



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessi-Tébessa  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la matière



**MEMOIRE DE MASTER**

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de la matière condensée

**Thème :**

***Les dichalcogénures propriétés et applications***

Présenté par :

**Hamida Fatiha & Mellouk Nada**

Devant le jury :

<b>Mohamed Amine Tag</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Président</b>
<b>Mohammed Lotfi Benkhedir</b>	<b>Pr</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mourad Khachba</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Examineur</b>

**Date de soutenance : 15/09/2020**

جامعة العربي التبسي - تبسة  
Université Larbi Tébessi - TEBESSA

## اهداء

الحمد لله الذي وفق واعان وشكرا له على توالي توفيقه والصلاة والسلام على خير خلق الله محمد صلى الله عليه وسلم اما بعد...

الى الانسان الذي كيف يكون الصبر طريقا للنجاح ,باعث العزم ,سندي قوتي و فخري امني واماني والدي الحبيب **يوسف** شفاك الله واطال في عمرك

الى من رضاها غايتي وطموحي الى من اعطتني الكثير ولم تنتظر الشكر صاحبة البصمة الصادقة في حياتي والدتي الحبيبة **خيرة ملوك** اطال الله في عمرك

الى رفيق بيتي وعموده نبض قلبي وعروقه زوجي الغالي **رفيق حواوشي** حفظك الله ورعاك

الى قطعة من قلبي الى من ينبض قلبي بحبهم في كل لحظة شقيقاتي الفضليات **سارة,كوثر** و اشقائي الافاضل **ايوب وايهم** وفقكم الله واسعدكم وحفظكم

الى صغيرتي وابنتي ومصدر سعادتنا خيفة الروح **الين** حفظك الله وانبتكي نباتا حسنا

الى كل من قضيت معهم لحظة في مشوار الدراسي صديقات الروح انتن **:فتيحة ,سناء, شهرة ,فاطمة, ريان, سليمة,صبرينة, امال ,منى,عائشة, امينة..**

الى عائلة زوجي الافاضل

الى كل من يذكرهم قلبي ولم يدونهم قلبي

الى من كانوا معنا واليوم غادرونا رحمكم الله

الى من يعرفني من قريب او بعيد

اهدي لكم هذا العمل

نـدى ملـوك

## الاهداء

اهدي تخرجي ما الزمان وما المكان و ما القديم وما الجديد سنكون يوما ما نريد لا الرحلة

ابتدأت ولا الدرب انتهت وما توفيقتي الا بالله

اهدي تخرجي الى اعز الناس و اقربهم الى قلبي

الى والدتي العزيزة "وردة"

الى والدي العزيز "محمد الساسي"

اللذان كانا عوننا وسندا لي، وكان لدعائهما المبارك اعظم الاثر تسيير سفينة البحث حتى

ترسو على هذه الصورة

ابي العزيز اكرر لك اهدائي من اعماق قلبي مازلت لي الاب والابن و الصديق بروقي  
تعاملت واسلوبك معي حرصت ان تكون معي في كل اوقاتي نسال من الله ان يجازيك خيرا  
يا قدوتي ويا محبي ويا فخري وايضا اهدي تخرجي الى روح ابني ايلان عبد اوابه "رائد"

الى روح جدي الطاهرة "يونس"

الى جدتي الغالية

الى اخوتي: رضا، مراد، عبد الرزاق، عزيز، يوسف، حسين، سليمان، عبد الجليل

الى زوجة اخي و الكتكوتة "ملكة"

الى صديقتي ورفيقة دربي "عائشة"

الى اساتذتي و اهل الفضل على الذين حمروني بالتقدير والاحترام والنصيحة والتوجيه و  
الارشاد

الى كل هؤلاء اهديهم هذا العمل سائلة المولى ان ينفعنا به ويمدنا بتوفيقه

حميدة فتيحة

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة ثنائيات الكالكوجينات للمعادن الانتقالية، وقد اخذنا كمثال على هذه المعادن WS2، حيث اعتمدنا في دراستنا على نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام تقريب الأمواج المستوية (APW). قمنا بحساب الخصائص البنيوية والالكترونية مثل كثافة الحالات وعصابات الطاقة بالإضافة الى الخصائص البصرية. قمنا بحساب الخصائص الفيزيائية لتقريب التدرج المعمم للجهد GGA.

النتائج المتحصل عليها ل WS2 تمت مقارنتها مع القيم التجريبية السابقة وجاءت جد متوافقة وقد تم تفسير بعض هذه الخصائص.

**الكلمات المفتاحية:** ثنائيات الكالكوجينات للمعادن الانتقالية، WS2، DFT،

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les dichalcogénures de métaux de transition, à savoir, WS<sub>2</sub>. Nous nous sommes appuyés dans notre étude sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation des ondes planes (APW). Nous avons calculé les propriétés structurelles et électroniques telles que la densité d'état et les bandes d'énergie, ainsi que les propriétés optiques. Nous avons calculé ces caractéristiques sous l'approximation du gradient généralisé GGA.

Les résultats obtenus pour WS<sub>2</sub> ont été comparés aux valeurs expérimentales précédentes et étaient très compatibles, et certaines de ces caractéristiques ont été expliquées.

**Mots-clés** : dichalcogénures de métaux de transition, WS<sub>2</sub>, DFT, APW, GGA.

## **Abstract**

In this work we study the transition metal dichalcogenides, and we have taken as an example of these minerals WS<sub>2</sub>, where we relied in our study on the density functional theory (DFT) using augmented plan wave approximation (APW). We calculated structural and electronic properties such as density of states and energy bands, as well as optical properties. We calculated these characteristics under the generalized gradient approximation GGA.

The results obtained for WS<sub>2</sub> were compared with the previous experimental values and were very compatible, and some of these characteristics were explained.

**Key words:** transition metal dichalcogenides, WS<sub>2</sub>, DFT, APW, GGA.

## Listedes abréviations

**TMDC** Dichalcogénures de métaux de transition

**KS**Kohn et Sham

***E<sub>g</sub>*** L'énergie de gap

**$\rho$**  La densité électronique

***U<sub>eff</sub>*** potentiel effectif

**DFT** Density Functional Theory (La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)

***V<sub>xc</sub>*** Potentiel d'échange et de corrélation

**LDA** Approximation de la densité locale

**GGA** Approximation du gradient généralisé

**DOS** La densité d'états

**PDOS** La densité d'états partielle

***EC*** Bande de conduction

***EV*** Bande de valence

**$\epsilon_1$**  Partie réelle des constantes diélectriques

**$\epsilon_2$**  Partie imaginaire des constantes diélectriques

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. Dichalcogénures de métaux de transition.....</b>	<b>3</b>
1.1. Introduction .....	3
1.2. Les chalcogénures.....	3
1.3. Matériaux de transition .....	4
1.4. Dichalcogénures de métaux de transition TMDCs.....	5
1.5. Chimie des chalcogénures.....	6
1.6. Les défauts intrinsèques dans les chalcogènes .....	11
1.7. Chimie des métaux de transition .....	13
1.8. Théorie de bande de valence .....	15
1.9. Applications.....	19
<b>Chapitre 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....</b>	<b>24</b>
2.1. Introduction .....	24
2.2. Equation de Schrödinger pour un cristal.....	24
2.3. Les différentes approximations .....	26
2.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer .....	26
2.3.2 Approche de Hartree.....	27
2.3.3 Approximation de Hartree-Fock .....	29
2.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....	30
2.4.1. Introduction.....	30
2.4.2. Théorème de Hohenberg-Kohn.....	30

2.4.3. Les équations de Kohn et Sham.....	31
2.4.4. Echange et corrélation .....	32
2.4.5. Approximation de la densité locale (LDA).....	33
2.4.6. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	33
2.5. Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule .....	34
<b>Chapitre 3. Résultats et discussions.....</b>	<b>38</b>
3.1. Introduction .....	38
3.2. Les propriétés structurales.....	38
3.3. Les propriétés électroniques.....	41
3.3.1. La structure des bandes.....	42
3.3.2. Les densités des états.....	44
3.4. Propriétés optiques.....	47

## Table des figures

### Chapitre 1

- Fig. 1. 1.(a) Un fragment d'une structure octaédrique TMDC démontrant la distribution des électrons de valence. L'atome de métal est représenté en bleu et les atomes de chalcogène sont représentés en orange. Les électrons fournis par chaque espèce sont représentés sous forme de flèches d'une couleur correspondante en utilisant la convention suivante. Les électrons non appariés utilisés pour la liaison covalente sont représentés par une seule flèche dans un cercle. Les électrons à paire isolée utilisés pour former des liaisons datives (coordonnées) sont représentés par deux flèches de directions opposées dans un cercle, les électrons à paire unique non liés sont représentés par deux flèches dans un ovale. Enfin, les orbitales vacantes sont représentées par des cercles tentants. Cependant, le métal de transition ne fournit pas quatre électrons de liaison plus deux orbitales vacantes. (b) Structure détendue par la DFT des isosurfaces MoTe<sub>2</sub> et CDD (rose) démontrant une accumulation de charge dans l'espace vdW, associée à l'hybridation sp<sup>3</sup> des atomes de chalcogène. .... 6
- Fig. 1. 2. Schémas d'une chaîne en zigzag de sélénium dans un réseau cubique simple. Pour obtenir la structure réelle, les distances des atomes intra-chaîne doivent être réduites et les distances des atomes inter-chaînes augmentées avec une augmentation concomitante de l'angle de liaison..... 7
- Fig. 1. 3. Phases trigonales (en haut) et monocliniques (en bas) du sélénium. .... 8
- Fig. 1. 4. Liaison tétraédrique (gauche) et liaison semi-conducteurs LP (à droite) ..... 9
- Fig. 1. 5. Une chaîne Se en deux projections. Les isosurfaces CDD démontrent la formation de liaisons covalentes ainsi que la présence d'orbitales p de LP..... 9
- Fig. 1. 6. (a) Formation de défauts chargés dans *a*-Se; (b) un diagramme de coordonnées de configuration pour la formation d'une paire D<sup>+</sup>. L'énergie globale est abaissée par l'énergie de corrélation effective  $U_{eff}$ . .... 13
- Fig. 1. 7. Un diagramme orbital moléculaire pour la structure électronique de différents états de liaison dans Se. .... 13
- Fig. 1. 8. Orbitales atomiques s, p et d d'un métal de transition (à gauche) et l'ensemble correspondant d'orbitales hybrides d<sup>2</sup> sp<sup>3</sup> (à droite) qui permettent une géométrie de liaison octaédrique du métal..... 16

Fig. 1. 9. Schéma supérieur de la formation d'une liaison dative (coordination) entre une orbitale hybride vacante d'un métal de transition et des électrons LP de ligands. Schéma inférieur des électrons impliqués dans la formation de complexes à coordination octaédrique  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  et  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , utilisant respectivement les hybridations  $sp^3d^2$  et  $d^2sp^3$ . Les électrons sont représentés sous forme de flèches, où les flèches opposées correspondent à des spins opposés. Les électrons fournis par les ligands sont représentés en rouge. .... 18

## Chapitre 2

Fig. 2. 1. L'organigramme du cycle auto-cohérent utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham. .... 37

## Chapitre 3

Fig. 3. 1. L'énergie totale en fonction de l'énergie cutoff. .... 39

Fig. 3. 2. L'énergie totale en fonction de k points. .... 40

Fig. 3. 3. L'énergie totale en fonction du volume. .... 41

Fig. 3. 4. La structure de bande pour  $\text{WS}_2$ . .... 43

Fig. 3. 5. La densité d'état partielle et totale de S. .... 45

Fig. 3. 6. La densité d'état partielle et totale de W. .... 46

Fig. 3. 7. La densité d'état totale de  $\text{WS}_2$ . .... 46

Fig. 3. 8. Zoom sur la densité d'état totale de  $\text{WS}_2$ . .... 47

Fig. 3. 9. La partie réelle de la fonction électrique pour  $\text{WS}_2$ . .... 49

Fig. 3. 10. La partie imaginaire de la fonction électrique pour  $\text{WS}_2$ . .... 49

## Liste des tableaux

Tableau. 3. 1. <i>Paramètre de maille à l'équilibre</i> .....	41
Tableau. 3. 2. <i>Le gap d'énergie obtenue par différentes méthodes théoriques et expérimentales</i> .....	44

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) sont des matériaux relativement anciens. Étant des matériaux semiconducteurs à des structures en couches, ils partagent des similitudes avec le graphite. Après la découverte du graphène, pour lequel en 2010 K.S. Novoselov et A.K. Geim a reçu le prix Nobel. Le succès du graphène a généré un intérêt explosif pour d'autres matériaux bidimensionnels, où l'utilisation de différents éléments ouvre de nouvelles opportunités pour la nouvelle physique passionnante et finalement les dispositifs minces. Parmi eux, les TMDC, qui peuvent être facilement produits sous forme de monocouches, sont passés à l'avant-garde de la recherche sur l'état solide en raison de leur structure de bande unique. Les TMDC bidimensionnels sont souvent appelés « graphène de nouvelle génération », ce qui montre clairement leur place dans la science et la technologie modernes.

La structure de l'un des matériaux de TMDC,  $WS_2$ , a été déterminée en 1972, et, en tant que graphite, le  $WS_2$  était principalement utilisé comme lubrifiant sec, bien qu'il ait également des applications « électroniques », par exemple, comme anode dans les batteries lithium-ion.  $WS_2$  est un semi-conducteur à gap indirect formé de couches S-W-S bidimensionnelles (2D) liées de manière covalente séparées par un espace de van der Waals. Ce semi-conducteur a été largement caractérisé dans le passé, il a été utilisé pour réaliser des transistors à effet de champ (Field-Effect Transistors ou FET).

