

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOuat  
كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## *Mémoire de Master*

**Domaine :** Sciences de la matière

**Filière :** Physique

**Option :** Physique Appliquée

**Par :** DJEDIR Fatima

**THEME**

**Comportement mécanique et optique de MoS<sub>2</sub>  
en 3 et 2 dimensions, calcul ab initio**

Soutenu le : 08 -07-2021 devant le jury composé de :

- |                       |           |            |              |
|-----------------------|-----------|------------|--------------|
| ▪ Mr. KADIRI Cheikh   | MCB       | U.LAGHOuat | Président    |
| ▪ Mr. Benghia Ali     | MCB       | U.LAGHOuat | Examineur    |
| ▪ Mr. DAHAME Tahar    | MCA       | U.LAGHOuat | Examineur    |
| ▪ Mr, GUEDDOUH Ahmed  | MCA       | U.LAGHOuat | Encadreur    |
| ▪ Mr. BELKHEIR Lamine | doctorant |            | Co-encadreur |

**Année Universitaire 2020- 2021**

# *Dédicace*

Je remercie mon DIEU pour tout absolument tout

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

- A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père .....
- A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère \*\*\*\*\* \*\*


A mes frères, et Ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès. A tous ceux que j'aime. Merci

*DJEDIR F*

# Remerciements

*Je remercie avant tout, le bon  le tout puissant de m'avoir donné la force d'atteindre mon but.*

*Je remercie mes encadreur Monsieur **GUEDDOUH Ahmed** M.C.A à l'université de Laghouat et Co-encadreur Monsieur **BELKHEIR Lamine** doctorant à l'université de Laghouat pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour son dirigé et suivi ce travail.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur **LEFKAIER Ibn Khaldoun** professeur à l'université de Laghouat et directeur de laboratoire Physique des matériaux, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail au sien de cet établissement.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur **KADIRI Cheikh** M.C.B à l'Université de Laghouat pour m'avoir fait l'honneur d'accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie Monsieur **BENGHIA Ali** M.C.B à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

*Je remercie Monsieur **DAHAME Tahar** M.C.A à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.*

*J'exprime ma reconnaissance à mes parents, mes frères et mes sœurs pour leurs aides, leurs disponibilités et leurs soutiens tout au long de mes études.*

*Des remerciements particuliers sont adressés à mes chères amies pour leurs conseils et leurs encouragements. Elles ont également contribué par leurs nombreux commentaires.*

*Je remercie tous les membres de la faculté des Science. Un très grand merci à tous mes enseignants de toutes les années de mes études.*

## Liste des abréviations

**BFGS** : Algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shann

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

**DOS** : Densité d'états (Density of states)

**GGA** : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

**LDA** : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

**PDOS** : Densité d'états partielle (Partial density of states)

**PP** : Pseudo potentiel (Pseudo-potentiel)

**TDOS** : Densité d'états totale (Total density of states)

**ZB** : Zone de Brillouin (Brillouin zone)

## Liste des figures

- Figure III.1:** Première zone de Brillouin pour le réseau hexagonale et les points-k de haute Symétrie. ( $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$  sont les vecteurs du réseau réciproque).
- Figure III.2:** La structure des bandes d'énergie du composé  $\text{MoS}_2$  dans le calculée par GGA-PBE.
- Figure III.3 :** distribution de la densité des états électroniques dans le  $\text{MoS}_2$  calculée par GGA-PBE.
- Figure III.4 :** La fonction diélectrique calculée pour le composé  $\text{MoS}_2$  à 0 Gap. (3D)
- Figure III.5:** L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour  $\text{MoS}_2$  à 0 GPa
- Figure III.6 :** La courbe d'absorption calculée pour le  $\text{MoS}_2$  à 0
- Figure III.7 :** Les spectres de la réflectivité du  $\text{MoS}_2$  à 0 GPa
- Figure III.8 :** Anisotropie du module de Young dans matériaux  $\text{MoS}_2$ . (a) Représentation 3D de la dépendance de E. (b) Intersections de la surface 3D avec les plans (XY), (XZ) et (YZ)
- Figure III.9:** La structure des bandes d'énergie du composé  $\text{MoS}_2$  dans les 2 D calculées par GGA-PBE.
- Figure III.10:** distribution de la densité des états électroniques dans le  $\text{MoS}_2$  (2D) calculée par GGA-PBE.
- Figure III.11:** La fonction diélectrique calculée pour le composé  $\text{MoS}_2$  à 0 Gap. (2D)
- Figure III.12:** L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour  $\text{MoS}_2$  à 0 GPa
- Figure III.13:** La courbe d'absorption calculée pour le  $\text{MoS}_2$  à 0 GPa
- Figure III.14:** Les spectres de la réflectivité du  $\text{MoS}_2$  à 0 GPa
- Figure III.15:**
- Figure III.17:**
- Figure III.18 :**
- Figure III.19:**

**Figure III.20:**

**Figure III.21 :**

## Liste des tableaux

**Tableau III.1:** Les états de valence des éléments

**Tableau III.2:** donne un Composition élémentaire pour le MoS<sub>2</sub>

**Tableau III.3.** donne un aperçu sur l'évolution d'Ecut en fonction des N k p t pour la phase MoS<sub>2</sub>

**Tableau III.4.** : Les paramètres structuraux calculer (Cal) -MoS<sub>2</sub> à pression 0 Gap et les autres calculs.

**Tableau III.5.** Gaps calculé par les approches GGA-PBE, et comparaison avec les résultats théoriques disponibles

**Tableau III.6:** : les valeurs des éléments tenseurs d'élasticité calculés à pression nulle pour la structure hexagonale

**Tableau III.7 :** Modules d'élasticité isotropes calculés à 0 Gap

**Tableau III.8 :** donne un aperçu sur l'évolution d'Ecut en fonction des N k p t pour la MoS<sub>2</sub> on 2D

**Tableau III.9:** : Les paramètres structuraux calculer (Cal) -MoS<sub>2</sub> à pression 0 Gap et les autres calculs on 2D .

**Tableau III.10:** Gaps calculé par les approches GGA-PBE, et comparaison avec les résultats théoriques disponibles (2D)

**Tableau III.11:**

**Tableau III.12:**

**Tableau III.13:.**

**Tableau III.14:**



# TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	4
Introduction .....	1
Chapitre I.....	4
Recherche bibliographique .....	4
<b>I Partie 1.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Le bisulfure de molybdène massif.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) .....</b>	<b>4</b>
<b>I.3 Les métaux de transition.....</b>	<b>4</b>
<b>I.4 Les chalcogénures.....</b>	<b>4</b>
<b>I.5 Structure cristalline.....</b>	<b>5</b>
<b>I.6 Propriétés optiques et structure de bandes : .....</b>	<b>5</b>
<b>I.6.1 Propriétés optiques : .....</b>	<b>6</b>
<b>I.6.1.1 Fonction diélectrique :.....</b>	<b>6</b>
<b>I.6.1.2 Absorption : .....</b>	<b>7</b>
<b>I.6.1.3 Le coefficient d'absorption (<math>\omega</math>) : .....</b>	<b>7</b>
<b>I.6.1.4 Emission : .....</b>	<b>8</b>
<b>I.6.1.5 Le facteur de Réflexion <math>R</math> : .....</b>	<b>8</b>
<b>I.7 LES METAUX DE TRANSITION DICHALCOGENURES (2D) :.....</b>	<b>8</b>
<b>I.8 applications optoélectroniques des monocouche <math>\text{MoS}_2</math> .....</b>	<b>9</b>
<b>I.9 lubrifiant solide .....</b>	<b>10</b>
<b>I.10 Propriétés mécaniques :.....</b>	<b>10</b>
<b>I.11 Fabrication de monocouches de TMD : .....</b>	<b>11</b>
<b>I.11.1 Dépôt chimique en phase vapeur : .....</b>	<b>11</b>
<b>I.11.2 L'épitaxie par jets moléculaire (MBE pour Molécule Beam Epitaxy) :.....</b>	<b>12</b>
<b>II Partie 2.....</b>	<b>13</b>
<b>II.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....</b>	<b>13</b>
<b>II.1.1 Équation de Schrödinger pour le cristal.....</b>	<b>13</b>
<b>II.1.1.1 Approximations fondamentales.....</b>	<b>15</b>
<b>II.1.1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer .....</b>	<b>15</b>
<b>II.1.1.1.2 L'approximation de Hartree.....</b>	<b>15</b>
<b>II.1.1.1.3 L'approximation de Hartree_Fock.....</b>	<b>16</b>
<b>II.1.1.2 Les approximations utilisées en DFT .....</b>	<b>17</b>

II.1.1.2.1	Approximation de la Densité Locale (LDA).....	17
II.1.1.2.2	Approximation du gradient généralisé (GGA) :.....	18
II.1.1.3	Les pseudo-potentiels : .....	18
II.1.1.4	Code de CASTEP :.....	19
II.1.2	Essais de traction : .....	19
II.1.2.1	Définitions : .....	19
II.1.2.2	Contrainte.....	19
II.1.2.3	Déformation : .....	20
II.1.2.4	Essais de traction :.....	20
II.1.3	Diagramme contrainte –déformation en Traction D’une éprouvette en métal.....	21
II.1.4	Le module d’élasticité : .....	22
II.1.5	Conclusion .....	24
Chapitre 2	.....	26
Résultats et discussion	.....	26
I.	Introduction.....	27
III	Etude du MoS <sub>2</sub> en 3D.....	27
III.1	paramètres de calcul .....	27
III.2	Propriétés physiques du MoS <sub>2</sub> .....	28
III.2.1	Propriétés structurales.....	28
III.2.2	Propriétés électroniques : .....	29
III.2.2.1	Structures des bandes d’énergie.....	29
III.2.2.2	Densité d’états électroniques .....	31
III.2.3	Propriétés optiques .....	33
III.2.3.1	La fonction diélectrique .....	33
	.....	35
III.2.3.2	L’indice de réfraction .....	35
III.2.3.3	Le coefficient d’absorption .....	36
III.2.3.4	<i>Spectres de la réflectivité</i> .....	36
III.2.4	Propriétés élastiques .....	38
III.2.4.1	Tenseur des Constantes élastiques C <sub>ij</sub> .....	38
III.2.4.2	Stabilité mécanique.....	38
III.2.4.3	Modules d’élasticité .....	39
III.2.5	Anisotropie du comportement élastique.....	40
III.2.6	l’effet sous pression de traction.....	42
III.2.6.1	Méthode de calcul.....	42

<b>IV</b>	<b>Etude du MoS<sub>2</sub> en 2D</b> .....	44
<b>IV.1</b>	<b>paramètres de calcul</b> .....	44
<b>IV.1.1.1</b>	<b>Propriétés physiques du MoS<sub>2</sub></b> .....	45
<b>IV.1.2</b>	<b>Propriétés électroniques :</b> .....	45
<b>IV.1.3</b>	<b>Densité d'états électroniques</b> .....	46
<b>IV.1.4</b>	<b>Propriétés optiques :</b> .....	46
<b>IV.1.4.1</b>	<b>La fonction diélectrique</b> .....	46
<b>IV.1.4.2</b>	<b>L'indice de réfraction</b> .....	47
<b>IV.1.4.3</b>	<b>Le coefficient d'absorption</b> .....	47
<b>IV.1.4.4</b>	<b>Spectres de la réflectivité</b> .....	48
	.....	48
<b>IV.1.4.5</b>	<b>References</b> .....	49
	<b>Conclusion générale</b> .....	52

## **INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

---

## INTRODUCTION

Les chalcogénures de métaux de transition appartiennent à la famille des matériaux lamellaires de formule  $TMX_2$ , où TM est un Métal de transition du groupe IV (Ti, Zr, Hf...), du groupe V (V, Nb, ou Ta) ou du groupe VI (Mo, W...), et X est un chalcogénure (S, Se ou Te). D'un point de vue électrique, ils couvrent une large gamme de propriétés, depuis l'isolant ( $HfS_2$ ) jusqu'au métal ( $NbS_2$ ), en passant par le semi-conducteur (**MoS<sub>2</sub>**) [1-4].

Les nanomatériaux bidimensionnels tels que le graphène, le dichalcogénure de métal de transition et le nitrure de bore ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés physiques remarquables et de leur application prometteuse dans les dispositifs nanoélectroniques de nouvelle génération [5-8]. Dans ce contexte, le MoS<sub>2</sub> monocouche, un type de dichalcogénures de métaux de transition, présente un intérêt particulier [9-11]. Des feuilles bidimensionnelles de 1H-MoS<sub>2</sub> ont été synthétisées avec succès par différentes méthodes [12, 13].

Le bisulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) est un important semi-conducteur à bande interdite étroite avec de nombreuses excellentes propriétés physiques et chimiques. Le bisulfure de molybdène a été utilisé comme matériau prometteur dans divers domaines tels que les lubrifiants solides, les appareils électroniques, le stockage d'hydrogène, les catalyseurs, les applications photovoltaïques, les sondes électroniques et l'absorption des chocs.

Le bisulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) est un cristal semi-conducteur de dichalcogénure de métal de transition (TMDC) bidimensionnel (2D) qui présente des propriétés optoélectroniques adaptées aux dispositifs à faible puissance électrique et à grande vitesse. Récemment, notre groupe a étudié les propriétés des matériaux 2D. Bulk MoS<sub>2</sub> est un semi-conducteur à bande interdite indirecte avec une bande interdite de 1,29 eV, tandis que le MoS<sub>2</sub> monocouche est un semi-conducteur à bande interdite directe avec une bande interdite de 1,8 eV. La bande interdite diminue à mesure que le nombre de couches augmente. En 2011, des transistors à effet de champ (FET) monocouches à base de MoS<sub>2</sub> ont été réalisés par le groupe de Kis8, ce qui nous a inspiré à développer des dispositifs MoS<sub>2</sub>. De plus, des circuits logiques MoS<sub>2</sub> et des phototransistors ont été démontrés, et des recherches approfondies sur les dispositifs MoS<sub>2</sub> se sont concentrées sur la spintronique ainsi que sur la valleytronics. Les applications du MoS<sub>2</sub> devraient concerner un certain nombre de domaines, notamment les cellules solaires flexibles, les supraconducteurs et les catalyseurs hautement actifs.

