

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT PHYSIQUE  
N° :PH/MAT/09/2024



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : BENLAITER DJENNA

Intitulé

**Etude ab-initio des propriétés physiques des  
chalcogénures de métaux de transition**

Soutenu le 12/ 06 /2024 devant le jury composé de :

SAIB Salima	Université M'Sila	Président
FERAHTIA Samia	Université M'Sila	Rapporteur
BENYETTOU Samia	Université M'Sila	Examineur

Année universitaire : 2024/2023



## **REMERCIEMENTS**

*Je remercie avant tout Dieu Tout-Puissant qui nous a donné courage, volonté, patience et santé tout au long de ces années d'études, et que ce travail ait été réalisé grâce à Lui.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier ma superviseuse, « Madame FERAHTIA Samia », qui a accepté de superviser mon travail. Je remercie également les membres du jury, Mme SAIB Salima, Professeur à l'Université Mohamed Boudiaf M'sila, et Mme BENYETTOU Samia, Professeur à l'Université Mohamed Boudiaf M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*J'adresse également mes remerciements particuliers à mes formidables parents, mes frères et sœurs, mon honorable famille et mes proches.*

*Mes amis pour leur soutien, leur présence et leurs encouragements. Je remercie également tous les professeurs du département de physique qui n'ont ménagé aucun effort.*

*Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.*

## ***DEDICACES***

*Avec une joie immense et un cœur ouvert et large*

*Joie, de consacrer mon travail:*

*A mon cher père, Makhloufi*

*A ma chère maman, Fatima*

*À la source de ma force et de mes biens les plus précieux, mes sœurs (Amina, Al-Qaimah, Sabrina, Farah)*

*À mon âme, ma pure grand-mère Saida, que Dieu ait pitié d'elle*

*A mon grand-père, que Dieu prolonge sa vie, Ali Balamouri*

*À mes épaules et mon soutien, mes frères (Ahmed, Muhammad, Mustafa, Al-Bashir)*

*À mes proches, les enfants de ma sœur (Alilo, Malik, Amin, Umaima, Muhammad, Yassin, Abdul Rahim,)*

*A ma tante Maryam et ses filles, ma tante Nasira et son fils Ahmed Saadi, et matante massouda ,fadila saadia ,Hada, et à toute la famille BENLAITER.*

*À M. Taieb Saadi.*

*À mes amis, bien-aimés et compagnons sur le chemin (Shaima, Rawiya, Umm Lakhair, Fadila, Hinda, Sabah, Mubaraka, KHADIJA)*

*À tous ceux qui m'ont aidé directement ou indirectement et qui m'ont mentionné dans leurs prières.*

# Sommair

Remerciements

Dédicaces

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction générale.....1

Références:.....4

## Chapitre 1: Théorie de la fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

1.1. Introduction.....5

1.2. Equation de Schrödinger.....5

1.3. L'approximation de Born Oppenheimer.....7

1.4. L'approximation de Hartree.....7

1.5. L'approximation de Hartree –Fock.....8

1.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... 10

1.7. Théorie de Thomas-Fermé.....10

1.8. Théorie de Hohenberg-Kohn.....11

1.8. 1. La première théorie.....11

1.8. 2. La deuxième théorie.....12

1.9. Les équations de Kohn-Sham.....	12
1.9.1 Solutions à l'équation de Kohn-Sham.....	13
1.10. L'approximation de la densité locale (LDA).....	15
1.11. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	15
1.12. Pseudo potentiel et les ondes (PP- PW) .....	15
1.13. Méthode de pseudo potentiel.....	16
1.14. Construction de pseudo potentiel.....	17
1.15. Procédure de génération d'un pseudo potentiel atomique.....	18
1.16. Zone Brillion.....	19
1.17. Création de semi-potentiel.....	20
1.18. Théorème de Bloch.....	20
1.19. Méthode des ondes planes avec pseudo potentiel.....	21
1.20. Dimères atomiques et pseudo-atomiques étendus.....	21
1.21. Avantage de l'utilisation du pseudo potentiel .....	22
Références.....	23

## Chapitre 2: Dichalcogénures de métaux de transition

2.1. Introduction.....	24
2.2. Matériaux étudiés.....	24
2.2.1. Les métaux de transiton .....	25
2.2.1.1. Généralités sur les métaux de transition .....	25
2.2.1.2. Classification des métaux de transiton.....	25

2.2.1.3. Propriétés des métaux de transition.....	28
2.2.1.4. Propriétés mécaniques des métaux de transition.....	28
2.2.1.5. Soufre (Z=16) .....	29
2.2.1.6. Sélénium (Z=34).....	29
2.3 Description structurale des disulfures MS <sub>2</sub> et des diséléniures MSe <sub>2</sub> de métaux de transition.....	30
2.4. Dichalcogénures de métaux de transition.....	31
2.5. Les chalcogénures de métaux de transition MX <sub>2</sub> sous forme de couches minces.....	31
2.6. Techniques d'élaboration des chalcogénures MX <sub>2</sub> sous forme de couches minces.....	32
2.8. Application.....	32
Références .....	33

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1. Introduction.....	34
3.2. Détails techniques.....	34
3.3. La structure cristalline des composés ZrX <sub>2</sub> (X=S, Se).....	35
3.4. Teste de convergence.....	35
3.5. Propriétés structurales des composés a pression nulle.....	37
3.6. Propriétés thermodynamique.....	40
3.6.1. Introduction.....	40
3.6.2. L'effet de la température sur les propriétés structurales.....	40

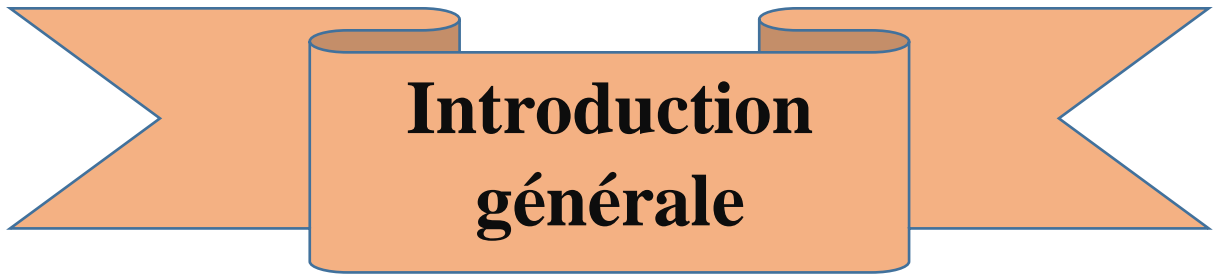
3.6.3. L'effet de la température sur l'entropie du système S.....	42
3.6.4. L'effet de la température sur les capacités calorifiques.....	42
3.6.5. L'effet de la température sur la dilation thermique.....	44
3.7. Propriétés mécaniques a pression nulle.....	45
3.7.1. Calcul des constants élastiques.....	45
3.7.2. Les modules d'lasticité.....	46
3.7.3. Température de Debye et vitesses du son.....	49
Références.....	52
Conclusion générale.....	54
Résumé.....	
ملخص.....	
Abstract.....	

*Liste des figures :*

Figure	Titre	Page
	<b>Chapitre1</b> : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pseudo Potentiel et les ondes planes	
<b>Figure. 1-1</b>	Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	14
<b>Figure 1-2</b>	Le potentiel des électrons de valence et sa fonction d'onde correspondante	16
<b>Figure. 1 -3</b>	Schémas d'un potentiel (à gauche) des fonctions d'ondes de l'état s et p, (à droite) le pseudo potentiel correspond à chaque état que la pseudo fonction d'onde.	17
<b>Figure. 1 -4</b>	Méthode de génération d'un pseudo potentiel Troullier-Martins.	19
<b>Figure. 1 -5</b>	La première zone Brillion est accompagnée de points de haute symétrie	20
	<b>Chapitre3: Résultats et discussions</b>	
<b>Figure. 3 -1</b>	Structure cristalline de $ZrX_2$ (X = S, Se)	35
<b>Figure. 3 -2</b>	Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff Energy) pour les composés $ZrS_2$ et $ZrSe_2$ .	36
<b>Figure. 3-3</b>	Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour les composé $ZrS_2$ et $ZrSe_2$ .	37
<b>Figure. 3-4</b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $ZrS_2$ et $ZrSe_2$	38
<b>Figure. 3-5</b>	La variation de la taille du réseau $V$ en fonction de la température pour les composés $ZrS_2$ et $ZrSe_2$ .	41
<b>Figure.3-6</b>	La variation du module de compressibilité B en fonction de la température pour les composés $ZrS_2$ et $ZrSe_2$	41
<b>Figure.3-7</b>	La variation de l'entropie par rapport à la température pour les composés $ZrS_2$ et $ZrSe_2$ .	42
<b>Figure. 3-8</b>	La variation de la capacité calorifique à volume constant $C_v$ en fonction de la température pour les composés $ZrS_2$ et $ZrSe_2$ .	43
<b>Figure. 3-9</b>	L'effet de la température sur la dilation thermique pour les composés $ZrS_2$ et $ZrSe_2$ .	44

*Liste des Tableau :*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
	<b>Chapitre2 : Dichalcogénures de métaux de transition</b>	
<b>Tableau 2.1</b>	Tableau périodique des éléments. explique Métaux de transition	25
<b>Tableau 2.2</b>	Structures des dichalcogénures de métaux de transition en fonction de la position du métal dans le tableau périodique.	30
	<b>Chapitre3: Résultats et discussions</b>	
<b>Tableau. 3 -1</b>	Paramètres d'équilibre optimisés : Constantes du réseau a (Å), c (Å), et le paramètre interne u des composés massifs ZrX <sub>2</sub> (X = S, Se).	39
<b>Tableau. 3-2</b>	Constantes élastiques calculées C <sub>ij</sub> (GPa) des composés massifs ZrX <sub>2</sub> ( X = S, Se).	46
<b>Tableau. 3 -3</b>	Module d'élasticité calculé (B, G et E) (GPa), rapport de Poisson, G/B et dureté Vickers (GPa), des composés massifs ZrX <sub>2</sub> (X = S, Se) à pression nulle.	48
<b>Tableau. 3-4</b>	Densité $\rho \left( \frac{Kg}{m^3} \right)$ , vitesse du son ( $v_l, v_t, v_m$ ) (in m/s) et température de Debye $\theta_D (K)$ , pour les composés ZrX <sub>2</sub> (X = S, Se) .	51



**Introduction  
générale**

---

## Introduction générale

La physique des corps solides est considérée comme l'un des domaines les plus importants spécialisés dans l'étude des corps et la détermination de leur nature, qu'ils soient conducteurs, semi-conducteurs, métalliques ou autres. L'étude des matériaux, leur description et la détermination de leurs propriétés y sont liées. Développement technologique, en raison de l'intérêt des chercheurs pour le type de matériau et son importance avant de l'inclure dans une technologie spécifique, comme chaque propriété ou une caractéristique d'un composé particulier qui est plus importante dans un domaine que dans un autre.

Les méthodes d'étude des sujets sont divisées en trois sections distinctes. La première est l'étude expérimentale, qui s'appuie sur des matériaux, des données et des travaux de laboratoire. La deuxième méthode est une méthode semi-expérimentale qui s'appuie sur des données antérieures avec quelques expériences. La méthode théorique est l'une des études les plus importantes de l'ère moderne car elle s'appuie sur l'aspect théorique de la recherche, dans laquelle l'étude est réalisée à l'aide d'un ordinateur et de programmes spécialisés.

L'un des matériaux les plus importants qui ont créé une autre dimension du développement technologique sont les matériaux de transition dichalcogénures, car ils appartiennent à la famille des matériaux lamellaires de formule  $MX_2$ , où M est un métal de transition du groupe IV (Ti, Zr, Hf, etc..) ou du groupe V (V, Nb, ou Ta) ou du groupe VI (Mo, W...), et X est un chalcogène (S, Se ou Te). Chaque couche de ces TMD est composée d'un plan d'atomes de métal de transition, enfermé entre deux couches d'atomes de chalcogène. Au sein d'une couche singulière, les atomes sont liés via de fortes liaisons covalentes, alors qu'entre couches distinctes, ils sont liés entre eux par des forces VdW moins fortes. Cette interaction spécifique facilite le clivage facile des cristaux. Les forces VdW entre les couches des dichalcogénures de métaux de transition (TMD) facilitent leur empilement ordonné, contribuant à leurs qualités lubrifiantes efficaces [1]. Ces composés ont été développés et caractérisés sous forme de couches minces et ont plusieurs applications, parmi lesquelles, par exemple :

- Propriétés des semi-conducteurs bidimensionnels (2D) : ces matériaux sont composés de fines couches atomiques, ce qui leur confère des propriétés électroniques uniques, telles qu'une bande interdite accordable, ce qui en fait des candidats prometteurs pour les dispositifs nanoélectroniques.
- Bande interdite directe : contrairement à de nombreux semi-conducteurs conventionnels, les dichalcogénures de métaux de transition ont souvent une bande interdite directe, ce qui signifie qu'ils peuvent présenter une efficacité élevée dans la conversion de l'énergie

---

lumineuse en énergie électrique, ce qui les rend attrayants pour les applications photovoltaïques et LED (LED).

- Flexibilité mécanique : ces matériaux 2D peuvent être flexibles et solides, ce qui les rend adaptés aux applications dans les dispositifs électroniques flexibles et ductiles.
- Conductivité électrique élevée : bien que ces matériaux n'aient que quelques couches atomiques d'épaisseur, ils peuvent présenter une conductivité électrique élevée, ce qui est utile pour les applications dans les transistors et autres appareils électroniques.
- Biocompatibilité : Dans certains cas, ces matériaux ont montré une bonne biocompatibilité, ouvrant la voie à des applications en biomédecine, telles que des capteurs biocompatibles et des interfaces cerveau-ordinateur.

En résumé, les dichalcogénures de métaux de transition offrent une combinaison unique de propriétés électroniques, mécaniques et chimiques, ce qui les rend prometteurs pour diverses applications, depuis les appareils électroniques jusqu'aux applications biomédicales.

Les matériaux  $ZrX_2$  ( $X = S$  et  $Se$ ), constituent une classe importante de matériaux en couches qui sont étudiés à l'aide de diverses techniques expérimentales et approches théoriques. Tous ces matériaux sont des semi-conducteurs, ce qui en fait d'excellents candidats pour les applications photovoltaïques [2]. Par exemple, les matériaux de la famille  $ZrS_2$  ont démontré un potentiel d'application dans la technologie des cellules solaires et des dispositifs [3]. Des études expérimentales [4-6] ont été menées sur les matériaux à base de  $Hf$  sous forme de masse et de monocouche. Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) en tridimensionnels sont largement reconnus et utilisés depuis longtemps. Les caractéristiques mécaniques de ces matériaux, influencées par les liaisons de Van der Waals entre les couches, se sont révélées particulièrement importantes dans diverses applications passées, notamment leur utilisation comme lubrifiants solides.

