

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ 8 MAI 1945-GUELMA



Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études

Master

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :  
GUETITNI SABRINE

---

Matériau 2D pour les sources optiques  
de nouvelle génération

---

Sous la Direction de :  
Pr. ZANAT Kamel

Juin 2023



## DÉDICACE

---

Du profond de mon cœur je dédie ce travail  
à tout ceux qui me sont chers,  
À MA CHÈRE MÈRE

Aucune dédicace ne sourit pour exprimer mon respect, mon amour  
éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez  
consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez  
depuis mon enfance et J'espère que votre bénédiction  
m'accompagne toujours

Que ce modeste soit l'exaucement de vous veut tant formuler, le  
fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très Haut, vous  
accorder santé, bonheur et longue vie.

A l'homme, mon précieux offre de dieu, qui doit ma vie, ma réussite  
et tout mon respect : mon chère père  
A mes sœurs NOUR ELHOUDA, ISRAA, NAHLA et mon seul frère  
FIRAS.

Mes amies, KHAWLA, ESMA, ROFAIDA.

— G. SABRINE

## REMERCIEMENTS

---

Le travail de ce mémoire à été effectué aux laboratoires de Physique de Guelma (LPG) du département de sciences de la matières de l'université de Guelma.

Avant tout, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à mon encadreur Pr. ZANAT Kamel.

Sans oublier mon co encadreur CHAOUI Khawla pour son soutien moral,sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail.

Sans oublier ma famille qui m'a était d'un grand soutien tout au long de mes années d'études.

## ABSTRACT

---

In this master's thesis, we calculated the structural, electronic and Diachalcogenide transition metal optics in its two-dimensional (2D) form. THE calculations were performed by simulation using the VASP code, which uses the Density Functional theory (DFT), in the Generalized Gradient Approximation (GGA) of exchange-correlation potential for their two parametrization PBE and HSE06. MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> has been experimentally exfoliated from its crystalline three-dimensional form . We theoretically calculated the lattice parameter  $a$  of our two-dimensional structure and we showed that it agrees with the experimental parameter. For the electronic properties, we calculated the band structures, the total and partial density of states. we showed in particular that our material is a direct gap semiconductor. Due to their gap energy, the materials are useful in the photovoltaic field. Finally, we studied the optical properties of our material for incident photons. We have calculated the real and imaginary parts of the dielectric function as well as their absorbance.

## RÉSUMÉ

---

Dans ce mémoire de master, on a calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques de métaux de transition Diachalcogénures dans sa forme bidimensionnel (2D). Les calculs ont été effectués par simulation à l'aide du code VASP, qui utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans l'approximation du gradient généralisée (GGA) de potentiel d'échange-corrélation dans ses deux paramétrisations PBE et HSE06. Le MoSe<sub>2</sub> et le WSe<sub>2</sub> ont été exfoliés expérimentalement de sa forme cristalline tridimensionnelle. On a calculé théoriquement le paramètre de maille  $a$  de notre structure bidimensionnelle et on montre qu'il concorde avec le paramètre expérimental. Pour les propriétés électroniques, nous avons calculé les structures des bandes, la densité d'état totale et les densités d'états partielles et on a montré en particulier que notre matériau est un semi-conducteur à gap direct. en raison de leur énergie de gap, peuvent être utiles dans le domaine photovoltaïque. Enfin, on a étudié les propriétés optiques de notre matériau pour des photons incidents . On a calculé les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique complexe ainsi que l'absorbance.

---

## مُلخَص :

قمنا بحساب الخواص الهيكلية والإلكترونية والبصرية للمعادن الانتقالية دياكالكوجينيد في شكلها ثنائي الأبعاد (2 درجة). حيث تم إجراء الحسابات عن طريق المحاكاة باستخدام كود VASP ، والذي يستخدم نظرية دالة الكثافة (DFT) ، مع تقريب التدرج المعمم (GGA) لكمون التبادل و الارتباط في شكله PBE و HSE06. تم تقشير MoSe<sub>2</sub> و WSe<sub>2</sub> تجريبياً من شكله البلوري ثلاثي الأبعاد. لقد حسبنا نظرياً ثابت الشبكة البلورية الخاصة بهيكلنا ثنائي الأبعاد وتبين أنه يتفق مع ثابت الشبكة التجريبي. بالنسبة إلى الخصائص الإلكترونية، قمنا بحساب بنية شرائط الطاقة ، وكثافة الحالات الكلية والجزئية و أظهرنا بشكل خاص أن مادتنا هي من أشباه الموصلات ذات فجوة مباشرة. بسبب هذه الخاصية ، يمكن لهذه المواد أن تكون مفيدة في مجال الكهروضوئيات. أخيراً ، درسنا الخصائص البصرية للمواد المدروسة بدلالة طاقة الفوتونات الواردة. لقد حسبنا الجزأين الحقيقي والتخيلي لدالة الاستجابة وكذلك الامتصاص الضوئي .

## TABLE DES MATIÈRES

---

1	INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
<b>I</b>	<b>MATÉRIAUX BIDIMENSIONNELS</b>	<b>2</b>
2	MATÉRIAUX 2D	3
2.1	Introduction : . . . . .	3
2.2	Les matériaux bidimensionnels (2D) et multicouches .	3
2.2.1	Les chalcogénures de métaux de transition MX <sub>2</sub> sous forme monocristalline : . . . . .	4
2.2.2	Les chalcogénures : . . . . .	4
2.2.3	Les métaux de transition : . . . . .	4
2.3	Les métaux de transition Diachalcogénures de semi- conducteurs (TMDCs) : . . . . .	5
2.4	Les propriétés et les application des TMDCs : . . . . .	6
<b>II</b>	<b>RÉSULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>8</b>
3	DÉTAIL DE CALCUL	9
3.1	Introduction . . . . .	9
3.2	Structures utilisées . . . . .	9
3.3	Testes de convergence : . . . . .	10
3.4	Détail de calcul : . . . . .	11
4	PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLECTRONIQUES :	13
4.1	Introduction . . . . .	13
4.2	Propriétés structurales : . . . . .	13
4.3	Propriétés électroniques : . . . . .	13
4.3.1	La densité d'états : . . . . .	14
4.3.2	Structures des bandes : . . . . .	15
5	PROPRIÉTÉS OPTIQUES :	18
5.1	Introduction . . . . .	18
5.2	Paramètres optiques . . . . .	18
5.3	Fonctions diélectriques $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ : . . . . .	19
5.4	L'absorbance : . . . . .	19
6	CONCLUSION GÉNÉRALE	23
	BIBLIOGRAPHIE	24