# INTRODUCTION GENERALE

---

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, la méthode dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette méthode est devenue aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,...etc. Elle est aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elle est parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ce mémoire de master a pour but de contribuer à la détermination par la méthode pseudo-potentielle PP, les propriétés structurales, électronique, optique, élastiques et anisotropies du composé MoS<sub>2</sub> en 3D et 2D dans le but principale est de prédire la pression de traction qui sépare la transition élastique-plastique du matériau et de savoir la direction la plus dure à la traction contre la direction la plus faible à la traction, tout on a appliqué des pressions uniaxiales selon les deux directions (xx et zz), afin de tracer les courbes contrainte-déformation. Ce travail est divisé en deux chapitres ainsi qu'une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre dans sa première partie est une recherche bibliographique présente les chalcogénures de métaux de transition TMX<sub>2</sub> y compris le bisulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) en 3D et 2D, et la deuxième partie présente la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la méthode de calcul ab-initio utilisées dans ce cadre moyennant le code de calcul Castep qui utilise l'approximation pseudo-potentiels (pp), avec un petit rappel sur la théorie d'essai à la traction des matériaux dans le domaine de déformation élastique sans entrer dans le domaine de déformation plastique.

Le deuxième chapitre présente dans une première partie les résultats d'optimisation des calculs des propriétés structurales, électroniques, optique, élastiques et anisotropie du MoS<sub>2</sub> en 3D et à la fin de cette première partie présente les résultats d'essai à la traction du

## INTRODUCTION GENERALE

---

MoS<sub>2</sub> en 3D dans le domaine de déformation élastique sans entrer dans le domaine de déformation plastique.

dans la deuxième partie je présente les résultats d'optimisation des calculs des propriétés structurales, électroniques, optique, du MoS<sub>2</sub> en 2D et à la fin de cette partie je présente les résultats d'essai à la traction du MoS<sub>2</sub> en 2D dans le domaine de déformation élastique sans entrer dans le domaine de déformation plastique.

Enfin, je termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de mon travail.

**CHAPITRE I**  
**RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I PARTIE 1

### I.1 LE BISULFURE DE MOLYBDENE MASSIF

Le bisulfure de molybdène de formule chimique ( $\text{MoS}_2$ ) est un dichalcogénure de métaux de transition composé de 59.94 % de molybdène (Mo) et de 40.06 % de sulfure(S) .Il se trouve dans la nature sous forme de cristaux naturels de molybdénite de couleur gris argenté noir avec un éclat métallique (Fig.1). Il est également possible de faire croître des monocristaux ou des multi cristaux de  $\text{MoS}_2$  sous forme de couches minces par des techniques d'élaboration variante.



Figure 1 : Minerai de  $\text{MoS}_2$  massif (molybdénite).

### I.2 LES DICHALCOGENURES DE METAUX DE TRANSITION (TMDC)

Ce sont des composés chimiques formés de deux éléments chimiques simples l'un est un chalcogénure et l'autre un métal de transition.

### I.3 LES METAUX DE TRANSITION

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

### I.4 LES CHALCOGENURES

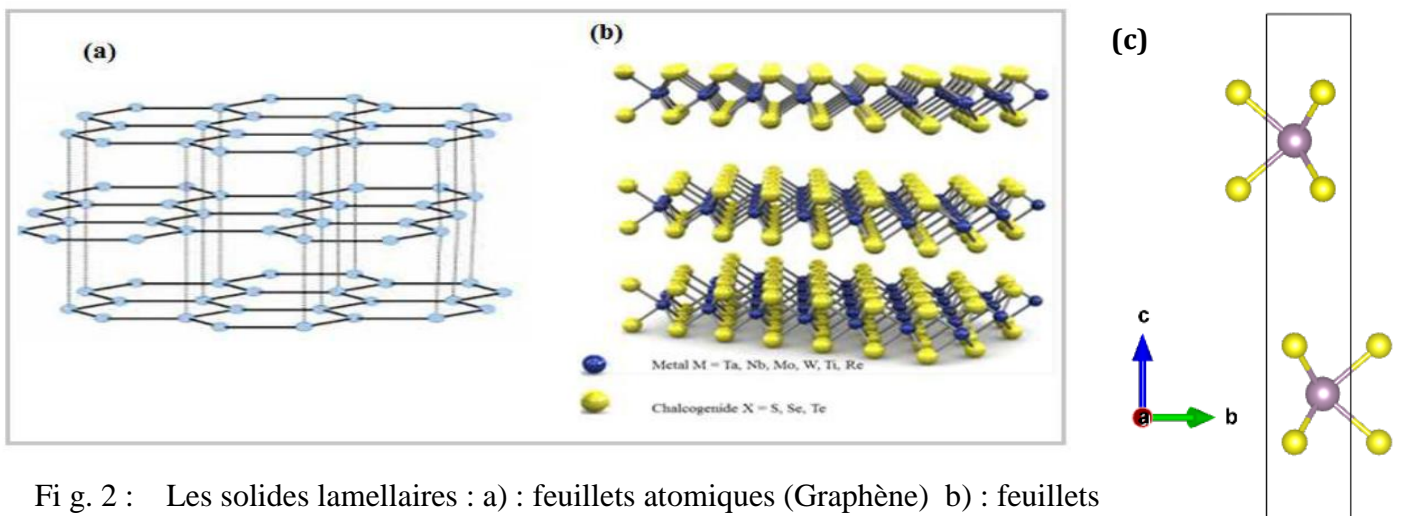
Ce sont les éléments chimiques : S (Soufre), Se (Sélénium) et Te (Tellure) ils se trouvent au 16eme groupe du tableau périodique des éléments. Les principales caractéristiques des chalcogénures résident dans le fait qu'ils présentent un grand

domaine de transmission du rayonnement qui s'étend du visible jusqu'à l'infrarouge lointain.

### I.5 STRUCTURE CRISTALLINE

Le bisulfure de molybdène massif (Fig.2 - c -) est un matériau de la famille  $MX_2$  ( $M = W, Mo$ ;  $X = S, Se$ ). C'est un composé lamellaire dont la structure rappelle celle du graphite. Il est constitué de feuillets bidimensionnels, empilés selon l'axe  $c$  (Fig.2-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. Les liaisons  $M-X$  à l'intérieur des feuillets sont fortes, de nature covalente et les liaisons entre feuillets sont beaucoup plus faibles (de type Van Der Waals). La bande séparant les deux feuillets d'anion ( $X= S$ ) est nommée gap de Van Der Waals et son épaisseur est de 0,308 nm.



Fi g. 2 : Les solides lamellaires : a) : feuillets atomiques (Graphène) b) : feuillets moléculaires ( $MX_2$ ) : c) Structure massif

### I.6 PROPRIETES OPTIQUES ET STRUCTURE DE BANDES :

Les chalcogénures de métaux de transition  $TMX_2$  sont des semi-conducteurs caractérisés par une bande d'énergie interdite indirecte ( $E_g^{ind}$ ) de  $0,788 - 0,917 eV$  et des transitions directes ( $E_g^{ind}$ ) de  $1,393 - 1,679 eV$ . La bande d'énergie interdite indirecte provient de la partie supérieure de la  $BV$  situé au point  $T$  vers le bas à mi-chemin de la  $BC$  entre les points Tet  $K$ , alors que les transitions directes sont situées

au point  $K$  de la Zone de Brillouin La figure 1 5 . Leurs structures de bandes électroniques indiquent que, au point  $T$  le haut de la  $BV$  correspond aux états  $d_{z^2}$  du métal partiellement hybridés aux états  $p_z$  du chalcogène, le bas de la  $BC$  étant liée aux états  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  du métal avec un faible degré d'hybridation  $p$  du chalcogène. Aux transitions directes, au point  $K$ , sont associées à des excitons de *Wannier* (délocalisés) avec des énergies de liaison de l'ordre de 50 à 100 MeV

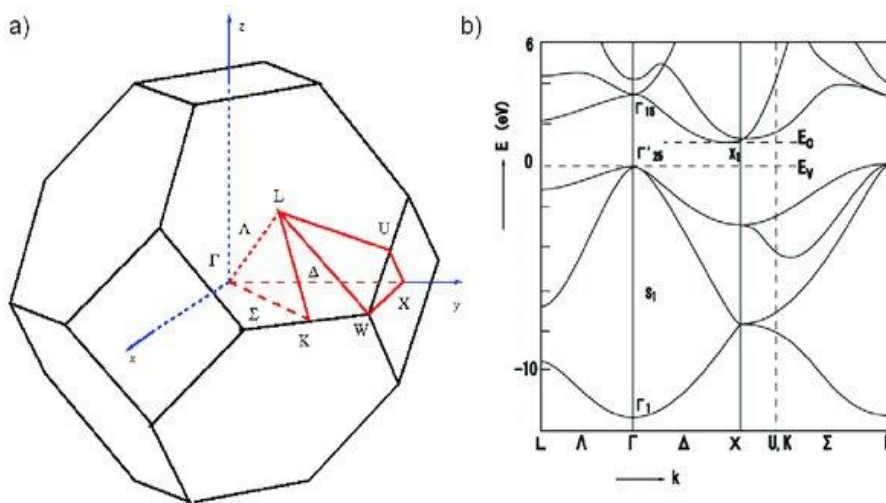


Fig. 3 : a) Première zone de Brillouin, b) Structure de bande

### I.6.1 PROPRIETES OPTIQUES :

#### I.6.1.1 FONCTION DIELECTRIQUE :

Pour mieux comprendre les propriétés optiques on a déjà calculé les densités électroniques de chaque composé binaire, ternaire et quaternaire qui nous renseignent sur les transitions optiques Pour entamer l'étude des propriétés optiques on commence par la fonction diélectrique qui est liées directement aux structures de bandes électroniques, et tous les propriétés optiques sont basées sur cette dernière:

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

La forme complexe de fonction diélectrique  $\varepsilon$  contient une partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$ , et partie réelle, dépend de la densité d'états ce pendant la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  est obtenue par la transformée de Kramers-Kronig, L'ensemble des propriétés optiques se résume sur la détermination des deux

grandeurs de la fonction diélectrique autrement dit la partie imaginaire et réelle, la réflectivité, l'indice de réfraction et en fin le coefficient d'absorption...etc. Puisque les propriétés optiques dépendent directement de la précision des propriétés électronique et comme la méthode calculée utilisée dans ce travail sous l'ensemble des propriétés optiques se résume sur la détermination des deux grandeurs de la fonction diélectrique autrement dit la partie imaginaire et réelle, la réflectivité, l'indice de réfraction et en fin le coefficient d'absorption...etc. puisque les propriétés optiques dépendent directement de la précision des propriétés électronique (structures de bandes- valeur du gap) et comme la méthode calculée utilisée dans ce travail sous-estime le gap, et aussi dans le but d'avoir des propriétés .

### I.6.1.2 Absorption :

L'absorption de lumière par un semi-conducteur a lieu à partir d'un seuil:

Le photon doit avoir une énergie  $E > E_g$  pour pouvoir être absorbé. Le semi-conducteur peut donc être vu comme un filtre passe-bas en énergie (passe-haut en longueur d'onde). L'absorption étant très efficace, la totalité de la lumière incidente est généralement absorbée par un échantillon d'épaisseur classique ( $\approx 0,5$  mm.)

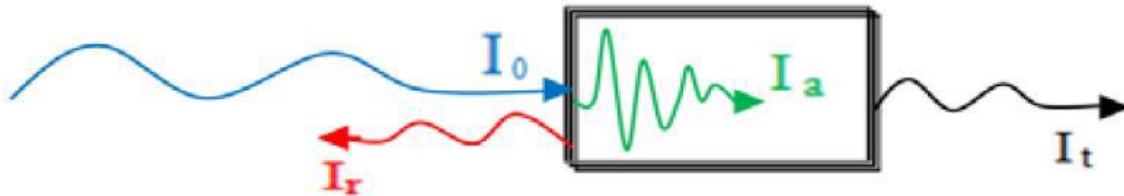
### I.6.1.3 Le coefficient d'absorption ( $\omega$ ) :

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 et  $I_a$  : intensité de la partie absorbée.



#### I.6.1.4 EMISSION :

L'émission, par contre, est résonante : elle a lieu à  $E \approx E_g$ . On peut l'observer dans une diode électroluminescente (DEL, ou LED en anglais). L'injection de porteurs est alors produite par l'alimentation électrique.

#### I.6.1.5 LE FACTEUR DE REFLEXION $R$ :

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface  $R I$  par rapport à l'intensité lumineuse incidente  $I_0$ .

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad R\% = 100R$$

### I.7 LES METAUX DE TRANSITION DICHALCOGENURES (2D) :

Les chalcogénures de métaux de transition appartiennent à la famille des matériaux lamellaires de formule  $MX_2$ , où  $M$  est un Métal de transition du groupe IV (Ti, Zr, Hf...), du groupe V (V, Nb, ou Ta) ou du groupe VI (Mo, W.....), et  $X$  est un chalcogène (S, Se ou Te). D'un point de vue électrique, ils couvrent une large gamme de propriétés, depuis l'isolant ( $HfS_2$ ) jusqu'au métal ( $NbS_2$ ), en passant par le semi-conducteur ( $MoS_2$ ). Les matériaux étudiés au cours de ce travail appartiennent au groupe VI et sont le disulfure de molybdène ( $MoS_2$ ), le diséléniure de molybdène ( $MoSe_2$ ). Nous utilisons le terme  $MX_2$  pour désigner les chalcogénures de métaux de transition  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  et  $WSe_2$  (où  $M = W, Mo$ ;  $X = S, Se$ ).

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés électroniques et optiques structurales de  $MoS_2$  de leurs applications.

**I.8 APPLICATIONS OPTOELECTRONIQUES DES MONOCOUCHE  $\text{MoS}_2$** 

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 104 fois supérieur pour la monocouche TMD que pour le matériau en volume. 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. En raison de leur bande interdite directe, les monocouches TMD sont des matériaux prometteurs pour les applications optoélectroniques

Des couches atomiques de  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$  présente une photo réactivité de 7,5 mA  $\text{W}^{-1}$ , similaire aux dispositifs au graphène atteignant 6,1 mA  $\text{W}^{-1}$ . Les  $\text{MoS}_2$  multicouches affichent des photos réactions plus élevées, environ 100 mA  $\text{W}^{-1}$ , 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.

