lieu à des applications dans le domaine du stockage de l'énergie électrique.

Le MoS_2 intercalé par du lithium dissout dans du propylène carbonate a été utilisé comme cathode dans les batteries non aqueuses au Li.

Aussi, ils sont utilisés pour le stockage de l'hydrogène, de grandes quantités d'hydrogène peuvent en effet être intercalées dans des particules de WSe_2 et de $MoSe_2$ de taille inférieure à $50 \mu m$ [7].

References:

- [1] J.A. Wilson, A.D. Yoffe *Adv. Phys.* 28 (1969) 193–335.
- [2] J.A. Wilson, A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* 18 (1969) 193.
- [3] K. Motizuki, Y. Nishio, M. Shirai, N. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 1091.
- [4] J. Rouxel, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 277–280.
- [5] MECHAI Fazia, *Etude et simulation des structures photovoltaïques à base de chalcogénures de métaux de transition MX₂ (M = W, Mo ; X = S, Se), MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2016.*
- [6] C. BALLIF, *Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS₂ et MoS₂ en vue d'applications photovoltaïques* ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 1998.
- [7] D. Dophil, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de fullerènes de dichalcogénures de métaux de transition MX₂ (où M=Mo, W ; X=S, Se), université de paris XII- VAL DE MARNE, 2003.*
- [8] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/stress/>.
- [9] GATT FAYROUZ, *Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P, Université Med Khider Biskra, 2014*
- [10] : O. Bonnaud, « *Physique des Solides, des Semi-conducteurs et Dispositifs* », Document pédagogique, groupe Microélectronique, Université de Rennes 1. (Juin 2003).
- [11] KHEMLOUL Fakhereddine, *Simulation par les calculs de premiers principes " ab initio" des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques des pérovskites ATiO₃ (A=Ba, Sr, Pb). UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT, 2016.*
- [12] Filah Ahmed Tidjani, *Calcule ab initio des propriétés physiques optique et élastique des AMoO₄, 2016.*

Chapitre III :

Résultats et discussion

III.1. Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre nos résultats de calcul concernant des propriétés structurales, électroniques et optiques et sous l'effet de stress de matériau semi-conducteur MoS_2 , effectué par le code CASTEP, qui est basé sur la méthode des pseudos potentiels et les ondes planes, avec les raisons de nos choix des paramètres de calcul, et des commentaires sur ces résultats. Nous présentons aussi quelques résultats issus d'autres calculs, et des valeurs mesurées expérimentalement, afin de les comparées avec les nôtres.

Dans cette présentation le plan sera le suivant :

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

III.2. Détails de calculs :

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 PBESOL, 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, 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_{cutoff} pour tronquer le nombre des ondes planes qui décrivent la fonction d'onde globale du système, avec un choix convenable d'une grille des points K du réseau réciproque pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Pour chaque composé, ces paramètres sont obtenus par plusieurs cycles itératifs assurant la convergence de l'énergie totale.

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

| Tableau III-1 : les états de valence des éléments | | | |
|---|-----------------------|---------|-------------|
| Mo(Z=42) | $4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ | S(Z=16) | $3s^2 3p^6$ |

Tableau III- 1: les états de valence des éléments

| Tableau III-2 : Energie cinétique de coupure E_{cut} et dimension de grille $Ngkpt$ | | |
|--|---------------|-------------------------|
| Stress de MoS_2 (GPA) | $E_{cut}(ev)$ | $Ngkpt$ |
| -3 | 650 | $12 \times 12 \times 1$ |
| -2 | 650 | $12 \times 12 \times 1$ |
| -1 | 650 | $12 \times 12 \times 1$ |
| 0 | 650 | $12 \times 12 \times 1$ |
| 1 | 650 | $12 \times 12 \times 1$ |

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

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

Le lancement de calcul pour le matériau est débuté par l'introduction manuel d'une densité d'entré, 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, α, β et γ)
- Les positions des atomes.

III.3. Les Propriétés structural :

La structure de MoS_2 avant l'optimisation :

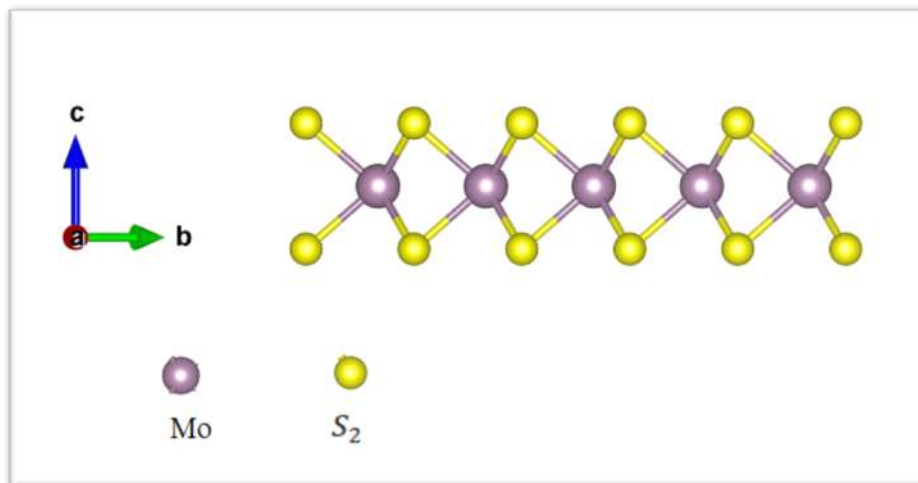


Figure III- 1: La structure de MoS_2 avant l'optimisation

| Composé | Paramètres (Å°) | Angle | Groupe d'espace |
|---------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| MoS_2 | $a = b = 3.15$ $c = 12.3$ | $\gamma = 120^\circ$ | $P63 / mmc$ N°194 |

Tableau III- 3: les paramètres, le groupe d'espace de composée MoS_2 en volume sans stress et avant l'optimisation.

Les distances entre les atomes sont présentées dans le tableau suivant :

| | |
|------------|-----------|
| X_{Mo-s} | X_{S-s} |
| 2.41 | 3.17 |

Tableau III- 4: la distance entre les atomes sans stress et avant l'optimisation

Nous allons choisir la valeur du paramètre C de telle façon que l'interaction de Vander-Walls entre les couches soit négligeables.