## TABLE DES FIGURES

Figure 1	Les familles de matériaux bidimensionnels les plus célèbres . . . . .	4
Figure 2	Le séléniure de molybdène $\text{MoSe}_2$ , Le séléniure de tungstène $\text{WSe}_2$ sous forme monocristalline . . . . .	5
Figure 3	Trois polymorphes les plus courants de : phases TMDC $2\text{H}$ , $1\text{T}$ et $1\text{T}'$ . Les vecteurs de réseau dans le plan pour la cellule unitaire primitive $a$ et $b$ sont présentés dans les vues de dessus. Le violet (jaune) représente les atomes de métal (chalcogène). . . . .	6
Figure 4	Structure atomique de $\text{MoSe}_2$ et $\text{WSe}_2$ . . . . .	10
Figure 5	L'énergie totale en fonction de $E_{\text{cutoff}}$ et le nombre de K-Points pour le $\text{MoSe}_2$ et le $\text{WSe}_2$ . . . . .	11
Figure 6	Densité d'états totale et partielle pour le $\text{MoSe}_2$ . . . . .	14
Figure 7	Densité d'états totale et partielle pour le $\text{WSe}_2$ . . . . .	15
Figure 8	Diagramme des bandes d'énergie pour un matériau isolant, un semi conducteur et un métal. . . . .	16
Figure 9	Structure des bandes pour le $\text{MoSe}_2$ et le $\text{WSe}_2$ . . . . .	17
Figure 10	La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon (eV) pour $\text{MoSe}_2$ . . . . .	20
Figure 11	La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon (eV) pour $\text{WSe}_2$ . . . . .	21
Figure 12	L'absorbance $A(\omega)$ en fonction de l'énergie Référence. . . . .	22

## LISTE DES TABLEAUX

---

Table 1	Paramètres du calcul pour le MoSe <sub>2</sub> et le WSe <sub>2</sub>	11
Table 2	Les paramètres de maille à l'équilibre . . . . .	13
Table 3	Le gap d'énergie obtenue par différentes méthodes théoriques . . . . .	17

## ACRONYMS

---

DFT Density Functional Theory

GGA Generalized Gradient Approximation

HSE06 Heyd-Scuseria-Ernzerho, version 2006

VASP Vienna Ab initio Simulation Package

FP-LAPW Full Potential Linearized Augmented Plane Wave

APW Augmented Plane Wave

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

L'énergie solaire photovoltaïque est un sujet d'actualité central depuis la prise de conscience mondiale du réchauffement climatique dû aux gaz à effet de serre et à l'épuisement des ressources fossiles primaires (pétrole, gaz, uranium...).

Face à cette crise environnementale et énergétique, les énergies renouvelables (géothermie, éolien, hydraulique et solaire) semblent offrir des possibilités énergétiques pour notre planète, car elles permettent d'éviter les émissions de gaz à effet de serre et ne génèrent pas de déchets. En convertissant le rayonnement solaire en électricité, l'énergie photovoltaïque contribue largement à cette nouvelle politique énergétique axée sur la lutte contre le changement climatique et la préservation des ressources fossiles. Bien que plusieurs filières et technologies photovoltaïques se partagent le marché, on constate que le silicium cristallin occupe une place prépondérante. Cependant, dans un souci de réduction des coûts, une autre voie de recherche s'est développée à partir des années 1980, avec pour objectif principal la diminution du coût de fabrication.

L'une des propositions pour réduire le coût de fabrication des cellules photovoltaïques est de réduire considérablement la quantité de matériaux semi-conducteurs utilisés dans chaque cellule et d'augmenter sa durée de vie. Cela a conduit à l'émergence de nouvelles filières technologiques, appelées deuxième et troisième générations, basées sur l'utilisation de couches minces et de nanomatériaux, les plus connues étant le silicium amorphe, le CdTe, le ZnSb, le GaAs, etc. Ces cellules présentent des rendements intéressants, mais leurs prix restent élevés. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont menées sur l'étude d'autres structures et de nouveaux matériaux; dans ce contexte, l'étude des matériaux appelés "dichalcogénures de métaux de transition" tels que le bisulfure de molybdène et de tungstène ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) ainsi que leurs diséléniures ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ) représente une nouvelle catégorie de matériaux semi-conducteurs en couches minces qui possèdent des propriétés particulières uniques et un fort coefficient d'absorption dans le domaine visible.

L'objectif de ce travail porte sur l'étude et la simulation de structures multicouches réalisées à base de couches minces des dichalcogénures de métaux de transition ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ). Nous l'avons structuré ce mémoire de la manière suivante : quatre parties, une introduction générale, et une conclusion générale. La première partie rassemble les notions générales sur les matériaux bidimensionnels, les chalcogènes, les métaux de transition, les métaux de transition dichalcogénures. Les trois autres parties sont consacrées à l'étude des différentes propriétés structurales, électroniques et optiques de matériaux ( $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ). Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale.

Première partie

MATÉRIAUX BIDIMENSIONNELS

## 2.1 INTRODUCTION :

La physique des matériaux est la branche de la physique qui étudie toutes les propriétés possibles des matériaux ( structural, électronique, optique, magnétiques... etc). Toutes ces études sont dans le but d'obtenir des applications pour ces matériaux.