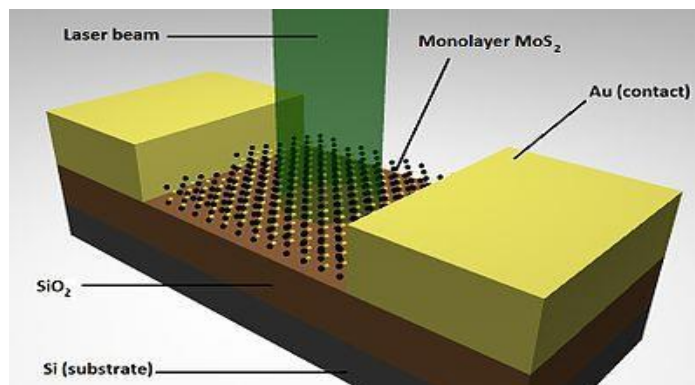


Figure 1- 7 : Schéma représentatif de la section d'un photo détecteurs ultrasensible basée sur une monocouche de MoS<sub>2</sub>

## I.9 LUBRIFIANT SOLIDE

Initialement utilisé comme lubrifiant solide du fait de sa haute stabilité thermique et chimique, MoS<sub>2</sub> est une molybdénite que l'on trouve en abondance dans l'écorce terrestre, principalement sur le continent Américain (voir figure 1 7 ). Bien que possédant de nombreuses possibilités d'application, MoS<sub>2</sub> a été utilisé exclusivement en tant que lubrifiant jusqu'à récemment. C'est à la suite d'avancées dans des domaines techniques relatifs à la synthèse et à la préparation d'échantillons, comme la CVD et l'exfoliation, que MoS<sub>2</sub> a regagné en intérêt, mais cette fois dans les domaines des semi-conducteurs, du photovoltaïque, de la catalyse chimique, de la photodissociation de l'eau et non-plus exclusivement dans celui des lubrifiants secs.

## I.10 PROPRIETES MECANIQUES :

Les matériaux lamellaire TMX<sub>2</sub> (TM = Mo, W, X = S, Se) sont utilisés depuis longtemps comme lubrifiants solide, ils présentent des bonnes propriétés pour réduire les frottements grâce au clivage facile entre les feuillets. Néanmoins l'environnement dans lequel sont utilisées les couches de ces derniers matériaux influe sur leur performance. Ainsi, dans le cas d'un contact entre deux surfaces métalliques lubrifiées par un revêtement de MoS<sub>2</sub>, le coefficient de frottement augmente avec l'humidité jusqu'à 65% RH, puis diminue ensuite. Une augmentation de la pression de contact ou de la vitesse entraîne une diminution du coefficient de

frottement. En effet, à pression ou vitesse élevée, il y aurait échauffement dans le contact traînant une évaporation d'eau présente entre les films de MoS<sub>2</sub>.

### **I.11 FABRICATION DE MONOCOUCHE DE TMD :**

Exfoliation :

Les techniques d'exfoliation pour l'isolement des monocouches de bisulfure de molybdène comprennent l'exfoliation mécanique exfoliation assistée par solvant, et l'exfoliation chimique.

L'exfoliation assistée par solvant est effectuée par son cation de disulfure de molybdène en vrac dans un solvant organique tel que l'isopropanol et la N-méthyl-2-pyrrolidone, qui disperse le matériau en vrac en nano feuilles lorsque les interactions de Van der Waals entre les couches du matériau en vrac sont rompues La quantité de nano feuilles.

L'exfoliation micromécanique du bisulfure de molybdène a été inspirée par la même technique utilisée dans l'isolement de nano feuilles de graphène. L'exfoliation micromécanique permet des nano feuillets de bisulfure de molybdène à faible défaut mais ne convient pas à une production à grande échelle en raison du faible rendement.

L'exfoliation chimique consiste à fonctionnaliser le disulfure de molybdène puis à sonique pour disperser les nano feuilles La technique d'exfoliation chimique la plus notable est l'intercalation du lithium dans laquelle le lithium est intercalé en disulfure de molybdène en vrac, puis dispersé en nano feuilles par addition d'eau.

#### **I.11.1 DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR :**

Le dépôt chimique en phase vapeur de nano feuilles de bisulfure de molybdène consiste à faire réagir des précurseurs de molybdène et de soufre sur un substrat à des températures élevées. Cette technique est souvent utilisée dans la préparation de dispositifs électriques avec des composants en bisulfure de molybdène car les nano feuilles sont appliquées directement sur le substrat; les interactions défavorables entre le substrat et les nano feuilles qui se seraient produites si elles avaient été synthétisées séparément sont diminuées. De plus, étant donné que l'épaisseur et la

surface des nano feuillets de bisulfure de molybdène peuvent être contrôlées par la sélection de précurseurs spécifiques, les propriétés électriques des nano feuilles peuvent être ajustées

### **I.11.2 L'EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIR (MBE POUR MOLECULE BEAM EPITAXY) :**

Est une technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une croissance pi axiale. Elle permet de faire croître des échantillons nano structurés de plusieurs  $\text{cm}^2$  à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde.

## II PARTIE 2

### II.1 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

Les propriétés physiques des matériaux sont rarement décrites avec exactitude en raison de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules. En effet, la résolution de ces problèmes dits "à N corps", doit inévitablement avoir recours à des approximations, non seulement pour simplifier les calculs mais aussi pour une bonne représentation de ce système très compliqué[14].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques permettant une étude fiable de la structure électronique et des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Le but de cette théorie est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique des méthodes traditionnelles comme Hartree- Fock par la densité électronique[15]. Si la densité électronique est connue, le système est complètement défini, donc la DFT montre qu'il est possible de décrire toute la complexité du problème à N corps par un système « effectif » dont l'Hamiltonien peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité totale à un corps. Seulement, la théorie ne donne pas la forme de cette fonctionnelle et, en pratique, nous devons avoir recours à des approximations [16].

#### II.1.1 ÉQUATION DE SCHRÖDINGER POUR LE CRISTAL

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés des particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal.

H est l'Hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$\Psi$  : La fonction d'onde du système.

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_N + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{eN} + \mathbf{V}_{NN} \quad (2.2)$$

Dans laquelle les termes  $T_e$ ,  $T_N$ ,  $V_{e-e}$ ,  $V_{N-N}$  et  $V_{e-N}$  correspondent respectivement à

$$\text{L'énergie cinétique des électrons : } \mathbf{T}_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum - \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2)_i \quad (2.3)$$

$$\text{L'énergie cinétique des noyaux : } \mathbf{T}_N = \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} = \sum - \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2)_{\alpha} \quad (2.4)$$

$$\text{Interaction répulsive (électron-électron): } \mathbf{V}_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (2.5)$$

$$\text{Interaction répulsive (noyau - noyau) : } \mathbf{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{\alpha;\beta} - \left( \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right) \quad (2.6)$$

$$\text{Interaction attractive (noyaux -électron) : } \mathbf{V}_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i;\alpha} - \left( \frac{e^2 Ze}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right) \quad (2.7)$$

$e$  est la charge de l'électron et  $Z$  la charge de noyau

$m$  ;  $M$  les masse d'électrons et des noyaux respectivement

$r_i, r_j$  définissant les positions des électrons (i)et (j) respectivement.

$R_{\alpha}$  et  $R_{\beta}$ , définissant les positions des noyaux ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ) respectivement

$$\text{Opérateur Laplace } \nabla^2_i = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$$

L'équation de Schrödinger (2.1) contient  $3(Z+1)N$  variables ;  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans  $1\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5 \cdot 10^{22}$  Atomes, en posant  $Z=14$ , le nombre des variables sera égal à  $2 \cdot 10^{24}$  Il est évident qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité à réaliser, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en

un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations. [4]

### II.1.1.1 APPROXIMATIONS FONDAMENTALES

#### II.1.1.1.1 L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

En exploitant le fait que le rapport entre la masse de l'électron et celle du proton est très faible, l'équation de Schrödinger peut se simplifier en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation [17], dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer, tient compte du fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes. Dans ce cas, l'Hamiltonien d'écrit dans l'équation peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique

$$\Psi [\{\vec{R}_l\}], \{\vec{r}_l\} = \psi_e [\{\vec{r}_l\}, \{\vec{R}_l\}] \psi_n [\{\vec{R}_l\}] \quad (2.4)$$

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique  $\psi_e [\{\vec{r}_l\}, \{\vec{R}_l\}]$  qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.5)$$

Où  $H_e$  est l'Hamiltonien électronique donné par :

$$H_e = T_e + U_{ee} + U_{Ne}$$

Cette approximation adiabatique réduit le problème à plusieurs corps, mais le problème électronique demeure impossible à résoudre exactement, même par voie numérique. Face à cette difficulté, de plus amples développements sont requis : la théorie de Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory : DFT) [16]

#### II.1.1.1.2 L'APPROXIMATION DE HARTREE

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, le Hamiltonien se réécrit comme une somme de terme mono électronique. L'approche développée par Hartree (En 1928) consiste à modéliser l'interaction de Colomb par un potentiel effective  $V_{Hartree}$  agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons [18], défini

Par :

$$V_{Hartree} = \sum \int dr' \psi_j(r) \psi_j^* \frac{1}{|r'-r|}$$

Et à écrire la fonction d'onde comme le produit des fonctions d'ondes à une particule, Orthogonales entre elles :

$$\psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^{N_{ee}} \psi_i(\mathbf{r})$$

### II.1.1.1.3 L'APPROXIMATION DE HARTREE\_FOCK

En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Le défaut est corrigé en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater formé par les fonctions d'onde mono électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange [18, 19]

$$\Psi[\{\vec{r}_i\}] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix}$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation.

On obtient ainsi les équations de Hartree\_Fock :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} + V_{\text{en}} + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{Fock}} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Avec :

$$V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int d\vec{r} |\psi_j(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

$$V_{\text{Fock}} = -\left[ \sum_j \int d\vec{r} \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}')^* \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right]$$

Le système se résout de manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation de Hartree\_Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais le traitement des systèmes étendus comme le solide reste difficile. Dans le cas d'un métal, la méthode de Hartree\_Fock conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience ; on trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat

met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree\_Fock : les corrélations électroniques.

### II.1.1.2 LES APPROXIMATIONS UTILISEES EN DFT

Il existe trois types d'approximations dans les calculs de la DFT. Le premier type d'approximation est conceptuel et concerne l'interprétation de deux grandeurs que sont les énergies et les orbitales obtenues par résolution de l'équation de Kohn\_Sham. Le deuxième type est numérique et concerne les méthodes de résolution de l'équation Kohn\_Sham. Cette approche nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. Le troisième type concerne la construction de l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}(\rho)$ , inconnue qui contient tous les aspects d'un problème à N corps[20].

#### II.1.1.2.1 APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA)

En 1965, Kohn -Sham [9] proposaient l'approximation de la densité locale (LDA), elle est basée sur le fait que, la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autre terme, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $n(\mathbf{r})$ . L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\mathbf{n}] = \int \epsilon_{XC}(\mathbf{n}(\mathbf{r})) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}$$

Avec  $\epsilon_{XC}$  est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène. Ceci est connu par l'approximation de la densité locale (LDA). La densité d'énergie  $\epsilon_{XC}$  est généralement calculée par la méthode de Monte Carlo quantique[18]. Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \epsilon_{XC}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) \cdot \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}$$

Où  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin haut ( $\uparrow$ ) et bas ( $\downarrow$ ). La plupart des para métrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités

électroniques données. Les formes analytiques de  $E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$  ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de para métrisation.

### II.1.1.2.2 APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}$$

La GGA est donnée par différentes para métrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs[21]

### II.1.1.3 LES PSEUDO-POTENTIELS :

Le problème de la résolution du système d'équations de Kohn-Sham, devient de plus en plus onéreux en termes de temps de calcul, au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons, comme par exemple, pour les métaux de transition qui se caractérisent par une localisation des orbitales d

On sait que seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de cœur, dans les couches les plus proches du noyau, sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. C'est en utilisant cette observation que l'approximation des cœurs gelés a été proposée. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en union de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi, l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham pour les seuls électrons de valence. Cette approximation de cœur gelé est à la base des pseudo-potentiels.[22]

### II.1.1.4 CODE DE CASTEP :

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) [12], est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité. Ce code permet de donner des informations sur les énergies totales, les forces et les contraintes exercées sur un système atomique. Il peut calculer la géométrie optimale, les structures des bandes, les spectres optiques et les constantes élastiques.

Ce logiciel a été développé par le professeur K.C .Payne [13] et commercialisé par Accelrys. CASTEP est programme basé sur la mécanique quantique et les calculs sont effectués par L'utilisation de la technique pseudo-potential et d'ondes planes (PP-PW) pour la résolution de L'équation de Kohn et Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration de spéciale des K points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes Planes.

### II.1.2 ESSAIS DE TRACTION :

#### II.1.2.1 DEFINITIONS :

Lorsqu'on déforme un matériau, on constate qu'aux faibles déformations il se comporte comme un élastique. La force appliquée est proportionnelle à l'allongement, le matériau reprend son état initial une fois la sollicitation cessée. C'est le domaine de déformation élastique. Au-delà d'une certaine force, l'allongement n'est plus proportionnel à la force appliquée. Une fois la force est supprimée, on enregistre une déformation permanente. C'est le domaine de déformation plastique.

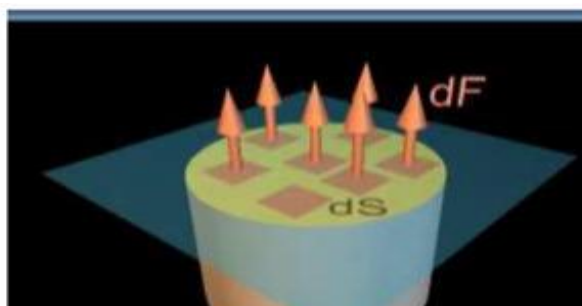
#### II.1.2.2 CONTRAINTE

Pour une traction simple, la contrainte est définit comme étant la force  $F$  qui agit sur une unité de surface  $S$  du matériau. Elle est donnée par la relation [2] :

$$\sigma = F/S \quad (I.1)$$

Unité de mesure : Pascal (Pa).

Considérant un corps solide soumis à une force uni axiale  $F$  sur la section  $S$  définit par le plan Perpendiculaire à  $F$  (Figure I.1). Si on décompose cette force en forces élémentaire  $dF$  agissant Sur des éléments de surfaces  $dS$ , la contrainte  $\sigma$  est définit par le rapport  $dF/dS$  [2].