III.3.1. Optimisation de la structure cristalline

Une structure optimisée correspond à une énergie totale minimale, avec des atomes relaxés, dans un environnement équilibré traduit par des forces résultantes minimales. Pour atteindre cette structure, on doit varier les paramètres et les coordonnées des atomes dans la maille, en fonction de

l'énergie totale, et la valeur minimale de celle-ci correspond aux paramètres et positions optimales. Pour faire ceci, la majorité des codes ab-initio sont dotés d'un algorithme connu sous le nom de BFGS, qui est l'abréviation de (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), conçu pour accomplir ces tâches d'optimisation. À la fin de son exécution, on obtient un fichier qui contient toutes les informations de la structure optimisée.

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

Propriété structurale du MoS_2 à stress (0 ; 1 ; -1 ; -2 ; -3) GPa et après l'optimisation :

| Stress(GPa) | 0 | 1 | -1 | -2 | -3 |
|--|--|---|---|--|---|
| Paramètres (Å°) $a = b$ | $a = 3,139271$ | $a = 3,096977$ | $a = 3,186238$ | $a = 3,23848$ | $a = 3,298327$ |
| Angle | $\gamma = 120^\circ$ | $\gamma = 120^\circ$ | $\gamma = 120^\circ$ | $\gamma = 120^\circ$ | $\gamma = 120^\circ$ |
| Système | Hexagonale | Hexagonale | Hexagonale | Hexagonale | Hexagonale |
| Les distances entre les atomes | $X_{Mo-S} = 2.39$ $X_{S-S} = 3.117$ | $X_{Mo-S} = 2.382$ $X_{S-S} = 3.147$ | $X_{Mo-S} = 2.401$ $X_{S-S} = 3.085$ | $X_{Mo-S} = 2.41$ $X_{S-S} = 3.051$ | $X_{Mo-S} = 2.429$ $X_{S-S} = 3.015$ |
| Déformation $\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100$ | 0% | -1.4 % | 1.5 % | 3.2 % | 5.1 % |

Tableau III- 5: les paramètres, système de composée (MoS_2) et après l'optimisation et sous l'effet de stress.

D'après le **Tableau III.5** et sous l'effet de stress, on remarque une différence dans les valeurs des paramètres et Les distances entre les atomes X_{Mo-S} , X_{S-S} et les déformations Parce que nous avons appliqué un stress affecte sur les distances entre les liaisons S-S et Mo-S.

III.4. Propriétés électroniques :

Nous allons présenter les résultats de calcul des propriétés électroniques qui comprennent liaisons atomiques la structure des bandes d'énergie du MoS_2 sous l'effet de stress les énergies de gap (E_g), la densité d'état électronique totales (TDOS) et partielles (PDOS) suivant des directions spécifiques dans la première zone de Brillouin (lignes de haute symétrie) (voir figure III.2) en utilisant la fonctionnelle GGA est la forme PBESOL.

III.4.2 Liaisons atomiques :

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

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

Populations atomiques (Mulliken)

- À stress nulle :

| Espèces | Ion | s | p | d | f | Total | ΔZ |
|---------|-----|------|------|------|------|-------|------------|
| S | 1 | 1.86 | 4.14 | 0.00 | 0.00 | 5.99 | 0.00 |
| S | 2 | 1.86 | 4.14 | 0.00 | 0.00 | 5.99 | 0.00 |
| Mo | 1 | 2.46 | 6.50 | 5.05 | 0.00 | 14.01 | -0.00 |

| Liaison | | Population | Longueur (Å) |
|---------|---------|------------|--------------|
| S 1 | -- Mo 1 | 0.97 | 2.39028 |
| S 2 | -- Mo 1 | 0.97 | 2.39028 |

- À stress 1GPA :

| Espèces | Ion | s | p | d | f | Total | ΔZ |
|---------|-----|------|------|------|------|-------|------------|
| S | 1 | 1.85 | 4.13 | 0.00 | 0.00 | 5.99 | 0.00 |
| S | 2 | 1.85 | 4.13 | 0.00 | 0.00 | 5.99 | 0.00 |
| Mo | 1 | 2.46 | 6.50 | 5.06 | 0.00 | 14.02 | -0.00 |

| Liaison | | Population | Longueur (Å) |
|---------|---------|------------|--------------|
| S 1 | -- Mo 1 | 0.95 | 2.38165 |
| S 2 | -- Mo 1 | 0.95 | 2.38165 |

• À stress -3 GPA :

| Espèces | Ion | s | p | d | f | Total | ΔZ |
|---------|-----|------|------|------|------|-------|------------|
| S | 1 | 1.86 | 4.16 | 0.00 | 0.00 | 6.02 | -0.00 |
| S | 2 | 1.86 | 4.16 | 0.00 | 0.00 | 6.02 | -0.00 |
| Mo | 1 | 2.48 | 6.48 | 5.00 | 0.00 | 13.96 | 0.00 |

| Liaison | | Population | Longueur (A) |
|---------|------|------------|--------------|
| S 1 -- | Mo 1 | 1.04 | 2.42882 |
| S 2 -- | Mo 1 | 1.04 | 2.42882 |

• À stress -2 GPA :

| Espèces | Ion | s | p | d | f | Total | ΔZ |
|---------|-----|------|------|------|------|-------|------------|
| S | 1 | 1.86 | 4.15 | 0.00 | 0.00 | 6.01 | 0.00 |
| S | 2 | 1.86 | 4.15 | 0.00 | 0.00 | 6.01 | 0.00 |
| Mo | 2 | 2.47 | 6.49 | 5.02 | 0.00 | 13.98 | -0.00 |

| Liaison | | Population | Longueur (A) |
|---------|------|------------|--------------|
| S 1 -- | Mo 1 | 1.02 | 2.41321 |
| S 2 -- | Mo 1 | 1.02 | 2.41321 |