## 2.2 LES MATÉRIAUX BIDIMENSIONNELS (2D) ET MULTICOUCHES

La découverte du graphène par Andre Geim et Konstantin Novoselov en 2004 [1] a ouvert le nouveau domaine de recherche des matériaux bidimensionnels atomiquement minces, figure 1. Ces matériaux, d'une épaisseur d'un ou de quelques atomes, peuvent être facilement obtenus par exfoliation micromécanique de cristaux massifs. Ils sont caractérisés par de solides liaisons covalentes dans le plan et des interactions faibles de van der Waals entre les couches. La famille des matériaux stratifiés de van der Waals s'est révélée très riche, comprenant des matériaux monoélémentaires tels que le graphène, le phosphore, le silicène, le germanène, le stanène, le borophène, l'antimone ou l'arsenic noir [2, 3], des composés binaires tels que le nitrure de bore, les oxydes métalliques et les mono-(SnS, SnSe, GeS, GeSe) de métaux de transition[4], des di-(MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>) et des trichalcogénures (TiS<sub>3</sub>, ZrS<sub>3</sub>, HfS<sub>3</sub>, NiS<sub>3</sub>)[5, 6].

On peut également trouver des composés du groupe IV-V tels que GeP ou SiP [Li], ainsi que certains perovskites hybrides[7] sous forme de couches minces. Les composés stratifiés comprennent des métaux, des semi métaux, des isolants et des semiconducteurs, et leurs caractéristiques sont modifiées en fonction du nombre de couches[8]. Il s'avère que grâce à l'effet de couplage inter couches et aux effets de confinement quantique, la taille et la nature de la bande interdite peuvent être facilement ajustées en modifiant le nombre de couches. Par exemple, tandis que la bande interdite du phosphore noir reste directe, elle passe de l'infrarouge moyen pour le cristal massif [9-11] à la plage visible pour quelques couches [12-14]. La bande interdite des dichalcogénures de métaux de transition semi conducteurs a une bande interdite indirecte dans la plage spectrale de l'infrarouge proche pour les échantillons massifs, tandis qu'une seule couche de dichalcogénures de métaux de transition présente une bande interdite directe dans la plage spectrale du visible [15-19]. De plus, grâce à leur flexibilité, la bande interdite des matériaux stratifiés peut être ajustée par une contrainte externe sur une plage beaucoup plus large que pour les semiconducteurs classiques [20].

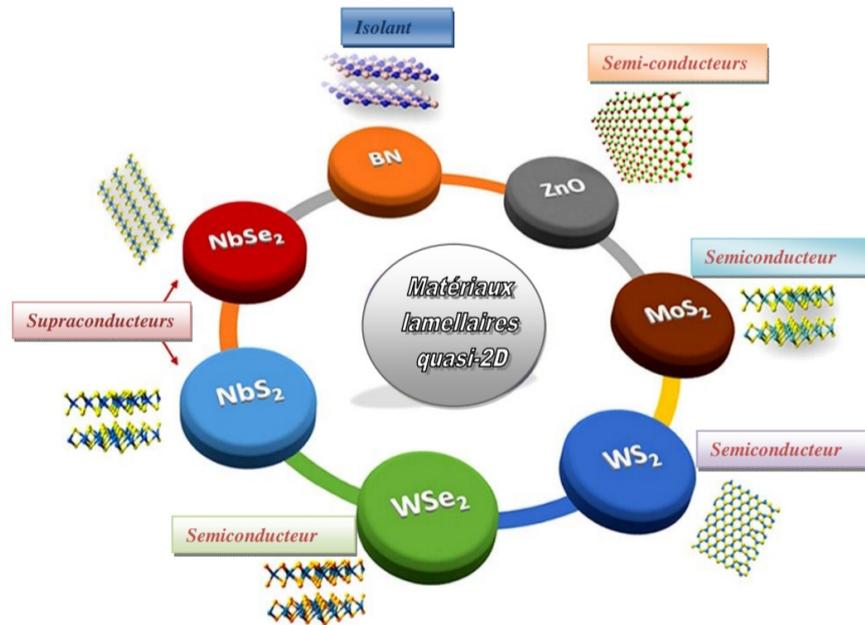


FIGURE 1 – Les familles de matériaux bidimensionnels les plus célèbres

### 2.2.1 Les chalcogénures de métaux de transition $MX_2$ sous forme monocristalline :

Les disulfures de molybdène et de tungstène existent dans la nature sous forme de minéraux appelés molybdénite et tungsténite. La molybdénite est d'ailleurs la principale source de molybdène élémentaire [21]. Les séléniures de ces deux métaux de transition ne se trouvent pas naturellement à la surface de la terre [21], figure 2.

### 2.2.2 Les chalcogénures :

Les chalcogénures sont une classe de composés chimiques qui contiennent un élément du groupe 16 de la classification périodique des éléments, communément appelé le groupe des chalcogènes. Les chalcogènes incluent l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure et le polonium. Les chalcogénures sont formés par la combinaison d'un élément du groupe 16 avec un élément ou un groupe d'éléments d'un autre groupe de la table périodique [22, 23].

### 2.2.3 Les métaux de transition :

Les métaux de transition sont une famille d'éléments chimiques qui occupent les blocs d et f et g de la classification périodique des éléments. Les métaux de transition comprennent des éléments tels que le fer, le cuivre, le zinc, le nickel, le titane, le manganèse, le chrome, le cobalt, le tungstène, l'or, l'argent et le platine [24].



FIGURE 2 – Le séléniure de molybdène  $\text{MoSe}_2$  , Le séléniure de tungstène  $\text{WSe}_2$  sous forme monocristalline .