Dans ce travail nous intéressent à l'étude de  $WS_2$  par le calcul de premier principe (ab-initio) utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Aujourd'hui, cette théorie est la plus utilisée dans les calculs ab-initio. En effet, elle permet d'avoir des informations sur l'origine microscopique des propriétés des semiconducteurs. La DFT apporte une nouvelle technique de calcul quantique, alternative à celle de Hartree-Fock. Le formalisme DFT a comme intérêt principal la

## *Introduction générale*

---

modélisation des systèmes physiques de dimensions relativement grandes (molécules de taille importante, cristallites) avec une bonne précision comparée à la méthode Hartree-Fock. Toutefois, ceci nécessite un effort numérique épuisable pour prendre en compte les corrélations électroniques. L'avantage de la DFT est la prise en considération de la corrélation électronique d'une façon directe au sein de son formalisme.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres. Le premier chapitre fait le tour sur les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC). Le deuxième chapitre porte sur les bases de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le dernier chapitre discute les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques de matériau étudié WS<sub>2</sub>. Enfin, la conclusion générale présente l'essentielle de ce mémoire.

# **Chapitre I**

## **Théorie de la fonctionnelle de la densité**

---

## Chapitre 1. Dichalcogénures de métaux de transition

### 1.1. Introduction

Dans ce chapitre on va faire une étude bibliographique assez complète que possible sur les dichalcogénures, commençant par leur définition et finissant par les défis que pose ces matériaux à nos jours ainsi que les possibilités d'application technologiques très prometteuses.

### 1.2. Les chalcogénures

Les chalcogénures sont des matériaux qui contiennent des éléments de chalcogènes. Le terme « chalcogène » fait référence aux éléments du groupe VI tels que le soufre (S), le sélénium (Se) et le tellure (Te). L'oxygène (O) et le polonium (Po) sont aussi de la même colonne mais ne sont pas considérés comme chalcogènes. Le mot chalcogène est dérivé du grec ancien *chalcos* « minerais » et *gena* « naissance » et prononcé /kalkoʒɛn/.

En 1930, Wilhelm Blitz [1,2] de l'Institut de chimie inorganique de l'Université de Hanovre, en Allemagne, et ses collègues enquêtaient sur la relation entre les propriétés physiques des éléments chimiques et leur position dans le tableau périodique. Il est devenu utile de se référer à certains groupes d'éléments par des noms caractéristiques. Cependant, le groupe des éléments O, S, Se et Te n'avait pas un tel nom. Vers 1932, l'un des collaborateurs de W. Blitz proposa le terme « chalcogènes » pour ces éléments et « chalcogénures » pour les composés de ces éléments en utilisant l'analogie avec les termes bien connus « halogènes » et « halogénures » dans les éléments voisins du tableau périodique.

Par la suite, l'Union Internationale de Chimie (plus tard IUPAC) pour la Réforme de la Nomenclature de la Chimie Inorganique a recommandé que « les éléments oxygène, soufre, sélénium et tellure soient appelés chalcogènes et leurs composés chalcogénures » [3].

La configuration électronique des chalcogènes se termine toujours par  $ns^2 np^4$  ou  $n$  est le nombre quantique principale, c'est-à-dire qu'il y a deux électrons situés sur l'orbitale atomique  $s$ , et deux des trois orbitales  $p$  possèdent des électrons non appariés tandis que le troisième est occupé par une paire d'électrons. Ces derniers sont généralement appelés électrons à paire isolée (LP) et ne participent généralement pas à la formation de liaisons covalentes (mais pas toujours). Les électrons sont également chimiquement inactifs dans la plupart des cas. Cette configuration électronique est à l'origine de l'extrême richesse structurale des chalcogénures, comme cela sera brièvement décrit dans ce chapitre.

### 1.3. Matériaux de transition

Selon la définition de l'UICPA, un métal de transition est un élément dont l'atome a une sous-couche  $d$  partiellement remplie, ou qui peut former des cations dont la sous-couche électronique est incomplète [4]. En réalité, ce terme est souvent utilisé pour désigner n'importe quel élément du bloc  $d$  du tableau périodique (c'est-à-dire les groupes 3 à 12 du tableau). Ces éléments partageant un ensemble de propriétés communes, ce sont de bons conducteurs de l'électricité. Ils sont solides dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées.

Les métaux de transition ont la configuration électronique générale suivante :  $(n-1)d^{1-10} ns^2$ . Lorsque l'on traverse la ligne de gauche à droite dans le tableau périodique, les électrons sont généralement ajoutés à la couche qui est remplie selon le principe aufbau, qui stipule que les électrons remplissent les niveaux d'énergie disponibles les plus bas avant de remplir les plus hauts, ainsi que les règles de Hund. En même temps, parce que les couches  $(n-1)d$  et  $ns$  sont assez proches en énergie et les couches à moitié remplies et/ou remplies sont caractérisées par une stabilité accrue, parfois, un électron est transféré de la couche  $s$  à la couche  $d$ , par exemple la configuration atomique du cuivre est  $3d^{10} 4s^1$  plutôt que  $3d^9 4s^2$ .

## 1.4. Dichalcogénures de métaux de transition TMDCs

Nous considérons la classe de matériaux appelés chalcogénures de métaux de transition avec la formule générale de  $MX_2$ , où M représente un métal de transition (coordonné six fois) et X représente des chalcogènes, ces derniers étant triplement coordonnés (comme aussi dans le cas de Cristaux IV-VI). Alors que dans les complexes de métaux de transition, la liaison est généralement considérée entre les orbitales vides du métal et les LP des ligands, dans les TMDC, les atomes de métal fournissent quatre électrons pour remplir les états de liaison et le métal de transition et les chalcogènes peuvent être attribués une charge formelle de +4 et -2, respectivement [5]. Les électrons LP des atomes de chalcogène, situés sur des orbitales hybrides, terminent les surfaces. En conséquence, la coordination autour des chalcogénures est déséquilibrée, ce qui conduit à des propriétés de clivage marquées perpendiculairement à l'axe de symétrie hexagonal/trigonal [6]. L'absence de liaisons pendantes rend les surfaces très stables et non réactives.

Bien que l'on considère parfois que les atomes de chalcogène utilisent des orbitales  $p$  pures pour former trois liaisons, les iso-surfaces CDD obtenues à partir de simulations DFT démontrent que les atomes de chalcogène sont, en fait, hybrides, avec des électrons LP pointant dans la bande dW (Voir le Figure 1.1).

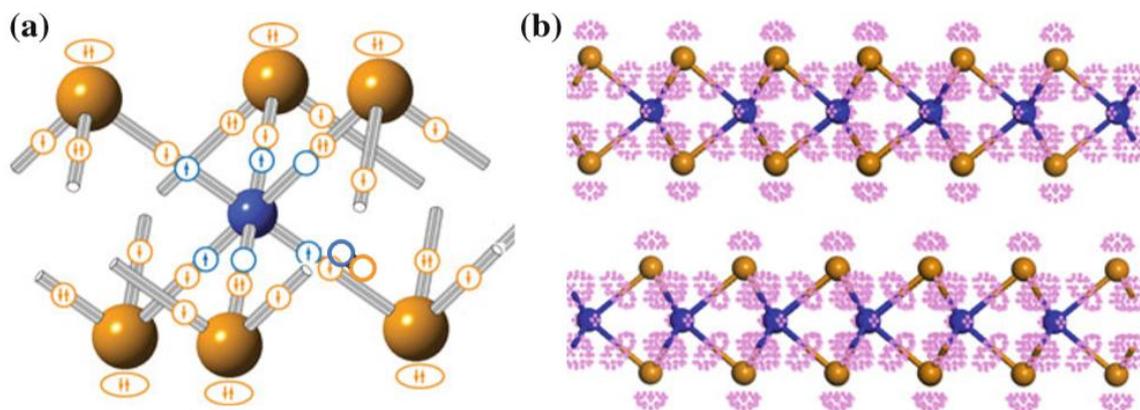


Fig. 1. 1.(a) Un fragment d'une structure octaédrique TMDC démontrant la distribution des électrons de valence. L'atome de métal est représenté en bleu et les atomes de chalcogène sont représentés en orange. Les électrons fournis par chaque espèce sont représentés sous forme de flèches d'une couleur correspondante en utilisant la convention suivante. Les électrons non appariés utilisés pour la liaison covalente sont représentés par une seule flèche dans un cercle. Les électrons à paire isolée utilisés pour former des liaisons datives (coordonnées) sont représentés par deux flèches de directions opposées dans un cercle, les électrons à paire unique non liés sont représentés par deux flèches dans un ovale. Enfin, les orbitales vacantes sont représentées par des cercles tentants. Cependant, le métal de transition ne fournit pas quatre électrons de liaison plus deux orbitales vacantes. (b) Structure détendue par la DFT des isosurfaces  $\text{MoTe}_2$  et CDD (rose) démontrant une accumulation de charge dans l'espace vdW, associée à l'hybridation  $sp^3$  des atomes de chalcogène.

## 1.5. Chimie des chalcogénures

Lorsque des atomes de chalcogène participent à la liaison chimique, la configuration électronique atomique change en fonction des autres éléments chimiques présentes dans le composé. Dans le cas idéal, chaque atome de chalcogène forme deux liaisons covalentes avec ses voisins comme dans le cas du soufre, du sélénium et/ou du tellure, où le soufre forme généralement des anneaux, le sélénium peut former des anneaux ou des chaînes et le tellure forme des chaînes. Dans tous ces cas, seuls les deux électrons non appariés participent à la

formation de liaisons covalentes, la paire d'électrons et l'orbitale (LP) restent inertes. Puisque les orbitales sont orthogonales, l'angle de liaison entre les atomes de chalcogène est plutôt proche de  $90^\circ$ , les électrons LP occupant l'orbitale dirigée perpendiculairement au plan formé par les orbitales. La structure du sélénium peut ainsi être considérée comme presque cubique (Figure 1.2).

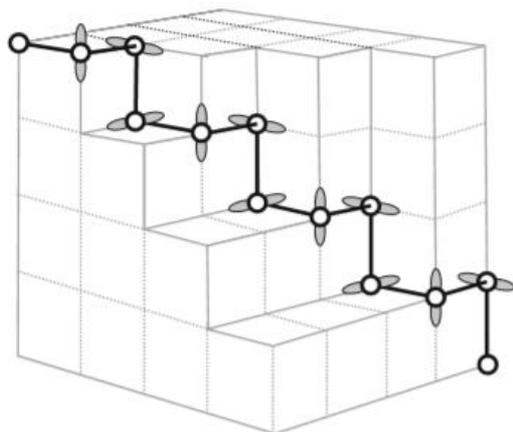


Fig. 1. 2. Schémas d'une chaîne en zigzag de sélénium dans un réseau cubique simple. Pour obtenir la structure réelle, les distances des atomes intra-chaîne doivent être réduites et les distances des atomes inter-chaînes augmentées avec une augmentation concomitante de l'angle de liaison

Selon la séquence de signe d'angle dièdre (sens de rotation), les atomes de Se peuvent former des chaînes SeN étendues (pour -, -, -, -, -, etc. et +, +, +, +, +, +, +, +, etc.) ou anneaux à huit membre (pour +, -, +, -, +, -, +, -) comme illustré à la Figure 1.3. La première configuration est appelée sélénium trigonal (ou hexagonal) et la seconde est le sélénium monoclinique. La liaison entre les chaînes / anneaux est beaucoup plus faible et est généralement considérée comme étant de nature van der Waals (vdW), bien que dans plusieurs publications, elle ait également été qualifiée de résonnante [7, 8]. Il convient de noter que même si l'interaction intermoléculaire est significativement plus faible, c'est cette

interaction qui est responsable de l'ordre à longue portée « long-range order » du sélénium cristallin. Il peut également être intéressant de noter que, bien que les atomes de soufre, de sélénium et de tellure aient la même configuration électronique dans l'enveloppe extérieure, les atomes de soufre plus légers ont tendance à former des anneaux tandis que les atomes de tellure plus lourds favorisent les chaînes. Il est également intéressant de noter que le rapport des distances les plus proches entre les atomes de chalcogénure au sein de la même chaîne et entre les chaînes diminue à mesure que l'on passe de S et Se à Te, ce qui indique la présence d'une composante covalente plus forte dans ce dernier cas.

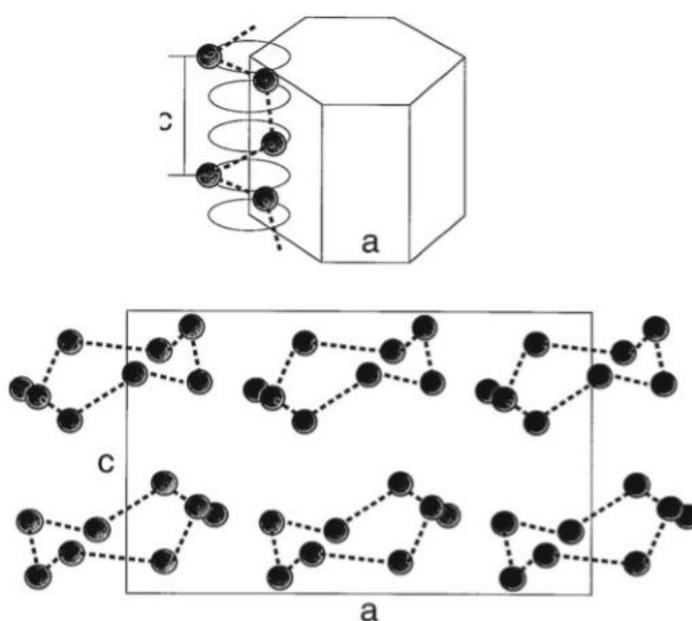


Fig. 1. 3. Phases trigonales (en haut) et monocliniques (en bas) du sélénium.