• À stress -1 GPA :

| Espèces | Ion | s | p | d | f | Total | ΔZ |
|---------|-----|------|------|------|------|-------|------------|
| S | 1 | 1.86 | 4.14 | 0.00 | 0.00 | 6.00 | 0.00 |
| S | 2 | 1.86 | 4.14 | 0.00 | 0.00 | 6.00 | 0.00 |
| Mo | 1 | 2.47 | 6.49 | 5.04 | 0.00 | 14.00 | -0.00 |

| Liaison | | Population | Longueur (A) |
|---------|------|------------|--------------|
| S 1 -- | Mo 1 | 1.00 | 2.40068 |
| S 2 -- | Mo 1 | 1.00 | 2.40068 |

III.4.2. Structure de bande :

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

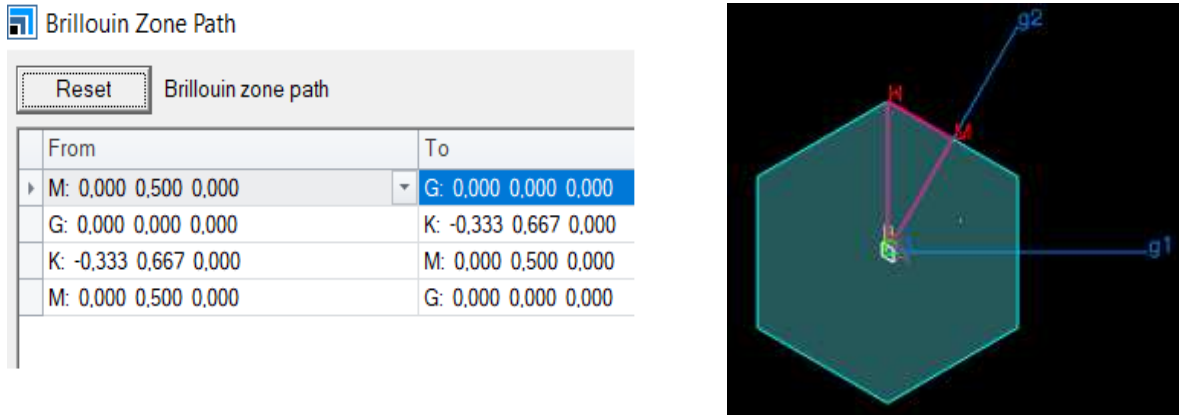


Figure III- 2 : Parcours des points de hautes symétries et la zone de Brillouin de la structure hexagonale MoS_2 tracé par CASTEP.

Les structures des bandes obtenues pour les structures étudiées à stress (-3 ; -2 ; -1 ; 0 ; 1) sont illustrées dans la **figure III.3**.

Un diagramme de structure des bandes est une représentation des variations de l'énergie électronique le long d'un parcours bien déterminé appartenant à la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque qui dépend de vecteur d'onde K . Ce parcours est tracé par des points de hautes symétries. Le code de calcul CASTEP génère ces points de haute symétrie pour chaque système cristallin [1].

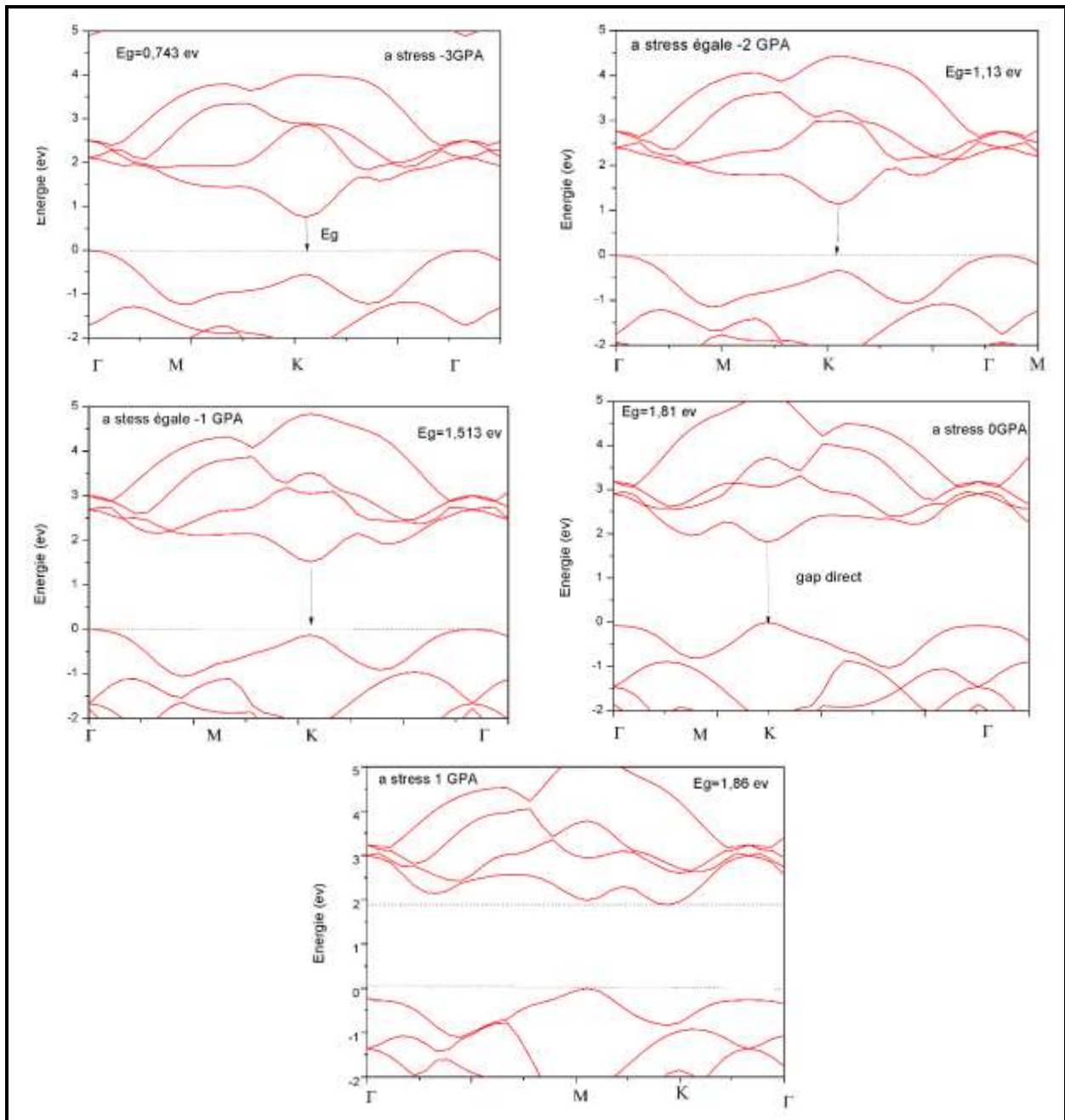


Figure III- 3: Les structures des bandes de MoS_2 sous l'effet de stress.