### II.1.2.3 DEFORMATION :

La déformation indique dans quelles proportions les liaisons inter atomiques (à l'échelle microscopique) et la structure elle-même (l'objet, à l'échelle macroscopique) ont été déformées. La déformation, pour une traction simple, est définie comme le rapport de l'allongement  $\Delta L$  à la longueur initiale  $L_0$  [5].  $L$  est la longueur finale après déformation.

$$e = (L - L_0) / L_0 = \Delta L / L \quad (\text{I.3})$$

### II.1.2.4 ESSAIS DE TRACTION :

L'essai de traction constitue un des essais les plus utilisés pour la caractérisation mécanique des matériaux. Etant purement uni axial du moins tant qu'il n'y a pas de striction (diminution catastrophique de la section de l'éprouvette au centre de celle-ci), il permet de s'affranchir des méthodes de calcul inverse pour aboutir directement à une loi de comportement uniaxiale. Il permet de déterminer de nombreuses grandeurs normalisées, comme la contrainte à rupture, la contrainte maximale, la limite d'élasticité, etc. nécessaires dans les calculs de structure. Nous donnons ici tout d'abord la description générale d'une machine de traction, puis des éléments concernant les éprouvettes, les mesures de déformation et de charge appliquée [6].

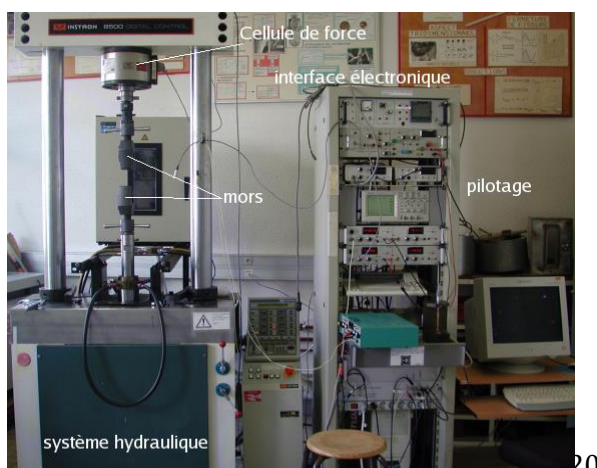


Fig. Image de gauche : éprouvette de traction plate et cylindrique.

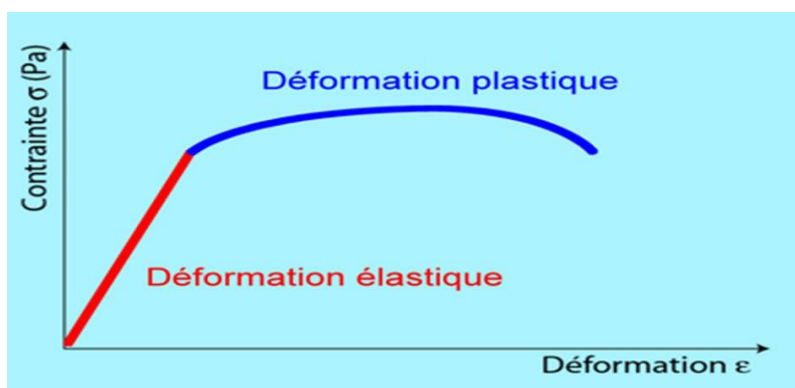
Les extrémités sont plus épaisses pour moins se déformer, elles se raccordent à la section utile (plus étroite et longue pour Obtenir un état de contrainte réellement uni axial) par des congés usinés de façon à éviter de trop Fortes concentrations de contraintes (donc avec un rayon de courbure aussi grand que possible).

*Image de droite : exemple de dispositif de traction du Centre des Matériaux [6].*

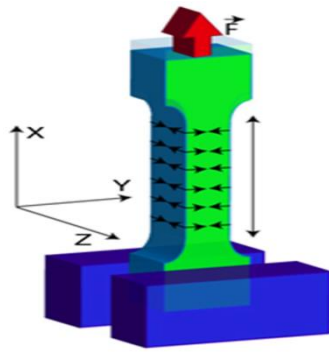
### II.1.3 DIAGRAMME CONTRAINTE –DEFORMATION EN TRACTION D’UNE EPROUVETTE EN METAL

L'application d'une force provoque initialement une déformation élastique de l'éprouvette. Cela se traduit sur le diagramme par une droite car la déformation est proportionnelle, pour un métal, à la contrainte (loi de HOOKE) [7].

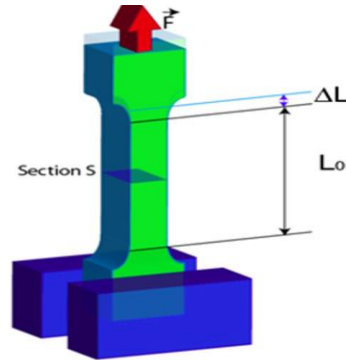
Cette déformation élastique est réversible. Si la contrainte est annulée, l'éprouvette revient Instantanément à sa forme initiale. Cette déformation élastique est suivie d'une déformation irréversible (permanente) appelée déformation plastique, qui se traduit sur le diagramme Par une courbe qui se termine au moment de la rupture de l'éprouvette



*Figure. 4. Courbe contrainte-déformation. Domaine élastique et domaine plastique*



**Figure 5 :** Traction simple : force et allongement directions



**Figure 6:** déformations dans les trois directions

Différents paramètres sont remarquables :

- Le module d'élasticité E (ou module de YOUNG) donne par la pente du domaine élastique Du diagramme contrainte-déformation.

### II.1.4 LE MODULE D'ELASTICITE :

Si l'on raisonne, par simplification, sur un corps parallélépipédique suppose a une seule dimension dans un essai de traction dans un seul axe (uni axiale, selon l'axe des x), l'éprouvette subit un

Allongement (**figure 5**). Pour les petites déformations, il existe une relation linéaire entre la contrainte et la déformation :

$$\sigma_x = E \cdot \epsilon_x = E \Delta L / L_0 = E (L - L_0) / L_0 \Rightarrow E \text{ est le module d'élasticité ou module de Young}$$

En réalité, l'éprouvette se déforme dans les 3 directions (**figure 6**).

Dans le sens Ox il y a un allongement, dans les sens Oy et Oz il y a raccourcissement.

Dans ce cas de traction simple, si les contraintes  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$  sont nulles, les déformations  $\epsilon_y$  et  $\epsilon_z$

Ne le sont pas. Les 3 déformations sont reliées par le coefficient de POISSON.

$$\epsilon_x = -\epsilon_y/\nu = -\epsilon_z/\nu \quad \Rightarrow \quad \nu \text{ est le coefficient de Poisson}$$

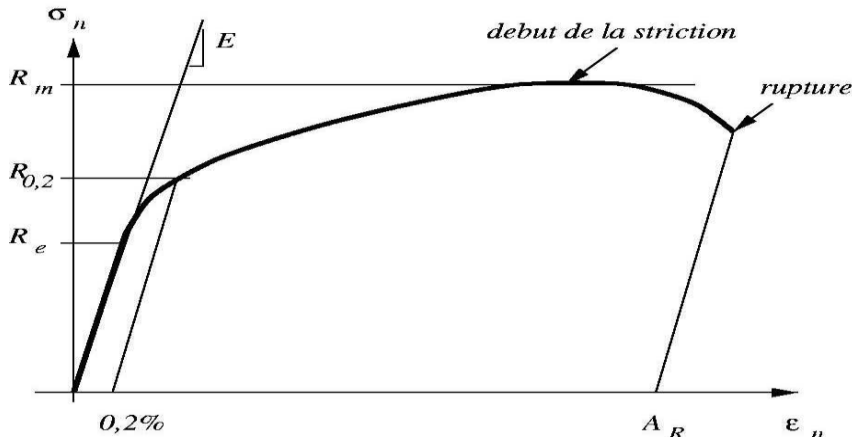


Figure 7 : Courbe contrainte-déformation. Limite d'élasticité et résistance à la traction

On peut également définir certaines caractéristiques déterminées par l'essai de traction :

caractéristiques	Définitions
la rigidité	Est fonction de l'énergie des liaisons entre les atomes ou les molécules constituant le matériau. On mesure la rigidité principalement par le module d'YOUNG. Plus ce module est élevé, plus le matériau est rigide.
la résistance	caractérise la contrainte maximale qu'un matériau supporte avant de se rompre. Cette résistance est fonction de l'intensité des liaisons mais également de la forme des pièces ou de ses défauts.
La limite d'élasticité – Re -	correspond à la contrainte à partir de laquelle le matériau commence à se déformer plastiquement. En pratique, bien que la définition soit simple, cette limite est difficile à apprécier car le passage du domaine élastique au domaine plastique se fait de façon progressive. La difficulté de lecture donnerait des interprétations erronées de cette limite d'un laboratoire à l'autre. Pour s'en affranchir, on a déterminé une limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% ( $R_{e 0,2}$ ). C'est la contrainte pour laquelle on mesure

	une déformation plastique de 0,2%.
<b>la ductilité</b>	Correspond à la capacité d'un matériau a se déformer de façon permanente avant de se rompre. Plus l'allongement a la rupture est élevé, plus le matériau est considère comme ductile. A l'oppose, lorsque la déformation permanent est très réduite ou nulle, on parle d'un matériau fragile. Un matériau fragile peut présenter une résistance très élevée.

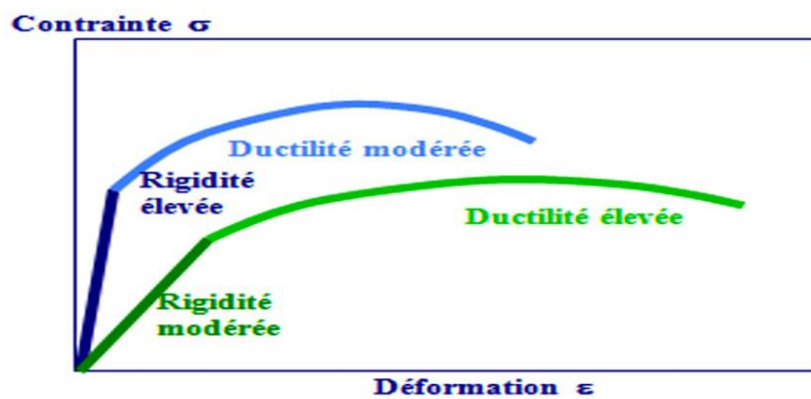


Figure 8. Courbe contrainte-déformation. Deux matériaux avec des rigidités et des ductilités différentes

### II.1.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre et dans la première partie nous avons présenté une brève recherche bibliographique concernant le bisulfure de molybdène massif (3 D) et bidimensionnelle (2 D) avec leurs propriétés optiques, mécaniques, ainsi leurs applications technologique et leurs fabrications. Dans la deuxième partie un résumé décrivant les principes généraux de la théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) et les équations de Kohn-Sham. Cette théorie est précise mais pour la rendre utilisable, des approximations doivent être introduite pour le terme d'échange corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui améliore la description du système étudié dans certains cas, et la fin de ce chapitre le concept de l'essai contrainte-déformation.



**CHAPITRE 2**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

## I. INTRODUCTION

Ce chapitre des résultats et discussions est divisés en deux parties : Dans la première, nous présentons les résultats en 3D du matériau MoS<sub>2</sub>, avec une discussion sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques ainsi que les propriétés optiques. La deuxième partie sera consacrée à l'étude du MoS<sub>2</sub> en 2D. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [23], les calculs ont été mené avec le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energie Package)[24] qui utilise la méthode des ondes planes (PW) et celle des pseudo-potentiels (PP) ultra soft introduit par Vanderbilt[25]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE)[26].

## III ETUDE DU MOS<sub>2</sub> EN 3D

### III.1 PARAMETRES DE CALCUL

Le choix du pseudo-potential permet d'avoir les configurations de valence des atomes Mo, S et suivantes:

**Tableau III 1 : Les états de valence des éléments**

Mo	<b>Z=42</b>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$
S	<b>Z= 16</b>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

**Tableau III 2 : Les données des éléments de MoS<sub>2</sub>**

Élément	Symbole	Masse atomique g/mol <sup>-1</sup>	Atomes	Pour cent en masse
Molybdène	Mo	95.96	1	59.9413
soufre	S	32.065	2	40.0587

III.2 PROPRIETES PHYSIQUES DU  $MoS_2$

III.2.1 PROPRIETES STRUCTURALES

Avant de calculer les propriétés que l'on cherche, il faut tout d'abord optimiser la structure pour obtenir une structure relaxée et plus stable qui correspond à une énergie totale minimale. Cela consiste à minimiser la pression et les forces dites forces d'Hellmann-Feynman[27] exercés sur chaque atome du solide

Le code CASTEP exploite l'algorithme proposé par Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [28] pour faire varier tous les paramètres structuraux ensemble et trouver la géométrie d'équilibre. La structure est considérée optimale lorsque les critères suivants sont remplis :

- Tolérance par rapport à l'énergie :  $5.10^{-6}$  eV/atome.
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.01 eV/Å.
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.02GPa.
- Tolérance par rapport au déplacement maximal :  $5.10^{-4}$

Tableau III 4 : Les paramètres structuraux du  $MoS_2$  à pression 0 GPa et les autres calculs.