Kastner a été le premier à souligner [9] le rôle important des électrons LP dans la chimie des chalcogénures. En particulier, il a noté que, tandis que dans les semi-conducteurs à liaison tétraédrique tels que le Si ou le Ge, les orbitales hybrides  $SP^3$  se divisent en états moléculaires liants ( $\sigma$ ) et anti-liants ( $\sigma^*$ ) qui sont ensuite élargis dans les bandes de valence et de conduction, respectivement, dans le solide, dans les chalcogènes (S, Se, Te), les états s se situent bien en dessous des états p et ne doivent pas être pris en compte. Parce que seulement

deux des trois orbitales p peuvent être utilisées pour les liaisons, on trouve les chalcogènes en coordination double avec une paire d'électrons isolée (LP). Dans un solide, ces électrons non partagés, ou LP, forment une bande LP près de l'énergie originale de l'état p. Les états liants ( $\sigma$ ) et anti-liants ( $\sigma^*$ ) se positionnent symétriquement par rapport à cette énergie de référence. Les bandes  $\sigma$  et LP sont occupées et les LP occupent le haut de la bande de valence (Figure 1.4). Pour tenir compte de cette situation plutôt particulière, Kastner a suggéré d'utiliser le terme « semi-conducteurs LP » pour désigner les chalcogénures [9, 10].

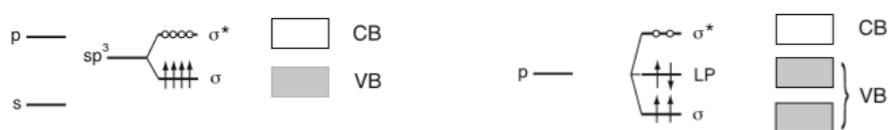


Fig. 1. 4. *Liaison tétraédrique (gauche) et liaison semi-conducteurs LP (à droite)*

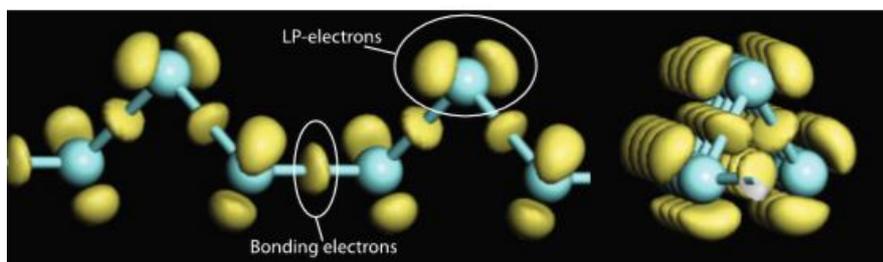


Fig. 1. 5. *Une chaîne Se en deux projections. Les isosurfaces CDD démontrent la formation de liaisons covalentes ainsi que la présence d'orbitales p de LP.*

Sur la figure 1.5, nous montrons une chaîne Se individuelle, où en plus des atomes représentés par des boules et des liaisons covalentes représentés par des bâtons, les isosurfaces de différence de densité de charge (Charge Density Difference, ou CDD) sont également représentées. Comme son nom l'indique, CDD est la différence de densité électronique entre la structure en question et les quasi-isolats [1 densité 1]. Par conséquent, l'apparition d'un nuage CDD à mi-chemin entre deux atomes est la signature d'une liaison covalente. Dans l'exemple d'une chaîne de sélénium ci-dessus, à côté des nuages CDD situés à mi-chemin entre les atomes qui sont des signatures de liaisons covalentes, on peut également voir les nuages CDD correspondant à des orbitales sans liaison (électrons LP).

Des exemples typiques de matériaux dans lesquels les atomes de chalcogène ont une telle configuration électronique, en dehors des éléments chalcogènes, sont des verres de chalcogénure et des cristaux  $A_2^V B_3^{VI}$  et  $A^{IV} B_2^{VI}$  tels que  $As_2S_3$  ou  $GeS_2$ . Dans ces matériaux, tous les éléments satisfont à leurs exigences de valence et le nombre de coordination covalente des éléments constitutifs satisfait à la règle 8-N. Dans ce contexte, Valence est défini comme signifiant le nombre dite 8-N. Puisque la couche complète contient 8 électrons, les atomes obéissent généralement à la règle «8-N» lorsque  $N > 4$ , où N est le nombre d'électrons de valence et le nombre de coordination est donné par 8-N. Par exemple, dans le cas de  $As_2Se_3$ , cela signifie que tous les atomes d'arsenic sont triplement coordonnés et les atomes de sélénium sont doublement coordonnés. La règle a été proposée pour les

verres de chalcogénures afin de tenir compte de l'observation que les verres de chalcogénure étaient sensibles au dopage. La règle est souvent appelée la règle de Mott [12].

## 1.6. Les défauts intrinsèques dans les chalcogènes

Dans les chalcogènes ainsi que la plupart des chalcogènes il arrive que les atomes de chalcogènes se devient de la règle 8-N creant ainsi des atomes de chalcogènes sous ou sur-coordonnés, ça veut dire mono coordination ou triple coordination. Ces défauts de coordination peuvent être caractérisés par une énergie de corrélation électronique négative et sont fréquemment appelés défauts négatifs-U. La présence de ces défauts engendre nécessite la distribution de deux électrons dans le même état électronique  $a$ , l'encontre des règles Hund, alors qu'un état vide ou on peut mettre un électron singulier est disponible. l'énergie de repulsion en extrat est compensée par la déformation de la configuration du réseaux par l'interaction electron-phonon.

Si des relaxations atomiques significatives autour des défauts sont impliquées, les énergies électroniques de distorsion locales de l'état fondamental des configurations de défauts doivent être prises en compte [13]. Le couplage électron-phonon induit la relaxation du réseau à un nouvel état d'équilibre inférieur à l'état sans un tel couplage. L'appariement de spin d'électrons à une liaison pendante, c'est-à-dire un état à deux électrons (ou vide), peut être favorisé par des distorsions de réseau. L'énergie de corrélation effective  $U_{eff}$  pour cette condition peut être donnée comme :

$$U_{eff} = U_c - \lambda^2/c \quad (1.1)$$

Où  $U_c$  est l'énergie de corrélation normale (interaction électron-électron),  $\lambda$  est la constante de couplage électron-phonon, et  $c$  est liée à la fréquence de phonon par  $\omega = \sqrt{c/M}$

dans l'approximation d'Einstein, où  $M$  est la masse atomique (ou moléculaire).  $U_{\text{eff}}$  est négatif si  $U_c < \lambda_2/c$ . Ainsi, nous appelons le défaut un défaut négatif- $U$ .

Si on applique ça au Se comme c'est indiqué dans la figure 1.6. La structure de a-Se est deux fois coordonnée en utilisant les deux électrons p-orbitaux externes, formant des chaînes 1D. Une liaison pendante due à une extrémité de chaîne ou à une rupture de liaison peut contenir un électron non apparié si le couplage électron-phonon n'est pas fort, et s'écrit  $C_1^0$ , où  $C$  désigne le chalcogène (S, Se ou Te), l'indice 1 représente la coordination onefold, et l'exposant 0 l'état électronique neutre. Notez que  $C_2^0$  serait une liaison normale dans cette description. Lorsque l'appariement d'électrons est possible à un centre  $C_1^0$ , le transfert d'un électron d'un  $C_1^0$  à un autre produit un  $C_1^-$  (chargé négativement) et un  $C_3^+$  (chargé positivement), qui est un défaut coordonné trois fois. Cette réaction est exothermique avec un  $U$  négatif et s'écrit :



Un diagramme de coordonnées de configuration illustré dans la figure 1.6. (b) peut aider à comprendre les états d'énergie dans cette configuration. Ainsi,  $C_1^0$  est instable et  $C_1^-$  et  $C_3^+$  sont thermodynamiquement stables ; les deux derniers sont souvent appelés une paire valence-alternance (VAP). Un modèle d'orbitale moléculaire, utile pour comprendre quelles orbitales atomiques sont utilisées dans les liaisons chimiques, est présenté dans la figure 1.7. Nous pouvons voir que pour  $C_3^+$  ( $Se_3^+$ ) seulement trois p-orbitales de liaison sont utilisées, tandis que pour  $C_1^-$  ( $Se_1^-$ ) on utilise une p-orbitale et deux lone pairs. Comme  $C_3^+$  et  $C_1^-$  sont produits par deux liaisons pendantes, elles correspondent aux notations  $D^+$  et  $D^-$  (liaisons pendantes positives et négatives). Ces états sont censés produire des états localisés profonds.

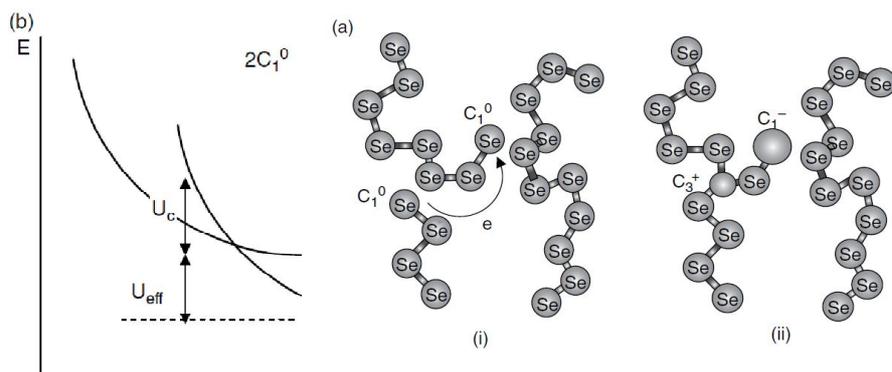


Fig. 1. 6. (a) Formation de défauts chargés dans *a*-Se; (b) un diagramme de coordonnées de configuration pour la formation d'une paire  $D^+$ . L'énergie globale est abaissée par l'énergie de corrélation effective  $U_{eff}$ .

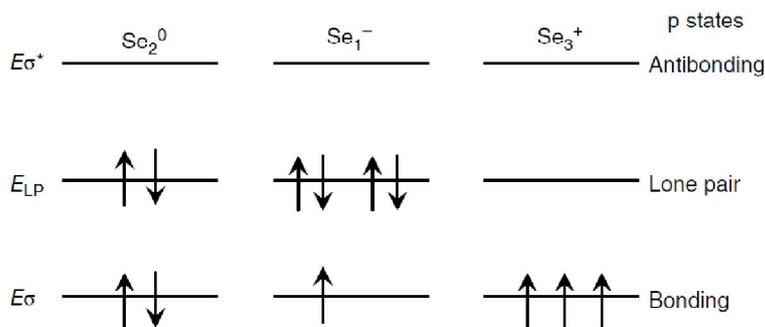


Fig. 1. 7. Un diagramme orbital moléculaire pour la structure électronique de différents états de liaison dans Se.

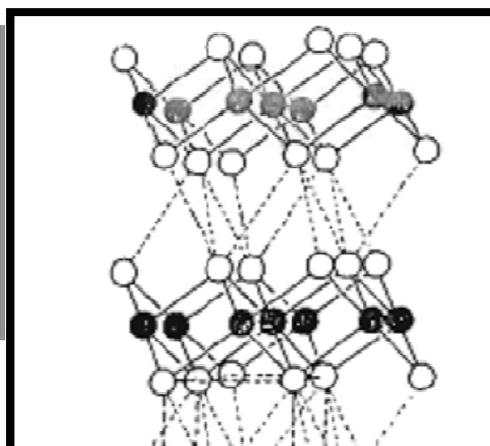
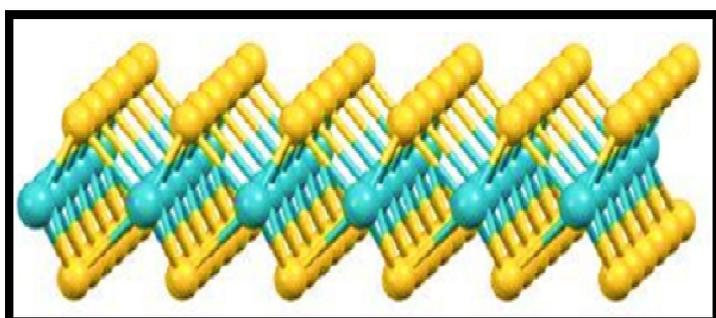
## 1.7. Chimie des métaux de transition

On va voir comment les métaux de transition forment des liaisons chimiques. L'une des propriétés les plus importantes des éléments métalliques est leur capacité à agir comme des acides de Lewis qui forment des complexes avec une variété de bases de Lewis. Un complexe