Nous avons calculé la structure de bandes du composé MoS_2 suivant les directions de points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin. Les matériaux semi-conducteurs sont caractérisés par la présence de trois bandes d'énergie qui sont donné par ordre énergétique de plus basse énergie à la plus haute énergie, respectivement, et qui sont : la bande de valence, la bande interdite (gap) et la bande de conduction. à partir de la **Figure.III.3** et à pression nulle on

remarque que les maximums de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point K, et par conséquent notre matériau possède un gap direct (K – K), $E_g=1.78$ ev.

Le stress est égal 1GPA on remarque que les maximums de la bande de valence est situé au point M et le minimum de la bande de conduction est situé au point K qui entraîne à dire qu’il appartienne aux semi-conducteurs à gap indirecte qui a une valeur de 1.86 eV

A stress est égale à -1GPA et-2 GPA et -3 GPA on remarque qu’ils ont le même maximum dans la bande de valence au point Γ et le même minimum dans la bande de conduction au point K et ils possèdent un gap indirect ($\Gamma - K$), $E_g = 1.51$ ev et 1.13 ev et 0.74 ev, respectivement. Les valeurs d’énergie de gap sont reportées dans le **Tableau III-6** et sont comparées à d’autre valeurs.

Bande interdite :

| Stress(GPA) | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 |
|-------------------|-------|------|------|------|------|
| Eg(ev) cal | 0.743 | 1.13 | 1.51 | 1.81 | 1.86 |
| Eg(ev) exp | / | / | / | 1.82 | / |

Tableau III- 6: Les valeurs expérimentales et calculés de E_g pour le composé MoS_2 .

Par comparaison, nos calculs des valeurs d’énergies de gap avec les calculs expérimental est presque la même pour stress 0 GPA.

La figure suivante illustre les énergies de gap (E_g) en fonction de l’allongement :

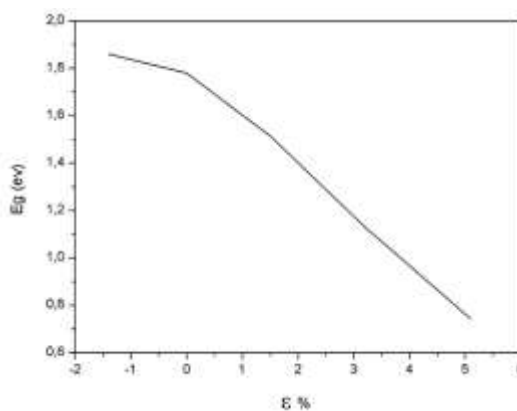


Figure III- 4: La variation de l’énergie de gap en fonction de l’allongement

On a montré la proportionnalité inverse entre la largeur de la bande interdite E_g et l’allongement.

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

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

La densité d'états **DOS** est une grandeur physique importante à cause des informations qu'elle peut nous fournir comme l'énergie de gap, le transport électronique, la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments [2]. Nous avons calculé les densités d'états partielles (PDOS) et total (TDOS) de composé MoS_2 , en utilisons l'approximations (GGA-PBESOL).

Dans la **Figure III.5**, sont présentées les contributions atomiques (les PDOS) et la densité d'états totale (TDOS) du composé MoS_2 .

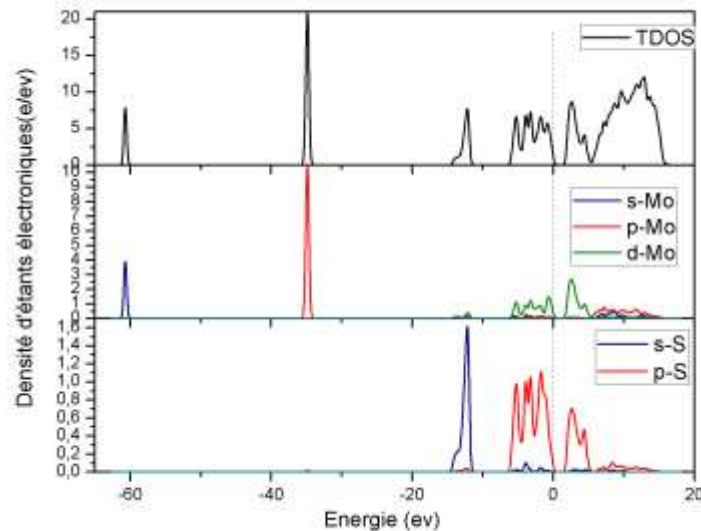


Figure III- 5: Densité d'états électronique de MoS_2 total et partiel sans stress.

Dans la **Figure III.5**, sont présentées les contributions atomiques (les PDOS) et la densité d'états totale (TDOS) du matériau MoS_2 et composé de 5 parties :

- La première bande de valence (BV1) est limité entre -61.5 et -34eV, et se compose des orbitales (**p**) et (**s**) du molybdène Mo.
- La deuxième bande de valence (BV2) est limité entre -15 et -11 ev. Contient des orbitales (**p**) et (**s**) du soufre et une petite contribution des états (**p**) et (**s**) et (**d**) du molybdène.
- La troisième bande de valence (BV2) est située entre -6 et 0 ev.et se compose des orbitales (**p**) et (**s**) du soufre .et des orbitales (**s**), (**p**), (**d**) des atomes de molybdène.