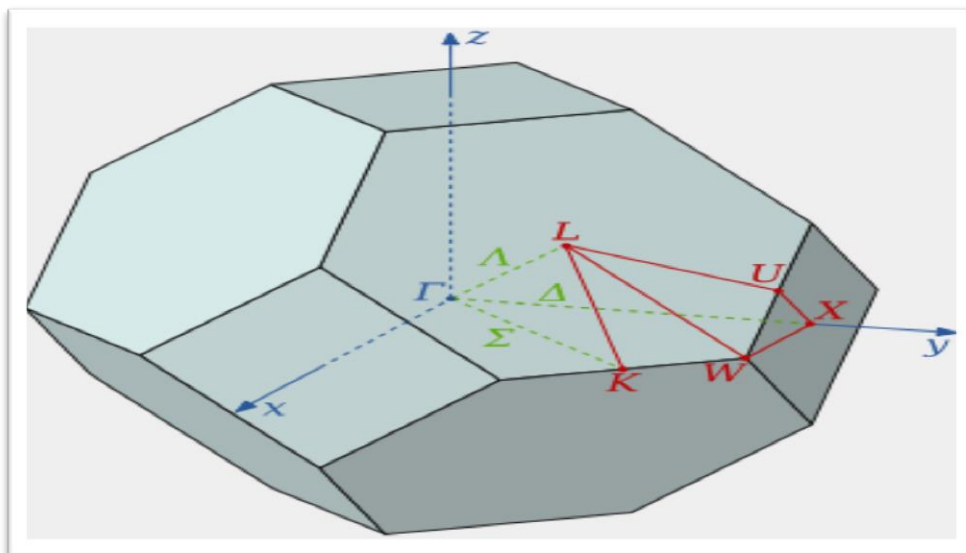
Tableau III 4 : Les paramètres structuraux du $MoS_2$ à pression 0 GPa et les autres calculs.			
<b>Système</b>		MoS <sub>2</sub>	
<b>Nome chimique</b>		Molybdène disulfure	
<b>Groupe d'espace, Z</b>		hP6, P63 /m mc, N0 194 Z= 52	
<b>Symétrie</b>		hexagonal	
	<b>Avant optimisation MoS<sub>2</sub></b>	<b>après optimisation MoS<sub>2</sub></b>	
<b>Paramètres de maille (Å)</b> (a = b et c )		Notre Cal	Autre Cal
	a = 3.190316	a=3.141671 c=12.546409	a=3.160 [8] c=12.294
	c =14.879004		a=3.15 [9] c=12.3
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	131.151063	107.243 659	V=106.3158

### III.2.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES :

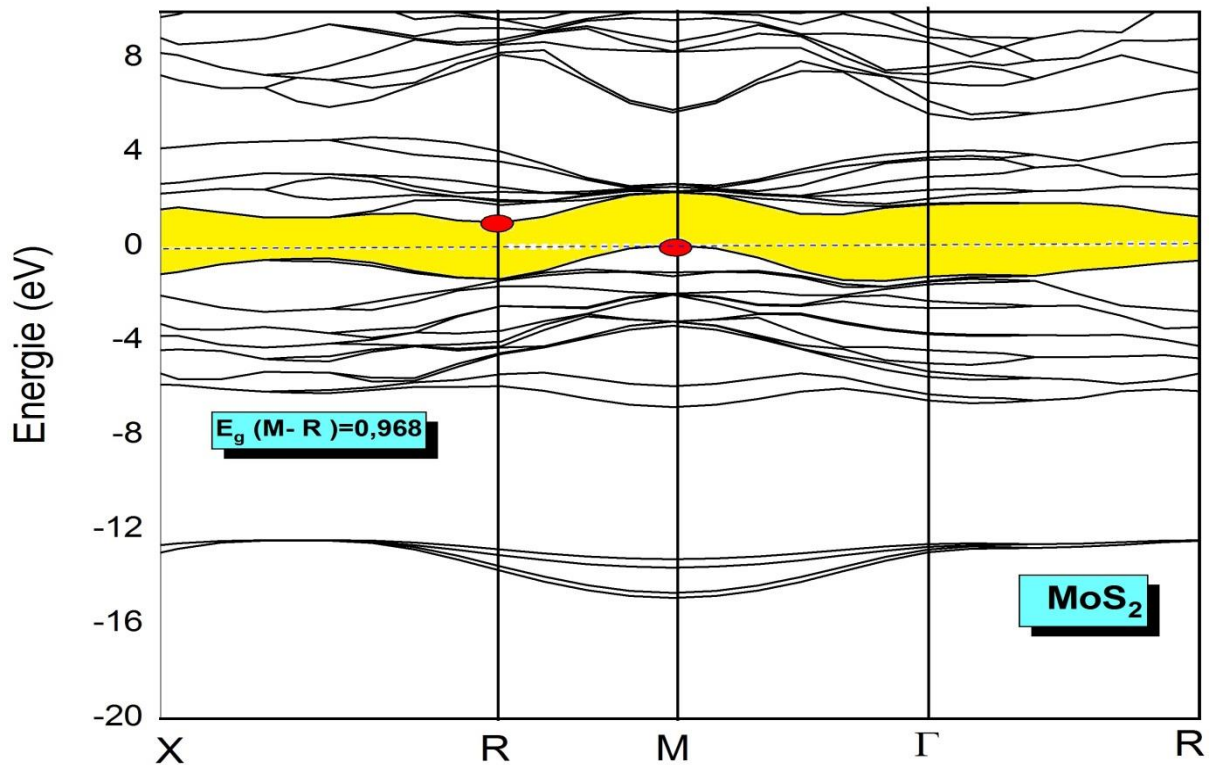
L'analyse de la structure électronique d'un composé permet de préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes qui le constituent. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. L'étude des propriétés électroniques permettent ; d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, de déterminer l'énergie de gap, de savoir la distribution des charges...etc. Pour investir les propriétés électroniques des composés étudiés nous avons calculés leurs structures de bandes et leurs densités d'état en utilisant les paramètres de maille des structures optimisées. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons «d'outils » complémentaires qui sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure des bandes d'énergie électroniques.

#### III.2.2.1 STRUCTURES DES BANDES D'ENERGIE

La **Figure III.2** la structure des bandes d'énergie de MoS<sub>2</sub> du calculées la long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à la structure hexagonale reliant les points, (voir la Figure III. 1)



*Figure III.2.2.1. 1 : Première zone de Brillouin pour le réseau hexagonale et les points-k de haute*



*Figure III.2.2.1.2 : La structure des bandes d'énergie du composé MoS<sub>2</sub> dans le calculée par GGA-PBE*

Sur la **Figure III.2** La bande interdite (la zone en jaune) séparant la bande de valence en dessous du niveau Fermi  $E_F$  de la bande de conduction en dessus de  $E_F$  indique que le MoS<sub>2</sub> est des semi-conducteurs. En effet, le maximum de la bande de valence (BV) se situe au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction (BC) se trouve au point R pour MoS<sub>2</sub>, ce qui nous donne un gap indirect  $E_g = 0.968$  eV.

Matériaux	Gap (eV)	Nos calculs	Autre calcul
MoS2	Indirect	0.968 ev	0.788 ev [10]

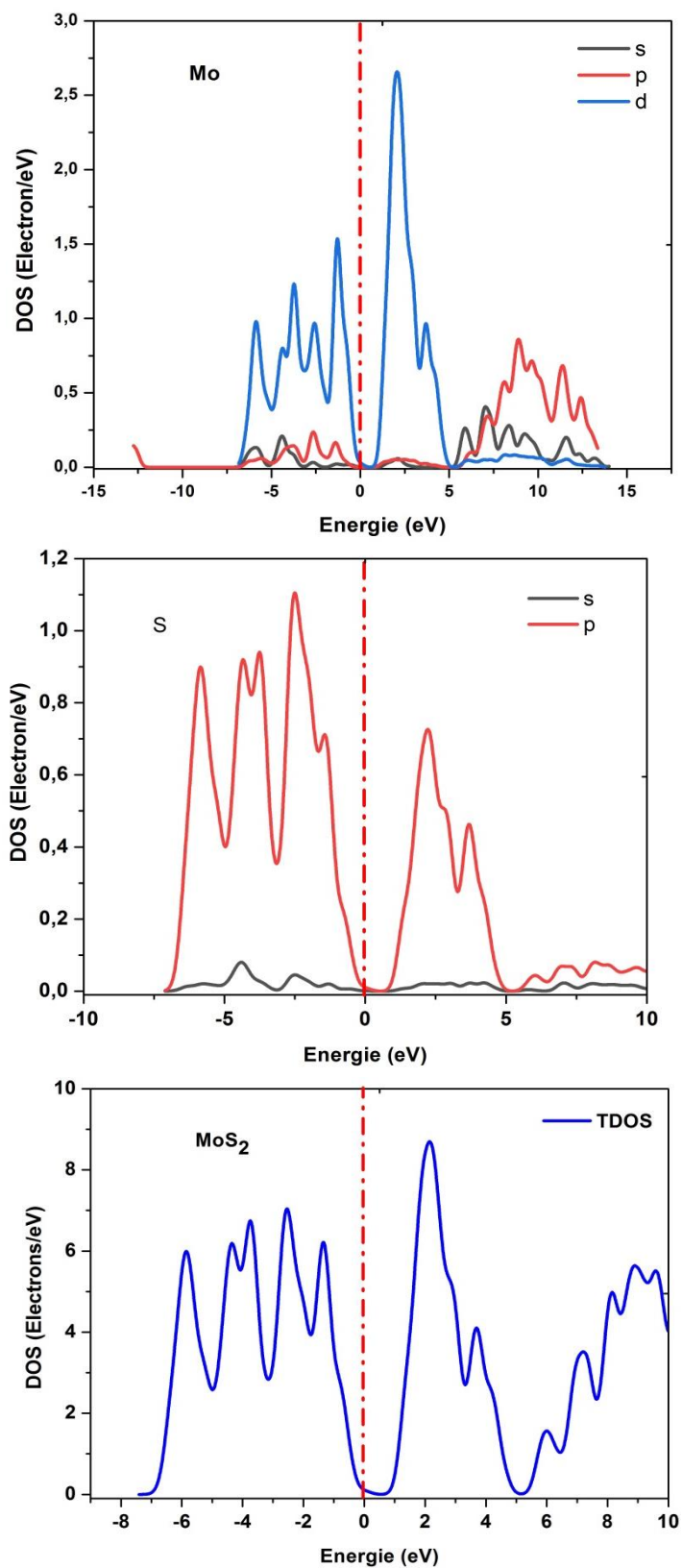
**Tableau III.5** : Gaps calculé par les approches GGA-PBE, et comparaison avec les résultats théoriques disponibles

Pour une description précise des spectres de la structure de bandes de ces matériaux on complète cette étude par une analyse des diagrammes des densités d'états électroniques correspondantes.

### III.2.2.2 DENSITE D'ETATS ELECTRONIQUES

Dans la théorie de bandes, les courbes de la densité d'états électroniques (DOS : Densité Of States) quantifient le nombre d'états électroniques, généralement noté  $N(E)$ , que possède une énergie donnée dans le composé. Pratiquement, on définit la densité d'états  $N(E)$  tel que la valeur  $N(E)dE$  représente le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre  $E$  et  $E+dE$  par unité de volume du solide, ou par maille élémentaires.

Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies est généralement fixée au niveau de Fermi. Les courbes de la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour un composé un courbes donnant le TDOS et le PDOS des de un matériau sont similaires avec quelques différences dans les détails. Selon la **Figure III. 3**, on peut constater que les courbes de la densité d'état totale TDOS peuvent être divisées en trois régions distinctes par rapport à l'énergie pour MoS2.



*Figure III.2.2.2. 3 : distribution de la densité des états électroniques dans le MoS<sub>2</sub> calculée par GGA-PBE.*

### III.2.3 PROPRIETES OPTIQUES

Lorsqu'une onde électromagnétique de puissance suffisante éclaire un matériau, elle induit des transitions d'électrons entre les états occupés (au-dessous  $E_F$ ) et les états inoccupés (au-dessus  $E_F$ ). Il est clair que l'étude de ces transitions devait fournir une certaine compréhension des propriétés électroniques des matériaux comme la structure de bandes d'énergie.

Les spectres de la réflectivité, de l'absorption, de l'indice de réfraction, du coefficient d'extinction et la fonction diélectrique décrivant la réponse optique de MoS<sub>2</sub> ont été calculés dans une large gamme spectrale pour trois polarisations de l'onde incidente. Les résultats des calculs effectués dans l'approximation GGA-PBE moyennant une grille d'échantillonnage plus dense des points  $K 12 \times 12 \times 4$  seront présentés et discutés dans cette partie.

#### III.2.3.1 LA FONCTION DIELECTRIQUE

Le comportement d'un solide vis-à-vis de la lumière est décrit par sa fonction diélectrique. Cette fonction complexe, notée souvent  $\varepsilon(\omega, k)$ , 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. Pratiquement,  $\varepsilon(\omega, k)$  est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction induites dans un solide. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.1})$$

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. En effet, chacune peut être déduite connaissant l'autre en utilisant la relation de Kramers-Kronig[29] :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \\ \varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Où  $\omega$  sont la fréquence et  $P$  la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Pratiquement, dans les calculs DFT on détermine la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  et la partie réelle est ensuite dérivée de celle-ci en utilisant la relation de Kramer –Kronig. Ainsi toutes les autres observables optiques seront déterminées.

La **Figure III.4** illustre les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de composés  $\text{MoS}_2$  calculés à pression nulle dans un intervalle d'énergie de 0 à ....eV pour les trois polarisations parallèles aux axes a, b et c.

Nous signalons à ce niveau que les courbes sont identiques dans les trois directions. Donc les propriétés optiques de ces matériaux sont isotropes.

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  illustre la perte d'énergie liée à l'absorption des photons par le milieu. Les principales contributions dans les spectres de la fonction  $\varepsilon_2(\omega)$  sont dues aux transitions optiques directes des états occupés de la bande de valence aux états inoccupés de la bande de conduction. Il est donc possible de donner des explications aux pics observés dans  $\varepsilon_2(\omega)$  à partir des spectres DOS calculés. Le pic le plus intense centré à eV et eV pour la structure, respectivement, est attribué à la transition inter bandes entre les états  $p$  de l'atome et les bandes de conduction principalement formée des états  $d$  de

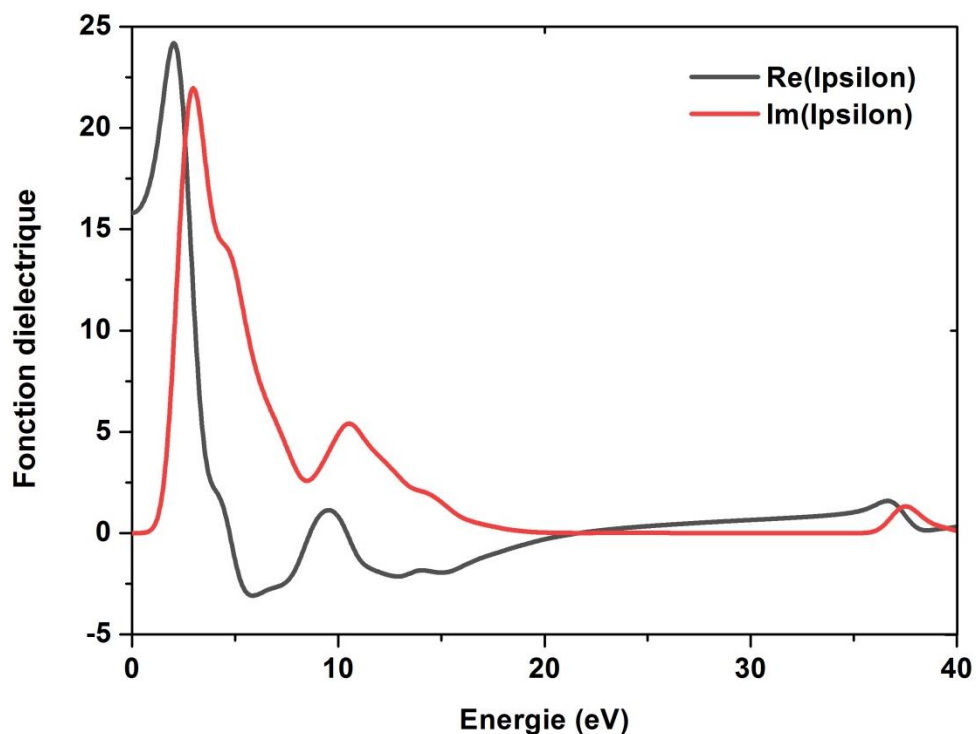


Figure III.2.1.1 : Fonction diélectrique de composés  $\text{MoS}_2$  à pression nulle.