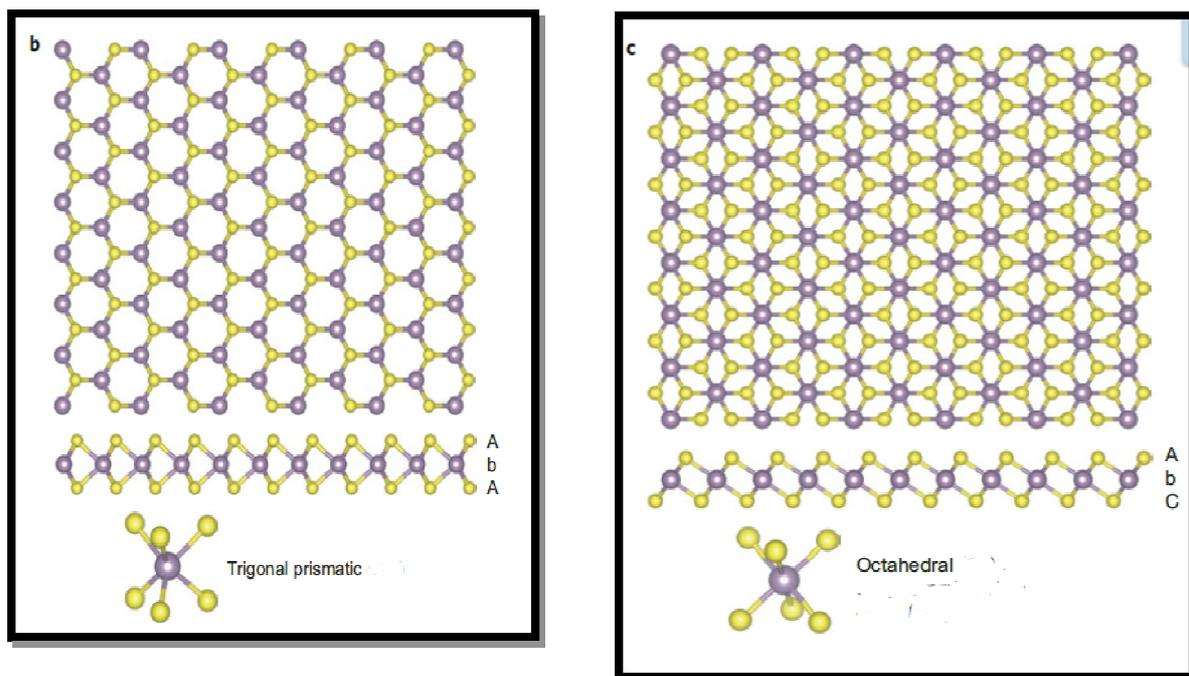
métallique se compose d'un atome ou ion métallique central qui est lié à un ou plusieurs voisins, appelés ligands (du latin *léger*, qui signifie "se lier"), qui sont des ions ou des molécules qui contiennent une ou plusieurs paires d'électrons qui peuvent être partagé avec le métal.

Ces complexes métalliques peuvent être neutres, chargés positivement, ou chargés négativement.

Le nombre de coordination des métaux de transition est déterminé par la taille de l'ion métallique central, le nombre d'électrons et/ou les effets stériques résultant des ligands. Des complexes avec des nombres de coordination entre 2 et 9 sont connus. En particulier, 4 à 6 coordinations sont les plus stables électroniquement et géométriquement et les complexes avec ces nombres de coordination sont les plus nombreux. Parce que c'est la coordination sextuple des métaux de transition que l'on rencontre dans les TMDC, nous ne considérerons ici que ce cas. Les dichalcogénures des métaux de transition (TMDs) présentent une structure lamellaire et montrent une grande anisotropie dans leurs propriétés physiques qui provient d'une superposition comprenant une couche de cations prise en sandwich entre deux couches d'anion, c'est une structure analogue aux structures de graphène.



La structure lamellaire pour la plupart des dichalcogénures dérive de la structure hexagonale ou la structure cubique. Dans ces deux structure le réseau anionique est un réseau compact qui ne diffère que par l'allongement relatif des deux couches d'anion a l'intérieure d'un sandwich. Le métal se trouve en coordinence octaédrique ou de type prismatique trigonale pour le MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>.



## 1.8. Théorie de bande de valence

Ceci simplifie la théorie en tenant compte de la formation des liaisons covalentes. Cela suppose que des liaisons covalentes se forment lorsque les orbitales atomiques se chevauchent et que la force d'une liaison covalente est proportionnelle à la quantité de chevauchement. Il suppose en outre que les orbitales atomiques s'hybrident afin de maximiser le chevauchement avec les atomes adjacents. Un exemple d'une telle hybridation est l'hybridation  $sp^3$  de Si ou Ge dans les cristaux correspondants, où chaque atome est quadruple coordonné de manière covalente. Dans un métal de transition, un ensemble de six

orbitales s, p et d peut être hybridé de manière similaire à l'hybridation  $sp^3$  pour générer six orbitales équivalentes dirigées vers les sommets d'un octaèdre.

Bien qu'il soit facile de visualiser les orbitales s comme des sphères et les orbitales p comme des haltères, la visualisation des orbitales d est plus complexe. Il existe cinq orbitales d appelées  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ . Lorsqu'une géométrie de liaison octaédrique est considérée, les lobes  $d_{xy}$  se trouvent entre les axes x et y, les lobes  $d_{xz}$  se trouvent entre les axes x et z, les lobes  $d_{yz}$  se trouvent entre les axes y et z,  $d_{x^2-y^2}$  les lobes  $y^2$  se trouvent sur les axes x et y et, enfin, le  $d_{z^2}$  (parfois aussi désigné par  $d_{3z^2 - r^2}$ ) est représenté par deux lobes le long des axes z et un anneau en forme de beignet qui se trouve sur le plan xy autour des deux autres lobes. Ces orbitales sont représentées sur la figure 1.6.

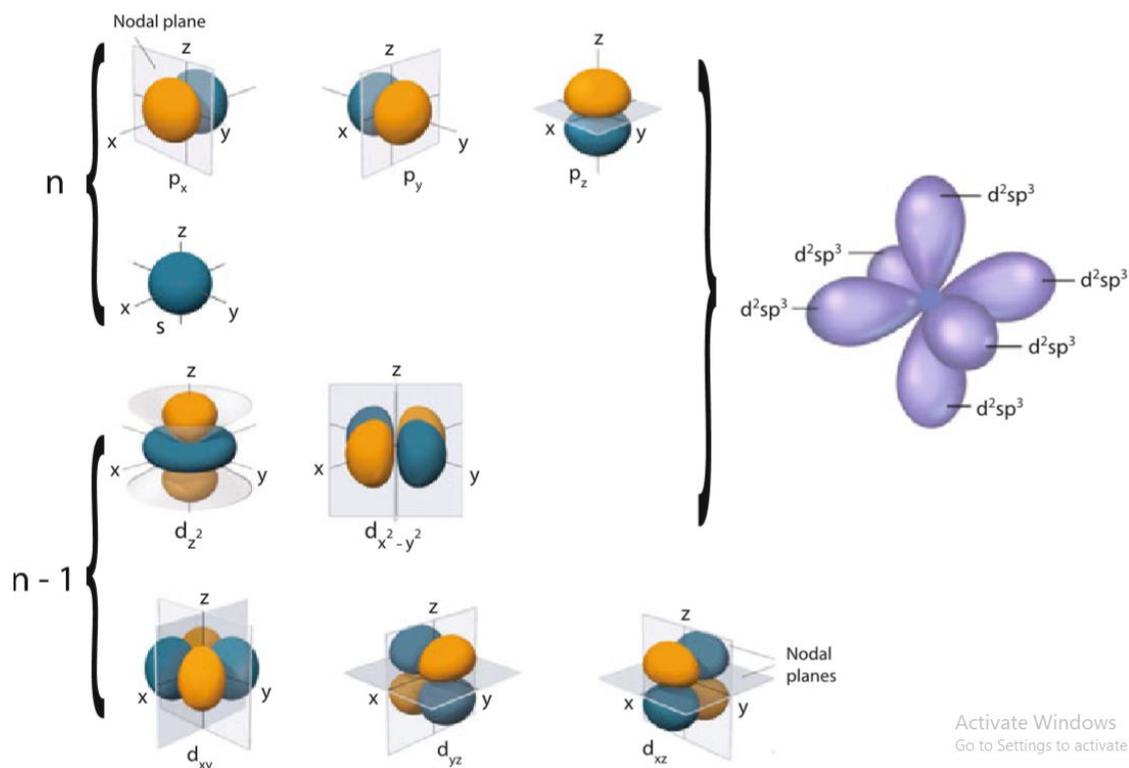


Fig. 1. 8. Orbitales atomiques s, p et d d'un métal de transition (à gauche) et l'ensemble correspondant d'orbitales hybrides  $d^2 sp^3$  (à droite) qui permettent une géométrie de liaison

---

*octaédrique du métal*

Afin de former une géométrie coordonnée six fois, l'hybridation  $d2sp^3$  ou  $sp^3d^2$  est requise. La différence entre les deux est de savoir si les électrons d sont caractérisés par le même nombre quantique  $n$  que les électrons s et p ( $sp^3d^2$ ) ou par le nombre précédent ( $n - 1$ ), dans lequel  $d2sp^3$  (Figure 1.8). Complexes utilisant l'hybridation  $sp^3d^2$  sont parfois appelés complexes orbitaux externes et ceux qui utilisent les orbitales  $d2sp^3$  sont appelés complexes orbitaux internes.

Alors que les liaisons covalentes sont généralement formées entre des paires d'atomes dont chacune contribue à un électron par liaison, la liaison dans les complexes de métaux de transition se fait généralement entre les orbitales vacantes mixtes dsp (ou hybrides) du métal et les électrons LP des ligands (Figure 1.8) donnant lieu à des orbitales de liaison et d'anti-adhérence avec une symétrie  $\sigma$  autour de l'axe de liaison métal-ligand. La liaison covalente résultante est une liaison dative, également appelée liaison covalente coordonnée. Pour cette raison, les complexes de métaux de transition sont souvent appelés complexes de coordination.

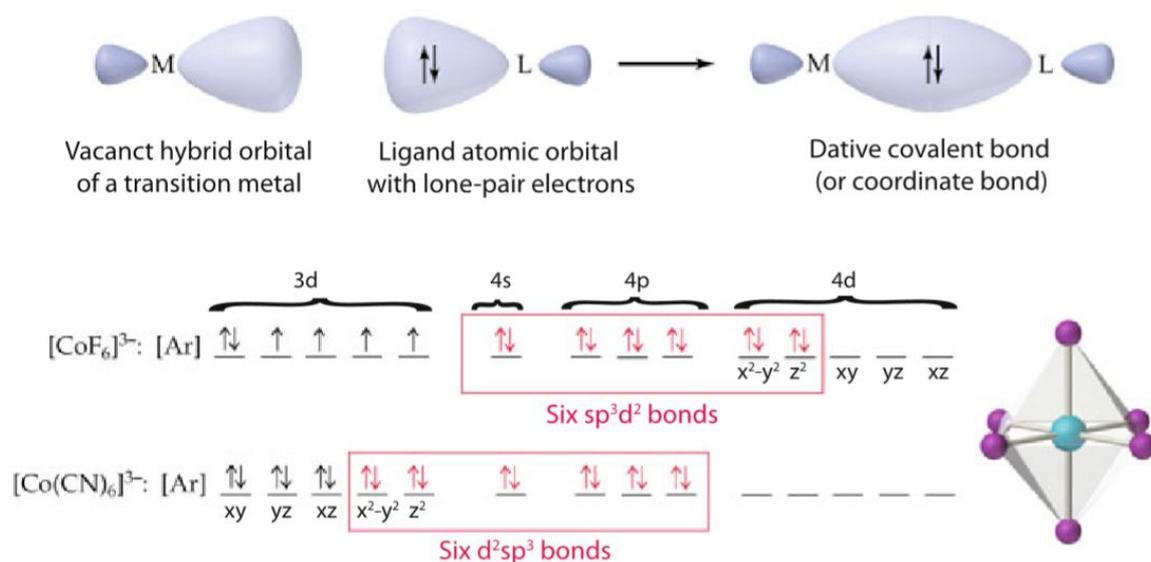


Fig. 1. 9. Schéma supérieur de la formation d'une liaison dative (coordination) entre une orbitale hybride vacante d'un métal de transition et des électrons LP de ligands. Schéma inférieur des électrons impliqués dans la formation de complexes à coordination octaédrique  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  et  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , utilisant respectivement les hybridations  $sp^3d^2$  et  $d^2sp^3$ . Les électrons sont représentés sous forme de flèches, où les flèches opposées correspondent à des spins opposés. Les électrons fournis par les ligands sont représentés en rouge.

La théorie de la liaison de valence permet de faire certaines prédictions sur les propriétés complexes. Prenons le cobalt comme exemple de cas pour expliquer ses propriétés magnétiques. Si un complexe n'est pas formé, les électrons 3D restent perturbés, c'est-à-dire que quatre électrons ne seront pas appariés et que  $\text{CoF}_3-6$  devraient être atteints d'andartite magnétique (Figure 1.9). En revanche, si un complexe interne est formé, les électrons d sont redistribués pour fournir deux orbitales vacantes pour la formation de liaisons de coordination avec des ligands. En conséquence, tous les électrons Co d deviennent appariés et  $[\text{Co}(\text{CN})_6]$

3– devrait être diamagnétique, comme cela est observé expérimentalement. Dans le même temps, alors que la théorie des liaisons de valence produit deux alternatives correctes pour le nombre d'électrons non appariés, étant trop simplifiée, elle ne parvient pas à faire le choix entre eux.