➤ La Bande de conduction (BC1) est située entre 1 et 5 eV. Elle se compose des orbitales (**p**) avec une participation négligeable des orbitales (**s**) des atomes de soufre et des orbitales (**d**) des atomes de molybdène.

➤ La Bande de conduction (BC2) est située entre 6 et 15 eV, elle vient de la contribution des orbitales (**p**) des atomes de soufre et une petite contribution des orbitales (**p**) avec une participation négligeable des orbitales (**s**) des atomes molybdène.

III.5. Propriétés optiques :

III.5.1. Introduction

Les propriétés optiques linéaires décrites dans ce travail sont le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la constante diélectrique. Toutes ces quantités sont présentées en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique qui se propage à travers le cristal sur un domaine allant de 0.01 eV (124 μm) à 10 eV (124 nm). Le code CASTEP peut calculer la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe implémentée via une relation qui relie la structure de bande avec les propriétés optiques, elle est implémentée dans tous les codes de calcul. La partie réelle peut être obtenue en utilisant la relation de dispersion de KRAMERS-KRONIG. L'indice de la réfraction quant à lui, il est calculé à partir de la relation [3].

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

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

III.5.2. Propriétés optiques linéaires

III.5.2.1. L'indice de réfraction :

La variation de l'indice de réfraction est en fonction de l'énergie de photon incident. Ces grandeurs sont calculées pour les trois polarisations [100],[010] et [001]. et pour les stresses 0 GPA et 1 GPA et -1GPA , -2 GPA , -3 GPA , Les **figures III.6** présentent les résultats de calcul de l'indice de réfraction étudié sous l'effet de stress.

D'après la (Figure III.6), MoS_2 est un matériau anisotrope biaxes dans leurs domaines de transparence. Les deux indices n_x et n_y pour tous les matériaux sont égaux.

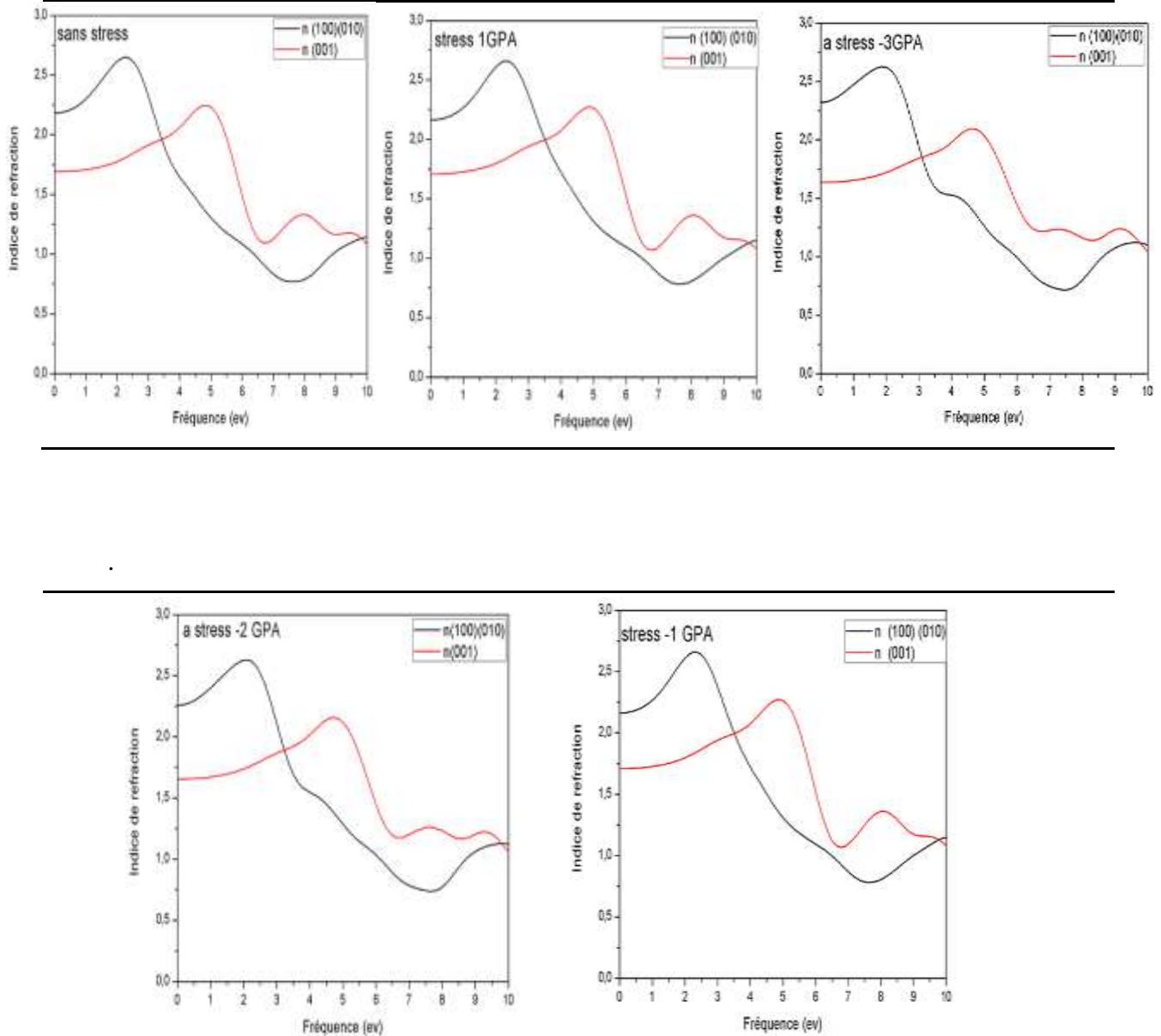


Figure III- 6: Les indices de réfraction principaux $n_x(\omega)$, $n_y(\omega)$ et $n_z(\omega)$ de MoS_2 sous l'effet de stress