### 2.3 LES MÉTAUX DE TRANSITION DIACHALCOGÉNURES DE SEMI-CONDUCTEURS (TMDCS) :

Les diachalcogénures de métaux de transition semi-conducteurs sont une famille représentative de matériaux atomiquement minces. Ils se caractérisent par la formule générale  $\text{MX}_2$ , où M désigne un atome de métal de transition du groupe VI et X correspond à un atome de chalcogène ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$  ;  $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ). La structure cristalline des monocouches et des TMDC en vrac, ainsi que les séquences d'empilement possibles correspondant aux différents polymorphes, sont présentées de manière schématique dans la figure 3. Une monocouche de  $\text{MX}_2$  a l'arrangement X-M-X. L'atome de métal est situé au centre de la cellule unitaire prismatique trigonale et est lié à six atomes de chalcogène par des liaisons covalentes fortes. Les monocouches sont empilées les unes sur les autres grâce à des forces de van der Waals faibles. La symétrie d'inversion est brisée pour la monocouche, mais est restaurée dans le matériau en vrac [25]. Les TMDC en vrac existent sous trois polymorphes différents, à savoir  $1\text{T}$ ,  $2\text{H}$  ou  $1\text{T}'$ , où les lettres correspondent respectivement aux structures trigonale, hexagonale et rhomboédrique, le nombre indiquant le nombre de couches dans la cellule unitaire. Les monocouches n'existent que sous les formes  $1\text{T}$  ou  $2\text{H}$ . Le polymorphe  $2\text{H}$  présente une géométrie prismatique trigonale avec une symétrie correspondant au groupe  $\text{D}_{3h}$ , tandis que la forme  $1\text{T}$  adopte une géométrie octaédrique ou antiprismatique trigonale avec le groupe  $\text{D}_{3d}$  correspondant. La forme  $1\text{T}$  présente un comportement métallique, tandis que les formes  $2\text{H}$  et  $1\text{T}'$  présentent un comportement semi-conducteur [26, 27]. La phase  $1\text{T}$  est métastable et se convertit facilement en phase stable  $2\text{H}$ , cependant, elle peut être stabilisée par l'intercalation d'ions tels que H, Li, Na et K [28]. Dans le reste de le memoire, je ne considérerai que la forme  $2\text{H}$  des TMDC.

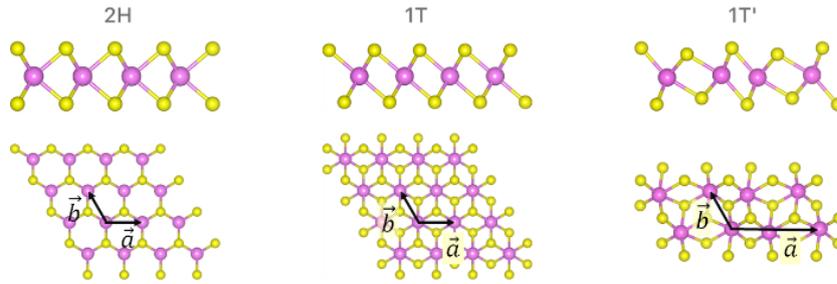


FIGURE 3 – Trois polymorphes les plus courants de : phases TMDC 2H, 1T et 1T'. Les vecteurs de réseau dans le plan pour la cellule unitaire primitive  $a$  et  $b$  sont présentés dans les vues de dessus. Le violet (jaune) représente les atomes de métal (chalcogène).

#### 2.4 LES PROPRIÉTÉS ET LES APPLICATION DES TMDCS :

Les TMDC peuvent présenter des caractéristiques de conducteurs ou de semi-conducteurs, ce qui ouvre la voie à des processus technologiques plus ou moins simples [29, 30]. Étant donné que ces matériaux possèdent une bande interdite contrôlable, ils sont utilisés dans la fabrication de composants électroniques tels que les transistors à effet de champ et les mémoires [31, 32]. Les TMDC ont également des propriétés optiques remarquables dans le domaine visible et UV, notamment la transition de l'écart indirect à l'écart direct lors du passage d'une structure multicouche à une monocouche [33, 34]. De plus, il est possible de distinguer les électrons dans ces matériaux par leurs "vallées" d'origine dans les bandes de conduction, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle génération de composants électroniques appelée "valley-tronics" [35, 36]. Dans cette monographie, notre attention se porte spécifiquement sur les dichalcogénures de métaux de transition bidimensionnels. Les lecteurs intéressés peuvent trouver des informations pertinentes sur d'autres classes de chalcogénures dans des monographies récentes [37, 38].

**TUNGSTÈNE DISÉLÉNIURE ( $WSe_2$ )** Le  $WSe_2$ , ou tungstène diséléniure, est un composé chimique constitué de tungstène et de sélénium. Il s'agit d'un matériau bidimensionnel, composé de couches extrêmement minces, qui fait partie de la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMD). Le  $WSe_2$  est un semi-conducteur avec une bande interdite directe [39], ce qui signifie qu'il peut facilement permettre le mouvement des charges électriques. Il présente également des propriétés optiques et électroniques uniques qui le rendent prometteur pour diverses applications technologiques.

En raison de sa structure en couches minces, le  $WSe_2$  présente des caractéristiques particulières qui en font un matériau d'intérêt pour les dispositifs électroniques avancés. Par exemple, il peut être utilisé dans la fabrication de transistors, de cellules solaires, de diodes électroluminescentes (LED) et de capteurs. Ses propriétés optiques, telles que son fort coefficient d'absorption de la lumière visible, permettent d'envisager des applications dans le domaine de l'optoélectronique.

Les chercheurs étudient attentivement les propriétés du  $WSe_2$  en raison de son potentiel pour des applications dans des domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique et la nanotechnologie [40]. Sa structure en couches minces lui confère une grande flexibilité et une grande sensibilité aux changements de son environnement. Cela ouvre la voie à de nouvelles possibilités pour développer des dispositifs électroniques plus performants et plus compacts.

En résumé, le  $WSe_2$  est un matériau bidimensionnel prometteur en raison de ses propriétés semi-conductrices avec une bande interdite directe, ainsi que de ses caractéristiques optiques et électroniques uniques. Les recherches sur le  $WSe_2$  visent à exploiter ces propriétés pour développer des dispositifs électroniques avancés dans divers domaines technologiques.