## 1.9. Applications

Suite au grand succès du graphène, la recherche d'autres matériaux 2D a commencé et les TMDs sont apparus comme les candidats les plus prometteurs. En raison de la faible liaison vdW entre les couches MX<sub>2</sub>, les mono-couches ou des films avec un nombre de couches contrôlé peuvent être facilement préparées, ouvrant ainsi une possibilité sans précédent de fabriquer des petits appareils à l'échelle atomique. De plus ces matériaux peuvent être des conducteurs ou des semiconducteurs ce qui ouvre la porte grande devant des process technologique plus au moins simples [14, 15]. Le fait que ces matériaux ont un gap contrôlable ils sont utilisés pour la fabrication de composants électroniques comme les transistors à effet de champ et les mémoires [16-19]. Les TMDCs ont aussi des propriétés optiques remarquables dans le domaine visible et proche infrarouge et la plus remarquable et la transition du gap indirect au gap direct lorsque le matériau passe d'un multicouche à un matériau monocouche [20-22]. Il est aussi possible de discerner les électrons dans ces matériaux par leurs vallées de provenance dans les bandes de conduction ce qui ouvre une nouvelle génération de composants électroniques dite valley-tronics [23,24].

Dans cette monographie, nous nous concentrons sur les dichalcogénures de métaux de transition bidimensionnels. Le lecteur intéressé peut trouver des informations pertinentes pour d'autres classes de chalcogénures dans des monographies récentes [25-27].

---

## Références

- [1] W. Fischer, A second note on the term “chalcogen”. *J. Chem. Ed.* 78(10), 1333 (2001).
- [2] W.B. Jensen, A note on the term “chalcogen”. *J. Chem. Ed.* 74(9), 1063 (1997).
- [3] W. Jorissen, H. Bassett, A. Damiens, F. Fichter, H. Remy, Rules for naming inorganic compounds: report of the committee of the international union of chemistry for the reform of inorganic chemical nomenclature, 1940. *J. Amer. Chem. Soc.* 63(4), 889 (1941).
- [4] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”), 2nd ed. (1997).
- [5] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K.P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.* 5 (4), 263 (2013).
- [6] J. Wilson, A. Yoffe, The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv. Phys.* 18(73), 193 (1969).
- [7] G. Lucovsky, R. White, Effects of resonance bonding on the properties of crystalline and amorphous semiconductors. *Phys. Rev. B* 8(2), 660 (1973).
- [8] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig, Resonant bonding in crystalline phase-change materials. *Nat. Mater.* 7(7), 653 (2008).
- [9] M. Kastner, Bonding bands, lone-pair bands, and impurity states in chalcogenide semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 28(6), 355 (1972).
- [10] M. Kastner, H.Fritzsche, Defect chemistry of lone-pair semiconductors. *Philos. Mag.* B37 (2), 199 (1978).

- [11] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, S.R. Ovshinsky, Vacancy-mediated three-center four electron bonds in GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> phase-change memory alloys. *Phys. Rev. B* **87**, 165206 (2013).
- [12] N. Mott, Electrons in disordered structures. *Adv. Phys.* **16**(61), 49 (1967).
- [13] P. W. Anderson, Model for the electronic structure of amorphous semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 953–955 (1975).
- [14] J. Y. Lee, J. H. Shin, G. H. Lee, C. H. Lee, Two-dimensional semiconductor optoelectronics based on van der Waals heterostructures, *Nanomaterials*. **6**(11), 193 (2016).
- [15] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nature chemistry*, **5**(4), 263-275 (2013).
- [16] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, I. V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 147–150 (2011).
- [17] K. Roy, M. Padmanabhan, S. Goswami, T. P. Sai, G. Ramalingam, S. Raghavan, A. Ghosh, Graphene-MoS<sub>2</sub>, hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 826–830 (2013).
- [18] M. S. Choi, G. H. Lee, Y. J. Yu, D. Y. Lee, S. H. Lee, P. Kim, J. Hone, W. J. Yoo, Controlled charge trapping by molybdenum disulphide and graphene in ultrathin heterostructured memory devices, *Nat. Commun.* **4**, 1624 (2013).
- [19] S. Bertolazzi, D. Krasnozhon, A. Kis, Nonvolatile memory cells based on MoS<sub>2</sub>/graphene heterostructures, *ACS Nano*. **7**, 3246–3252 (2013).

- [20] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* 7, 699–712 (2012).
- [21] K. F. Mak, J. Shan, Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides, *Nat. Photonics.* 10, 216–226 (2016).
- [22] Z. Sun, A. Martinez, F. Wang, Optical modulators with 2D layered materials, *Nat. Photonics.* 10, 227–238 (2016).
- [23] K. F. Mak, K. He, J. Shan, T. F. Heinz, Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity, *Nat. Nanotechnol.* 7, 494–498 (2012).
- [24] E. J. Sie, J. W. McIver, Y. H. Lee, L. Fu, J. Kong, N. Gedik, Valley-selective optical Stark effect in monolayer WS<sub>2</sub>, *Nat. Mater.* 14, 290–294 (2015).
- [25] K. Tanaka, K. Shimakawa, *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* (Springer Science & Business Media, Berlin, 2011).
- [26] S. Raoux, M. Wuttig (eds.), *Phase Change Materials: Science and Applications* (Springer Science & Business Media, Berlin, 2010).
- [27] A.V. Kolobov, J. Tominaga, *Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena* (Springer Science & Business Media, Berlin, 2012).

# **Chapitre II**

## **Méthode des ondes planes augmentées linéarisées**

---

---

## Chapitre 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

### 2.1. Introduction

La physique et la chimie de la matière condensée s'intéressent à la compréhension des systèmes constitués d'électrons et de noyaux en interaction. L'étude des différentes propriétés d'un ensemble de particules, ce fait à l'aide de la mécanique quantique, par le biais de l'équation de Schrödinger.

A l'instar de quelques systèmes simples le calcul de l'état fondamental d'un système à N corps formant un cristal est impossible à résoudre directement, puisque chaque particule interagit avec toutes les autres particules ; de plus l'interaction coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de la forte corrélation entre les électrons, de ce fait l'équation de Schrödinger devient mathématiquement insoluble.

Cependant le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement. La théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT, Density Functional Theory*), développée en 1964 par Hohenberg et Kohn qui, est une des approches les plus efficaces. C'est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides ordonnés, il est donc possible de décrire ce système de façon ab-initio [1].

### 2.2. Equation de Schrödinger pour un cristal

Tout corps cristallin est un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(r_i, R_\alpha) = E\Psi(r_i, R_\alpha) \quad (1.3)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle, des noyaux et des électrons.  $E$  est l'énergie totale du cristal et  $\Psi$  est la fonction d'onde du système qui est fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2 \dots \dots, R_1, R_2, \dots \dots) \quad (1.4)$$

$r_i$ , ( $i = 1 \dots N_e$ ) représente les coordonnées spatiales des électrons où  $N_e$  est le nombre d'électrons et  $R_\alpha$ , ( $\alpha = 1 \dots N_\alpha$ ) sont les coordonnées spatiales des noyaux où  $N_\alpha$  est le nombre d'ions dans le système.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie :

$$H = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez} \quad (1.5)$$

Ou:

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (1.6)$$

$\hat{T}_e$  et  $\hat{T}_z$  sont respectivement l'énergie cinétique totale des électrons et des noyaux, les termes restants désignent les énergies d'interaction coulombiennes électron-électron, noyau-noyau, noyau-électron. Avec  $m$  la masse de l'électron et  $M_\alpha$  la masse du noyau. L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez})\Psi(r_1, r_2 \dots, R_1, R_2 \dots) = E\Psi(r_1, r_2 \dots, R_1, R_2 \dots) \quad (1.7)$$

Cette équation contient  $3(Z + 1)N_\alpha$  variables, et puisque on trouve dans un  $\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $10^{22}$  atomes, il est impossible d'obtenir une solution qu'en moyennant un certain nombre d'approximations. La première approximation est celle de Born-Oppenheimer dite aussi l'approximation adiabatique[2].

## 2.3. Les différentes approximations

### 2.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Par cette approximation on découple le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup supérieure à celle des électrons.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction entre ions devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que  $\hat{T}_Z = 0$  et  $\hat{U}_Z = Cst$  nous pouvons définir une fonction d'onde  $\Psi_e$  comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donné par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (1.8)$$

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (1.9)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (1.10)$$

Ou sous la forme

$$\left[ \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha) = E_e \Psi_e(r, R_\alpha) \quad (1.11)$$

Dans cette équation comme dans l'expression de  $\Psi_e$ , le  $R_\alpha^0$  figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

$E_e$  représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des ions fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à *l'approximation de Hartree*.

### 2.3.2 Approche de Hartree

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (1.12)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons indépendants ce qui revient à tenir compte de interactions entre les électrons sous la forme d'un champ dit self-consistant et qui remplace l'effet de tous les autres électrons sur un électron. Les états de spin ne sont pas pris en compte à ce stade. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \langle \Psi | \Psi \rangle \rangle} \quad (1.13)$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(r)$  doit, (pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ ), être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (1.14)$$

Le premier terme  $W(r)$  représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les ions du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme est appelé potentiel moyen auto cohérent et qui représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (1.15)$$

Avec, pour densité électronique au point  $r'$  :

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \quad (1.16)$$

Il existe  $N$  équations de la forme (2.12) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par itération successives, jusqu'à ce qu'il y ait une auto-cohérence des solutions trouvées. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), utilisables pour les électrons quasi-liés, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.
- La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [5] qui est mieux adaptée aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [6] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [7] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen à savoir Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

### 2.3.3 Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree proposa une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectronique approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques [3].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \dots \cdot \Psi_N(r_N) \quad (1.17)$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde lorsqu'il s'agit des fermions[8]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock[4] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi_{HF}$  est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé d'orbitales de spins monoélectroniques qui respecte l'anti-symétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & \dots & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (1.1)$$

## 2.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

### 2.4.1. Introduction

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité consiste à exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  qui minimise l'énergie du système. En fait l'idée ancienne se trouve dans travaux de Thomas et Fermi [9] exprimant toutes les contributions d'énergie totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) en termes de la densité électronique. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [1] ainsi que ceux de Kohn et Sham en 1965 [10] et qui ont présenté la meilleure procédure de réalisation de la DFT. Les équations de Kohn-Sham traitent le problème à  $N$  corps à l'aide d'un système d'équations de Schrödinger et le transformant en un problème à un seul corps dans un champ effectif, prenant en compte toutes les interactions et fournissent une base théorique principale pour le calcul de la structure de bandes.

### 2.4.2. Théorème de Hohenberg-Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [1] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe  $V_{ext}(r)$  tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

- **Théorème 1** : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ . Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(r)$ .
- **Théorème 2** : L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique,  $E = E(\rho)$ , et le minimum de l'énergie totale

du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho(r) = \rho_0(r)$  (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système magnétique est faisable, à condition que  $E$  devienne une fonctionnelle des deux états de spin :  $E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ .

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité  $\rho$ , dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter  $\rho$ .

### 2.4.3. Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [10], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules  $\Psi_i(r)$ . Ce système de particules à l'état fondamental possède la même densité électronique, donc la même énergie  $E[\rho]$  que le gaz électronique réel.

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(r) + V_{eff}(r)]\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (1.2)$$

Où  $T_e(r)$  est l'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et  $\varepsilon_i$  l'énergie de l'état  $\Psi_i(r)$ . Les particules fictives subissent un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ , somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (1.3)$$

$V_{ext}(r)$  est le potentiel externe créé par les noyaux,  $V_H(r)$  est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique

et  $V_{xc}(r)$  est le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux derniers termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (1.4)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc} \rho(r)}{\delta \rho(r)} \quad (1.5)$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ainsi que le développement amenant aux équations mono-particules de Kohn et Sham sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à des approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation  $V_{xc}(r)$  qui apparaît dans les équations rend toute résolution exacte impossible, du fait que sa forme analytique étant inconnue.

#### 2.4.4. Echange et corrélation

L'énergie d'échange-corrélation est simplement l'énergie d'interaction électrostatique entre l'électron et le trou d'échange-corrélation qui l'entoure. Le trou d'échange-corrélation sert à traduire la diminution de densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Le trou d'échange-corrélation est créé par trois effets:

- Un effet de correction de " Self-interaction ", c'est un effet classique qui stipule qu'un électron ne peut pas interagir avec lui-même.
- Le principe d'exclusion de Pauli, qui tend à éloigner dans l'espace deux électrons possédant des spins parallèles.
- La répulsion de coulomb, qui maintient deux électrons quelconques séparés en termes de distance.

Les deux premiers effets sont responsables de l'énergie d'échange, tandis que le troisième terme est responsable de l'énergie de corrélation.

L'expression exacte du potentiel d'échange–corrélation est inconnue. Elle est déterminée à partir des approximations qui traitent l'effet d'échange et de corrélation entre les électrons.

Les approximations les plus commodes sont :

- L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation).

#### 2.4.5. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approche on considère la densité électronique du solide semblable à celle d'un gaz d'électrons homogène, ce qui implique que les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local. Dans ce cas, l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous cette forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)\rho(r)d^3r \quad (1.6)$$

Où  $\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons de densité uniforme  $\rho$ , qui a été paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique[11].

#### 2.4.6. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de l'approximation du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $\rho$  et de sa variation locale  $|\vec{\nabla}\rho|$ . Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et *al.* [12]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA)

réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \varepsilon_x^{hom}] d^3r \equiv \int \rho(r) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho|\vec{\nabla}_\rho|] d^3r \quad (1.7)$$

Où  $\varepsilon_x^{hom}$  est l'énergie d'échange d'un système homogène de densité  $\rho(r)$ . Il existe de nombreuses formes de  $F_{xc}$ , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88)[11], Perdew et Wang (PW91) [13] et Perdew, Burke et Ernzerhof[12].

## 2.5. Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\Psi_i(k, r) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(k, r) \quad (1.8)$$

Où  $\varphi_j(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (2.1).