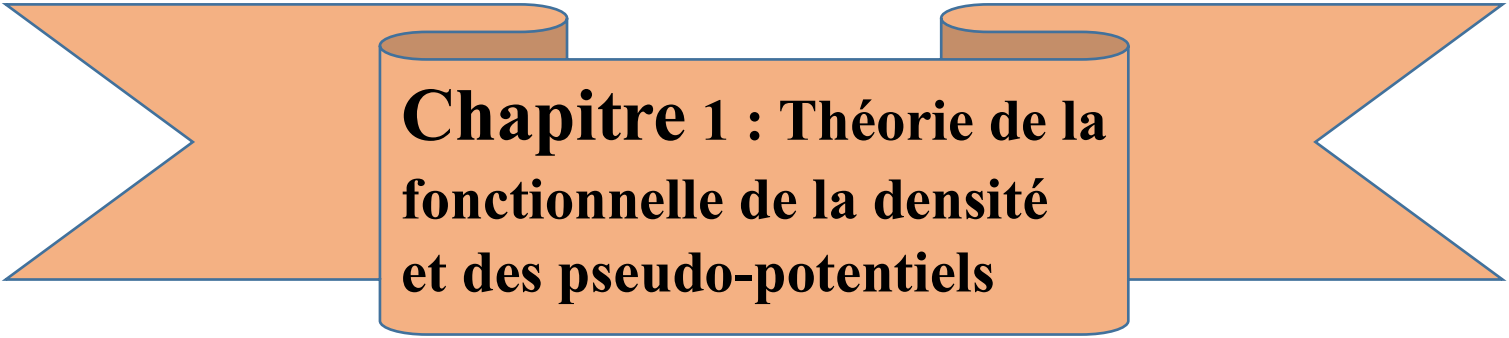
Dans ce travail, deux matériaux TMDC,  $ZrX_2$  ( $X = S, Se$ ), ont été étudiés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec corrections des forces de Van der Waals (DFT-D3) [7]. Nous avons examiné les propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques des dichalcogénures de métaux de transition  $ZrX_2$  ( $X = S, Se$ ) à l'état massif. Ce travail est divisé en trois chapitres: Dans le premier chapitre, nous avons traité de l'aspect théorique de ce travail. Il comprend un résumé de l'équation de Schrödinger et des différentes approximations, notamment l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree et l'approximation de Hartree-Fock. La théorie de la fonctionnelle de la densité y est abordée avec ses approximations, telles que l'approximation de la densité locale et l'approximation du gradient généralisé. Nous avons

également discuté de la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes, en mentionnant des exemples. Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié les dichalcogénures de métaux de transition  $ZrX_2$  ( $X = S, Se$ ), en présentant des définitions et en examinant leurs propriétés et applications. Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différents résultats obtenus, à savoir les propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques. Nous avons ensuite interprété et comparé ces résultats avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles, et nous avons terminé par une conclusion générale contenant les différents résultats obtenus.

---

## Références

- [1] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, *Nature*. 360 (1992) 444.
- [2] M. Moustafa, T. Zandt, C. Janowitz, and R. Manzke, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 35206.
- [3] H. Tributsch., *Appl. Phys.* 23 (1980) 61.
- [4] L. Yin, K. Xu, Y. Wen, Z. Wang, Y. Huang, F. Wang, T. A. Shifa, R. Cheng, H. Ma, and J. He. *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 213105.
- [5] S. Mangelsen, P. G. Naumov, O. I. Barkalov, S. A. Medvedev, W. Schnelle, M. Bobnar, S. Mankovsky, S. Polesya, C. Näther, H. Ebert, and W. Bensch., *Phys. Rev. B* 96 (2017) 205148.
- [6] H.S Tsai, J.W Liou, I. Setiyawati, K.R Chiang, C.W Chen, C.C Chi, Y.L Chueh, H. Ouyang, Y.H Tang, W.Y Woon, and J.H Liang., *Adv. Mater. Interfaces.* 5 (2018) 1701619.
- [7] K. Lee, E.D. Murray, L. Kong, B.I. Lundqvist, and D.C. *Phys. Rev.* 82 (2010) 081101.



**Chapitre 1 : Théorie de la  
fonctionnelle de la densité  
et des pseudo-potentiels**

# Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

## 1.1. Introduction :

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement l'une des méthodes les plus largement utilisées pour les calculs quantitatifs de la structure électronique de la matière, y compris les atomes, les molécules et les solides, tant dans le domaine de la physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. Ses racines remontent au modèle développé par les scientifiques Thomas et Fermi à la fin des années 1920 [1, 2] Cette méthode fait partie des méthodes primitives qui constituent un outil puissant de prédiction des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle s'appuie principalement sur la résolution d'équations de mécanique quantique, notamment l'équation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à proposer de multiples approximations pour faciliter la solution de cette équation principale. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multi-électronique (étude de la structure de la matière par des méthodes traditionnelles) par la fonction électronique densité de charges.

## 1.2. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est la logique de toutes les études quantitatives du système quantique de cristaux, car le système de particules d'ions et d'électrons en interaction est décrit par l'équation suivante [3] :

$$H \Psi = E \Psi \quad (1 - 1)$$

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

$E$  : Énergie du système

$H$  : représente l'hamiltonien où

L'hamiltonien total du système est composé de l'énergie cinétique de toutes les particules et de l'énergie d'interaction entre elles. En l'absence de champ extérieur, l'hamiltonien s'écrit comme suit :

$$H = V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} + T_n + T_e \quad (1 - 2)$$

Avec  $T_e$ : Énergie cinétique des électrons

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (1 - 3)$$

# Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

Avec  $T_n$ : Énergie cinétique des noyaux

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (1 - 4)$$

Avec  $V_{ee}$ : Énergie d'interaction électron - électron

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1 - 5)$$

Avec  $V_{nn}$  : Énergie d'interaction noyau-noyau

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (1 - 6)$$

Avec  $V_{en}$ : Énergie d'interaction électron -noyau

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (1 - 7)$$

Où les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  concernent les noyaux (atomes), les coefficients  $i$  et  $j$  concernent les électrons, et  $M$  et  $m$  représentent respectivement les masses des noyaux et des electron.

$Z_\alpha$  e Représente la charge des noyaux

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$  Il représente la distance entre les deux noyaux

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  | Il représente la distance entre les deux électrons

$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$  | Il représente la distance entre l'électron et le noyau

$$\nabla_i^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$$

Dans le cas du repos, l'équation de Schrödinger deviant:

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1 - 8)$$

De sorte que  $\psi$  représente la fonction d'onde et soit lié à toutes les coordonnées des particules, qu'il s'agisse d'électrons ou de noyaux,  $E$  représente les valeurs propres correspondantes

## **Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels**

L'équation de Schrödinger : L'atome N contient  $3(z + 1)N$  variables. Ainsi, cette équation devient impossible à résoudre, et afin de la simplifier, un ensemble d'approximations ont été développées notamment [4]:

### **1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :**

Cette approximation est basée sur la séparation du mouvement des électrons et des noyaux, ce qui prend en compte la grande différence entre les masses des noyaux, car la masse de l'électron est bien inférieure à la masse du noyau, tandis que la vitesse des électrons est bien supérieure à la vitesse du noyau. Ainsi, l'énergie cinétique du noyau est négligée et est considérée comme statique. Devant l'électron et la réaction a lieu :  $T_n=0$ ,  $V_{NN}=cte$

Où l'hamiltonien devient

$$H=V_{NN}+H_e \quad (1 - 9)$$

Dans lequel :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (1 - 10)$$

Où H est l'hamiltonien des électrons.

L'équation de Schrödinger devient alors la suivante :

$$H_e\Psi_e(r, R)=[T_e+V_{e-e}+V_{e-n}] \Psi_e(r, R) \quad (1 - 11)$$

L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue à l'aide de méthodes mathématiques connues, c'est pourquoi nous utilisons une autre approximation appelée l'approximation de Hartree-Fock. Cette dernière est utilisée en chimie quantique, tandis que dans un corps solide, nous utilisons plusieurs méthodes modernes et plus précises telles que la théorie de la fonction de densité DFT [5].

### **1.4. L'approximation de Hartree :**

En 1928 Hartree [6] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du

$$H = \sum_i H_i \quad (1 - 12)$$

Où  $H_i$  s'écrit comme suit

## Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (1 - 13)$$

$U_i(r_i)$ : Il représente l'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans le domaine des noyaux  $k$  et s'écrit comme suit :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (1 - 14)$$

$V_i(r_i)$ : A représente le potentiel Hartree réel et s'écrit comme suit:

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1 - 15)$$

$R_k$ : Représente la position des noyaux

Et à partir de là nous écrivons :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(r_i) \quad (1 - 16)$$

La fonction d'onde totale du système s'écrit comme suit :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (1 - 17)$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme des énergies correspondant à chaque état électronique comme suit :

$$E = \sum E_i \quad (1 - 18)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit donc comme suit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (1 - 19)$$

### 1.5. L'approximation de Hartree -Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [7] remplace le système à  $N$  électrons par  $N$  système à un seul électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux (supposés fixes) et les autres électrons, Elle est basée sur l'approximation orbitale qui consiste à écrire la fonction d'onde  $\psi$  à  $N$  électrons comme un produit de  $N$  fonctions d'onde  $\psi_i$  dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de

## Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique  $m_s$  allant  $\pm 1/2$ . Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue un spin orbital. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono-électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales  $\psi_i$  [8].

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (1-20)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) \psi_N(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.21)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ : Où on l'appelle la constante d'orthogonalité

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques  $\psi_i$ . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (1-22)$$

Où  $V_H(\vec{r})$  est le potentiel d'Hartree et  $V_X(\vec{r})$  est le terme d'échange défini par :

$$V_X \psi(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(r) \quad (1-23)$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [9]. 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** : c'est la corrélation électronique.

# Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

## 1.6. Théorie de la fonction de densité (DFT) :

La théorie de la fonction de densité fait partie des méthodes largement utilisées en physique des matériaux, car pour calculer la structure des bandes d'énergie, il faut choisir la forme du potentiel et la fonction d'onde. Pour calculer l'énergie totale du système E, le but est de réduire le nombre de variables entrant dans le calcul, ce qui permet d'exprimer l'énergie totale du système E par la densité électronique  $\rho(r)$ , qui est fonction des coordonnées (X, Y, Z).

$$E=E(\rho) \quad (1 - 24)$$

## 1.7. Théorie de Thomas-Fermé :

En 1927, Thomas Fermi a formulé l'énergie totale d'un gaz d'électrons hétérogène en fonction de la densité électronique connue d'un gaz homogène [1-2] en effectuant plusieurs divisions élémentaires sur la région de Brillion, de sorte qu'au dernier division, la densité électronique est considérée comme constante dans chacune des régions Brillion divisées.

L'énergie totale du système E s'écrit :

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad (1 - 25)$$

Un gaz de densité homogène est donné :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (1 - 26)$$

Ainsi, l'énergie Fermi s'écrit sous la forme suivante :

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (1 - 27)$$

Énergie cinétique d'un gaz homogène :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (1 - 28)$$

Remplacement de l'équation (1.26) on (1.27), nous trouvons:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{5/3} \quad (1 - 29)$$

L'énergie cinétique de Thomas Fermées:

$$T_{TF}(\rho) = \int T dr = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} \quad (1 - 30)$$

La théorie de Thomas Fermi est une approximation locale de la densité électronique qui ne prend pas en compte la liaison des électrons. Ainsi, l'énergie totale du système électronique dans l'approximation de Thomas Fermi est la suivante :

$$E_{TF}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1 - 31)$$

Des améliorations à cette théorie ont également été apportées.

Action d'échange proposée par Dirac :

$$E_{TFD}(\rho) = E_{TF}(\rho) - C_X \int [\rho(\vec{r})^{4/3}] d\vec{r} \quad (1 - 32)$$

Action de liaison proposée par Wenger :

$$E_C(\rho) = - \frac{0.056[\rho(\vec{r})]^{4/3}}{0.079 + [\rho(\vec{r})]^{1/3}} \quad (1 - 33)$$

Mentionnons que l'approximation de Thomas Fermi est une approximation locale de la densité électronique.

### 1.8. La théorie de Hohenberg – Kohn :

La théorie de la densité repose sur deux théories : Cohen et Hohenberg

**1.8. 1. La première théorie :** L'énergie totale E du système électronique en interaction N dans l'état de base est définie en présence d'un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  des noyaux et comme une seule fonction de la densité P (r) comme suit :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) v_{\text{ext}}(r) dr^3 \quad (1 - 34)$$

Où:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (1 - 35)$$

Sachant que  $F[\rho]$  est une fonction globale de la densité électronique, T est l'énergie cinétique, en ve-e l'énergie d'interaction électron\_électron.

# Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

**1.8. 2. La deuxième théorie :** elles montrent que la densité électronique de l'état fondamental correspond à la valeur d'énergie la plus basse et que toutes les autres propriétés dépendent de cette densité.

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (1 - 36)$$

$\rho_0$  est la densité de l'état fondamental

La détermination de cette fonction nous permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état de base pour un potentiel externe donné, mais malheureusement c'est ce que la théorie ne parvient pas à faire.

## 1.9. Équation de Cohen-Sham :

En 1965, Cohen et Sham [10] ont écrit la densité des électrons, c'est-à-dire son effet sur la densité du corps en interaction, et ils ont utilisé le principe de covariance pour calculer l'énergie de l'état fondamental, de sorte que la densité de probabilité de la présence de la charge est donnée par:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1 - 37)$$

$\phi_i$ : L'état occupé de l'électron  $i$

La fonction de l'énergie totale des électrons  $E_e(\rho)$

$$E_e = T + V \quad (1 - 38)$$

Où  $T$  Énergie cinétique des particules en réaction

Et  $V$  est le potentiel d'interaction électron-électron

Énergie Hartree-Fock  $E_{H,K}(\rho)$  :

$$E_{H.F} = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \quad (1 - 39)$$

Où  $T_0$  est l'énergie Cinétique des électrons libres.

$V_H$  Potentiel de liaison électronique et  $V_X$  Potentiel d'échange électronique

Fonction  $F_{H.F}$  est:

$$F_{H.F} = T - T_0 + T_0 + V \quad (1 - 40)$$

# Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

$V_C = T - T_0$  Le potentiel de liaison des électrons

$$F_{H.F} = (V_C + V_X) + T_0 + V_H \quad (1 - 41)$$

$V_{XC} = V_C + V_X$  C'est un potentiel d'échange-association

Y compris la fonction énergie totale

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (1 - 42)$$

Équation de Cohen-Sham :

$$(T + V_{ext} + V_H + V_{XC})\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (1 - 43)$$

## 1.9.1. Solutions à l'équation de Kohn-Sham :

L'accent est mis sur les méthodes de calcul de la structure des bandes d'énergie à l'aide de la DFT. Les orbites de Kohn-Sham, et donc la fonction d'onde de base utilisée pour calculer le potentiel, sont :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (1 - 44)$$

De sorte que  $\phi_\alpha(r)$  L'équation de base est  $C_{i\alpha}$  constituée des coefficients de diffusion de la fonction d'onde.

Les solutions de l'équation de Cohen-Sham donnent :

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (1 - 45)$$

Où : O est la matrice de couverture et H est l'hamiltonien de Cohn

Pour simplifier le calcul, nous résolvons l'équation de Cohen-Sham pour les points de symétrie dans la première région de Brillouin, et pour cela nous utilisons une boucle itérative comme sur la figure (1-1) On entre donc la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  afin de saisir la densité de charge initiale. La première itération calcule la nouvelle densité  $\rho_{out}$ . Si la densité ou l'énergie change (critère de convergence), on revient à la première étape et on mélange les deux densités  $\rho_{out}$  et  $\rho_{in}$  De la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (1 - 46)$$

i : Degré de répétition

# Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

$\alpha$  : coefficient de mélange

Nous continuons la boucle itérative de cette manière jusqu'à obtenir la convergence souhaitée.