### III.2.3.2 L'INDICE DE REFRACTION

L'indice de réfraction est l'un des paramètres optiques les plus importants dans matériaux. Généralement, il dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique incidente. Lorsque l'onde électromagnétique perd son énergie pendant sa propagation, l'indice de réfraction devient complexe ; une partie réelle est habituellement l'indice de réfraction  $n$  et la partie imaginaire est dite le coefficient d'extinction  $k$ . Les deux paramètres sont donnés par

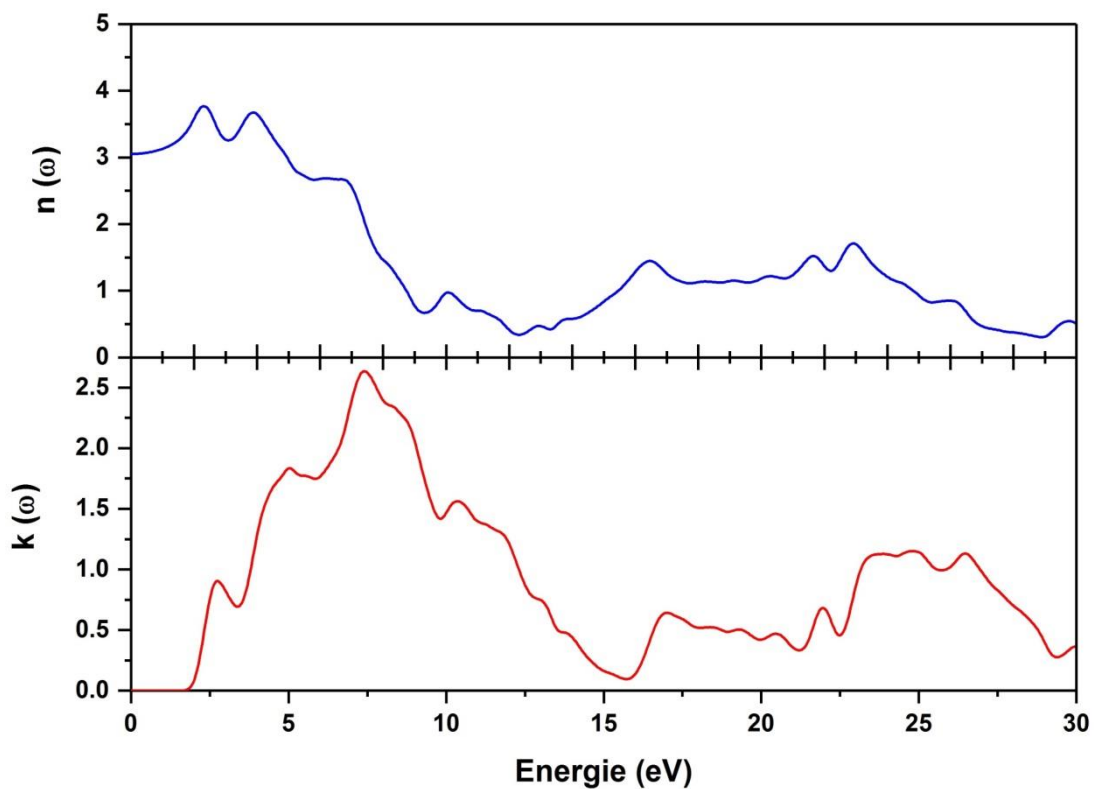


Figure III.2.3.1. 5 : L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour MoS<sub>2</sub>

les expressions suivantes [29] :

$$\begin{aligned} n(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \\ k(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

La **Figure III.5** présente les variations de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  en fonction de l'énergie des photons incidents.

### III.2.3.3 LE COEFFICIENT D'ABSORPTION

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction  $k(\omega)$  par la relation suivante [30] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.4})$$

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

La **Figure III.6**, montre que l'absorption commence pour notre composé à transition optique entre les bandes de valence et les bandes de conduction. D'après la **Figure III.6**.

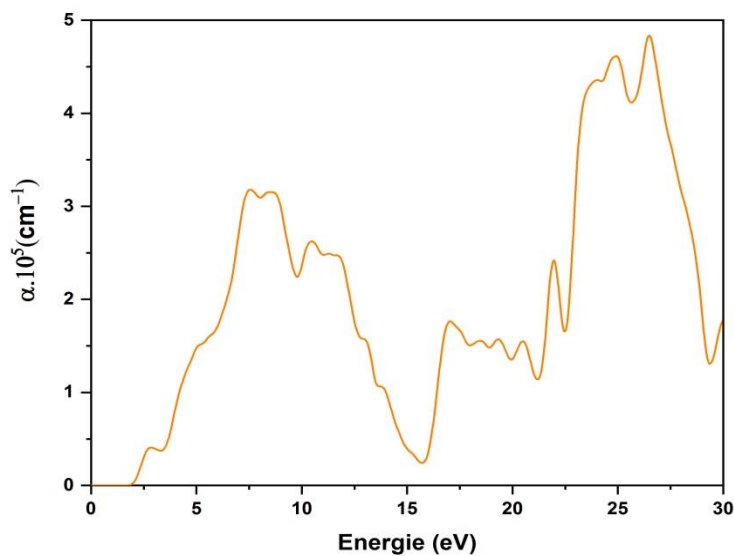
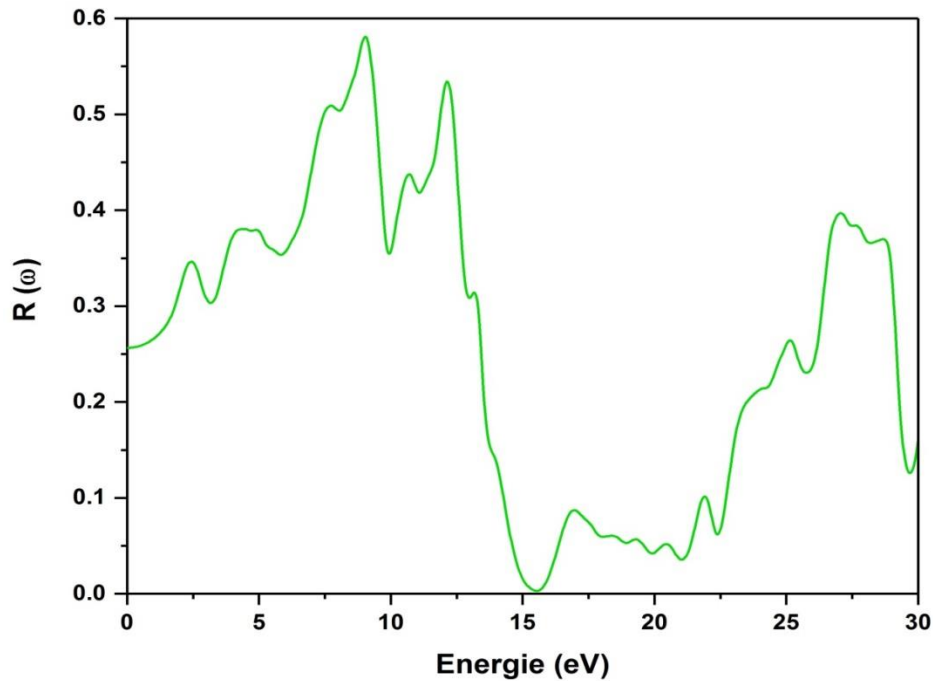


Figure III.6 : La courbe d'absorption calculée pour le MoS2 à 0 GPa

### III.2.3.4 SPECTRES DE LA REFLECTIVITE

On peut définir un autre paramètre très important qui est celui du coefficient de réflexion  $r(\omega)$ , qui caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide. Cette quantité est liée à la fonction diélectrique par la relation (I.10).

Les spectres de la réflectivité de nos matériaux sont représentés dans la **Figure III.12**. La valeur limite de la réflectivité à une fréquence nulle  $R(0)$  est trouvée égale à dans les deux matériaux. Dans le domaine des fréquences infrarouges, le matériau étudié possède une réflectivité faible, donc, il est transparent dans ce domaine d'énergie. La fonction  $R(\omega)$  est



**Figure III.2.3.4.7 :** Les spectres de la réflectivité du MoS<sub>2</sub> à 0 GPa maximale dans le domaine d'énergie entre eV et eV avec une réflectivité de %pour % pour

### III.2.4 PROPRIETES ELASTIQUES

Les propriétés élastiques des matériaux sont liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide. A partir des constants élastiques, on peut déterminer l'ensemble des grandeurs : Module de compressibilité ( $B$ ), module de Young ( $E$ ), module de cisaillement ( $G$ ), coefficient de poisson ( $\nu$ ) et l'anisotropie ( $A$ ), qui nous permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale. Les constantes d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique. Les matériaux à symétrie hexagonal possèdent seulement 6 constantes d'élasticités indépendantes à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ .

#### III.2.4.1 TENSEUR DES CONSTANTES ELASTIQUES $C_{ij}$ :

Les constantes d'élasticités  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  du tenseur  $C_{ij}$  sont calculées à pression nulle et rapporté dans le **Tableau III.5**. Du Tableau, on constate que les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. De plus plus résistant de telles contraintes Les faibles valeurs de  $C_{12}$  et  $C_{44}$  dans le cas de indiquent que ce composé est moins résistant à un cisaillement monoclinique dans

Nos résultats calculés pour les constants élastiques sont en bon accord avec celle données par Liang et *al.*[31].

MoS <sub>2</sub>	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
	225.01	52.53	5	23.8	12.12	86.24

**Tableau III.2.4.1.6** : les valeurs des éléments tenseurs d'élasticité calculés à pression nulle pour la structure hexagonale

#### III.2.4.2 STABILITE MECANIQUE

Les résultats obtenus à la pression nulle confirment la stabilité mécanique de  $MoS_2$  dans la structure hexagonale car les critères de stabilité sont vérifiés

III.2.4.3 MODULES D'ELASTICITE

La connaissance des constantes élastiques permet de calculer la compressibilité  $B$ , Les modules de Young et de cisaillement  $E$  et  $G$ , ainsi que le coefficient de Poisson  $\nu$  qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau.

Tableau III. 7 : Modules d'élasticité isotropes calculés à 0 Gap

	$B_H$	$G_H$	$E_H$	$\nu$	B/G	$H_V$
MoS <sub>2</sub>	44.00311	34.78620	20.59399	82.5939	1.2649	8.69046
	$B_R$	$G_R$	$E_R$	$\nu$	B/G	$H_R$
	21.453	20.061	8.089	45.887	1.069	7.120
	$B_V$	$G_V$	$E_V$		B/G	$H_V$
	66.542	49.51	33.53	119.015	1.343	10.414

Les résultats obtenus et présentés dans le **Tableau III. 5** montrent le suivant :

- Les valeurs très proches de  $B$  (module de compressibilité) indiquent que le composé  $MoS_2$  dans le phase possède presque la même résistance au changement de volume sous l'action d'une pression hydrostatique.
- Le module de cisaillement  $G$  représente la résistance à la déformation plastique qui est lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionicité. La résistance au cisaillement représentée par  $G$  décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume des systèmes étudiés. Ce comportement est bien vérifié dans le cas des deux composés étudiés.
- Pour le  $MoS_2$  composés, le module de cisaillement  $G$  est inférieur au module de compression  $B$ , par conséquent on déduit qu'ils sont plus résistifs à la compression volumique qu'au cisaillement.
- Sont autant que le contraste soit prononcé, le module de Young  $E$  et le module de cisaillement  $G$  sont plus grands que est plus résistant à la traction (plus rigide)
- La résistance d'un matériau aux dommages causés par un champ de forces de cisaillement et de compression (ou bien sa ductilité) est déterminée le rapport  $B/G$ . Pugh [32], a proposé la relation empirique ( $B/G=1.75$ ) reliant le module de

compressibilité  $B$  au module de cisaillement. Si  $B/G > 1.75$ , le matériau est ductile, autrement, il est fragile. Les valeurs du rapport  $B/G$  sont supérieures à ( ) pour les de composé  $MoS_2$  Par conséquent, d'après la suggestion de Pugh, ces systèmes doivent être classés comme matériaux ductiles.