On commence par introduire la densité de charge initiale  $\rho_{\square}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$H - \varepsilon_i S = 0 \quad (1.9)$$

Où  $H$  représente la matrice Hamiltonienne et  $S$  représente la matrice de recouvrement. Ensuite la nouvelle densité électronique  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange la densité électronique  $\rho_{out}$  avec la densité électronique initiale  $\rho_{in}$  pour construire une nouvelle densité électronique de départ de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (1.10)$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mélange, la procédure itérative se poursuit jusqu'à ce que la convergence souhaitée soit obtenue.

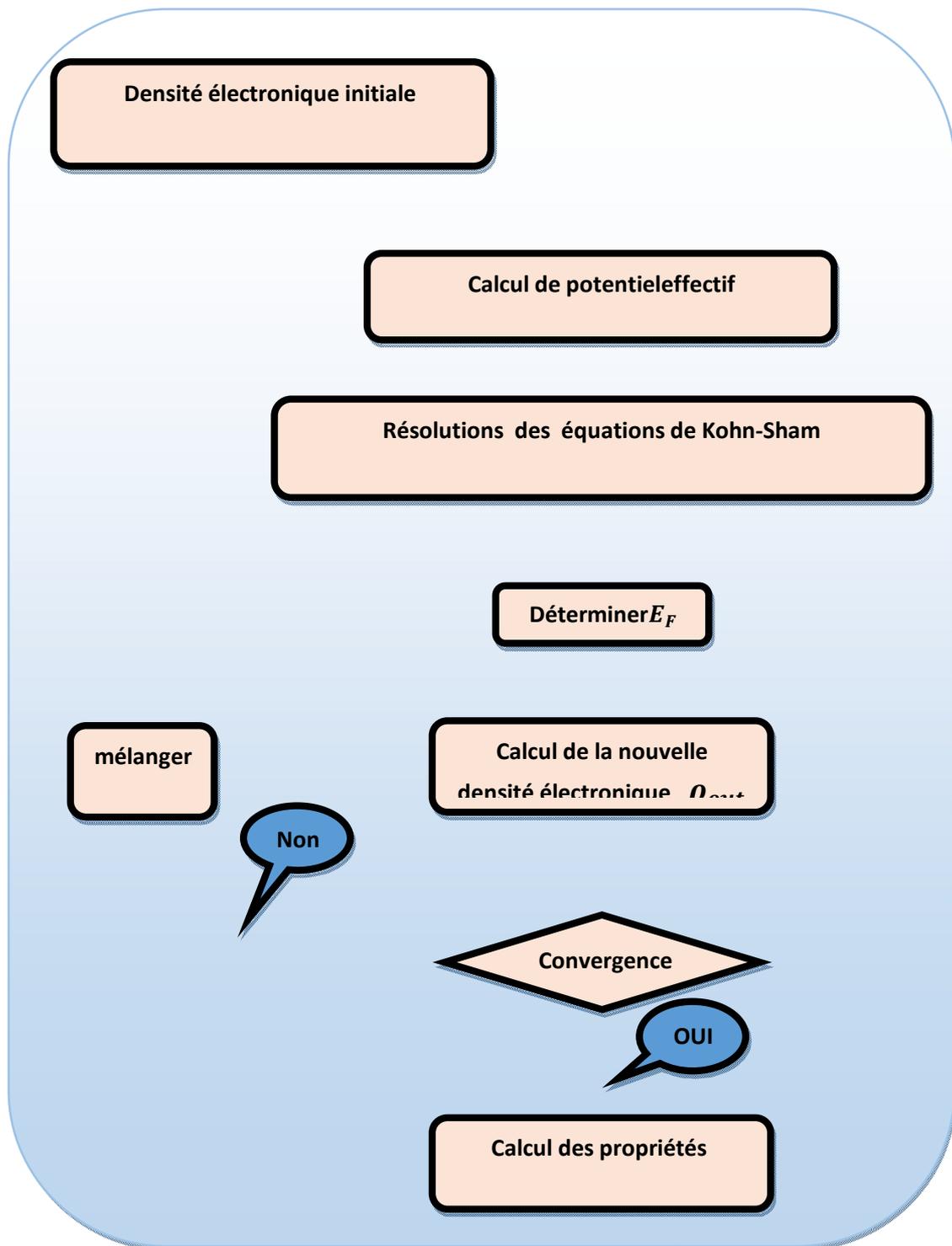


Fig. 2. 1. *L'organigramme du cycle auto-cohérent utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham.*

## Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) 864–871. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. (1927) 457–484. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [3] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non Coulomb Central Field . Part I . Theory, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89–110. [doi:10.1017/S0305004100011919](https://doi.org/10.1017/S0305004100011919).
- [4] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys. Rev. 81 (1935) 385–390. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.385>.
- [5] O. TRUMAN, Woodruff, On the orthogonalized plane wave method for calculating energy Eigen-values in a periodic potential, in: California Institute of Technology, 1956: pp. 368–411.
- [6] C. Ambrosch-Draxl, Augmented Planewave Methods, Phys. Scr. T109 (2004) 48. [doi:10.1238/physica.topical.109a00048](https://doi.org/10.1238/physica.topical.109a00048).
- [7] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, The Korringa-Kohn-Rostoker( KKR ) Green Function Method I . Electronic Structure of Periodic Systems, 31 (2006).
- [8] Leningrad, V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems ), (1930) 126–148.
- [9] R. Von I Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente.,

- (1928) 73–79.
- [10] W. KOHN, L.J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 385 (1965).
- [11] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry .III . The role of exact exchange, 5648 (2001). [doi:10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, (1996) 3865–3868.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 244–249.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

---

## Chapitre 3. Résultats et discussions

### 3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les propriétés principales de l'un dichalcogénures de métaux de transition, à savoir, WS<sub>2</sub>. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à minimiser l'énergie afin de faire les tests nécessaires pour optimiser la structure. A partir de la structure optimisée on entame l'exploration des propriétés électroniques à travers l'analyse de structure des bandes et la densité d'états (DOS) totale et partielle. Par la suite, nous passerons à l'étude des propriétés optique qui englobe le calcul de constante diélectrique. Le calcul a été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT par la méthode PAW implémentée dans le code quantum espresso [1].

### 3.2. Les propriétés structurales

L'étude structurale passe par trois étapes, son objectif est de trouver la structure cristalline du matériau étudié sous les conditions de l'étude tel que le potentiel utilisé. Dans un fichier input pour exécuter un calcul SCF on a trois paramètres essentiels qui changent d'une étude à l'autre : l'énergie cutoff  $E_{cutoff}$  des électrons qui détermine tous les vecteurs d'ondes planes utilisés, le nombre de  $k$  points utilisés dans la première zone de Brillouin et le volume de la cellule cristalline.

On change la valeur de  $E_{cutoff}$  et on calcule l'énergie totale jusqu'à ce que l'énergie ne change plus, ce test est effectué et ses résultats sont présentés à la figure 3.1. On voit clairement sur la figure 3.1 que l'énergie totale ne change plus considérablement dès la valeur  $E_{cutoff} = 35Ry$ , cette valeur a été utilisé dans le reste de l'étude.

De la même façon on change le nombre de  $k$  point et on calcule l'énergie totale par un calcul

SCF, les résultats de l'étude sont montrés dans la figure 3.2.

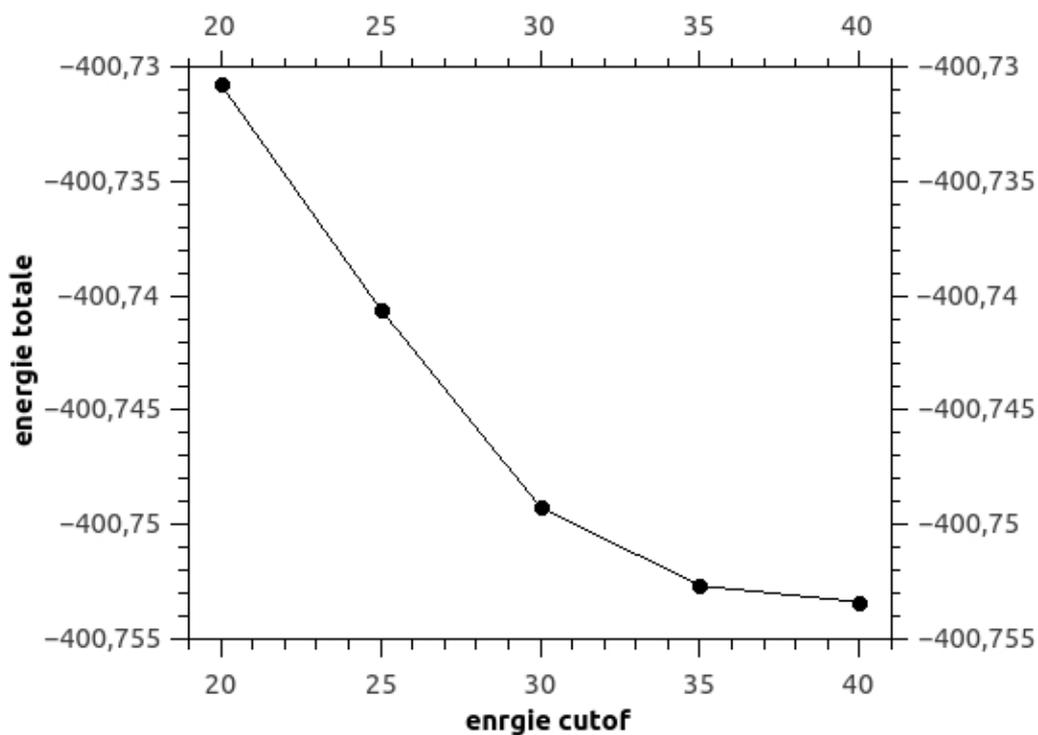


Fig. 3. 1. L'énergie totale en fonction de l'énergie cutoff.

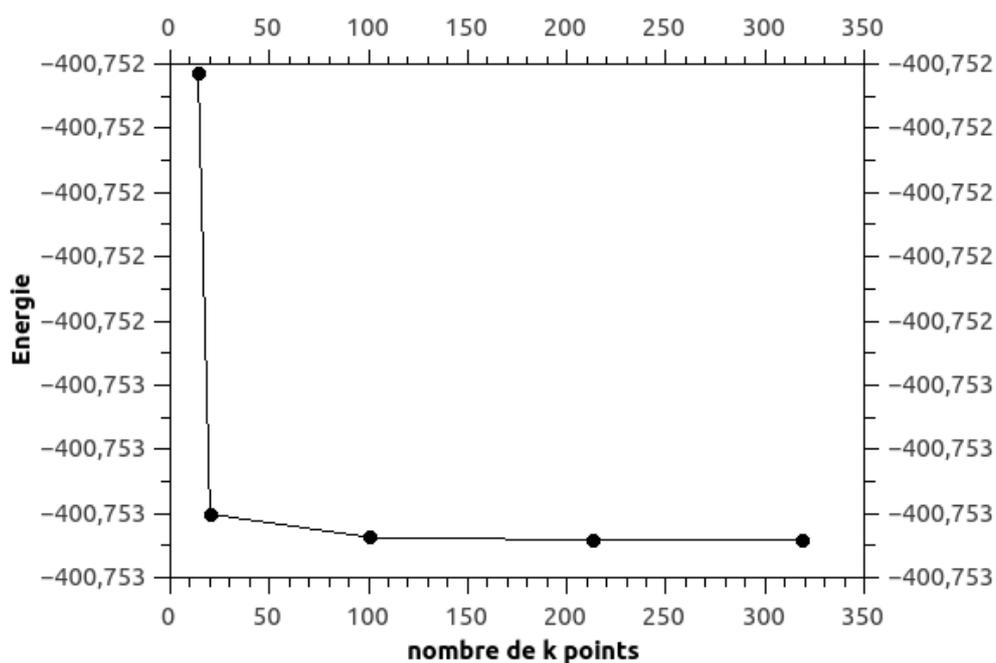


Fig. 3. 2. L'énergie totale en fonction de  $k$  points.

Il est clairement visible que l'énergie totale ne change pas considérablement après la valeur de  $k = 100$  qui est équivalente, dans notre cas à un mesh de  $12 * 12 * 6$ . Dans le reste de l'étude une mesh de  $20*20*8$  a été utilisé.

Enfin nous avons étudié la variation de l'énergie totale avec le volume de la cellule. Les résultats sont montrés dans la figure 3.3. Les paramètres de maille sont calculés à partir du volume correspondant à l'énergie minimale selon le fait avec l'équation d'état de Murnaghan [2] donnée par :

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 \left[ \frac{1}{B_0' (B_0' - 1)} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1-B_0'} + \frac{1}{B_0'} \left( \frac{V}{V_0} \right) - \frac{1}{B_0' - 1} \right] \quad (3.1)$$

Où

$E_0$ : L'énergie totale ;

$B_0$ : Le module de compressibilité ;

$V_0$ : Le volume à l'équilibre ;

$B_0'$ : La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compressibilité est calculé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.2)$$

Ce fait a donné les résultats suivants :

Un volume minimum de  $845,86 \text{ (a.u.)}^3$  correspondants aux valeurs de  $a = 3.19578A^\circ$  et  $c = 14.2075A^\circ$ ,

Ces valeurs sont en bon accord avec d'autres études expérimentales et théoriques comme le montre le tableau 3.1.