Nous résumons la solution de cette équation dans le diagramme suivant :

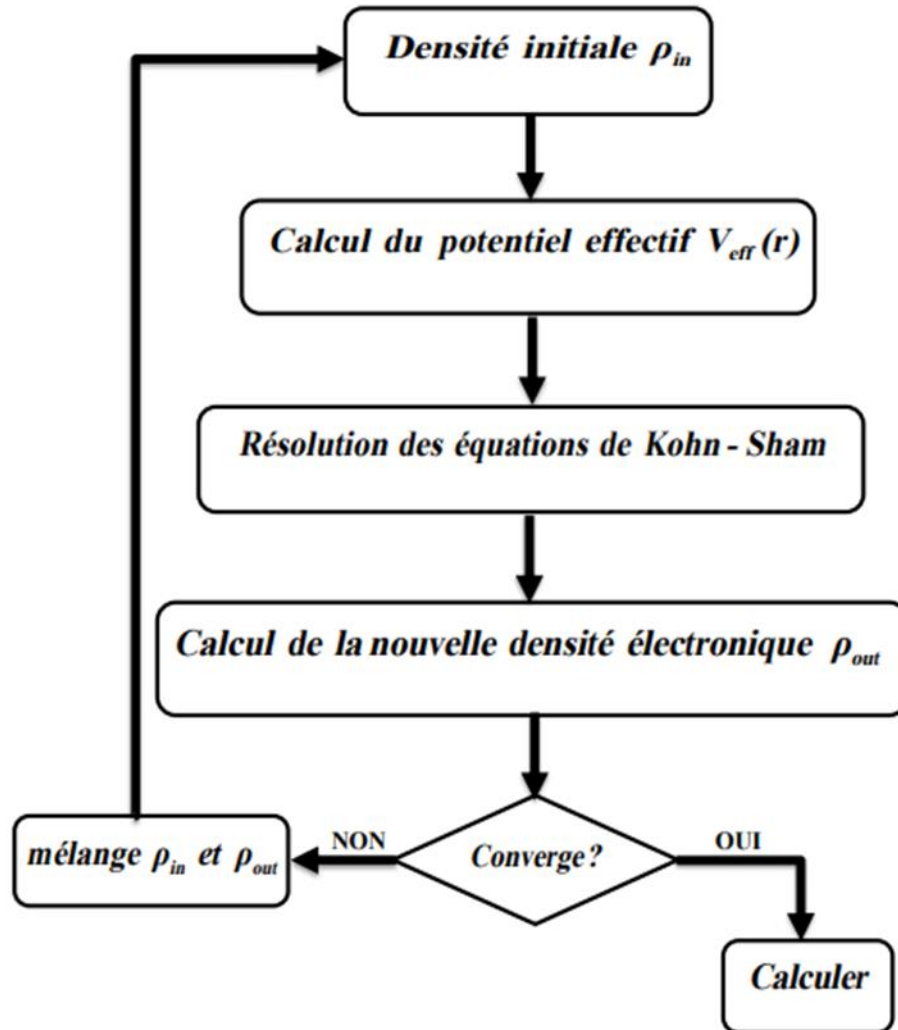


Figure (1 -1) : Représentation du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

## 1.10. Approximation de la densité locale LDA :

Cette approximation a été proposée par Cohen et Sham en 1965 afin de résoudre le problème de corrélation-échange, considérant le système électronique inhomogène comme un système localement homogène [11]. L'énergie s'écrit de corrélation-échange dans l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d^3r \quad (1 - 47)$$

Sachant que l'énergie de corrélation-échange se divise en deux parties

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} = \varepsilon_x^{LDA}(\rho) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho) \quad (1 - 48)$$

## 1.11. Approximation de gradient généralisée GGA :

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est une modification de l'approximation de la densité locale (LDA), actuellement utilisée. Elle prend en compte le changement de densité électronique  $\rho(r)$  le long du gradient  $\nabla\rho(r)$ . Le résultat résultant se traduit par une série de prismes de Taylor dans l'approximation du gradient généralisé (LSDA) [12-13].

Donc : l'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé prend la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad (1 - 49)$$

Où  $\nabla\rho(r)$  : le gradient de densité électronique.

$E_{xc}^{GGA}$ : Échange d'énergie - connexion dans un système irrationnel.

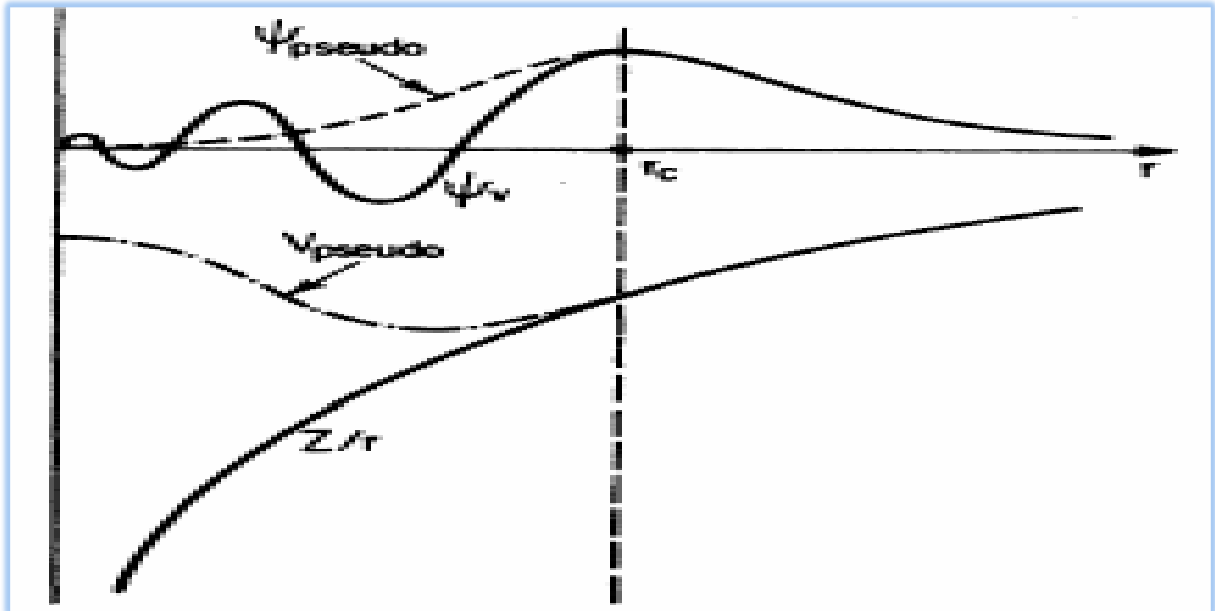
$f$  : Fonction de densité locale (un facteur d'amélioration qui dépend principalement du GGA utilisé).

## 1.12. Pseudo potentiel et les ondes planes (PP- PW) :

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en difficiles à représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électro l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé [13]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec

# Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

l'ensemble {noyau et électrons de cœur} par potentiel créé par le noyau avec pseudo potentiel, voir la Figure. 1.2.



**Figure. 1.2.** Le potentiel des électrons de valence et sa fonction d'onde correspondante

De plus, dans cette approximation, les fonctions d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  sont remplacées par des fonctions d'onde semi-formelles  $\psi^{\text{ps}}(\mathbf{r})$  la Fig. 1.2.

L'égalité est imposée  $\psi^{\text{ps}}(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$  à l'extérieur de la région du cœur, et une forme est choisie  $\psi^{\text{ps}}(\mathbf{r})$  à l'intérieur de cette région pour supprimer les nœuds et oscillations résultant de l'orthogonalité des fonctions d'onde.

Nous citerons parmi les programmes les plus importants qui reposent sur l'approximation quasi-potentielle :

- **ABINIT**
- **VASP**
- **SIESTA**

## 1.13. Méthode de pseudo potentiel :

La méthode du pseudopotentiel est une méthode conçue pour simplifier les calculs. Elle repose principalement sur la réduction du système (noyaux + électrons totaux) à un système avec

# Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

des électrons de valence dans un pseudopotentiel constitué du potentiel du noyau et du potentiel électronique interne (étroitement lié). le calcul est précisé uniquement pour les électrons L'élu.

En fait, ce qui explique bien cette approximation, c'est que les orbitales internes ont une faible énergie et sont situées à proximité du noyau. Elles sont également peu sensibles au milieu et ne participent à aucune liaison chimique. Elles sont difficiles à représenter dans une base. ils ont de fortes vibrations autour du noyau.

En revanche, les orbitales de valence sont moins localisées et s'étendent plus loin dans le noyau. Il détermine principalement les propriétés physiques et chimiques.

L'idée de base a été proposée par Fermi afin de simplifier le calcul des structures électroniques en éliminant les états internes ou cardiaques.

L'effet des électrons internes a été remplacé par un faux potentiel effectif, ce qui équivaut à remplacer un potentiel externe (électrons - noyaux) par un potentiel très faible [14].

## 1.14. Construction de pseudo potentiel

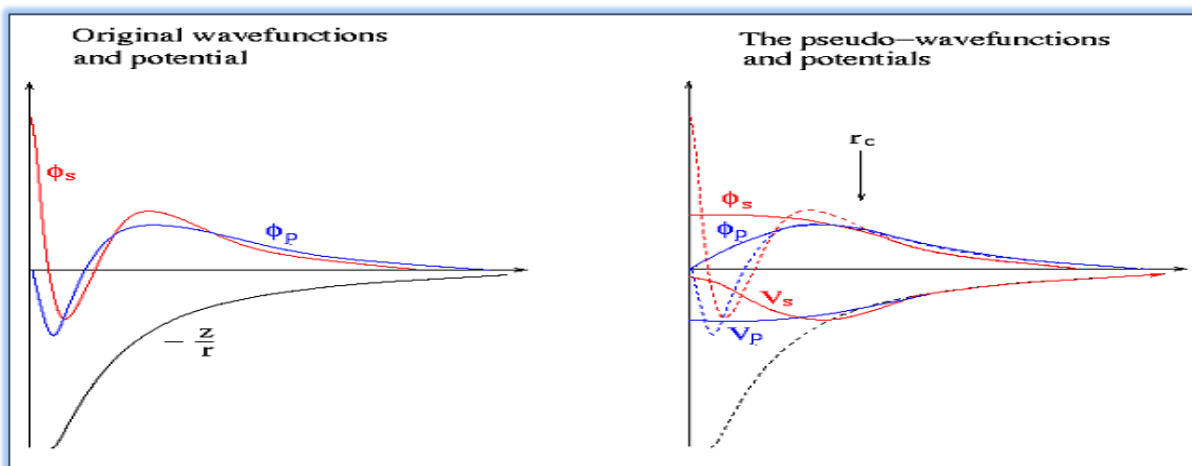
Le pseudo potentiel vérifie les propriétés suivantes:

1-Il est additif, le pseudo potentiel total de plusieurs atomes est la somme des pseudos potentiels des atomes individuels.

2- Il est transférable, l'environnement chimique différent nécessite l'utilisation du même pseudo potentiel.

3- il induit des variations de potentiel faibles que dans le cas d'un potentiel de cœur réel.

4- il est nécessaire d'avoir différents pseudos potentiels pour l'état s, p, d, car le pseudo potentiel dépend du moment angulaire (pseudo potentiel non-local). Ceci est illustré dans la **Fig. 1.4**. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo fonctions d'ondes se rejoignent est désigné par  $r_c$ .



## Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

**Figure. 1.3.** Schémas d'un potentiel (à gauche) des fonctions d'ondes de l'état s et p, (à droite) le pseudo potentiel correspond à chaque état que la pseudo fonction d'onde.

### Transférabilité de pseudo potentiel

Le pseudo potentiel reproduit le calcul de tous les électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré. Il faut qu'il ait la meilleure transférabilité. La transférabilité d'un pseudo potentiel dépend de [15] :

- 1- La valeur des rayons de coupure.
- 2- La linéarisation du terme d'échange-corrélation cœur-valence.
- 3- L'approximation cœur-valence sous-adjacente.
- 4- La transformation de la forme semi-locale en une forme séparable du pseudo potentiel

### 1.15. Procédure de génération d'un pseudo potentiel atomique

La méthode de génération d'un pseudo potentiel atomique est décrite sur la Figure. 1.3. Schémas d'un potentiel (à gauche) des fonctions d'ondes de l'état s et p, (à droite) le pseudo potentiel correspond à chaque état que la pseudo fonction d'onde.. II3. À partir d'un élément choisi (numéro atomique, configuration électronique) et d'une forme donnée de la fonction d'échange et de corrélation, on effectue des calculs avec tous les électrons par une procédure self consistante. On obtient alors les valeurs propres (de tous les électrons AE) de chaque orbitale atomique et on choisit celles que l'on considère comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudo potentiel ionique (Troullier Martins) et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudo potentiel (rayons de coupure). On vérifie par rapport la précision que [15] :

- 1- les pseudos fonctions d'ondes des états de valence sont égales aux fonctions d'onde AE des états de valence au-delà du rayon de coupure.
  - 2- les pseudos valeurs propres sont égaux aux valeurs propres AE des états de valence choisis.
- Quand ces deux conditions sont vérifiées, on obtient un pseudo potentiel pour l'élément choisi. Il faut choisir une partie locale et on la teste.

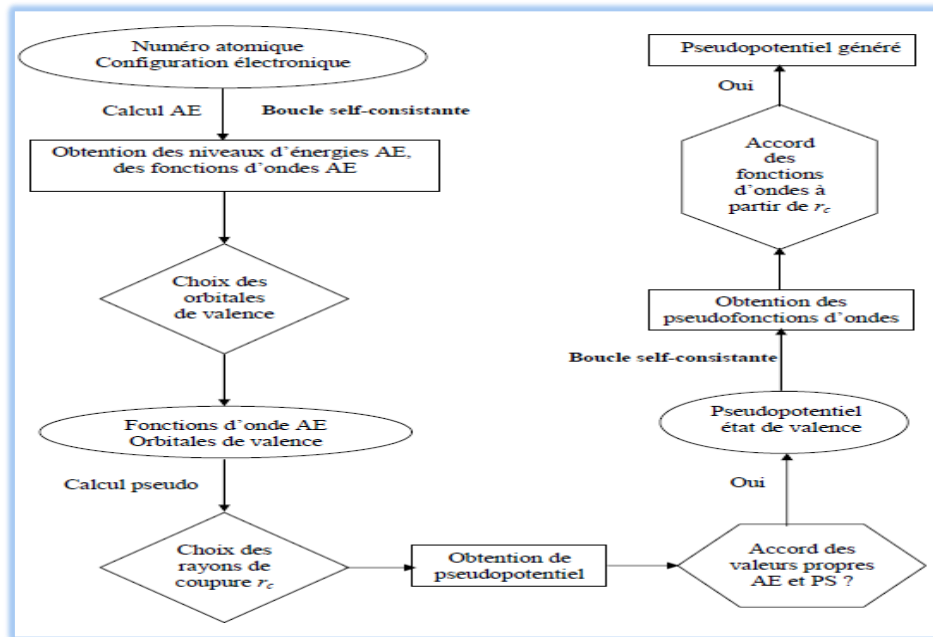
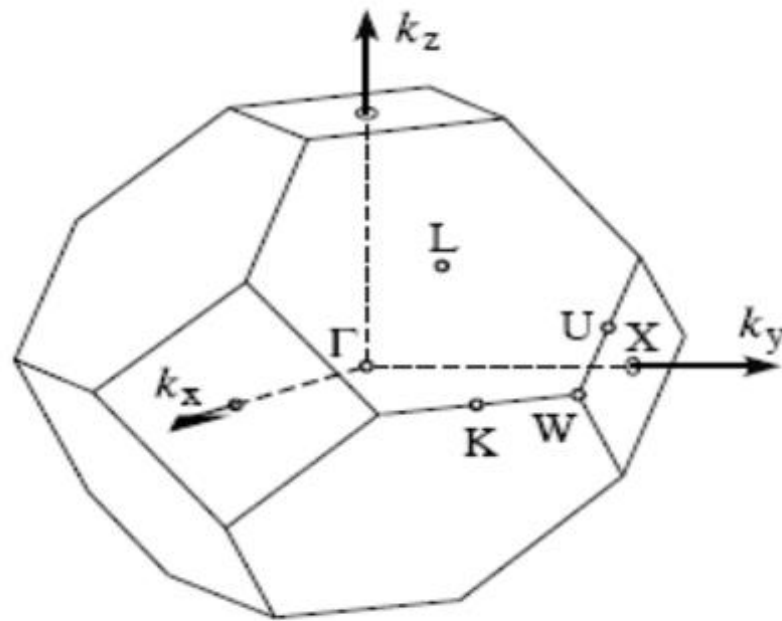


Figure.. 1.4. Méthode de génération d'un pseudo potentiel Troullier-Martins.