**MOLYBDÈNE DI SÉLÉNIURE (MOSE<sub>2</sub>)**  $MoSe_2$ , ou molybdène di sélénium, est un composé chimique composé de molybdène et de sélénium. Il fait partie de la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMD), tout comme le  $WSe_2$ . Le  $MoSe_2$  adopte une structure cristalline bidimensionnelle, constituée de couches très minces, et il est classé comme un semi-conducteur. Le  $MoSe_2$  présente des propriétés uniques qui en font un matériau prometteur pour les applications électroniques et optiques [41]. Tout d'abord, il possède une bande interdite directe, ce qui signifie que les électrons peuvent facilement passer d'un niveau d'énergie à un autre, favorisant ainsi la conduction électrique. De plus, le  $MoSe_2$  présente une forte photoluminescence, ce qui le rend sensible à la lumière et lui permet d'émettre de la lumière lorsqu'il est excité. Il présente également un fort effet photoélectrique, c'est-à-dire qu'il peut générer un courant électrique lorsqu'il est exposé à la lumière. En raison de ces propriétés, le  $MoSe_2$  est étudié pour son utilisation dans divers domaines technologiques. Il peut être utilisé dans la fabrication de transistors ultra-rapides, qui permettent de commuter rapidement entre les états de conductivité et d'isolation électrique [42]. Il est également envisagé pour les cellules solaires, où il peut être utilisé comme matériau actif pour convertir la lumière en électricité. De plus, il peut être utilisé dans les diodes électroluminescentes (LED) pour produire de la lumière visible lorsqu'il est traversé par un courant électrique. Enfin, le  $MoSe_2$  peut être utilisé dans des capteurs pour détecter diverses substances ou mesurer des paramètres physiques. En conclusion, le  $MoSe_2$  est un matériau prometteur en raison de ses propriétés semi-conductrices, notamment sa bande interdite directe, sa photoluminescence et son effet photoélectrique. Les recherches sur le  $MoSe_2$  visent à exploiter ces caractéristiques pour développer des dispositifs électroniques et optiques avancés dans des domaines tels que l'électronique haute vitesse, l'énergie solaire et l'éclairage.

Les propriétés structurales, électroniques et optiques du  $MoSe_2$  et du  $WSe_2$  font l'objet d'études approfondies en raison de leurs caractéristiques exceptionnelles. Ces études visent à exploiter ces matériaux dans le domaine de l'énergie renouvelable.

Deuxième partie

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

## DÉTAIL DE CALCUL

---

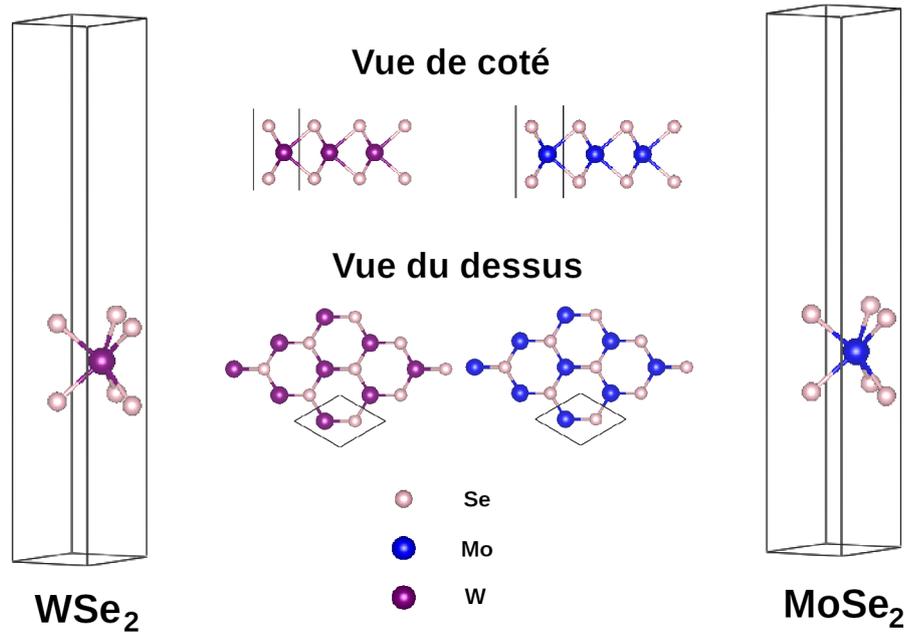
### 3.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur le détail de calcul utilisée, dans le reste de mémoire, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques du  $\text{MoSe}_2$  et du  $\text{WSe}_2$  en utilisant les approximations GGA (Generalized Gradient Approximation) et HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) avec le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).

### 3.2 STRUCTURES UTILISÉES

La détermination de la structure d'équilibre des matériaux est une étape cruciale qui nous permet de comprendre la structure microscopique des matériaux et de préparer les paramètres nécessaires pour les calculs des propriétés supplémentaires. C'est le point de départ indispensable pour explorer les propriétés physiques et chimiques des matériaux et pour concevoir de nouveaux matériaux aux performances spécifiques. Les propriétés structurales que nous étudierons incluent les paramètres de maille, qui déterminent la taille et la forme de la cellule unitaire des matériaux, ainsi que les distances de liaison entre les atomes de molybdène et de sélénium pour le  $\text{MoSe}_2$ , et entre les atomes de tungstène et de sélénium pour le  $\text{WSe}_2$  et l'épaisseur  $d$  de monocouches.

Le molybdène est un élément chimique, de symbole Mo et de numéro atomique 42, de couleur gris argenté, il est dur, ductible et malléable, avec une configurations électronique :  $[\text{Kr}]4d^55s^1$ , et le deuxième métal c'est le tungstène de symbole W et de numéro atomique 74, c'est un métal de transition gris-acier blanc, très dur, et lourd, leur configuration électronique est  $4f^{14}5d^46s^2$ . On a choisi aussi le sélénium comme chalcogène, de symbole Se et de numéro atomique 34, sa configuration électronique :  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$ . Le molybdène diséléniure et le tungstène diséléniure ont une structure hexagonale, comme illustré dans la figure 4. La maille de base de cette structure est définie par des vecteurs fondamentaux avec les composantes suivantes :  $(a;0)$ , et  $(a;b)$ . Le groupe d'espace de cette structure est identifié par le numéro 194, et sa notation d'Hermann-Mauguin est  $P6_3/mmc$ . Dans la maille, on trouve 2 atomes de sélénium (Se) occupant la positions  $(2/3; 1/3)$ , ainsi qu'un atome de molybdène (ou tungstène) occupant la position  $(1/3; 2/3)$ .

FIGURE 4 – Structure atomique de MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>.