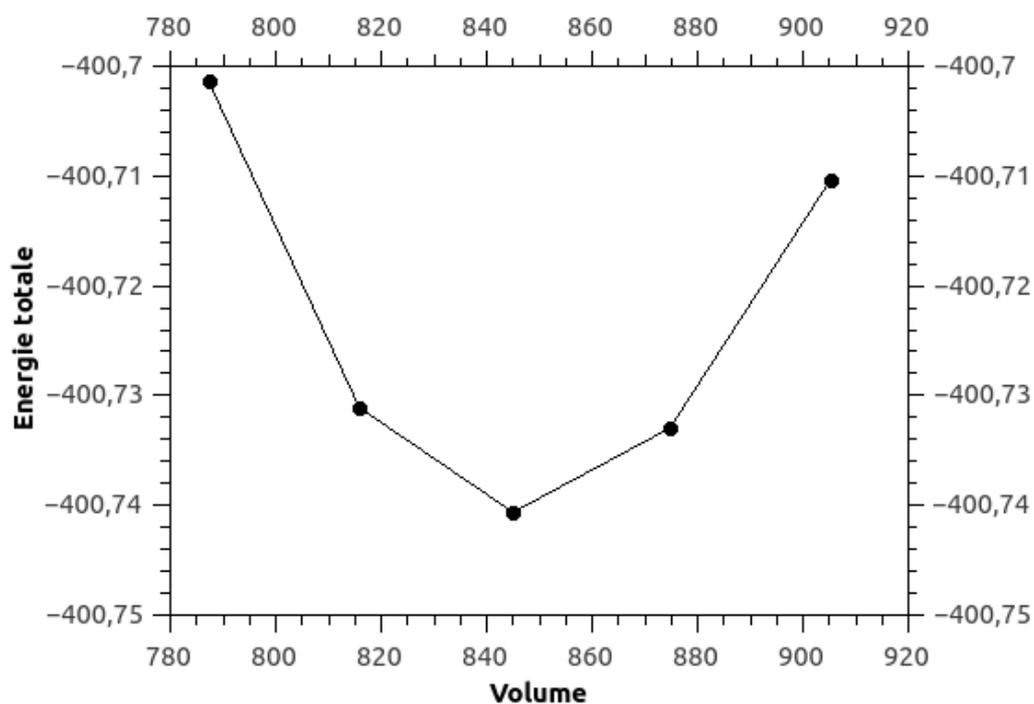


Fig. 3. 3. L'énergie totale en fonction du volume.

Tableau. 3. 1. Paramètre de maille à l'équilibre

Paramètre de maille	Nos calculs	Autre calcul théorique	Valeurs expérimentales
a (Å)	3.19578	3.194 (GGA) [3]	3.153 [4]
c (Å)	14.2075	12.640 (GGA) [3]	12.323 [4]

### 3.3. Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles sont derrière toutes les autres propriétés physiques du matériau étudié. Elles permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui composent ce matériau, par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la

---

définition de ces propriétés physique. Ces propriétés comprennent la structure des bandes, les densités d'états partielle, et les densités d'états totale.

On a calculé la structure des bandes, les densités d'état électronique partielle (PDOS) et totale (TDOS) de composé WS<sub>2</sub> a l'état fondamental.

### 3.3.1. La structure des bandes

En physique du solide, la théorie des bandes décrit les valeurs permises et non permises que les électrons peuvent avoir dans le cristal solide. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation est nommée les bandes d'énergie ou la structure de bandes.

On a utilisé l'approximation du gardaient généralisé (GGA) avec la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [5,6]. La première zone de Brillouin a été échantillonné par une grille avec un k mèche de 20 20 8 selon Monkhorst [7], une énergie cinétique de cutoff de 35 Ry a été utilisé pour la base des fonctions d'ondes planes.

Nos résultats obtenus sont illustrés dans la figure 3.4. Dans cette figure nous montrons les bandes d'énergie calculées pour le composé WS<sub>2</sub> entre -10 eV et +10 eV. Ce domaine d'énergie comprend la bande de valence et la bande de conduction ainsi que la bande interdite. En fait, un glissement des résultats est fait pour mettre le niveau de fermi comme 0 de l'énergie ( $E_F = 0$ ).

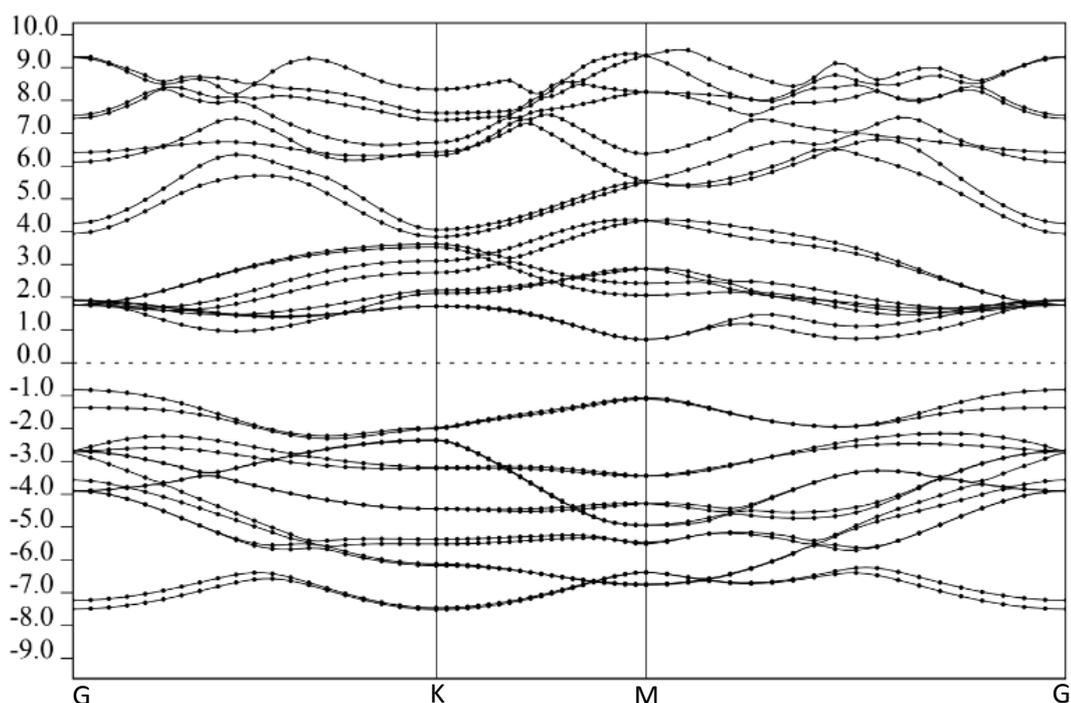


Fig. 3. 4. *La structure de bande pour WS<sub>2</sub>*

La bande de valence supérieure de ce composé présente un caractère dispersif, ce qui signifie que les électrons sont délocalisés.

La structures de bande de WS<sub>2</sub> présentent une bande interdite indirecte entre le maximum de la bande de valence au point gamma le centre de de la zone de Brillouin et un minimum de la bande de conduction entre gamma et k ce qui est en bon accord avec la littérature [8-10], la valeur de la bande interdite est de 1,52 eV qui de la valeur expérimentale de 1,34 eV [8] et 1,57 eV [9] ainsi que d'autres valeur trouvé par le calcul (voir le tableau 3.2), il est connu que la DFT sous-estime la valeur du gap, ce qui n' a pas été vu ici, ceci est probablement due au fait qu'on n'a pas pris en compte la nature de la liaison de type Vandewales entre les couches . Une correction dans ce sens pourra remettre la valeur du gap en ordre. Malheureusement, les conditions de calcul ne permettent pas de faire cette correction néanmoins la forme de la structure de bande est très en accord avec les résultats des autres études [3,8-10].

Les résultats théoriques et expérimentales d'autres travaux sont regroupés dans le tableau 3.2.

Tableau. 3. 2. *Le gap d'énergie obtenue par différentes méthodes théoriques et expérimentales*

$E_g$	Nos calculs	LDA2e	Valeurs expérimentales
Eg (eV)	1.52	1.24 [3]	1.34 [8] 1.57 [9] 1.3510]

### 3.3.2. Les densités des états

Afin d'avoir un aperçu sur la nature électronique des liaisons chimiques dans le matériau, les diagrammes de densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) pour WS<sub>2</sub> ont été calculés et reportés dans les figures 3.5-8. Le niveau de Fermi se situe près de 9,6 eV. On remarque qu'il y a quatre bandes différentes :

- i) Une région profonde, comprise entre -1.6 et -4.5 eV dominée principalement par la contribution des états *s* de l'atome S avec une contribution importante des orbitaux *p* et *d* de W comme c'est bien évident dans les figures 3,5 et 3,6. cette bande ne contribue pas dans la majorité des interactions du matériau vu sa profondeur,
- ii) La seconde région se situe entre 1.7 eV et 8.9 eV, les états dans cette bande sont une hybridation des orbitaux *p* de S et *d* de W avec une petite contribution des autres orbitaux. Cette bande est la bande de valence car elle est limitée du haut par le niveau de Fermi,
- iii) La bande de conduction quant à elle est divisée en deux régions.

- La première région se situe entre 10 eV et 14.1 eV est due essentiellement aux états  $d$  de W et les états  $p$  de S.
- La deuxième région est située entre 14.1 eV et 19.8 eV constituée des états  $s$  de W et partiellement les états  $p$  de S.

Le Zoom des DOS autour du gap comme présenté dans la figure 3.8 montre que les états du haut de la bande de valence et le bas de bande de conduction sont formés d'une hybridation orbitale des orbitaux  $p$  de S et  $d$  de W ce qui est une caractéristique connue des dichalcogénures.

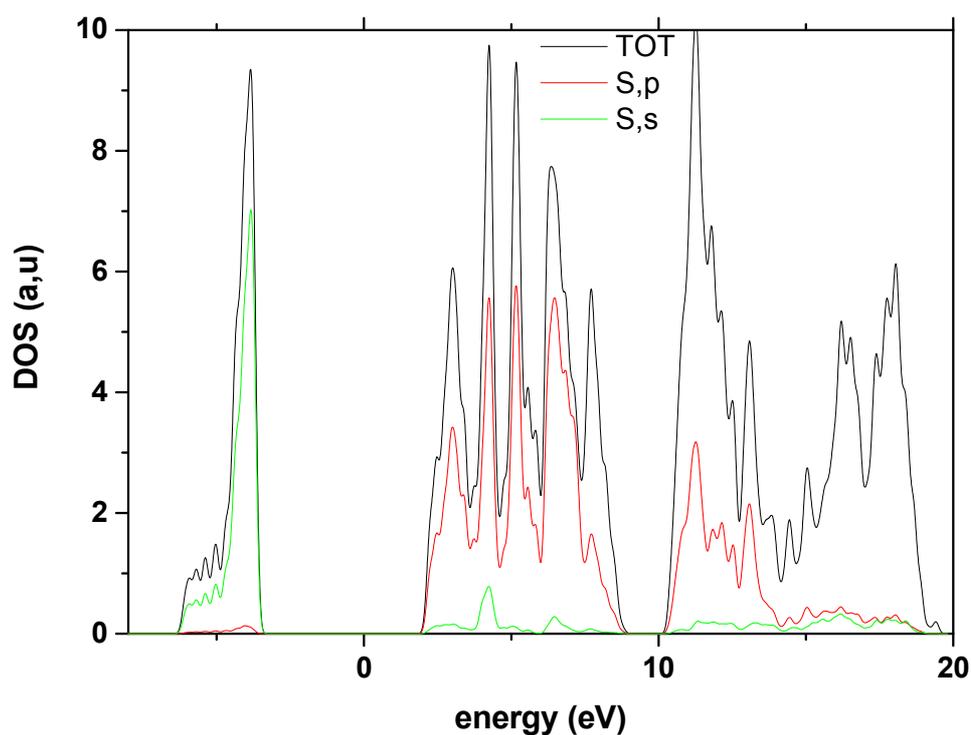


Fig. 3. 5. La densité d'état partielle et totale de S.

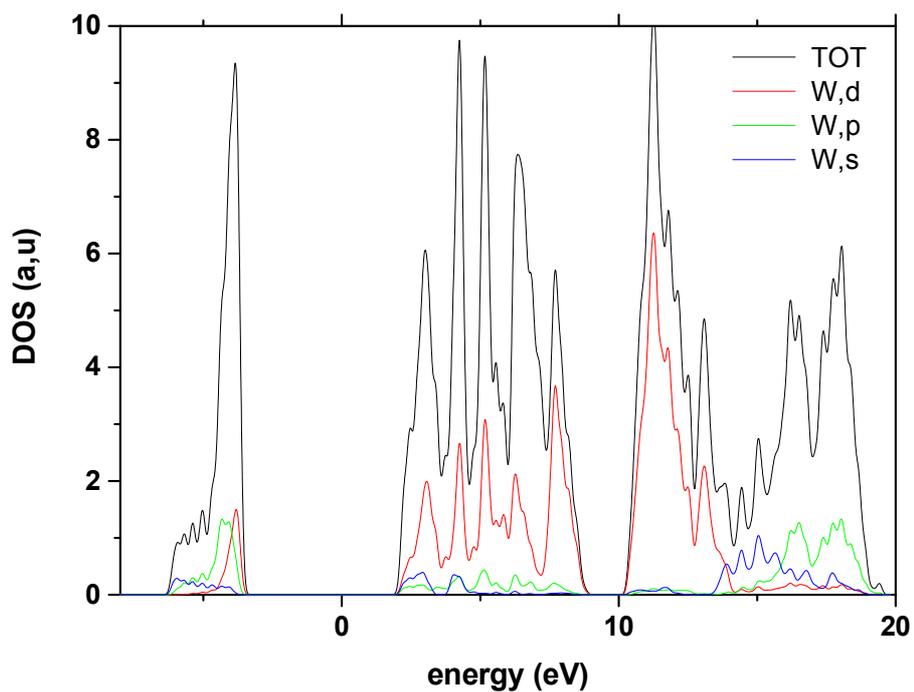


Fig. 3. 6. La densité d'état partielle et totale de W.