## 1. 16. Zone Brillion:

Il s'agit d'une cellule élémentaire définie de manière unique dans l'espace inverse, où les régions Brillion sont partitionnées de la même manière qu'un réseau de Bravi est divisée en cellules de Wigner dans un réseau réel. C'est également important pour décrire les ondes de Bloch du système périodique, car il a été constaté que les solutions peuvent être complètement décrites par leur comportement dans l'une des régions de Brillion seulement. Lors d'un calcul, nous pouvons remplacer l'intégrale sur cette région par une somme discrète de  $N_k$  points.



**Figure. 1.5.** La première zone Brillouin est accompagnée de points de haute symétrie

### 1 .17. Création de semi- potentiel :

- ✓ Il doit être sommatif, ce qui signifie que le potentiel total de plusieurs atomes est la somme du quasi-potentiel des atomes individuels.
- ✓ Il doit être transformable, ce qui signifie que le même semi-potentiel peut être utilisé dans différents contextes chimiques.
- ✓ Cela résulte de modifications plus faibles du potentiel, comme dans le cas du véritable potentiel interne, et cela en réduisant le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire les fonctions d'onde.
- ✓ il est nécessaire d'avoir différents pseudo potentiels pour l'état s, p, d, car le pseudo potentiel dépend du moment angulaire (pseudo potentiel non-local).

### 1 .18. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch [16] utilise la périodicité du réseau pour réduire le nombre infini de fonctions d'ondes électroniques au nombre d'électrons dans la maille élémentaire du réseau. La fonction d'onde est alors écrite comme le produit d'une onde plan  $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$  et une fonction  $f_i(\vec{r})$  de même périodicité du réseau:

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (1 - 50)$$

# Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

où  $f_i(\vec{r} + \vec{R}) = f_i(\vec{r})$  est une fonction périodique et s'exprime comme une somme discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont des vecteurs  $\vec{G}$  du réseau réciproque du réseau:

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (1 - 51)$$

d'où

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_G c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (1 - 52)$$

où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque défini par  $\vec{G} \cdot \vec{r} = 2\pi m$  (m est un entier).

Le vecteur  $\vec{k}$  est appelé vecteur de Bloch

## 1.19. Méthode des ondes planes avec pseudo potentiel :

En 1994, Peter Bloeckel a développé l'algorithme PAW [17] en combinant les principes liés à la méthode des pseudo potentiels d'une part et à la méthode des ondes planes LAPW. La fonction d'onde s'écrit dans le cadre de la méthode PAW en ajustant plusieurs termes :

1 Onde plane

2 Fonction pseudo-onde

## 1.20. Dimères atomiques et pseudo-atomiques étendus :

Le premier terme permet de définir la région enfermée ainsi que les effets de la fonction d'onde, mais l'utilisation de ce terme seul nécessite une règle large pour décrire correctement toutes les oscillations de la fonction d'onde proches du noyau. On retrouve ce dernier concept dans le troisième. Terme, où la prise en compte des changements de degrés de liberté pour ces effets est insignifiante si la méthode PAW est une méthode qui combine tous les concepts précédents en une règle bien définie. Pour éviter l'effort de doubles calculs (onde plane et orbitale atomique), la méthode des ondes planes ne spécifie pas de paramètres.

Rotateurs atomiques dans le cadre de la variation, outre le fait que ces derniers sont traités comme des coefficients d'ondes planes.

Les valeurs résultant de ces calculs, comme l'énergie totale et autres, sont composées de trois contributions liées dans l'ordre à l'onde plane avec une paire d'orbitales atomiques étendues. Quant à l'apport des diurétiqes, il est attribué à chaque atome séparément, ce qui revient à réduire le calcul du fait de l'absence de corrélation entre les diurétiqes des différents sites.

La fonction d'onde pour les états internes au potentiel de la méthode PAW s'écrit comme suit:

$$|\Psi^C \rangle = |\Psi^C \text{ pseudo} \rangle + |\emptyset^C \rangle - |\emptyset^C \text{ pseudo} \rangle$$

# Chapitre1 Théorie de fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

---

$|\Psi^C_{\text{pseudo}} \rangle$  : Fonction pseudo – onde intrinsèque/cardiaque

$|\emptyset^C_{\text{pseudo}} \rangle$  : Fonction pseudo – onde partielle pour les états internes

$|\emptyset^C \rangle$  : La fonction d'onde de tous les électrons dans le potentiel intrinsèque

La méthode PAW peut traiter les états semi-internes comme des états de valence, ce qui donne de meilleurs résultats que la méthode des potentiels super-lisses pour les systèmes magnétiques [18]. De plus, le potentiel PAW est moins lisse que le pseudo-potentiel pour les potentiels super-lisses.

## 1.21. Avantage de l'utilisation du pseudo potentiel:

- 1- Le pseudo potentiel nécessite l'utilisation des ondes planes de base donnée dans la structure électronique car on assouplit le potentiel dans la région du cœur.
- 2- On formule les forces de Hellman-Feynman et les pressions en utilisant les ondes planes.
- 3- Le calcul de l'énergie totale par atome nécessite cinq chiffres effectifs dans l'approche du pseudo potentiel à cause de l'absence de la contribution du cœur.
- 4- Aucun spectre de bande fantôme n'apparaît dans le calcul de l'énergie avec l'utilisation de concept du pseudo potentiel.

## Références :

- [1] L. H. Thomas. Proc. Soc 23 (1928) 542.
- [2] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [3] C. Kittel. 5e édition Dunod. (1996).
- [4] Berri Al-Saadi, Contribution à l'étude des propriétés physiques, Thèse de Docteur en Sciences, Université de Sétif (2003).
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87. (1927) 457.
- [6] D. R. Hartree, Proc. Soc. 24 (1928) 89.
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930), 62 (1930) 7959 .
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Saunders College (1976).
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A1133-A1138 (1965) 140.
- [11] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett, 43 (1981) 1494.
- [12] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B73 (2006) 235116.
- [13] J.P. Perdew, S. Phys. Rev. Let. 77(1996) 3865.
- [14] D. J. Shadi M. L. Cohn. J. Phys. Rev. B. 8 (1973) 5747.
- [15] Y. Chaouche, Etude des propriétés vibrationnelles des composés Mg<sub>2</sub>Si et Mg<sub>2</sub>Ge, Université 08 mai 1945, Guelma (2008).
- [16] F. Bloch, Z. Phys. 59 (1929) 208.
- [17] P.E. Blchl, Phys. Rev, B 50 (1994) 17953.
- [18] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev, B 59 (1999) 1758.

A decorative orange ribbon banner with a central rectangular box containing text. The banner has a slight 3D effect with a darker orange shadow on the top edge.

**Chapitre2 : Dichalcogénures  
de métaux de transition**

## 2.1 Introduction :

Les dichalcogénures lamellaires constituent environ deux tiers des dichalcogénures de métaux de transition MX<sub>2</sub> répertoriés dans la littérature. Ils ont été intensivement étudiés par Wilson et Yoffé à la fin des années 1960 [1] et par Jean Rouxel durant les années 1970-1980 [2]. Les MX<sub>2</sub> ont d'abord été étudiés pour leur caractère anisotrope lié à leur structure bidimensionnelle présentant des liaisons covalentes fortes entre les couches X-M et des liaisons faibles de type Van Der Waals entre leurs feuillets [X-M-X] [3]. L'une des conséquences directes d'une telle organisation structurale est la possibilité de réaliser des clivages, d'obtenir des propriétés de lubrification [4] ou la possibilité d'intercaler entre les couches divers types d'ions, voire des molécules plus ou moins complexes [5]. Leurs propriétés électroniques varient d'un composé à un autre, seuls les métaux de transition du groupe VB (vanadium, niobium, tantale) donnent naissance à des composés métalliques, les métaux du groupe IVB (Ti, Zr, Hf) et VIB (Mo) sont des semi-conducteurs.

Plus récemment, il a été découvert que presque tous les composés métalliques subissent des transitions de phases caractérisées par l'apparition d'une distorsion périodique du réseau accompagnée d'ondes de densité de charge. Une compétition entre supraconductivité et ondes de densité de charge a également été évoquée. Parmi les propriétés intéressantes de ces composés lamellaires, il faut noter la possibilité d'intercaler entre les feuillets de grosses molécules organiques (comme par exemple la pyridine) permettant dans certains cas, de porter la distance entre feuillets jusqu'à 40Å sans supprimer l'existence d'un état supraconducteur. On peut également intercaler des ions alcalins qui sont très mobiles entre les feuillets. De cette dernière propriété est dégagée l'utilisation de certains de ces matériaux dans la conception de batteries à haute densité d'énergie à échelle industrielle. Les interactions entre ces différentes propriétés est le sujet d'intenses activités théoriques puisqu'elles pourraient avoir un rôle sur l'apparition de propriétés physiques inhabituelles ou nouvelles, telle la supraconductivité non conventionnelle pouvant être observée par des diagrammes de phases complexes. Ces matériaux offrent donc une opportunité intéressante pour effectuer des recherches complémentaires ou alternatives à celles sur le graphite, les oxydes de métaux de transition, les cuprates...etc.

## 2.2. Les matériaux étudiés :

Les matériaux sur lesquels se base notre étude sont composés de matériaux de transition des colonnes II-VI du groupe du tableau périodique (métaux de transition). Dans nos travaux, nous avons choisi d'étudier des composés binaires de structure ZrS et ZrSe.

**2.2.1 Les métaux de transition :**

**2.2.1.1 Généralités sur les métaux de transition:**

Les métaux jouent un rôle essentiel dans notre vie quotidienne, occupant une place prédominante dans la classification périodique des éléments, représentant environ 90% de celle-ci. Leur caractéristique distinctive réside dans la présence d'orbitales d, conférant ainsi des propriétés particulières telles que la couleur, le magnétisme et la conductivité. Les éléments chimiques ayant des numéros atomiques allant de 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont communément désignés comme les métaux de transition, en référence à leur position dans le tableau périodique. Cette appellation découle du processus d'addition successive d'électrons dans les orbitales d des atomes lorsqu'on progresse à travers la période. Le tableau (I.1) met en évidence, en couleur mauve, les éléments de transition dans le tableau per :

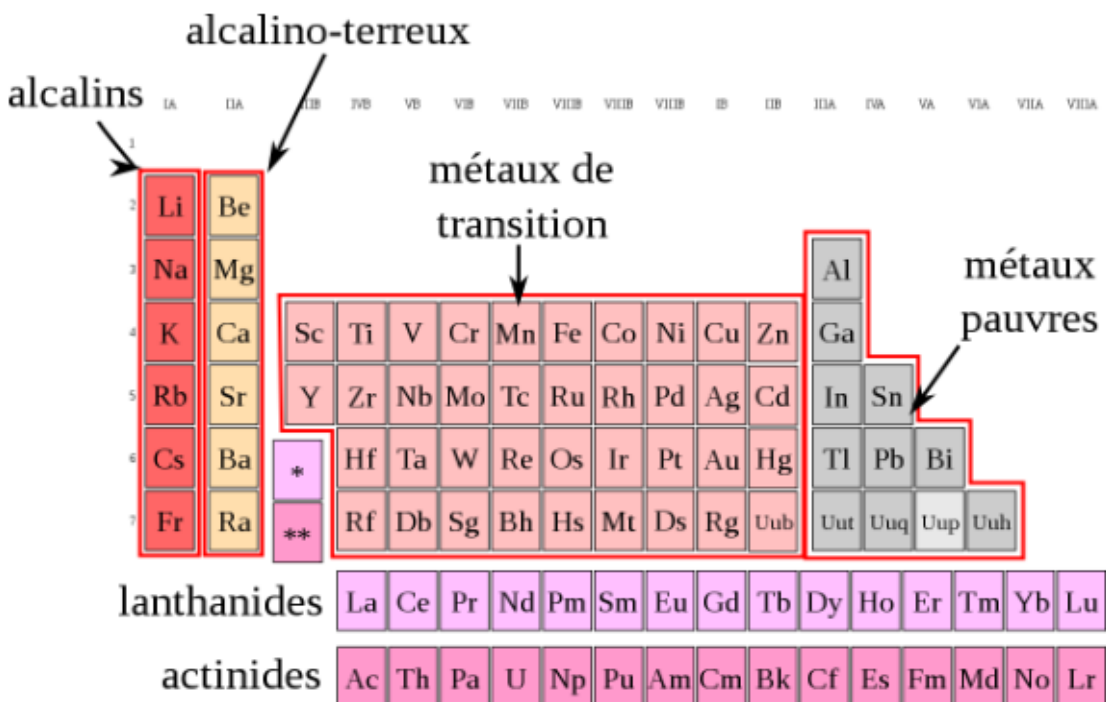


Tableau 2.1 : Tableau périodique des éléments explique Métaux de transition

**2.2.1.2. Classification des métaux de transition :**

Définit les éléments de transition comme les éléments pour lesquels il existe une sous-couche d incomplète.

## ➤ Métaux 3d

Élément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre/ppm)
Scandium	Sc 21	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	+3	25,31 éme
Titane	Ti 22	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	+2 +3 , +4	6320,9 éme
Vanadium	V 23	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	De +2 à +5	136,19 éme
Chrome	Cr 24	[Ar] 3d 4s <sup>1</sup>	De +2 à +6	122,21 éme
Manganès	Mn 25	[Ar] 3d 4s <sup>2</sup>	De +2 à +7	900,12 éme
Fer	Fe 26	[Ar] 3d 4s <sup>2</sup>	De +2 à +6	50000,4 éme
Cobalt	Co 27	[Ar] 3d 5d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	De +2 à +5	29,30 éme
Nickel	Ni 28	[Ar] 3d 4s <sup>2</sup>	De +2 à +4	29,22 éme
Cuivre	Cu 29	[Ar] 3d 4s <sup>2</sup>	De +1 à +3	68.25 éme
Zinc	Zn 30	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	+2	76.24 éme

## ➤ Métaux 4d

Élément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre/ppm)
Yttrium	Y 39	[Ar] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	+3	31,29 éme
Zirconium	Zr 40	[Ar] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	+2 +3 , +4	6320,9 éme
Niobium	Nb 41	[Ar] 4d <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup>	De +2 à +5	162,18 éme
Molybdène	Mo 42	[Ar] 4d 5s <sup>1</sup>	De +2 à +6	20,32 éme
Technrcium	Tc 43	[Ar] 3d 4s <sup>2</sup>	De +2 à +7	1,2.55 éme
Ruthénium	Ru 44	[Ar] 3d 4s <sup>1</sup>	De +2 à +8	10 <sup>-2</sup>
Rhodium	Rh 45	[Ar] 4d 5 <sup>1</sup>	De +2 à +6	10 <sup>-2</sup>
Palladium	Pd 46	[Ar] 3d <sup>10</sup>	De +2 à +4	1,5.10 <sup>-2</sup>
Argent	Ag 47	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>1</sup>	De +1 à +3	8.10 <sup>-2</sup>
Cadmium	Ca 48	[Ar] 4d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	+2	16.10 <sup>-2</sup>

## ➤ Métaux 5d

Élément	Symbole/Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux	Abondance (croûte terrestre/ppm)
Lanthane	La 57	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	35,28 éme
Hafnium	Hf 72	[Xe] 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	+2 +3 , +4	2,8,44éme
Tantale	Ta 73	[Xe] 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	De +2 à +5	1,7,52 éme

Tungstène	W74	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	De +2 à +6	1,2,55 éme
Rhénium	Re75	[Xe] 5d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	De +2 à +7	10 <sup>-3</sup>
Osmium	Os 76	[Xe] 5d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	De +2 à +8	5.10 <sup>-3</sup>
Iridium	Ir 77	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	De +2 à +6	10 <sup>-3</sup>
Platine	Pt 78	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup>	0, +2 de+4 à +6	+10 <sup>-2</sup>
Or	Au 79	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>1</sup>	+1,+3, +3	4.10 <sup>-3</sup>
Mercure	Hg 80	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	+1,+2	8.10 <sup>-2</sup>

### 2.2.1.3. Propriétés des métaux de transition :

Les métaux de transition présentent généralement une densité élevée ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées, à l'exception des éléments du groupe 12. Ceux-ci ont, au contraire, des points de fusion relativement bas : par exemple, le mercure est liquide au-dessus de -38,8 °C et le copernicium pourrait même être gazeux à température ambiante. Ces caractéristiques découlent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les matériaux métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est élevé, plus grande est la cohésion du métal.