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

| Les indices de réfraction statiques principaux | | | | | | |
|--|---------------------------------|-----|---------------|-----|---------------|-----|
| Indice | MoS ₂ : Stress 0 GPA | | Stress 1 GPA | | Stress -3 GPA | |
| | Nos résultats | Réf | Nos résultats | Réf | Nos résultats | Réf |
| $n_x(0)$ | 2.19 | / | 2.16 | / | 2.32 | / |
| $n_y(0)$ | 2.19 | / | 2.16 | / | 2.32 | / |
| $n_z(0)$ | 1.68 | / | 1.7 | / | 1.64 | / |

| Indice | MoS ₂ : Stress -2 GPA | | Stress -1 GPA | |
|----------|----------------------------------|-----|---------------|-----|
| | Nos résultats | Réf | Nos résultats | Réf |
| $n_x(0)$ | 2.25 | / | 2.21 | / |
| $n_y(0)$ | 2.25 | / | 2.21 | / |
| $n_z(0)$ | 1.66 | / | 1.67 | / |

Tableau III- 7 : Les indices de réfraction de MoS₂ et sous l'effet de stress.

Les figures montrent que le matériau est anisotropie parce que les courbes de l'indice de réfraction parties réel selon direction (100),(010) et direction (001) sont différentes.