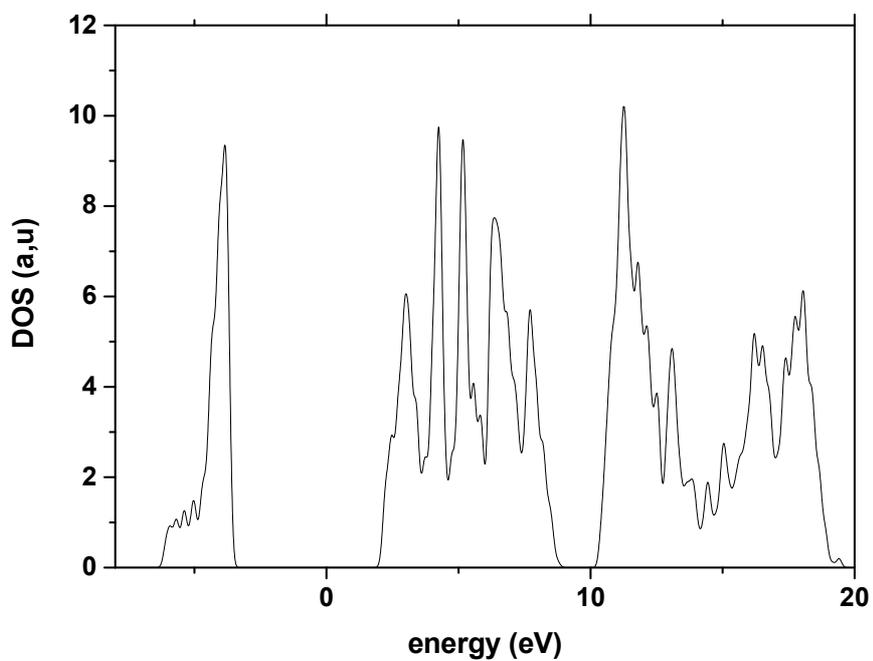


Fig. 3. 7. La densité d'état totale de WS<sub>2</sub>.

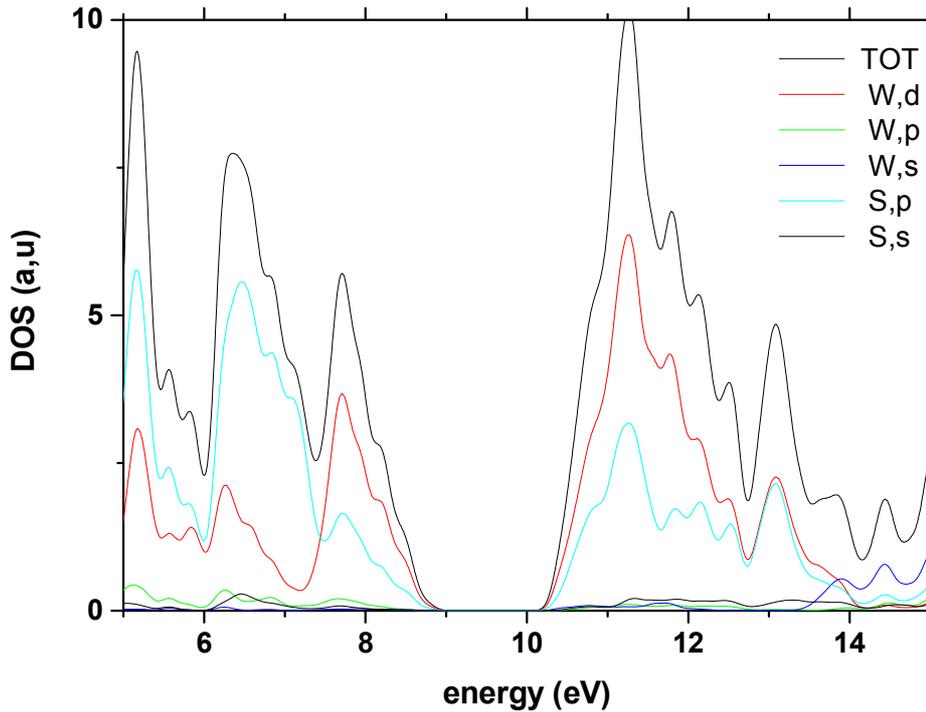


Fig. 3. 8. Zoom sur la densité d'état totale de  $WS_2$ .

Dans la figure 3.8 de DOS il est clair que la bande interdite est à  $\sim 1,5$  eV autour du niveau de Fermi de 9,6 eV en concordance avec la structure de bande comme détaillé en haut. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats publiés sur le matériau étudié [3.8-10].

### 3.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du matériau se manifestent lors de ses interactions avec les ondes électromagnétiques et qui sont entièrement définies par la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ . Le reste des grandeurs optiques telles que le coefficient d'absorption  $I(\omega)$ , la conductivité optique  $\sigma(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $\chi(\omega)$ , la réflectivité optique  $R(\omega)$  et le spectre de perte d'énergie  $L(\omega)$ , peuvent être calculées à partir de la partie réel  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  par la transformée de Kramers – Kronig [13-17].

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  peut-être calculer à partir des fonctions d'ondes représentant le matériau,

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum \int \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{fk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle| \partial(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \eta_\omega) \quad (3.1)$$

Pour déduire la partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$ , on utilise la transformation de Kramers – Kronig

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.2)$$

Sur la figure 3. 9, nous avons présenté la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons de WS<sub>2</sub> dans la gamme d'énergie 0 à 10 eV. A partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle  $\varepsilon_1(0) = 23.2$ .

Nous remarquons :

- L'intensité maximale de  $\varepsilon_1(\omega)$  est 43.68.
- Une augmentation de  $\varepsilon_1$  avec  $w$  jusqu' au premier pic dans le DOS et ainsi de suite.

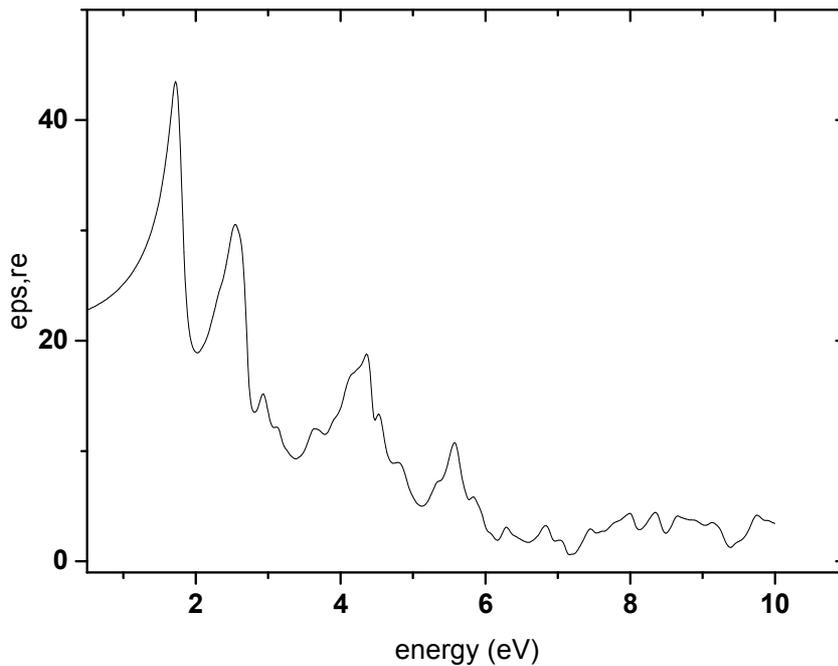
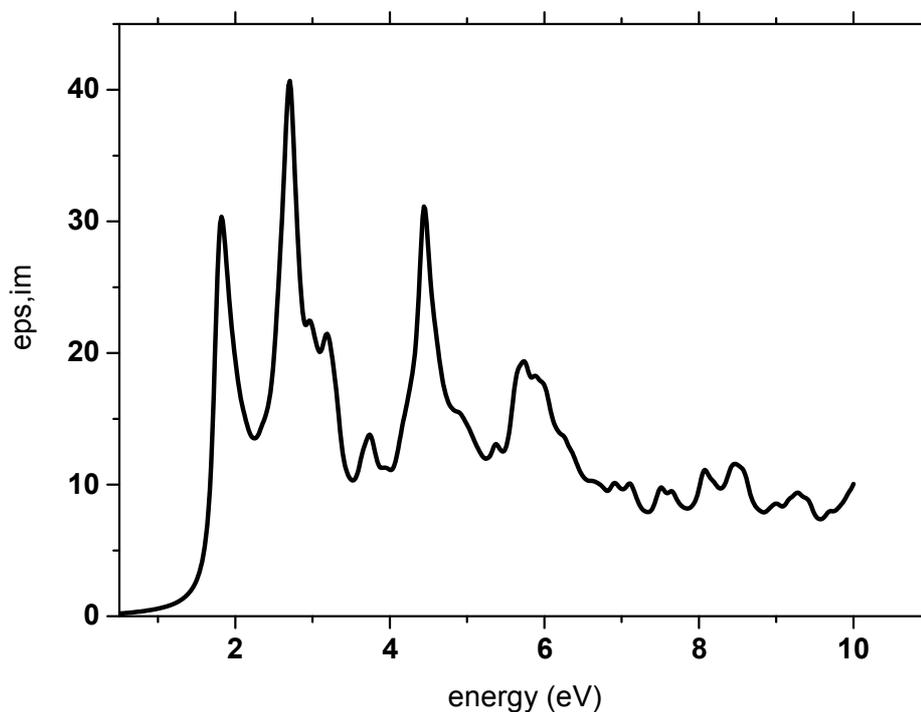


Fig. 3. 9. La partie réelle de la fonction électrique pour  $WS_2$ .

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie est illustrée par la figure 3.10, pour le composé  $WS_2$ . Comme on peut le constater, le spectre de la fonction diélectrique imaginaire pour le composé  $WS_2$  est composé de quatre pics et la contribution la plus importante vient du pic 2 qui correspond à la valeur d'énergie 2.82 eV.

La tendance trouvée dans la fonction diélectrique imaginaire en fonction des énergies, peut être reliée à celle observée dans les densités d'état DOS.

Nos résultats sont en bon accord avec les autres études publiées [11,12]

Fig. 3. 10. La partie imaginaire de la fonction électrique pour  $WS_2$ .

---

---

## Références

- [1] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, J. Phys.:Condens. Matter 21 (2009) 395502.
- [2] F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of the National Academy of Sciences, Vol 30: 244-247, 1944.
- [3] J. Gusakova, X. Wang, L. L. Shiau, A. Krivosheeva, V. Shaposhnikov, V. Borisenko, B. K. Tay, physica status solidi (a), 214(12), 1700218 (2017).
- [4] W. J. Schutte, J. L. De Boer, F. Jellinek, J. Solid State Chem., 70,(1987) 207.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.
- [7] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys Rev B, 13, 12 (1976) 5188.
- [8] E. Bucher, Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors, edited by A. Aruchamy (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992).
- [9] Y. Guo, J. Robertson, Applied Physics Letters, 108(23), (2016) 233104.
- [10] K. K. Kam, B. A. Parkinson, J. Phys. Chem. 86, 463 (1982).
- [11] C. Cong, J. Shang, Y. Wang, &T. Yu, Advanced Optical Materials, 6(1), (2018)1700767.

- 
- [12] W. J. Liu, B. Liu, R. G. Quhe, M. Lei, S. B. Fang & Z. Y. Wei, *Optics express*, 27(5), (2019) 6689-6699.
- [13] J.E. Bertie, S.L. Zhang, Infrared intensities of liquids. IX. The Kramers–Kronig transform, and its approximation by the finite Hilbert transform via fast Fourier transforms, *Canadian Journal of Chemistry*, 70 (1992) 520-531.
- [14] B.A. Boukamp, Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry, *Solid State Ionics*, 62 (1993) 131-141.
- [15] D.D. Macdonald, M. Urquidí-Macdonald, Application of Kramers–Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems I. Polarization Resistance, *Journal of the Electrochemical Society*, 132 (1985) 2316-2319.
- [16] D.D. Macdonald, M. Urquidí-Macdonald, Application of Kramers–Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems I. Polarization Resistance, *Journal of the Electrochemical Society*, 132 (1985) 2316-2319.
- [17] B.A. Boukamp, Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry, *Solid State Ionics*, 62 (1993) 131-141.

# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optique de l'un dichalcogénures de métaux de transition, à savoir,  $WS_2$ . Le calcul a été effectué en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (PAW) implanté dans le code quantum espresso, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA), les résultats étaient comme suivants :

- Le test de convergence a été réalisé à la fois en fonction de l'énergie Cutoff et par le nombre de k points.
- Les paramètres structuraux ont été obtenus, et nous avons trouvé que nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales.
- Toutes les structures de bande, la densité d'état partielle et totale dedichalcogénures de métaux de transition  $WS_2$  ont été réalisées.
- Le gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction été obtenus, et nous avons trouvé que nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales.
- On peut remarquer que la bande de conduction due essentiellement par l'état  $p$  de S et l'état  $d$  de W.
- La variance de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons de  $WS_2$  à été réalisé.