Ils possèdent des caractéristiques intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotid

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- Ils forment des composés colorés.
- Certains sont de bons catalyseurs.

### 2.2.1.4. Propriétés mécaniques des métaux de transition :

Déformation élastique des métaux peut être modélisée par la loi de Hooke lorsque la déformation est une fonction linéaire de la contrainte. L'application de forces supérieures à la limite d'élasticité ou le chauffage peuvent conduire à une déformation permanente de l'objet, ce qui correspond à une déformation plastique. Cette modification irréversible de la disposition des atomes du matériau peut résulter de l'application :

- ✓ D'une force ou d'un travail en tension, en compression, en cisaillement, en flexion ou en torsion.
- ✓ D'un chauffage, ce qui affecte la mobilité des défauts structuraux du matériau, comme les joints de grains, les lacunes, les dislocations vis et coin, et les défauts d'empilement (en) des solides cristallins et non cristallins. Le mouvement de tels défauts requiert une énergie d'activation et est donc limité par la vitesse de diffusion atomique.

L'écoulement visqueux autour des joints de grains, par exemple, peut donner lieu au fluage ou la fatigue du métal. Il peut également contribuer à d'importants changements dans la microstructure, comme la croissance des grains et l'accroissement localisé de la densité du matériau par élimination de la porosité intergranulaire. De plus, la nature non directionnelle des liaisons métalliques pourrait contribuer de manière significative à la ductilité des métaux solides.

### 2.2.2 Soufre (Z=16)

Le soufre est l'élément chimique de numéro atomique 16, de symbole S. C'est un membre du groupe des chalcogènes. Il a de nombreuses applications, telles que la fabrication de monomère de caprolactame, utilisé dans la préparation du nylon, dans les processus de filtration dans les mines et dans la production de dioxyde de titane.

### 2.2.3 Sélénium (Z=34)

Le sélénium est un élément chimique et se situe au sein des éléments de la quatrième période et du seizième groupe (le sixième groupe selon la numérotation des groupes principaux) du tableau périodique.

Le sélénium et ses composés ont de nombreuses applications. Y compris l'implication dans l'électrolyse et l'industrie du verre, entre autres.

Le sélénium peut être inclus dans la composition de l'alliage de laiton avec le bismuth, comme alternative au plomb métallique toxique.

L'ajout de sélénium à l'acier à des concentrations d'environ 0,15 % améliore les possibilités de mécanisation opérationnelle de l'acier .

Le sélénium était utilisé au début du XXe siècle dans la composition de redresseurs pour l'alimentation électrique.

### 2.3 Description structurale des disulfures MS<sub>2</sub> et des diséléniures MSe<sub>2</sub> de métaux de transition:

Les dichalcogénures de métaux de transition [6] (en anglais : layered transition metal dichalcogenides, (TMD) qui ont pour formule générale MX<sub>2</sub> sont des composés lamellaires dont la structure rappelle celle du graphite. Ils contiennent un élément de transition métallique M du groupe IVB, VB ou VIB (M = Ti, Nb, Ta, Mo...) et deux éléments de la colonne des chalcogènes (O, S, Se, Te, Po) que l'ont restreint à X = S, Se, Te (figure 2. 1). Leur structure lamellaire résulte d'un empilement de feuillets bidimensionnels infinis selon l'axe C, comportant trois couches atomiques. L'axe C est perpendiculaire au plan formé par les deux axes a et b. Les deux couches externes de chaque feuillet sont constituées d'atomes de chalcogène en arrangement hexagonal compact, tandis que la couche centrale est composée d'atomes métalliques.

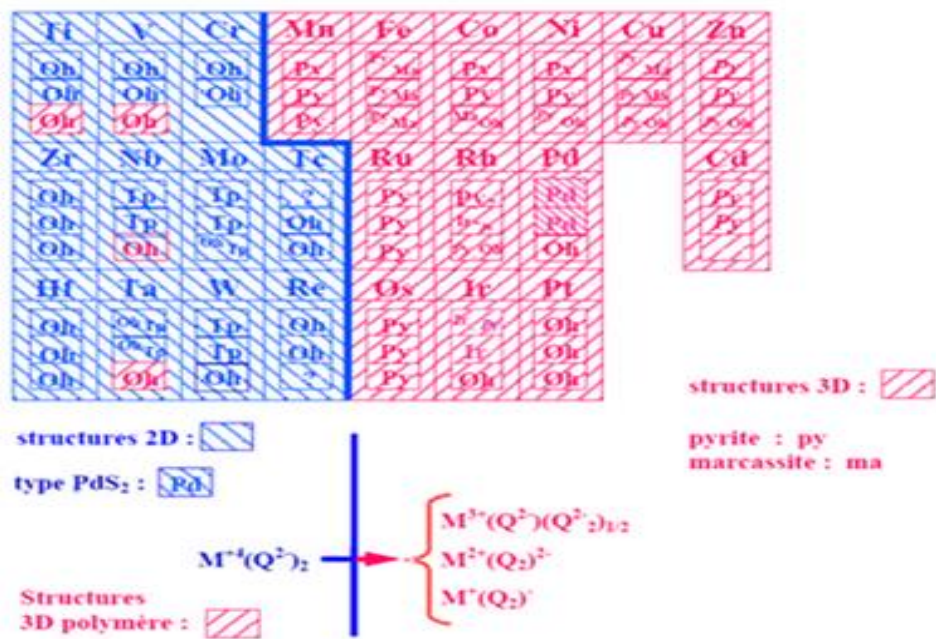


Tableau 2.2: Structures des dichalcogénures de métaux de transition en fonction de la position du métal dans le tableau périodique.

## 2.4. Dichalcogénures de métaux de transition $ZrS_2$ et $ZrSe_2$ :

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  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ , 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 [7]. Les électrons LP des atomes de chalcogène, positionnés sur des orbitales hybrides, constituent les extrémités des surfaces. En conséquence, la coordination autour des chalcogénures est déséquilibrée, ce qui se traduit par des propriétés de clivage nettement prononcées perpendiculairement à l'axe de symétrie hexagonal [8]. 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.

## 2.5. Les chalcogénures de métaux de transition $MX_2$ sous forme de couches minces:

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet de bidirectionnalité sera prononcé et les propriétés optiques et électriques seront différentes de celles de l'état massif. Dans ce qui suit, nous allons étudier les techniques d'élaboration des chalcogénures de métaux de transition  $MX_2$  sous forme de couches minces semi-conductrices. Ensuite, nous exposerons les différentes techniques de caractérisation permettant la détermination des différentes propriétés de ces couches. Nous utilisons le terme 1H- $MX_2$  pour désigner les monocouches des chalcogénures  $MX_2$ .

## 2.6. Techniques d'élaboration des chalcogénures $MX_2$ sous formes de couches minces :

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration des chalcogénures MX<sub>2</sub> sous formes de couches minces :

- Les méthodes physiques, telles que la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide.
- Les méthodes chimiques comme la CVD (chemical vapor deposition) et les techniques sol gel.

### 2.7. Applications :

Après le remarquable succès du graphène, la recherche de nouveaux matériaux bidimensionnels a été lancée, et les ZrS<sub>2</sub> et ZrSe<sub>2</sub> se sont révélés être les candidats les plus prometteurs. Grâce à la faible liaison vdW entre les couches MX<sub>2</sub>, il est désormais possible de préparer facilement des monocouches ou des films avec un nombre de couches contrôlé, offrant ainsi une opportunité sans précédent de fabriquer des petits appareils à l'échelle atomique. De plus, ces matériaux peuvent agir en tant que conducteurs ou semi-conducteurs, ouvrant ainsi la voie à des processus technologiques relativement simples [9- 10]. Grâce à leur gap contrôlable, ces matériaux sont utilisés dans la fabrication de composants électroniques tels que les transistors à effet de champ et les mémoires [11]. Les ZrS<sub>2</sub> et ZrSe<sub>2</sub> présentent également des propriétés optiques remarquables dans le domaine visible et proche infrarouge. La transition la plus remarquable est celle du gap indirect au gap direct lorsque le matériau passe d'un multicouche à une monocouche [12-13]. Il est également possible de distinguer les électrons dans ces matériaux en fonction de leurs vallées d'origine dans les bandes de conduction, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle génération de composants électroniques appelés valleytronics [14-15]. Dans cette monographie, notre focalisation se porte sur les dichalcogénures de métaux de transition bidimensionnels. Pour des informations pertinentes sur d'autres classes de chalcogénures, le lecteur intéressé peut se référer à des monographies récentes [16-17].

**Références:**

- [1] J.A. Wilson, A.D. Yoffe *Adv. Phys.* 28 (1969) 193–335
- [2] K. Motizuki, Y. Nishio, M. Shirai, N. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 1091
- [3] J. Rouxel, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 277–280.
- [4] S. Jobic, R. Brec, C. Château, J. Haines, J. M. Léger, H. J Koo, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 4370.
- [5] S. Jobic, R. Brec, A. Pasturel, H.–J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.*, 162 (2001) 63.
- [6] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 558.
- [7] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh, H. Zhang. 5(4) (2013) 263- 275.
- [8] J. Wilson, A. Yoffe. *Adv. Phys.* 18(73) (1969)193.
- [9] J. Y. Lee, J. H. Shin, G. H. Lee, C. H. Lee. *Nanomaterials.* 6(11) (2016) 193.
- [10] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, I. V. Giacometti, A. Kis. 6 (2011) 147–150.
- [11] S. Bertolazzi, D. Krasnozhan, A. Kis. 7 (2013) 3246–3252.
- [12] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano. *Nat. Nanotechnol.* 7(2012) 699–712.
- [13] Z. Sun, A. Martinez, F. Wang. *Nat. Photonics.* 10(2016) 227–238.
- [14] K. F. Mak, K. He, J. Shan, T. F. Heinz. *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 494–498.
- [15] E. J. Sie, J. W. McIver, Y. H. Lee, L. Fu, J. Kong, N. Gedik. *Nat. Mater.* 14(2015) 290–294.
- [16] K. Tanaka, K. Shimakawa, *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* (Springer Science & Business Media, Berlin, 2011).
- [17] A.V. Kolobov, J. Tominaga, *Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena* (Springer Science & Business Media, Berlin, 2012)



**Chapitre3 : Résultats et  
discussion**

### 3.1. Introduction :

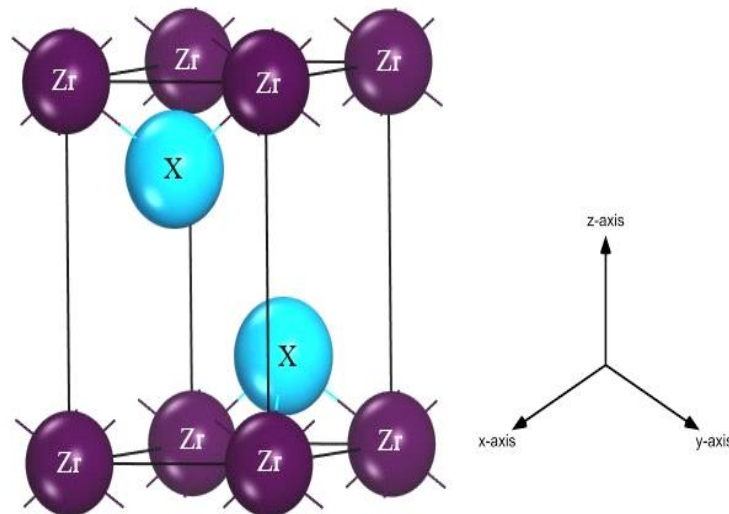
Dans ce sujet, nous avons abordé la réalisation d'une étude préliminaire des propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques des dichalcogénures de métaux de transition dans la structure cristalline hexagonale. Dans nos calculs, nous avons utilisé la théorie DFT, qui a été traitée par la méthode du pseudo potentiel et de l'onde plane (PP-PW), toutes deux décrites dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des différents calculs et leur interprétation. Pour commencer, nous essayons d'expliquer et de comprendre les propriétés structurales des deux composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ .

### 3.2. Détails techniques :

La théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham [1] a été utilisée pour étudier les propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques des composés massifs  $MX_2$  ( $M=Zr$  et  $X=S$  ou  $Se$ ) dans la structure  $1T-CdI_2$ . Le code ABINIT [2] est utilisé pour effectuer tous les calculs de premiers principes, qui intègrent l'interaction de Van der Waals à travers la correction de dispersion empirique, mise en œuvre en utilisant la méthode de Grimme (DFT-D3) [3], à la fois pour les parties d'état fondamental et de fonction de réponse du code. Les fonctionnelles traditionnelles dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) n'incluent pas ces interactions. La fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), qui est une méthode de GGA, est utilisée pour décrire l'échange et la corrélation des électrons [4]. De plus, la méthode des ondes planes augmentées par des projecteurs (PAW) [5] est utilisée pour substituer les électrons de cœur. Nous avons utilisé un maillage Monkhorst-Pack [6] de taille  $8 \times 8 \times 4$  pour échantillonner les zones de Brillouin des dichalcogénures de métaux de transition, en utilisant une énergie de coupure des ondes planes de 90 Hartree. Le code ABINIT, en utilisant l'approche de la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité [7], est utilisé pour calculer les constants élastiques de ces composés. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS [8] qui est basé sur le modèle quasi harmonique de Debye. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à (1500 K) du module de compression  $\beta$ , le Volume, capacité calorifique à volume constant, l'entropie  $S$  et le coefficient de dilatation thermique des composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ .

### 3.3. Structures cristallines de $ZrS_2$ et $ZrSe_2$ :

Les dichalcogénures de métaux de transition avec la formule  $MX_2$  (M : métal de transition, X : S, Se) ont une structure hexagonale, également connue sous le nom de structure lamellaire quasi-bidimensionnelle. Ils se composent de couches bidimensionnelles X-M-X empilées le long de l'axe c. Dans une telle structure, le métal (M) est positionné dans un arrangement trigonal prismatique, pris en sandwich entre deux plans de chalcogènes (X) et lié à six chalcogènes via des liaisons covalentes (liaisons fortes). Les plans adjacents de deux couches ne contiennent que des chalcogènes, ce qui entraîne la formation de liaisons faibles (de type Van der Waals), et ils sont appelés plans de Van der Waals. Les composés  $ZrX_2$  (X = S, Se) cristallisent dans la structure de type 1T-CdI<sub>2</sub> (comme indiqué dans La figure3.1) avec le groupe d'espace P-3m1 (no.164). La maille unitaire contient 3 atomes positionnés sur le site 1c (0 0 0) pour les atomes du premier type (Cd), et sur le site 2d (1/3 2/3 ±u); u =1/4 à l'équilibre pour les atomes du deuxième type (I), où u est le paramètre interne représentant l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c.