L'anisotropie (contraire d'isotropie) est la propriété d'être dépendant de la direction.

III.5.2.2.la fonction diélectrique $Im(\epsilon)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et d'absorption $\alpha(\omega)$:

Les variations de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $Im(\epsilon)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et d'absorption $\alpha(\omega)$ (**Figure III.7**), indiquent un premier point critique, sa valeur énergétique correspond au gap E_g qui présente le seuil pour les transitions optiques directes entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, ce point sépare les deux comportement (transparent / absorbant) du matériau. La fonction $Im(\epsilon)$ reflète plusieurs pics de transitions électroniques inter bandes. Le majeur de ces pics se situe à environ 3 eV, 3.07 eV, 2.8 eV, 2.8 eV, 2.9 Ve pour les stress (0 ,1,-3, -2,-1) GPA respectivement pour le composé, il provient des transitions électroniques directes des états d'inter-bandes.

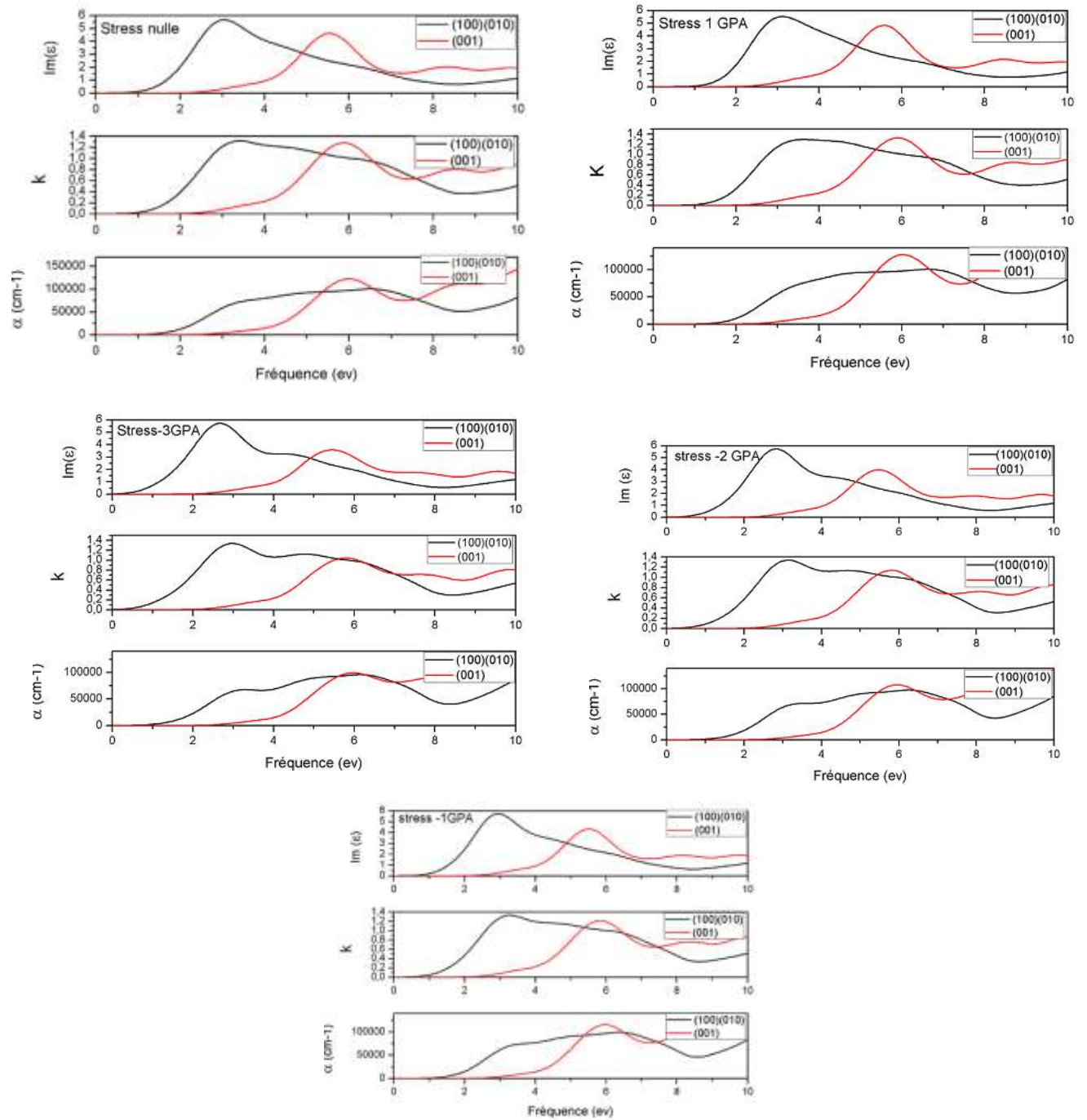
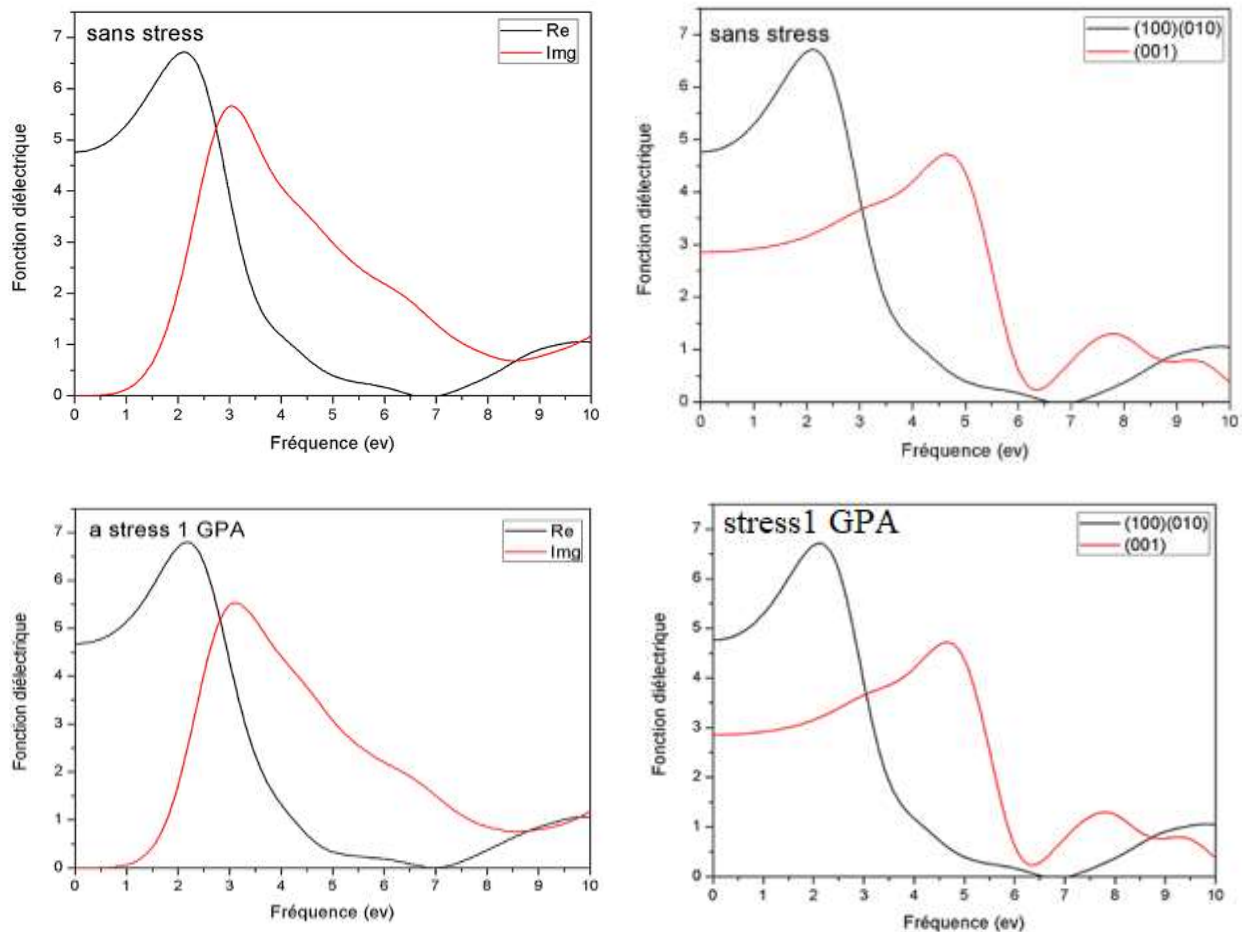