## 3.3 TESTES DE CONVERGENCE :

L'optimisation des paramètres de calcul tels que  $E_{\text{cut}}$  (énergie de coupure) et le nombre de points  $k$  ( $n_{kx} \times n_{ky} \times n_{kz}$ ) dépendent des spécificités de votre système, de la précision souhaitée et des ressources disponibles. Il est important de noter que les valeurs optimales de  $E_{\text{cut}}$  et de nombre de points  $k$  peuvent varier en fonction du système étudié et de la précision souhaitée. Pour cela, il est essentiel de réaliser des tests de convergence afin de déterminer les paramètres de calcul optimaux pour notre étude spécifique. Dans notre calcul, nous faisons varier la valeur de  $E_{\text{cut}}$  de 200 eV à 500 eV par incréments de 50 eV pour MoSe<sub>2</sub> et de  $E_{\text{cut}}$  de 100 eV à 350 eV par incréments de 25 eV pour WSe<sub>2</sub>. Pour chaque valeur, nous calculons l'énergie totale  $E$ . La courbe de la variation de  $E$  en fonction des valeurs de  $E_{\text{cut}}$  pour les deux matériaux est représentée dans la Figure 5. Nous remarquons qu'il y a une convergence stable à partir de 400 eV et 200 eV pour MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>, respectivement. Cependant, afin d'assurer une précision maximale dans le calcul des propriétés de notre matériau, nous utiliserons  $E_{\text{cut}} = 450$  eV pour les deux matériaux.

Pour déterminer le nombre minimal de points  $k$  ( $n_{kx} \times n_{ky} \times 1$ ), nous fixons la valeur de  $E_{\text{cutoff}}$  à 450 eV et faisons varier le nombre de points  $k$  en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [43]. La courbe représentant la variation de l'énergie totale  $E$  en fonction du nombre de points  $k$  est présentée dans la Figure 5. Nous remarquons qu'à partir d'un certain nombre de points  $k$ , l'énergie totale se stabilise. Les paramètres assurant une bonne convergence sont récapitulés dans le tableau 1. Par la suite, ces paramètres sont utilisés pour les calculs suivants.

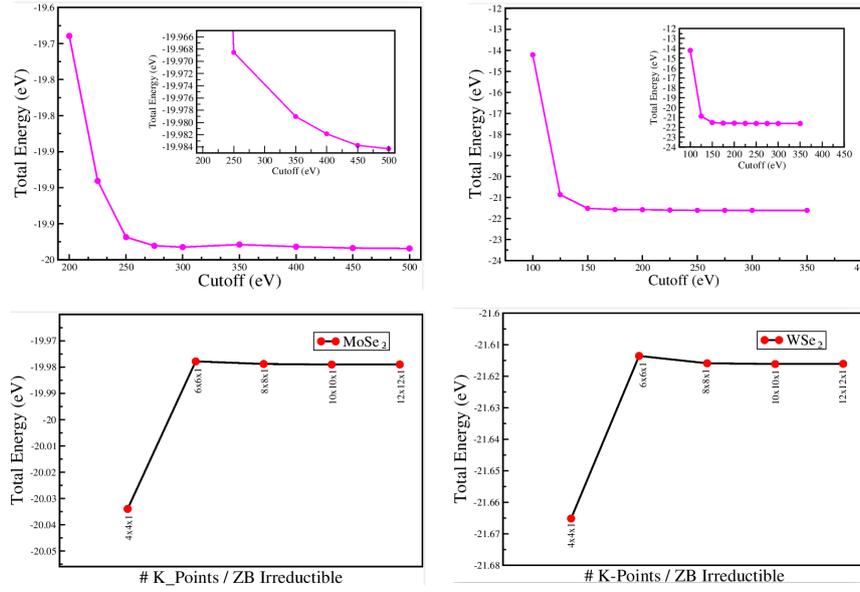


FIGURE 5 – L'énergie totale en fonction de  $E_{\text{cutoff}}$  et le nombre de K-Points pour le  $\text{MoSe}_2$  et le  $\text{WSe}_2$ .

TABLE 1 – Paramètres du calcul pour le  $\text{MoSe}_2$  et le  $\text{WSe}_2$

Nombre de K-points	$E_{\text{cutoff}}$ (eV)	Matériaux
$12 \times 12 \times 1$	450	$\text{MoSe}_2$
$12 \times 12 \times 1$	450	$\text{WSe}_2$

### 3.4 DÉTAIL DE CALCUL :

Tous les calculs dans cette étude ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et projetées implémentée dans le code de simulation ab initio Vienna (VASP). La méthode DFT est une approche de calcul utilisée pour étudier la structure électronique des matériaux. Les effets de l'interaction échange-corrélation, qui décrit les interactions électroniques au sein des matériaux, ont été traités en utilisant la version Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) de l'approximation du gradient généralisée (GGA). De plus, la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06), qui combine la fonctionnelle GGA avec une fraction de 0.2 d'échange de Hartree-Fock exacte, a également été utilisée.

Dans cette étude, l'énergie de coupure optimale a été fixée à 400 eV et 200 eV pour  $\text{MoSe}_2$  et  $\text{WSe}_2$ , respectivement. L'énergie de coupure est un paramètre important qui affecte à la fois la précision et l'efficacité des calculs. Pour échantillonner la zone de Brillouin, qui représente l'espace réciproque des structures périodiques, le schéma de Monkhorst-Pack avec une grille de points k de dimensions  $12 \times 12 \times 1$  a été utilisé. Cela permet de partitionner l'espace réciproque de manière appropriée. Les structures bidimensionnelles étudiées ont été construites à l'aide du logiciel VESTA, qui est un outil de visualisation et d'analyse des structures cristallines. La géométrie de ces

structures a ensuite été optimisée en ajustant les positions atomiques jusqu'à ce que les forces interatomiques convergent à un seuil de  $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$ . Cela garantit que les structures sont dans leur configuration la plus stable. Pour éviter les interactions entre les couches des super-réseaux voisins, une couche de vide d'une épaisseur supérieure à  $20 \text{ Å}$  a été ajoutée dans les calculs. Cette couche de vide assure une séparation suffisante entre les structures adjacentes.

## PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLECTRONIQUES :

### 4.1 INTRODUCTION

Dans tout calcul, la détermination de la structure d'équilibre des matériaux constitue une étape initiale essentielle. Elle nous fournit des informations sur la structure microscopique des matériaux et nous permet d'ajuster les paramètres nécessaires pour calculer les autres propriétés. La recherche de la structure d'équilibre joue un rôle fondamental en nous donnant un aperçu détaillé de la disposition des atomes et de leurs interactions dans les matériaux étudiés. Cela nous permet de comprendre leur arrangement spatial, les distances entre les atomes et les angles de liaison. De plus, l'optimisation de la structure d'équilibre nous permet d'obtenir les valeurs optimales qui serviront de base pour les calculs ultérieurs des différentes propriétés des matériaux. Par exemple, en ajustant la structure, nous pouvons déterminer les énergies électroniques, les densités d'états et d'autres caractéristiques qui influencent les propriétés optiques, magnétiques, électroniques et thermodynamiques.

### 4.2 PROPRIÉTÉS STRUCTURALES :

Dans notre étude, la détermination des paramètres de la structure d'équilibre est une étape fondamentale et initiale. Les paramètres de maille des matériaux que nous avons utilisés sont répertoriés dans le tableau 2.

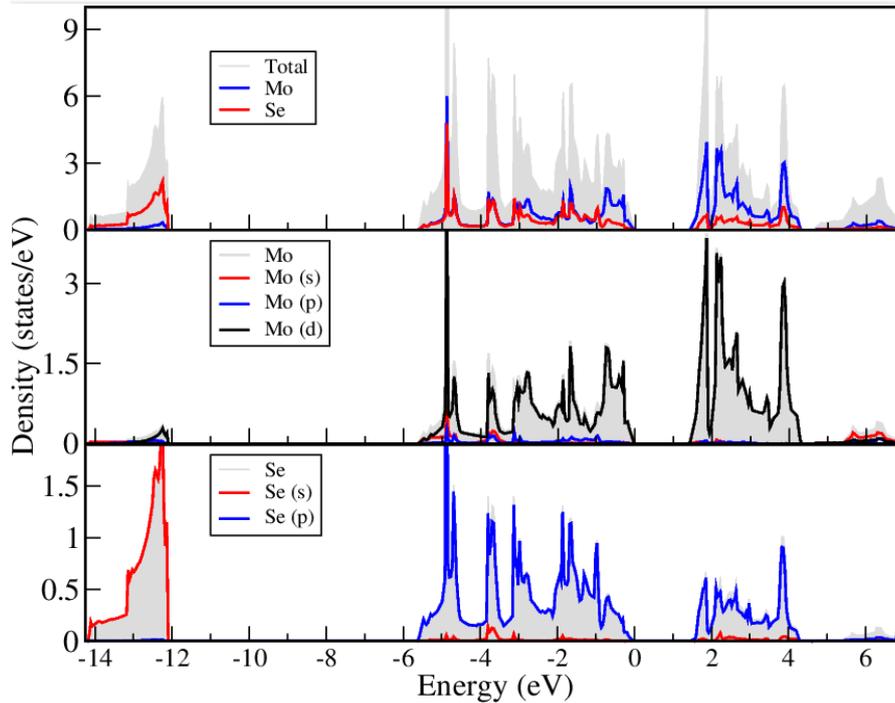
Nos résultats sont comparables avec les valeurs précédemment rapportées dans la littérature.

### 4.3 PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES :

Cette section revêt une importance capitale car elle nous permet d'analyser et de comprendre des aspects essentiels tels que l'énergie de liaison, l'écart d'énergie entre les bandes, la densité d'états et la répartition des charges. De plus, de nombreuses propriétés physiques

TABLE 2 – Les paramètres de maille à l'équilibre

matériaux	Paramètres $a$ (Å)	l'épaisseur $d$ (Å)	Autre calculs(Å)
MoSe <sub>2</sub>	3.32	3.36	3.29 [44]
WSe <sub>2</sub>	3.32	3.36	3.28 [45]

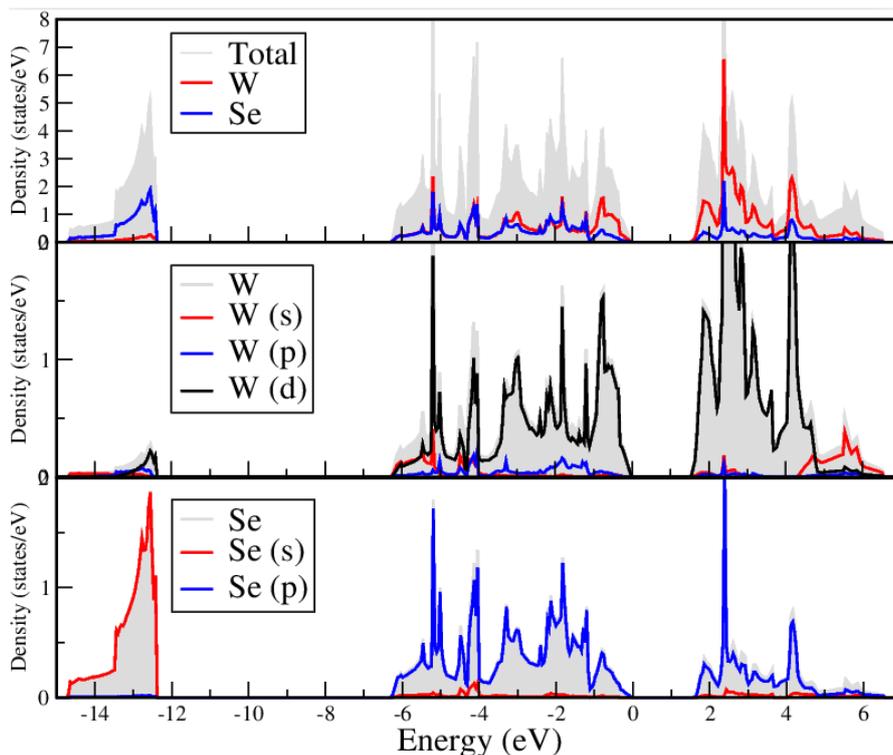
FIGURE 6 – Densité d'états totale et partielle pour le MoSe<sub>2</sub>.

des solides sont directement liées à la structure de leur bande d'énergie électronique et à leur densité d'états électroniques.