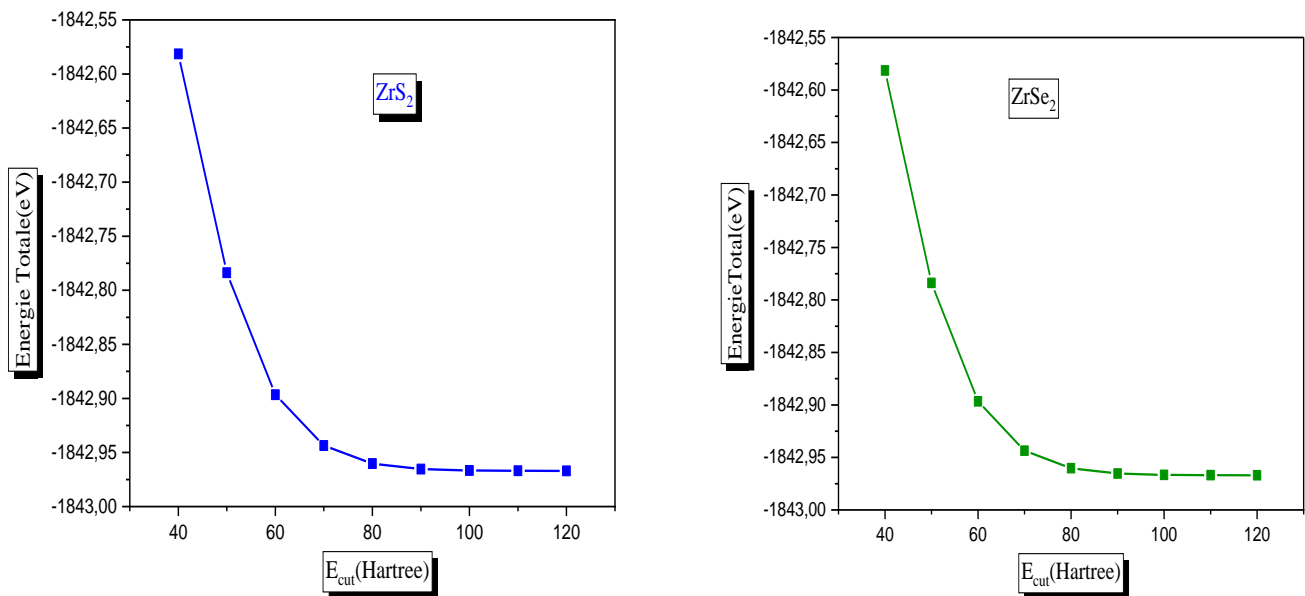


**Figure 3.1.** Structure cristalline de  $ZrX_2$  (X = S, Se)

### 3.4. Teste de convergence :

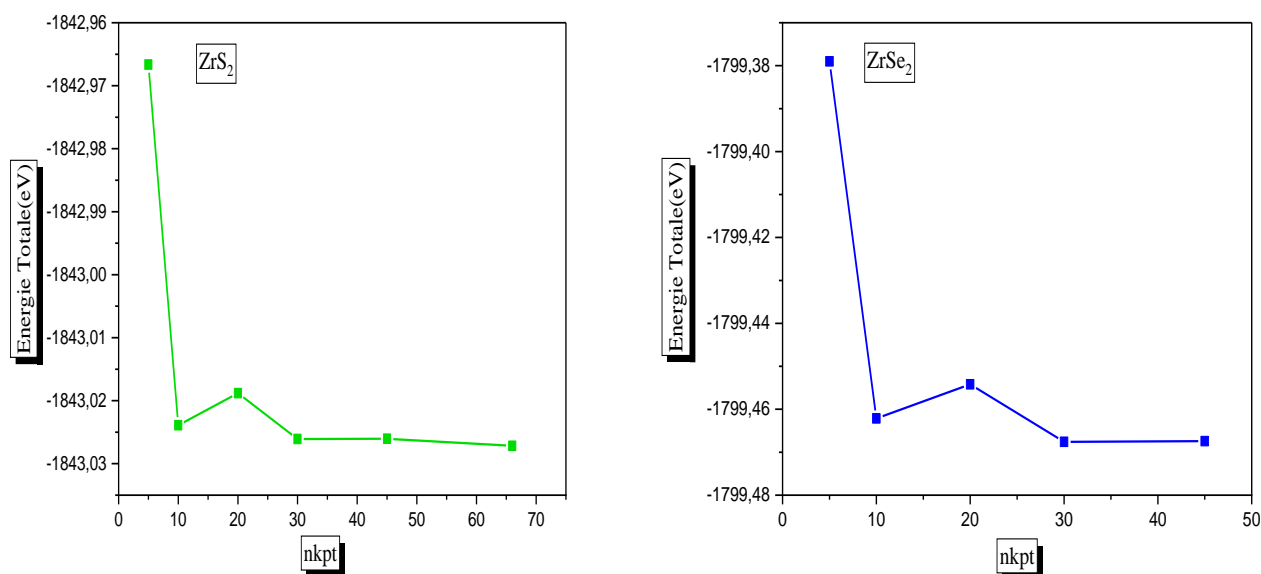
Avant d'effectuer des calculs sur les propriétés structurales, des tests de convergence sur l'énergie de coupure et le nombre de points k doivent être effectués pour nous aider à réduire le temps de calcul. La figure 3.2 et la figure 3.3 ci-dessous représentent la variation de l'énergie totale

en fonction de l'énergie de coupure et du nombre de points k pour les composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ . On remarque que pour de faibles valeurs d'énergie de coupure, l'énergie du système varie considérablement. En revanche, après  $E_{cut} = 90$  Hartree pour les composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ , l'énergie totale devient presque constante. Cela signifie que le calcul a convergé et que la valeur de 90 Hartree représente la valeur optimale pour les composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ .



**Figure 3.2** : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour les composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$

L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points-k spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst et Pack. Pour déterminer le nombre des points, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction de nombre des points pour les composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$  (**Figure 3.3**). Il est clair sur les figures ci-dessous que l'on aboutit à une convergence sur le nombre de points est  $(8 \times 8 \times 4)$  pour les composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ .



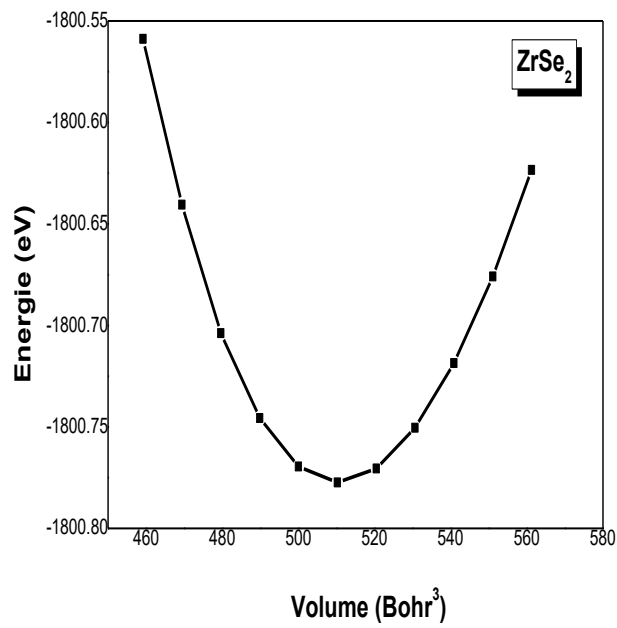
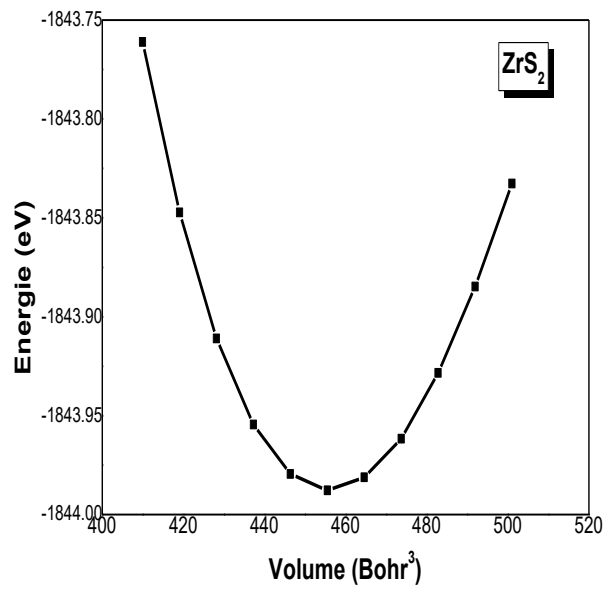
**Figure 3.3 :** Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour les composé ZrS<sub>2</sub> et ZrSe<sub>2</sub>.

Ces tests de convergence sont importants pour garantir la précision et la stabilité des calculs initiaux. La convergence de l'énergie totale est obtenue lorsque l'énergie de coupe augmente et que le nombre de points K augmente.

### 3.5. Propriétés structurales des composés à pression nulle :

Une première étape importante dans nos calculs consiste à déterminer les propriétés structurales des deux composés ZrS<sub>2</sub> et ZrSe<sub>2</sub>. Connaître ces informations nous permet d'accéder ultérieurement à d'autres propriétés physiques (thermodynamique, mécanique).

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique, telles que les paramètres de réseau  $a$  et  $c$ , ainsi que le paramètre interne  $u$ , nous avons calculé l'énergie totale  $E_{\text{tot}}(V)$  en fonction de volume  $V$ .



**Figure 3.4:** La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés ZrS<sub>2</sub> et ZrSe<sub>2</sub>.

Composé	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$u$	Approximations	Refs
ZrS <sub>2</sub>	3.665	5.81	0.253	DFT-D3	Nos cal
	3.661	5.82		EXP	[9]
	3.69	5.98		VdW-DF	[10]
	3.64	5.84		VdW-TS/HI	[10]
	3.598	5.66	0.257	LDA	[11]
ZrSe <sub>2</sub>	3.773	6.133	0.259	DFT-D3	Nos cal
	3.766	6.14		EXP	[9]
	3.80	6.32		VdW-DF	[10]
	3.74	6.18		VdW-TS/HI	[10]
	3.696	5.945	0.266	LDA	[11]

Tableau 3. 1. Paramètres d'équilibre optimisés : Constantes du réseau  $a$  (Å),  $c$  (Å), et le paramètre interne  $u$  des composés massifs ZrX<sub>2</sub> (X = S, Se).

Étant donné que les structures sont hexagonales, les paramètres de réseau  $a$  et  $c$ , ainsi que la coordonnée interne ( $u$ ), ont été entièrement relaxés avec les corrections VdW. Les résultats ont été répertoriés dans le Tableau 3.1, et une comparaison a été faite avec les paramètres de réseau expérimentaux et théoriques rapportés. Les constantes de réseau  $a$  et  $c$  prédites par DFT-D3 sont en accord très étroit avec l'expérience pour tous les composés, avec une erreur de moins de 1 %. Ainsi, cela met en évidence l'importance des interactions VdW dans la détermination des propriétés structurales de ces matériaux en couches. Les paramètres de réseau calculés des matériaux titrés montrent une bonne concordance avec le résultat théorique [10] qui utilise d'autres approches pour décrire les interactions VdW dans la DFT. Les coordonnées internes  $u$  calculées par l'approximation DFT-D3 sont très cohérentes avec l'approximation LDA obtenue à partir de la référence [11]. En général, le paramètre de réseau évolue avec l'augmentation des numéros atomiques de S et Se. En raison de l'importance des paramètres structuraux dans le calcul d'autres propriétés, nous avons utilisé les paramètres structuraux DFT-D3 pour tous nos calculs ultérieurs.

### 3.6. Propriétés thermodynamiques :

#### 3.6.1. Introduction :

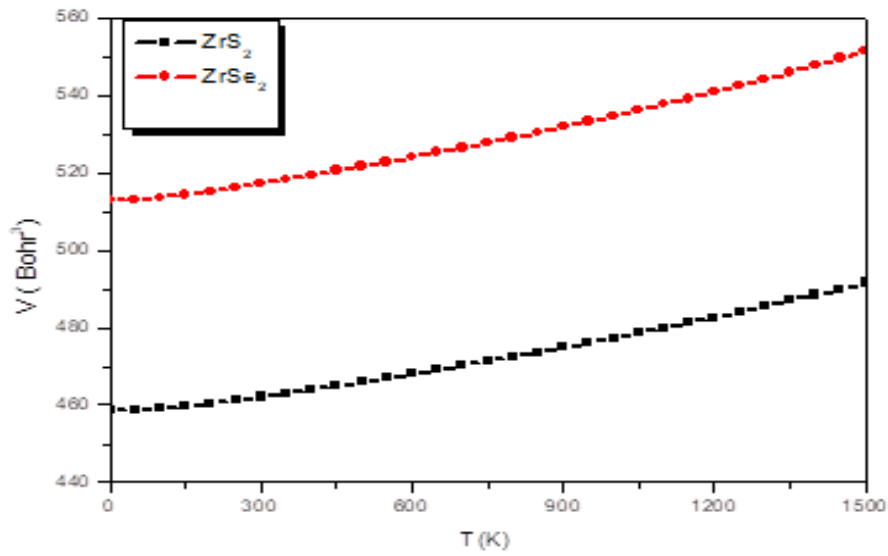
La thermodynamique a pour objectif principal l'étude des phénomènes mécaniques (travail, pression, etc.) couplés aux phénomènes thermiques (chaleur, température, etc.), tous deux considérés du point de vue macroscopique. Elle est née au XIXe siècle de la nécessité de comprendre le fonctionnement des machines thermiques produites au début de l'ère industrielle. En raison du caractère universel des principes produits par la thermodynamique, celle-ci a par la suite dépassé le cadre strict de l'étude des machines pour toucher tous les domaines de la physique dans lesquels la chaleur joue un rôle (électromagnétisme, optique, etc.), ainsi que d'autres disciplines scientifiques telles que la chimie et la biologie [12].

Pour étudier les propriétés thermiques de ces composés sous l'effet de la température considérés dans la présente thèse, nous avons employé l'approximation quasi-harmonique de Debye. Implémentés dans le programme Gibbs, pour rendre compte des réactions d'un matériau. Le volume d'équilibre  $V$  de la maille élémentaire et le module de compression sont obtenus à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [13] à la température  $T=0K$  (cas statique) pour les composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$  dans la phase hexagonale. Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques pour les deux composés. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1500 K du module de compression, le volume, capacité calorifique à volume constant, l'entropie  $S$  et le coefficient de dilatation thermique des composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$

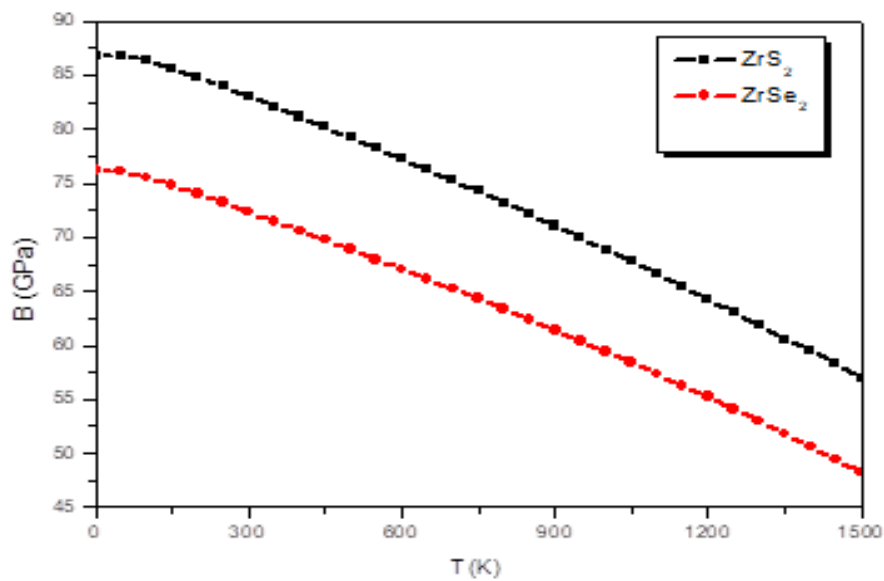
#### 3.6.2. L'effet de la température sur les propriétés structurales :

La figure (3.5) montre l'effet de la température sur la taille des mailles  $V$ . Nous notons que la variation de la taille du réseau  $V$  sur la période de température (de 0 à 1500°K) augmente considérablement. Ici, nous constatons une augmentation et une expansion de la taille du réseau avec l'augmentation de la température, et cela est dû à la dilatation thermique. Nous pouvons noter à partir de cette courbe, que le paramètre du réseau est presque constant dans l'intervalle de température 0-100 K. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température.