Figure III- 7 : La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption de MoS_2 et sous l'effet de stress

III.5.2.3. Fonction diélectrique :

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ qui décrit la réponse optique d'un matériau est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire [7]. La **Figures III-8** (a) donne l'évolution des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour le composés MoS₂ sous l'effet de stress, (b) Les parties réelle ϵ_1 pour les trois directions (1 0 0), (0 1 0) et (0 0 1).

Les **figures III.8** présentent les résultats de calcul de la fonction diélectrique étude sous l'effet de stress pour les trois directions (1 0 0), (0 1 0) et (0 0 1).



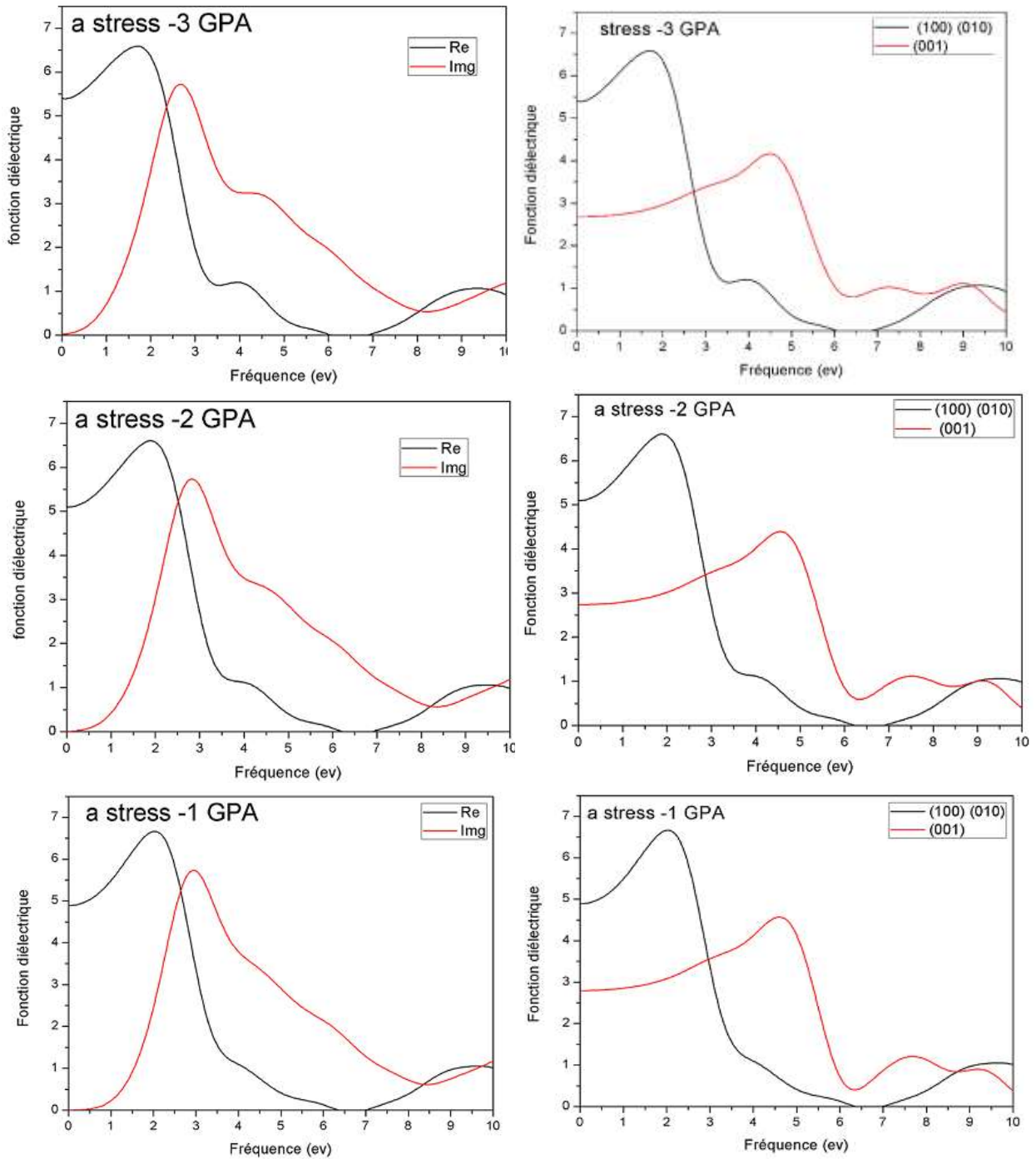


Figure III- 8: (a) Les parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de MoS_2
 (b) Les parties réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique selon les axes (100), (010) et (001).

| Stress | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 |
|-------------------------------|------|------|-----|------|------|
| $\epsilon(0)$ Direction (100) | 5.4 | 5.1 | 4.9 | 4.8 | 4.66 |
| $\epsilon(0)$ Direction (010) | 5.4 | 5.1 | 4.9 | 4.8 | 4.66 |
| $\epsilon(0)$ Direction (001) | 2.69 | 2.75 | 2.8 | 2.84 | 2.89 |

Tableau III- 8: les valeurs de constant diélectrique (ϵ)

Les figures montrent que le matériau est anisotropie parce que les courbes de fonction diélectrique parties réel selon direction (1 0 0) et direction (0 0 1) sont différentes.

Références :

[1] *Filah Ahmed, Calcule ab initio des propriétés physiques optique et élastique des AMoO4, 2016.*

[2] *CHIHI Tayeb, thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.*

[3] *DAHAME TAHAR, Etude des propriétés physiques des quelques chalcogénures à base du S et Se, thèse de doctorat, Université Amar Telidji Laghouat, 2018.*

,

Conclusion générale

- **Conclusion Générale :**

Dans le présent travail, nous avons présenté une étude ab-initio de l'effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé MoS_2 , en utilisant l'approximation GGA-PBESOL dans le cadre de la DFT comme il est implémentée dans le code CASTEP.

On a trouvé pour :

- Les propriétés électroniques :

La nature de la bande de gap change de gap indirect dans le volume vers un gap direct pour le stress 0 GPA pour 2D, ce qui permet d'utiliser le matériau pour des applications d'émissions des photons.

- Pour le stress -2 GPA on a trouvé une énergie de gap 1.13 eV. Cette valeur permet d'utiliser le matériau pour fabriquer des cellules solaires photovoltaïques.

- Nous avons aussi calculé les propriétés optiques et l'influence du stress sur les propriétés de compose afin de déterminer la partie réelle qui nous aide à donner le constant diélectrique $\epsilon(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ et montrent que le matériau est de comportement anisotrope.

Résumé

En utilisant le programme (CASTEP) qui utilise la méthode de pseudo-potentiel, qui est basé de la théorie fonctionnelle de densité (DFT). Nous calculons influence de stress sur les propriétés structurales, électroniques, et optiques pour les matériaux 2D TMDC MX₂ (M : Mo, X : S) ont utilisé l'approximation gradient généralisée (GGA), pour calculer le potentiel d'échange et corrélation (V_{xc}) à l'objectif du calcul des propriétés structurales, les propriétés électroniques (structures de bande et densité d'états), les propriétés optiques (coefficient diélectrique et de l'indice de réfraction, coefficient d'absorption ...)

Mots clés : Propriétés structurales et électroniques, optique, stress, DFT, CASTEP, MoS₂

Abstract

Using the program (CASTEP) which uses a method of pseudo-potential, which is based on the density functional theory (DFT). We calculate influence of strain on the properties structural, electronic, and optical for 2D materials TMDC MX₂ (M: Mo, X: S) have used the generalized gradient approximation (GGA), to calculate the exchange and correlation potential (V_{xc}) to the objective of calculating structural properties, electronic properties (band structures and density of states), optical properties (dielectric coefficient and refractive index, absorption coefficient

Keywords: structural, electronic, and optical properties, strain, DFT, CASTEP.

ملخص

باستعمال برنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة شبيهة الكمون والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) قمنا بحساب تأثير الاجهاد على الخصائص البنيوية والالكترونية و الضوئية للمواد ثنائية الابعاد 2D TMDC (MoS₂) باستخدام تقريب GGA- PBESOL لأجل حساب كمون التبادل والترابط V_{xc} لحساب الخصائص البنيوية والالكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالة) , و الضوئية (معامل العزل و قرينة الانكسار و معامل الامتصاص)

الكلمات المفتاحية : الخصائص البنيوية والالكترونية، الضوئية، الضغط، DFT، CASTEP، MoS₂.