**III.2.5 ANISOTROPIE DU COMPORTEMENT ELASTIQUE**

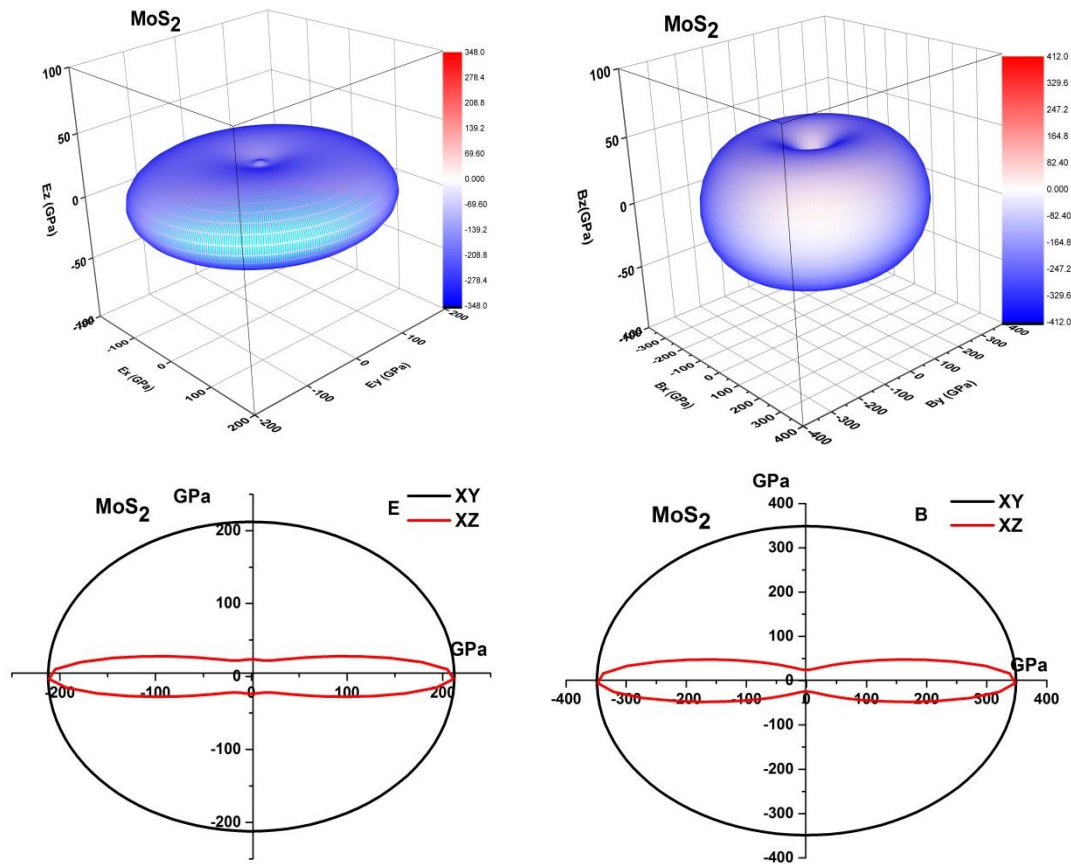
En physique, l'anisotropie implique qu'une propriété physique dépend des directions Cristallographiques de la structure. Donc, il est nécessaire d'évaluer l'anisotropie élastique d'un solide pour comprendre la variation de ces propriétés mécanique dans les différentes directions. Pour évaluer l'anisotropie élastique d'un matériau, il existe une manière utile qui donne une visualisation de l'anisotropie élastique par une représentation du module de Young et module de compression dans un espace tridimensionnel (3D) et (2D). Les trois dimensions de la surface fermé qui représentent la dépendance du module de Young  $E$  et module de compression  $B$  dans une direction dans le cristal ayant une structure hexagonale sont décrites par les relations Suivantes :

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33})l_3^2 \dots\dots(1)$$

$$\frac{1}{E} = (1 - l_3^2)^2 S_{11} + S_{33}l_3^4 + l_3^2(1 - l_3^2) + (2S_{13} + S_{44}) \dots\dots(2)$$

$$l_1 = \sin\theta \cos \varphi, l_2 = \sin\theta \sin \varphi ; \quad l_3 = \cos \varphi$$

Dans les deux équations au-dessus ; les  $S_{ij}$  sont les constants élastiques de compliances et  $l_1$ ,  $l_2$  et  $l_3$ , sont les cosinus directeur par rapport à l'axe des  $x$ ,  $y$  et  $z$ , respectivement. Dans une représentation 3D et 2D la distance entre l'origine du système de coordonnées à cette surface est égale à la valeur du module représenté dans une direction donnée. Dans une représentation 3D, un matériau isotrope présenterait une forme sphérique, et l'écart par rapport à la forme sphérique indique le degré d'anisotropie [15].



**Figure III.2.5. 8 :** Anisotropie du module de Young et de compression du matériau MoS2 en 3D et 2D.

Il est intéressant de noter que la valeur maximale du module de Young pour le matériau MoS2, aurait lieu dans le plan (XY), quand la contrainte est appliquée dans l'une des directions [100], [010]. Tandis que la valeur minimale est réalisée dans le plan (XZ) et YZ, lorsque la contrainte est appliquée dans la direction principale [001].

On peut facilement voir que le module de Young et de compression sont anisotrope dans le plan XY et anisotrope dans les plans XZ et YZ.

Les projections du module de compression dans les deux différents plans tracées, montrent clairement que le module de compression le long de l'axe a et b sont les plus grand, ce qui implique que la compression le long de l'axe a et b sont difficile que la compression le long de l'axe c.

Les résultats montrent aussi clairement que la réponse élastique à une traction/compression uni axiale est presque identique dans le plan XY pour MoS2.

### III.2.6 L'EFFET SOUS PRESSION DE TRACTION.

Les propriétés mécaniques des matériaux sont d'un grand intérêt puisqu'elles conditionnent non seulement les problèmes de mise en forme des matériaux mais également leur comportement en service dans des applications industrielles extrêmement diversifiées. Le choix du matériau d'une Pièce industrielle dépendra de Propriétés mécaniques, résistance, dureté, ductilité ... Il est donc nécessaire de mesurer ces grandeurs physiques par des essais mécaniques. L'essai de traction est le procédé expérimental le plus largement utilisé dans l'étude du comportement mécanique, il permet l'étude des propriétés mécaniques de base.

#### III.2.6.1 METHODE DE CALCUL

Dans cette partie je présente l'étude du comportement mécanique du matériau MoS<sub>2</sub>, Sous l'effet de pression en appliquant une traction sur le matériau jusqu'à arriver à la limite élastique ou les liaisons atomiques dans le matériau seront détruites. Le mécanisme de déformation mécanique de ce matériau est d'appliquer une pression de traction uniaxiale (a, b ou c) ; puis calculer la déformation correspondante. Nous allons répéter le processus pour plusieurs pressions de traction dans le but de tracer la courbe contrainte-déformation en traction dans les directions (a ; b ; et c).

Tableau... Traction uniaxial (direction a)

P	a	b	c	$\Delta a/a$	$\Delta b/b$	$\Delta c/c$
0	3,141671	3,141671	12,546409	0	0	0
5	3,191852	3,120257	12,345711	0,015721594	0,00681612	0,01599645
10	3,267291	3,10365	12,125191	0,038447754	0,01210216	0,03357279
20	3,452253	3,057888	11,647291	0,089965017	0,02666829	0,07166337
30	3,569557	2,965572	11,137708	0,119870897	0,05605265	0,11227922
35	3,689602	2,923836	10,835625	0,148506804	0,0693373	0,13635647
40	6.191141	2.849863	6.245950			

Tableau... Traction uniaxial (direction c)

P	a	b	c	$\Delta a/a$	$\Delta b/b$	$\Delta c/c$
0	3,141671	3,141671	12,546409	0	0	0
5	3,095592	3,095596	12,922693	0,01466704	0,01466576	0,02911808
10	3,044391	3,044391	13,359394	0,03096441	0,03096441	0,06085493
20	2,946749	2,946761	14,261096	0,06204405	0,06204023	0,12023529
30	2,864304	2,864306	15,093937	0,08828646	0,08828582	0,16877823
40	2,791438	2,791439	15,892225	0,11147985	0,11147953	0,21053163
50	2,732546	2,732549	16,584616	0,13022528	0,13022433	0,24349114
55	1,958556	4,456936	14,186283	0,37658781	0,41865141	0,11559575

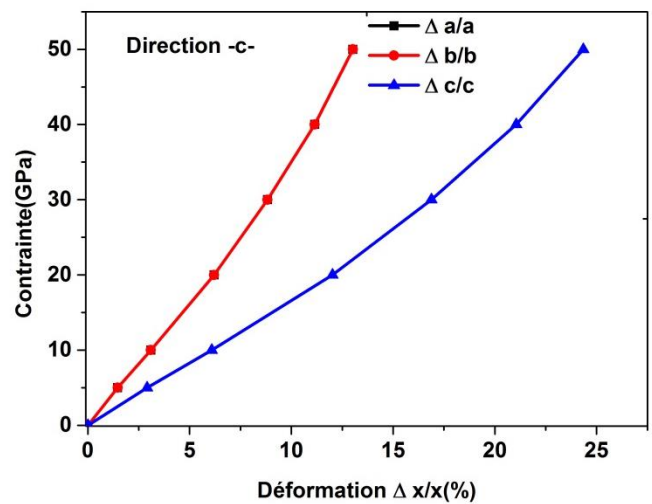
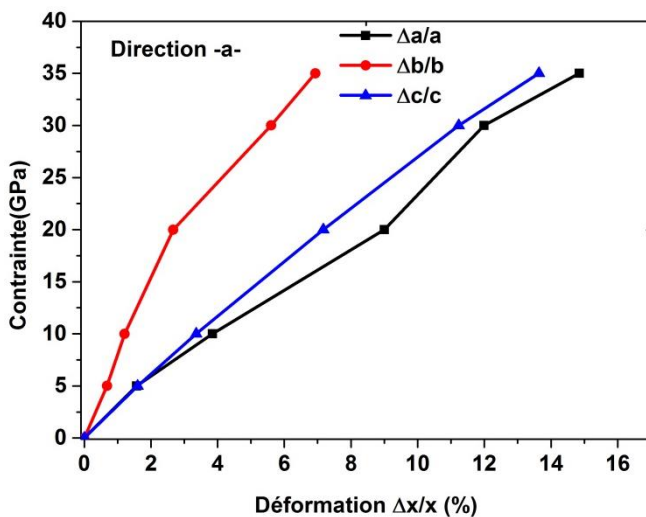


Fig. Courbe contrainte-déformation : a) Traction uniaxial -a-, b) Traction uniaxial -c-

IV ETUDE DU  $\text{MoS}_2$  EN 2D

## IV.1 PARAMETRES DE CALCUL

- Tolérance par rapport à l'énergie :  $5 \times 10^{-6}$  eV/atome.
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.01 eV/Å.
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.020 Gap.
- Tolérance par rapport au déplacement maximal :  $5 \times 10^{-4}$  Å.

**Tableau III. 9:** Les paramètres structuraux calculer (Cal) à pression 0 Gap et les autres calculs en 2D du matériau - $\text{MoS}_2$

	<b>Nos calculs</b>	<b>Autre calculs</b>
<b>Paramètres</b>	a =3.140	a = 3.13 c = 12.3 [31]
<b>(a=b et c)</b>	c =12.548	a = 3.16 c= 12.535 [31]
$V(\text{Å}^3)$	107.1627	

IV.1.1.1 PROPRIETES PHYSIQUES DU  $MoS_2$

IV.1.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES :

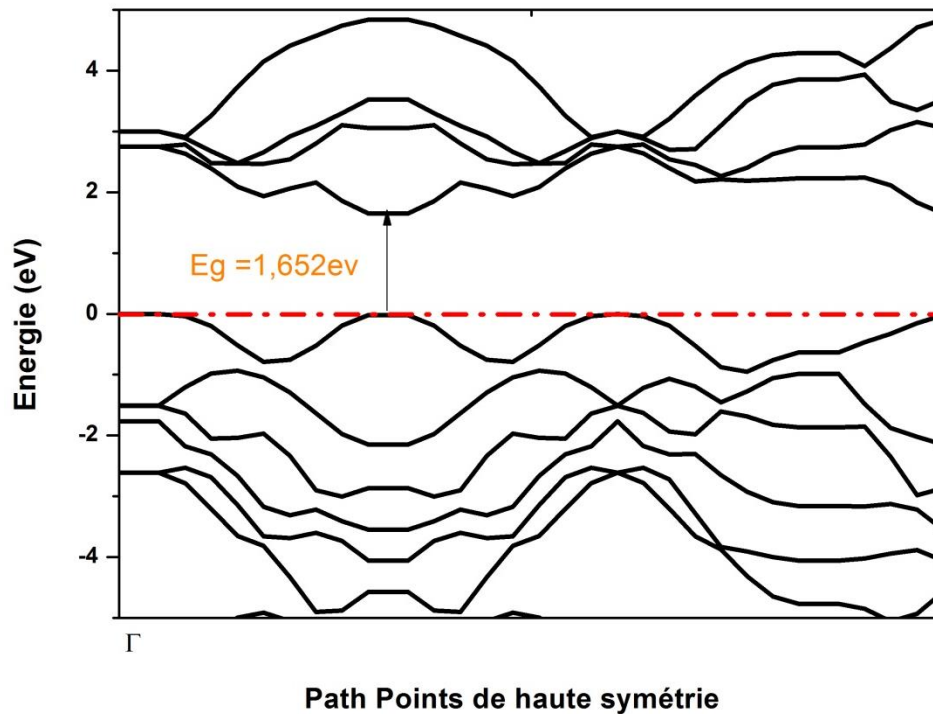
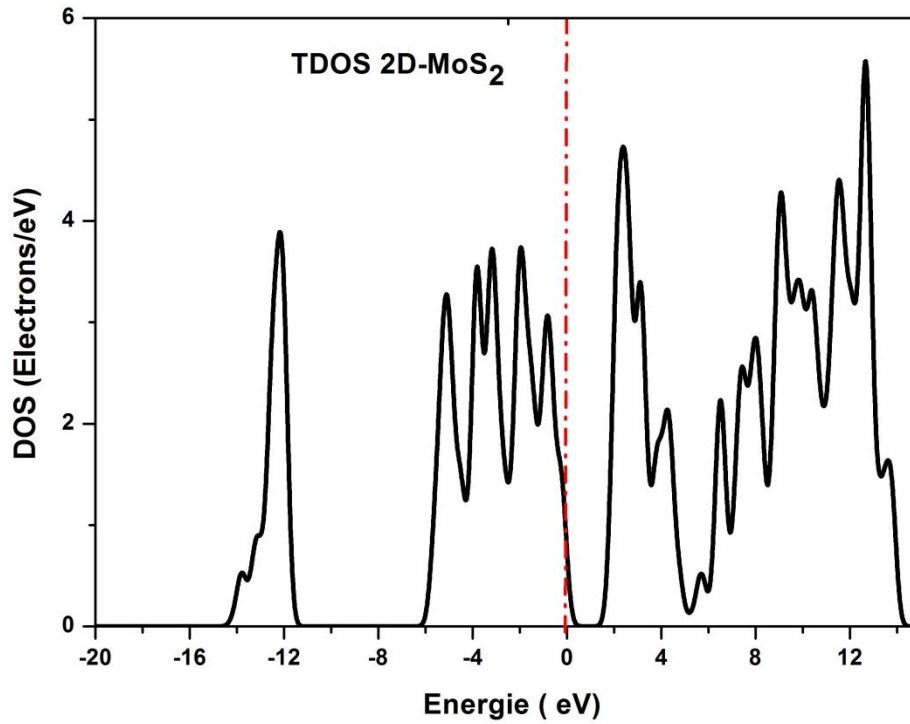


Figure III.4: La structure des bandes d'énergie du composé  $MoS_2$  dans les 2 D calculées par GGA-PBE.