On remarque que le coefficient de compressibilité  $\beta$  ( **Figure.3.6**) diminue linéairement avec l'augmentation de la température ( $T \geq 100$  K). La décroissance du module de compression avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume des matériaux étudiés résultantes de l'augmentation de la température (une relation inverse).



**Figure 3.5:** La variation de la taille du réseau  $V$  en fonction de la température pour les composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ .

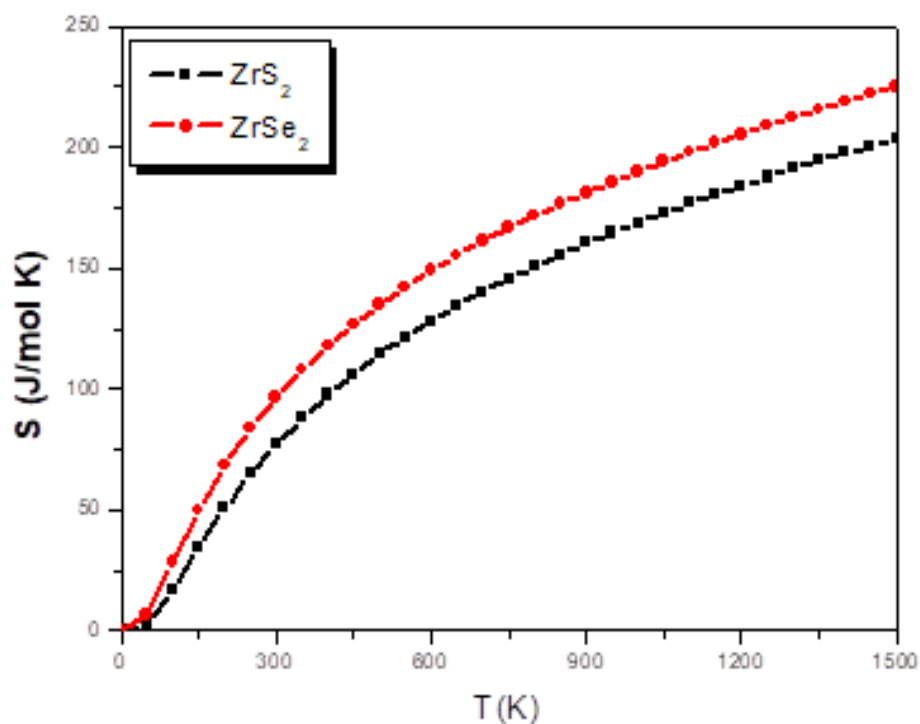


**Figure 3.6 :** La variation du module de compressibilité  $B$  en fonction de la température pour les composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ .

### 3.6.3. L'effet de la température sur l'entropie du système S:

Pour tout système en équilibre thermodynamique, il existe une fonction d'état notée  $S$ , appelée entropie, grandeur extensive additive exprimée en J. A l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important [14].

La figure (3.7) présente la variation de l'entropie  $S$  par rapport à la température. A des températures très basses, nous montrons que l'entropie  $S$  augmente plus rapide avec l'augmentation de la température pour les deux composés. En fait, à des températures suffisamment basses, les excitations de vibrations proviennent uniquement de vibrations acoustiques ; à des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire.



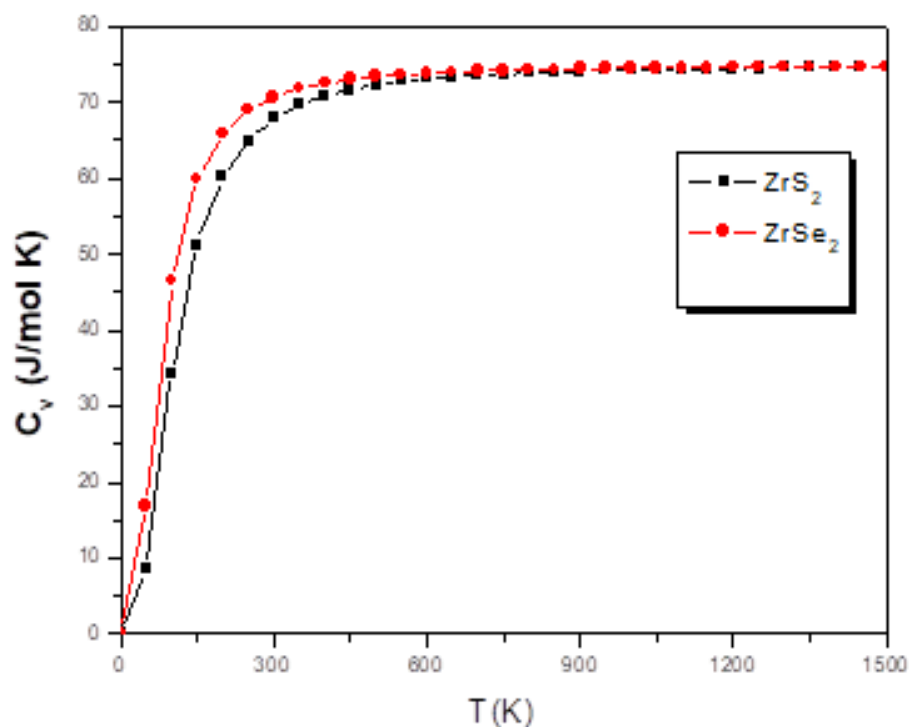
**Figure.3.7.** La variation de l'entropie par rapport à la température pour les composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ .

### 3.6.4. L'effet de la température sur les capacités calorifiques :

La chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  est une grandeur fondamentale représentant la variation de l'énergie d'excitation thermique associée aux vibrations du réseau [15], c'est-à-dire le mouvement vibrationnel des ions. Ils ne contribuent au mouvement des électrons libres qu'une

petite partie de la chaleur spécifique, qui devient importante à haute température [16]. Aux températures intermédiaires, la capacité volumétrique est déterminée par les détails des vibrations atomiques, qui peuvent être déterminées expérimentalement.

La figure (3.8) montre que lorsque la température est inférieure à 400 K ( $T < 400^\circ\text{K}$ ), la capacité calorifique  $C_v$  dépend fortement de la température, et elle augmente avec l'élévation de la température et est proportionnelle à  $T^3$  [17]. À des températures plus élevées,  $C_v$  se rapproche de la limite de Dulong-Petit ( $C_v \approx 3nR \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [18], indiquant une excitation de tous les modes de phonons par l'énergie thermique à hautes températures. Pour cette plage de température ( $T > 400 \text{ K}$ ), l'effet de la température sur  $C_v$  est faible, ce qui conduit à des valeurs de  $C_v$  très similaires aux valeurs à haute température. Les valeurs de  $C_v$  obtenues à  $T=300 \text{ K}$  et  $P=0 \text{ GPa}$  sont égales à 67.81 et 70.72  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour  $\text{ZrS}_2$  et  $\text{ZrSe}_2$ , respectivement.



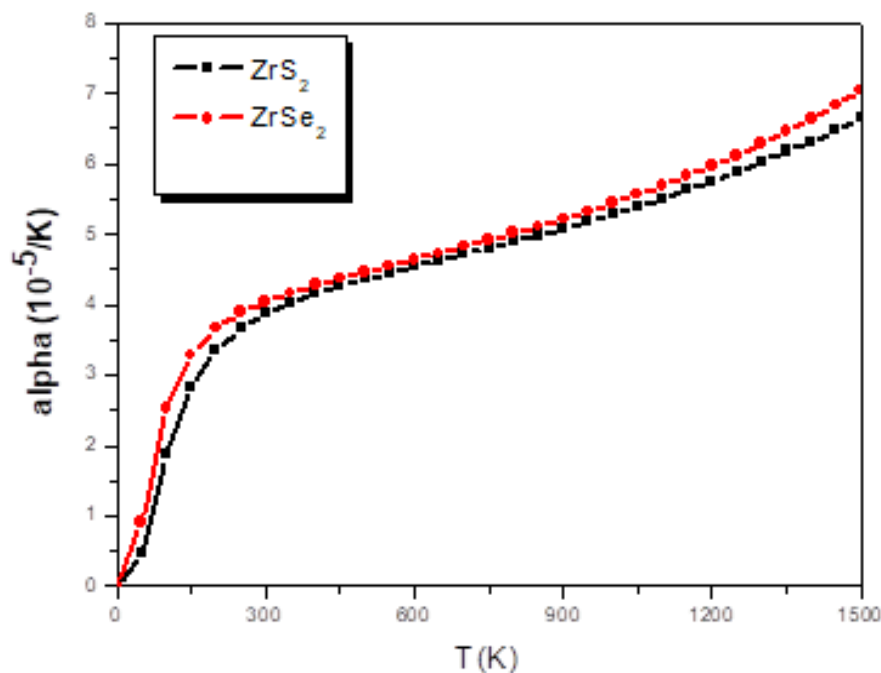
**Figure 3.8:** La variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  en fonction de la température pour les composés  $\text{ZrS}_2$  et  $\text{ZrSe}_2$ .

### 3.6.5. L'effet de la température sur la dilation thermique :

La dilation thermique est un paramètre très important pour l'interprétation du comportement thermodynamique et thermoélastique des solides à haute température. La dilation thermique dans les solides entraîne des changements dans le déplacement des atomes à partir des positions d'équilibre à haute température. Les déplacements dépendent d'un certain nombre de considérations, y compris l'influence frontière anharmonique sur l'énergie des atomes. Le modèle de Debye, traitant les vibrations du réseau de manière harmonique, est inadéquat pour calculer ce coefficient. Néanmoins, la dilatation thermique dépend des effets anharmoniques.

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  augmente significativement en dessous de 400 K en fonction de la température (**Figure.3.9**), mais au-dessus de cette température,  $\alpha$  se rapproche progressivement d'une augmentation linéaire avec l'augmentation de la température. En d'autres termes, les températures élevées n'ont aucun effet significatif sur la dilatation thermique. À basse température, toutes les courbes sont très proches, mais à haute température, les différences entre les courbes deviennent perceptibles.

La valeur calculée du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) à  $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$  est égale à  $3.87 \cdot 10^{-5}$  et  $4.05 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour pour  $\text{ZrS}_2$  et  $\text{ZrSe}_2$ , respectivement.



**Figure 3.9:** L'effet de la température sur la dilation thermique pour les composés  $\text{ZrS}_2$  et  $\text{ZrSe}_2$

### 3.7. Propriétés mécaniques à pression nulle :

#### 3.7.1. Calcul des constants élastiques :

Les constants élastiques fournissent des informations sur la rigidité et la stabilité structurelle des matériaux. Ils mesurent la résistance d'un cristal à une contrainte appliquée de l'extérieur. Dans notre travail, nous allons étudier les constants élastiques à pression nulle. Il existe cinq constantes élastiques indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ) pour un système hexagonal [19]. Les calculs sont faits en utilisant le code Abinit basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et aussi la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT). On a utilisé les approximations de gradient généralisé pour les énergies d'échange et de corrélation GGA, paramétrées par Perdew, Burke et Ernzerhof.

Les constants élastiques du tenseur  $C_{ij}$  ont été calculés à partir de deuxièmes dérivés de l'énergie totale par rapport à la déformation  $\eta$  [20,21], qui sont obtenues à partir de la théorie des perturbations comme suit :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \quad (3.1)$$

$V_0$  est le volume de la maille à une pression nulle.

Le tableau 3.2 présente nos résultats du calcul des modules d'élasticité,  $C_{ij}$  à pression nulle en comparaison avec des autres résultats théoriques disponibles. D'ailleurs, Il est également important de noter que les constantes élastiques  $C_{ij}$  (GPa) calculées sont en bon accord avec les données théoriques disponibles dans le référence [10], où l'écart est de l'ordre de 1 %. Il convient de noter qu'actuellement, aucun résultat expérimental n'est disponible concernant les  $C_{ij}$  de tous ces composés. Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{33}$  correspondent à la capacité du matériau à résister à la compression linéaire dans les directions a-, b- et c-, respectivement. La constante élastique  $C_{44}$  caractérise spécifiquement la résistance du matériau à la déformation par cisaillement, en particulier lorsqu'il subit une contrainte tangentielle le long de la direction [010] sur le plan (001).

Le Tableau 3 .2 montre que les  $C_{11}$  calculés pour tous les deux composés sont nettement plus importante que  $C_{33}$  ce qui indique que l'axe "c" est plus compressible que l'axe "a". Cela démontre la nature en couches du composé. Il est également noté que les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{33}$  sont plus élevées que celles de  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{44}$ , ce qui indique que la déformation par cisaillement est plus

probable que la déformation par compression. On voit dans le Tableau 32 que  $C_{11}$  et  $C_{12}$  diminuent avec l'augmentation du numéro atomique du chalcogène. Les constants élastiques restants, à savoir  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{14}$ , sont appelées composantes de cisaillement hors diagonale. Elles sont associées à la résistance du composé à différentes distorsions de forme.

Composé	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	Refs
ZrS <sub>2</sub>	132.21	25.09	5.52	34.55	10.44	Nos cal
	131.47	25.63	4.25	29.93	9.15	[10]
	130.67	23.07	0.83	22.64	6.86	[22]
ZrSe <sub>2</sub>	106.82	20.53	5.19	34.87	11.02	Nos cal
	104.62	21.31	5.01	29.96	10.93	[10]
	116.91	24.03	6.37	30.31	18.64	[22]

**Tableau 3.2.** Constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  (GPa) des composés massifs  $ZrX_2$  ( $X = S, Se$ ).

### 3.7.2. Les modules d'élasticité

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [23 ,24], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power séries) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constants élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constants élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si ses déterminants d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques  $C_{ij}$  [23].

Pour le système hexagonal compact, les critères de stabilité élastique sont :

$$C_{12} > 0; \quad C_{33} > 0; \quad C_{11} > C_{12}; \quad C_{44} > 0 \quad , \quad (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$$

Les valeurs trouvées pour les  $C_{ij}$  obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de ces composés.

Les constants élastiques sont des paramètres importants pour décrire le comportement mécanique d'un matériau et sont utilisées pour calculer des grandeurs telles que la compressibilité, les modules d'Young et de cisaillement, ainsi que le coefficient de Poisson, qui ont une grande importance dans les applications technologiques. Le module de compression B et le module de cisaillement G sont calculés en utilisant les approximations de Voigt (V) et de Reuss (R) [24, 25] qui se présentent comme suit :

$$\beta_R = \frac{((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)}{C_{11} + C_{13} + 2C_{33} + 4C_{13}} \quad (3.2)$$

$$G_R = \left(\frac{5}{2}\right) \frac{((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)C_{44}}{3\beta_V C_{44} + ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)C_{44}} \quad (3.3)$$

$$G_V = \frac{1}{30} [7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44}] \quad (3.4)$$

Avec :

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (3.5)$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (3.6)$$

Le module de Young E et le coefficient de Poisson  $\nu$  dépendent des valeurs précédemment calculées de B et G, et sont définis par les relations suivantes :

$$\nu = \frac{(3\beta - 2G)}{2(3\beta + G)} \quad (3.7)$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \quad (3.8)$$

La dureté est également une propriété mécanique cruciale des matériaux, qui est associée aux propriétés élasto-plastiques. La dureté Vickers ( $H_V$ ) peut être déterminée en utilisant l'expression suivante [26] :

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B}\right)^{1.137} G^{0.708} \quad (3.9)$$

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (3.3).

Composé	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$G/B$	$H_V$	Refs
ZrS <sub>2</sub>	33.773	25.301	60.734	0.202	1.334	6.524	Nos cal
	31.730	23.850	57.22	0.20	1.33	-	[10]
	27.417	21.622	51.365	0.187	1.267	4.502	[22]
ZrSe <sub>2</sub>	29.681	22.860	54.573	0.193	1.298	6.267	Nos cal
	27.990	22.020	52.33	0.190	1.270	-	[24]
	30.664	27.699	63.867	0.152	1.107	6.411	[22]

**Tableau 3.3** Module d'élasticité calculé ( $B$ ,  $G$  et  $E$ ) (GPa), rapport de Poisson,  $G/B$  et dureté Vickers (GPa), des composés massifs  $ZrX_2$  ( $X = S, Se$ ) à pression nulle.

À partir du Tableau 3.3, nous observons que nos valeurs calculées des modules d'élasticité isotropes concordent très bien avec les résultats de Zhao et al. [10]. En général, l'accord entre nos résultats et ceux d'autres calculs ab initio [10, 22] est raisonnable. Les écarts existants peuvent être attribués à différentes approximations utilisées. Il convient également de noter que nous ne disposons pas de valeurs expérimentales des modules d'élasticité isotropes pour une comparaison éventuelle.

Le module de compressibilité  $B$  caractérise la façon dont un matériau réagit aux changements de volume sous pression hydrostatique, tandis que le module de cisaillement  $G$  représente la résistance à la déformation plastique qui lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionicté. Le module de Young ( $E$ ), qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide.

En examinant le tableau 3.3, on constate que les valeurs obtenues pour  $B$ ,  $G$  et  $E$  diminuent avec une augmentation du numéro atomique  $Z$  de l'atome  $X$ . La compressibilité de ces systèmes augmente donc avec l'augmentation du volume. Une observation remarquable est que la constante

de réseau augmente dans les dichalcogénures de métaux de transition  $ZrX_2$  lorsque X passe de S à Se. Le module de compressibilité B est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G, par conséquent les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement). Un module de Young élevé signifie que le matériau a été classé comme rigide. Les valeurs du module de Young pour  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$  indiquent qu'en moyenne, ces matériaux ont une rigidité relativement faible. La faible valeur implique que ces composés ne sont pas capables de résister à des contraintes de traction importantes.

Le coefficient de Poisson  $\nu$ , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement. D'après le tableau 3.3, il ressort clairement que le coefficient de Poisson est compris entre -1 et 0,4, ce qui indique que  $ZrX_2$  est un solide élastique linéaire stable (stable sous déformation en compression et en traction). Les valeurs du rapport sont d'environ 0,1 pour les matériaux covalents, 0,25 pour les matériaux ioniques et entre 0,28 et 0,42 pour les matériaux métalliques [27]. Le coefficient de Poisson dans la phase hexagonale est de 0,20 et 0,19. On peut donc dire que les deux substances sont covalentes à caractère ionique.

Pugh propose le rapport G/B comme un critère de comportement à l'usinage [28]. Un rapport élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une faible valeur indique la fragilité du composé. La valeur critique qui sépare la ductilité de la fragilité est environ 1.75. Les valeurs calculées des composés  $ZrX_2$  présentent un rapport inférieur à 1.75, ceci explique leur fragilité.

D'après le tableau 3.3, la valeur de dureté Vickers du  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$  est d'environ 6 GPa. On peut en conclure que ce composite n'a pas une dureté élevée (les matériaux extra-durs ont une dureté supérieure à 40 GPa [22]). Par conséquent, on peut conclure que le  $ZrX_2$  n'est pas considéré comme un matériau ultra-dur.

### 3.7.3. Température de Debye et vitesses du son :

La densité (densité de masse volumique ou masse spécifique) est la masse d'une substance par unité de volume. Le symbole de densité le plus couramment utilisé est  $\rho$ . Mathématiquement, la densité est définie comme la masse divisée par le volume.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.10)$$

En observant le tableau 3.3, nous avons obtenu de bons résultats en masse volumique par rapport aux résultats théoriques. Notons également  $\rho_{ZrS_2} < \rho_{ZrSe_2}$  Cela se fait en remplaçant S par Se.

La température de Debye, telle que décrite dans la théorie de Debye, représente la température maximale pouvant être atteinte dans un cristal en raison du mode de vibration normal le plus élevé. La température de Debye peut être déterminée à l'aide du calcul de constantes élastiques, plutôt que de mesures de chaleur spécifique à basse température. Il s'agit d'un terme physique fondamental supplémentaire qui sert à définir des phénomènes en physique du solide, notamment les vibrations du réseau, les constantes élastiques, chaleur spécifique et point de fusion. L'amplitude de la température de Debye est un facteur important pour déterminer la conductivité thermique des matériaux solides, des valeurs plus élevées de la température de Debye correspondent à une conductivité thermique plus élevée.

La température de Debye  $\theta_D$  peut être déterminé à partir de la vitesse moyenne du son  $V_m$  comme suit:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} V_m \quad (3.11)$$

Où  $h$  désigne la constante de Planck,  $k_B$  la constante de Boltzmann  $N_A$  Le numéro d'Avogadro,  $\rho$  densité moléculaire,  $M$  désigne le poids moléculaire et  $n$  est le nombre d'atomes dans la molécule. L'expression de  $V_m$  peut être dérivée en utilisant les vitesses longitudinales et transversales du son [29]:

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.12)$$

$v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales. Ils sont obtenus en utilisant le module de rigidité  $B$ , le module de cisaillement  $G$  et la densité cristalline [30] :

$$v_l = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

Les valeurs de  $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  et  $\theta_D$  sont présentés dans le tableau 3.4 calculés à pression nulle pour  $ZrX_2$  ( $X = S, Se$ ). La température de Debye diminue dans l'ordre croissant du paramètre de réseau, ce qui signifie que la température de Debye de notre composé  $MX_2$  augmente à mesure que le numéro atomique  $Z$  des éléments  $X$  diminue. Cette diminution peut être attribuée à la diminution des valeurs de  $B$  dans le même sens. Sur la base des données du tableau 3.4, on peut observer que les ondes élastiques de compression, également appelées ondes longitudinales, se propagent à une

vitesse plus élevée que les ondes élastiques de cisaillement, également appelées ondes transversales, d'environ  $v_l = 2 v_t$

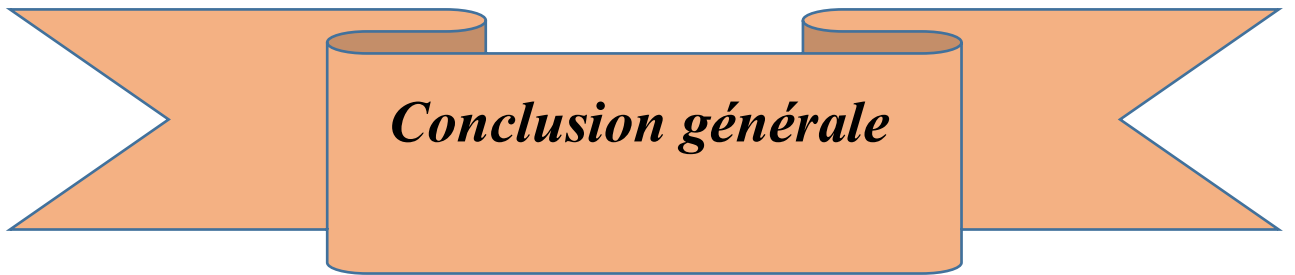
composé	$\rho * 10^3$	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$	Refs
ZrS <sub>2</sub>	3.82	4205.66	2574.66	2842.47	299.83	Noscal
	3.85	3822	2369	2612	276.44	[22]
ZrSe <sub>2</sub>	5.47	3316.18	2044.17	2255.18	229.14	Noscal
	5.72	3437	2200	2417	249.25	[22]

**Tableau 3.4.** Densité  $\rho \left( \frac{Kg}{m^3} \right)$ , vitesse du son ( $v_l, v_t, v_m$ ) (in m/s) et température de Debye  $\theta_D (K)$ , pour les composés ZrX<sub>2</sub> (X = S, Se) .

**Référence :**

- [1] P. Hohenberg and W. Phys. Rev. 136 (1964) 864-871
- [2] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan, First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Comput. Mater. Sci.* 25 (2002) 478-492
- [3] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. J. Comp. Chem. 32 (2011) 1456-1465
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [5] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zerah, and X. Gonze, *Mater. Sci.* 42 (2008) 337-351
- [6] H.J. Monkhorst, and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [7] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 515-562.
- [8] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [9] D.L. Greenaway and R. Nitsche. *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 1445-1458.
- [10] Q. Zhao, Y. Guo, K. Si, Z. Ren, J. Bai, , 254 (2017) 1700033-11
- [11] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. *Phys.* 132 (2010) 154104-19.
- [12] F. D. Monaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [13] C. Baruteau, Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique, Livre. Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2002).
- [14] Abdessamad. Sekkal, Etude abinitio des propriétés. Physiques et les effets de défaut dans les composés intermétallique a base de terre rare, Thèse de doctorat université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, Physique de la matière condensée et Semi-conducteurs, (2014) 128.
- [15] Bahnes Aicha, Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2014) 102.
- [16] Debye, P. *Ann. Phys* 39 (1912) 789.
- [17] Petit, A. T., Dulong, P. L. *Ann. Chim.Phys* 10 (1819) 395.
- [18] J.F. Nye, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev* 136 (1964) 864

- [20] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, *Europ.phys.J. J B*73(2011)185.
- [21] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, *opt. Mater* 35(2013)2303.
- [22] Md. Mahamudujjaman, Md. Asif Afzal, R.S. Islam, and S.H. Naqib, *AIP Advances*. 12. (2022) 025011.
- [23] M. Born, *Soc* 36 (1940) 160.
- [24] M. Born et K. Hunge, Oxford (1956)
- [25] Y.J. Tian, B. Xu, and Z.S. Zhao, *Int. J. Refract. Met. H.* 33 (2012) 93.
- [26] V.L. Solozhenko, E. Gregoryanz, *today*. 8 (2005) 44.
- [27] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891.
- [28] S.F. Pugh, *Philos Mag* 45 (1954) 823.
- [29] Anderson O L, *J Phys Chem Solids*, 24 909 – 917, (1963).
- [30] Schreiber E, Anderson O L, Soga N, McGraw-Hill, New York, (1973).



***Conclusion générale***

### Conclusion générale:

Notre travail est une contribution à l'étude des propriétés physiques des dicalogénures de matériaux de transition, en se concentrant sur les propriétés structurales, thermodynamiques et élastiques de  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$  dans la structure hexagonale (1T-CdI<sub>2</sub>). Nous avons utilisé un calcul basé sur des principes fondamentaux, employant la méthode des ondes planes et pseudopotentielles (PP-PW) avec le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT-D3) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés thermodynamiques ont été explorées à l'aide du programme GIBBS, basé sur le modèle semi-harmonique de Debye.

Dans la première partie, nous avons effectué des tests de convergence approfondis pour garantir la précision et la stabilité des calculs initiaux. Une convergence énergétique complète a été obtenue avec une énergie de coupe croissante et un nombre croissant de points K. Nous avons calculé les constantes de réseau  $a$  (Å),  $c$  (Å) et  $u$  pour  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$  à pression nulle. La méthode DFT-D3 présente une précision supérieure dans la prévision des paramètres du réseau structural par rapport aux résultats expérimentaux. Nous avons trouvé un excellent accord entre nos résultats et les résultats théoriques. Ensuite, nous étudions la plus grande variation thermodynamique en fonction de la température (0 – 1500 K) du module de compressibilité et de la capacité thermique à volume constant ( $C_V$ ), de l'entropie ( $S$ ) et du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ). De plus, nous avons également calculé les constantes élastiques  $C_{ij}$  ainsi que les modules élastiques tels que le module d'Young et le module de cisaillement  $G$  à l'état stable. Pour mieux comprendre la stabilité de phase, nous avons calculé les paramètres de stabilité généralisés pour ces deux composés. Nous avons constaté que  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$  sont mécaniquement stables. De plus, Nos composés ont été déterminés comme étant élastiquement stables et fragiles, sur la base de la valeur de  $G/B$ . L'examen des constantes élastiques et des modules suggère que les composés possèdent une usinabilité raisonnable, une dureté modérée, et une anisotropie en termes de vitesse du son. Notre contribution à l'étude de ce composé représente le début d'une exploration approfondie de ses propriétés. Nos perspectives d'avenir incluent l'étude des propriétés électroniques et optiques, ainsi que l'étude d'autres matériaux appartenant à la famille des dicalogénures, des matériaux de transition très prometteurs.

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques de deux composés,  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$ , de structure hexagonale (1T-CdI<sub>2</sub>). Les calculs ont été effectués par la méthode d'onde plane augmentée par des pseudo potentiels (PP-PW) implémentée dans le code Abinit et basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons également utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme d'échange et de corrélation (XC). Les propriétés thermodynamiques ont été explorées à l'aide du programme GIBBS basé sur le modèle semi-harmonique de Debye. Nous avons calculé des propriétés structurales telles que les paramètres de réseau et des propriétés thermodynamiques telles que l'entropie, la capacité thermique et le coefficient de dilatation thermique, en plus des propriétés élastiques et mécaniques telles que les constantes d'élasticité, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le module de Young pour les deux composés  $ZrS_2$  et  $ZrSe_2$  à pression normale. Les résultats de nos simulations sont interprétés et comparés aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

## Mots clés :

Dichalcogénures de métaux de transition ; GGA ; DFT ; Propriétés thermodynamiques ; Propriétés mécaniques.

## ملخص:

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص البنوية الميكانيكية والترموديناميكية للمركبين  $ZrSe_2$  و  $ZrS_2$ ، ذو التركيب السداسي-1T ( $CdI_2$ ). تم إجراء الحسابات باستخدام طريقة الموجة المستوية المزودة بالكمون الكاذب (PP-PW) المطبقة في كود Abinit والمبنية على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). كما استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لمصطلح التبادل والترابط (XC). تم استكشاف الخصائص الترموديناميكية باستخدام برنامج GIBBS المستند إلى نموذج ديبياي شبه التوافقي. قمنا بحساب الخصائص البنوية مثل ثوابت الشبكة والخصائص الترموديناميكية مثل الإنتروبي، السعة الحرارية ومعامل التمدد الحراري، بالإضافة إلى الخصائص المرونية والميكانيكية مثل ثوابت المرونة، معامل القص، معامل بواسون ومعامل يونغ للمركبين  $ZrSe_2$  و  $ZrS_2$  عند الضغط العادي. تم تفسير نتائجنا ومقارنتها بالنتائج النظرية والتجريبية المتاحة.

## الكلمات المفتاحية:

كالكوجينيدات المعادن الانتقالية؛ تقريب التدرج المعمم GGA؛ كثافة الحالات، الخصائص الترموديناميكية الحرارية؛ الخصائص الميكانيكية.

## Summary:

In this work, we studied the structural, mechanical, and thermodynamic properties of two compounds,  $ZrS_2$  and  $ZrSe_2$ , with a hexagonal structure (1T-CdI<sub>2</sub>). The calculations were performed using the plane wave pseudopotential (PP-PW) method implemented in the Abinit code and based on density functional theory (DFT). We also used the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation (XC) term. The thermodynamic properties were explored using the GIBBS program based on the semi-harmonic Debye model. We calculated structural properties such as lattice parameters and thermodynamic properties such as entropy, heat capacity, and thermal expansion coefficient, in addition to elastic and mechanical properties such as elastic constants, shear modulus, Poisson's ratio, and Young's modulus for the two compounds  $ZrS_2$  and  $ZrSe_2$  at normal pressure. The results of our simulations are interpreted and compared with available theoretical and experimental results.

## Keywords :

Transition metal dichalcogenides, GGA, DFT, Thermodynamic properties, Mechanical properties.