Tableau III. 10 :

Matériaux	Gap	Notre cal	Autre cal
$MoS_2$	Direct	1.652 eV	1.679 eV [31] 1.90 eV [31]

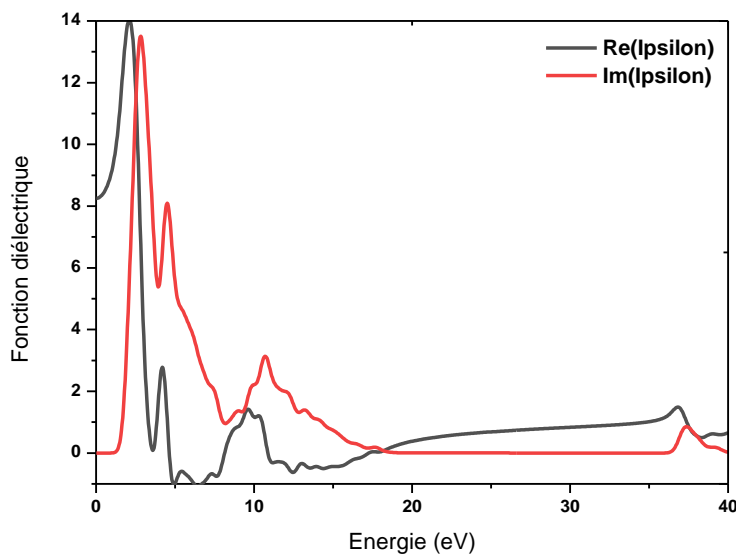


**Figure IV.1.3.** : Distribution de la densité des états électroniques dans le MoS<sub>2</sub> (2D) calculée par GGA-PBE.

**IV.1.3 DENSITE D'ETATS ELECTRONIQUES**

**IV.1.4 PROPRIETES OPTIQUES :**

**IV.1.4.1 LA FONCTION DIELECTRIQUE**



**Figure IV.1.4.1.** : Fonction diélectrique calculés pour MoS<sub>2</sub> à 0 GPa.

IV.1.4.2 L'INDICE DE REFRACTION

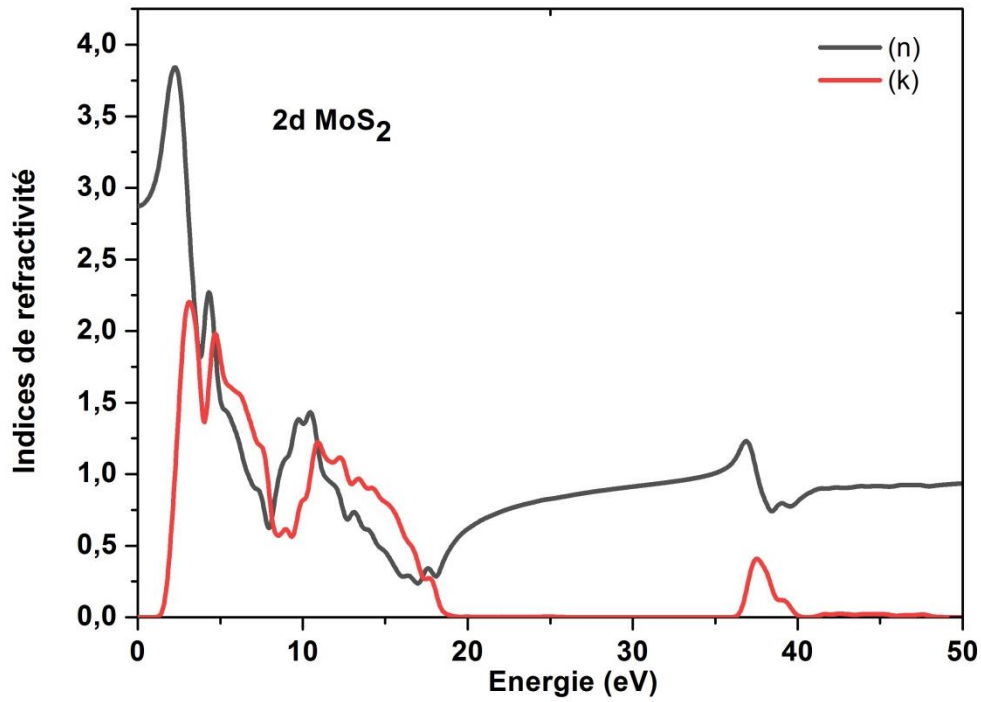


Figure IV.1.4.2. : L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés pour MoS<sub>2</sub> à 0 GPa.

IV.1.4.3 LE COEFFICIENT D'ABSORPTION

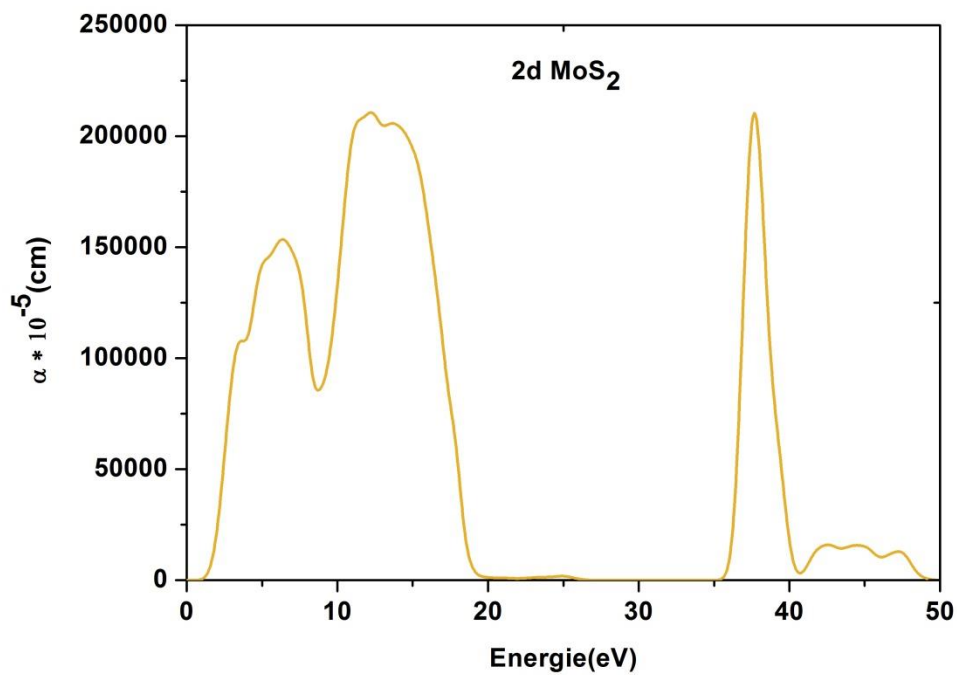


Figure III. : La courbe d'absorption calculée pour le MoS<sub>2</sub> à 0 GPa

## IV.1.4.4 SPECTRES DE LA REFLECTIVITE

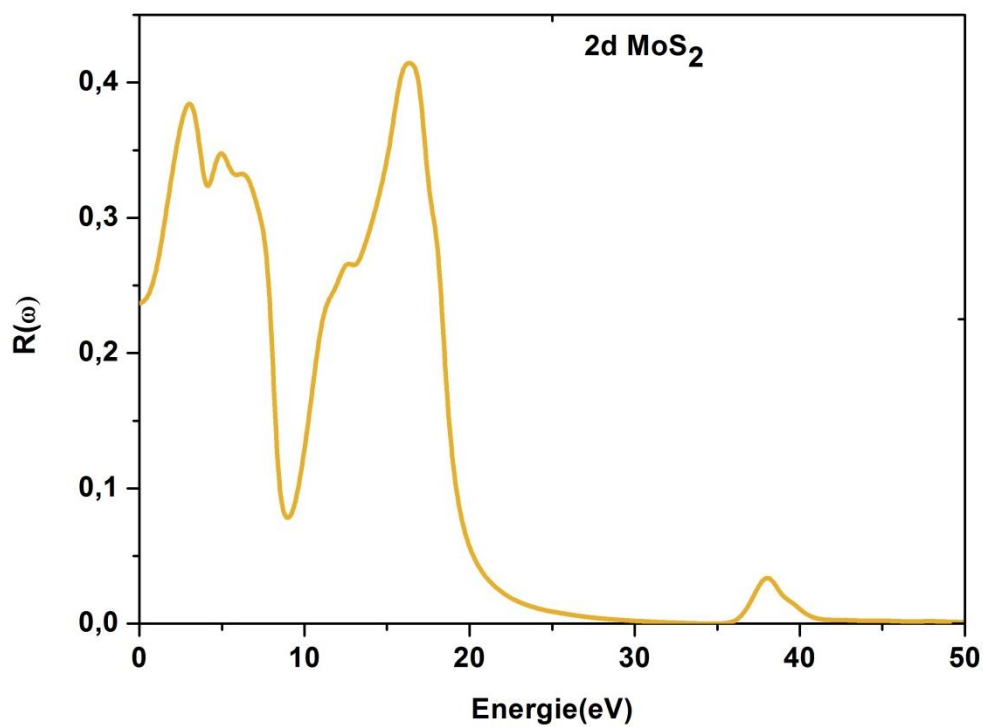


Figure IV.1.4.4. :Les spectres de la réflectivité du MoS<sub>2</sub> à 0 GPa

## IV.1.4.5 REFERENCES

1. Johnston, C.T., et al., Sorption of nitroaromatic compounds on clay surfaces. *Handbook of Layered Materials*, 2004: p. 155-189.
2. Yazyev, O.V. and A. Kis, MoS<sub>2</sub> and semiconductors in the flatland. *Materials Today*, 2015. **18**(1): p. 20-30.
3. Kam, K.-K., Electrical properties of WSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and their use as photoanodes in a semiconductor liquid junction solar cell. 1982.
4. Ballif, C., Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> en vue d'applications photovoltaïques, 1998, EPFL.
5. Novoselov, K.S., et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005. **438**(7065): p. 197-200.
6. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, The rise of graphene, in *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals 2010*, World Scientific. p. 11-19.
7. Neto, A.C., et al., The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 2009. **81**(1): p. 109.
8. Jin, C., et al., Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Physical review letters*, 2009. **102**(19): p. 195505.
9. Mak, K.F., et al., Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, 2010. **105**(13): p. 136805.
10. Mak, K.F., et al., Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity. *Nature nanotechnology*, 2012. **7**(8): p. 494-498.
11. Yue, Q., et al., Functionalization of monolayer MoS<sub>2</sub> by substitutional doping: a first-principles study. *Physics Letters A*, 2013. **377**(19-20): p. 1362-1367.
12. Coleman, J.N., et al., Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2011. **331**(6017): p. 568-571.
13. Castellanos-Gomez, A., et al., Laser-thinning of MoS<sub>2</sub>: on demand generation of a single-layer semiconductor. *Nano letters*, 2012. **12**(6): p. 3187-3192.
14. AMMI, D., Modélisation des propriétés structurales,

électroniques et optiques des polymères

conjugués PPP et PPV, in *PHYSIQUE DES MATÉRIAUX 2013*, UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU.

15. Parr, R. and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York, 1989.
16. Farida, K., *Etude DFT Relativiste de la Structure*

Electronique et de la Réactivité des Complexes

Organométalliques d'Actinides, in *Physique*, UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU.

17. Born, M. and R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 1927. **389**(20): p. 457-484.
18. Mourad, S., *Semi-conducteurs polaires : Etude des propriétés structurales,*

vibrationnelles et thermodynamiques, in *Physique 2013*, Université 8 Mai 1945, Guelma.

19. Fock, V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 1930. **61**(1-2): p. 126-148.
20. SARI, A., *Etude ab-initio des propriétés Structurales, Electroniques et*

Elastiques d'Alliages intermétalliques : Matériaux Prometteurs

pour le Stockage de l'Hydrogène., in *Physique 2015*, UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD DE TLEMEN.

21. Hakim, M.Y.e.A., *Etude des propriétés physico-chimiques des nano systèmes Lin et NaLin : Etude à travers la DFT*, in *Chimie2016*, A. MIRA - Béjaïa.
22. Farida, S., *Etude ab initio de la coadsorption de Li et H sur des surfaces et des agrégats de platine*, in *PHYSIQUE, MODULO MAMMERI DE TIZI-OUZOU*.
23. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Physical review*, 1965. **140**(4A): p. A1133.
24. Segall, M., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002. **14**(11): p. 2717.
25. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. *Physical review B*, 1990. **41**(11): p. 7892.
26. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. *Physical review letters*, 1996. **77**(18): p. 3865.
27. Feynman, R.P., *Forces in molecules*. *Physical review*, 1939. **56**(4): p. 340.
28. Fischer, T.H. and J. Almlof, *General methods for geometry and wave function optimization*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992. **96**(24): p. 9768-9774.
29. 尾中龍猛, F. Wooten: *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York and London, 1972, 260 ページ, 23.5×16cm, 4,660 円. *日本物理學會誌*, 1973. **28**(9): p. 803-804.
30. Goubin, F., *Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération*, 2003, Université de Nantes.
31. Ma, X., et al., *Pressure-induced phase transition and elastic properties of TiO2 polymorphs*. *physica status solidi (b)*, 2009. **246**(9): p. 2132-2139.
32. Pugh, S., XCII. *Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1954. **45**(367): p. 823-843.

[14] S. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45 (1954) 823-843.

## **Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERALE

---

### CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire est le résultat d'un travail de recherche effectué au Laboratoire Physique des Matériaux (LPM), Université Amar Telidji Laghouat. Ce travail qui a été consacré à l'étude des propriétés structurales, électronique, optiques, élastiques et anisotropies du composé  $\text{MoS}_2$  en 3D et 2D dans le but principale est de prédire la pression de traction qui sépare la transition élastique-plastique du matériau et de savoir la direction la plus dure à la traction contre la direction la plus faible à la traction. Cette étude menée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de densité de gradient généralisée, moyennant les code de calcul Castep est divisé en deux volets :

Dans le premier volet je présente les résultats d'optimisation des calculs des propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et anisotropie du  $\text{MoS}_2$  en 3D et à la fin de cette première partie, je présente les résultats d'essai à la traction du  $\text{MoS}_2$  en 3D dans le domaine de déformation élastique sans entrer dans le domaine de déformation plastique.

Dans le deuxième volet je présente les résultats d'optimisation des calculs des propriétés structurales, électroniques, optique, du  $\text{MoS}_2$  en 2D et à la fin de cette partie je présente les résultats d'essai à la traction du  $\text{MoS}_2$  en 2D dans le domaine de déformation élastique sans entrer dans le domaine de déformation plastique.

Les résultats présentés sont en bon accord avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques, ce qui nous a permis d'engager dans l'étude des matériaux 2d.