#### 4.3.1 La densité d'états :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique essentielle pour la compréhension des propriétés physiques des matériaux. Elle décrit la répartition des états électroniques du système en fonction de leur énergie. Les propriétés de transport peuvent être déterminées en se basant sur la connaissance de la densité d'états. De plus, la DOS permet de comprendre la nature des liaisons chimiques dans un matériau en calculant l'occupation de chaque état électronique et, par conséquent, le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. D'après la figure 6, on observe quatre plages d'énergie distinctes dans la densité d'états (DOS) correspondante :

La première plage d'énergie [-14.3 eV, -12.2 eV], est formée essentiellement par les états s de l'atome Se avec une faible contribution des états s et p de l'atome Mo. Le deuxième intervalle [-5.5 eV, 0 eV], est formé essentiellement par les états d de l'atome Mo, les états p de l'atome Se, avec une faible contribution de l'états s des atomes Mo et Se. La troisième région [1.5 eV, 4.5 eV] est dominée par les états d et p des atomes Mo, Se respectivement. On remarque qu'il y a une hybridation entre l'atome Mo par les états d, et l'atome Se par les états p dans la quatrième région [5.5 eV, 6.8 eV] est dominée par une faible contribution des deux atomes Mo et Se. La répartition de la DOS dans ces différents domaines d'énergie met en évidence les contribu-

FIGURE 7 – Densité d'états totale et partielle pour le WSe<sub>2</sub>.

tions spécifiques des éléments constitutifs des matériaux et souligne l'importance de molybdène dans le troisième intervalle d'énergie.

D'après la figure 7, on observe trois plages d'énergie distinctes dans la densité d'états (DOS) correspondante. La première plage d'énergie [-14.7 eV, -12.4 eV], est formée essentiellement par les états s de l'atome Se avec une faible contribution des états s et p de l'atome W. Le deuxième intervalle [-6.4 eV, 0 eV], est formé essentiellement par les états d de l'atome W, les états p de l'atome Se, avec une faible contribution de l'états s des atomes W et Se. La troisième région [1.6 eV, 6.5 eV] est dominée par les états d et p des atomes W et Se respectivement, avec une faible contribution de l'états s et p de l'atomes W et l'états s de l'atome Se. On remarque qu'il ya une hybridation entre l'atome W par les états d, et l'atome Se par les états p dans le deuxième intervalle.

La répartition de la DOS dans ces différents domaines d'énergie met en évidence les contributions spécifiques des éléments constitutifs des matériaux et souligne l'importance de tungstène dans le troisième intervalle d'énergie.

#### 4.3.2 Structures des bandes :

Dans un système cristallin périodique, les électrons occupent des états d'énergie dans la première zone de Brillouin de l'espace réciproque, formant ainsi des bandes d'énergie. La bande de valence (BV) contient les états d'énergie électronique occupés, tandis que la bande de conduction (BC) contient les états d'énergie électronique inoccupés. Dans certains cas, ces deux bandes peuvent se chevaucher, ce qui

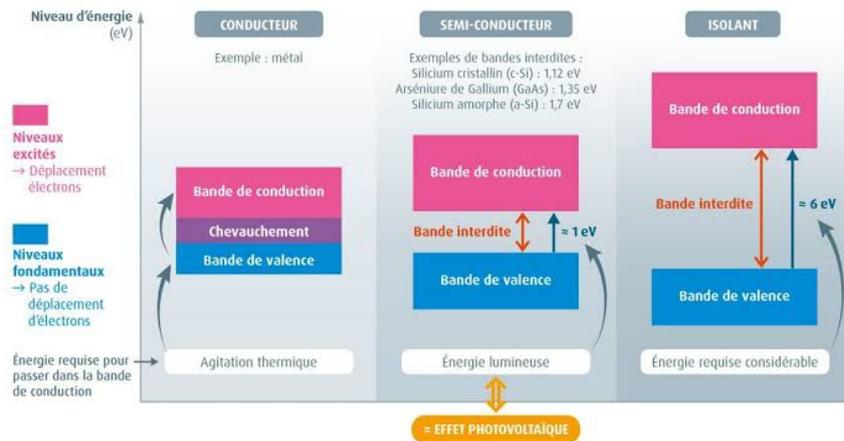


FIGURE 8 – Diagramme des bandes d'énergie pour un matériau isolant, un semi-conducteur et un métal.

est typique des métaux. Cependant, elles peuvent également être séparées par une bande interdite. D'après la figure 8 la largeur de cette bande interdite est déterminante. Si elle se situe dans l'intervalle de 0 eV à 5 eV, le matériau est considéré comme un semi-conducteur. Si cette largeur est supérieure ou égale à 6 eV, le matériau est qualifié d'isolant.

Les bandes d'énergie décrivent les différentes énergies possibles d'un électron en fonction de son vecteur d'onde, et donc elles sont tracées dans l'espace réciproque. Pour simplifier, on ne considère généralement que les lignes de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

**Zones de Brillouin** : Une Zone de Brillouin, notée ZB est un sous-ensemble de l'espace réciproque de volume minimal permettant de décrire entièrement les fonctions périodiques (par exemple l'énergie des électrons) dans cet espace. Les zones de Brillouin sont déterminées de la façon suivante : on choisit arbitrairement une origine du réseau réciproque puis on détermine les plans médiateurs des vecteurs de translation rejoignant les autres points de réseau, en commençant par les plus proches voisins puis pour des distances croissantes. La cellule la plus petite est appelée première zone de Brillouin [46, 47].

Les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres de réseau optimisés à partir des calculs précédents pour déterminer la structure de bande des composés  $\text{MoSe}_2$  et  $\text{WSe}_2$ , figure 9. Les deux matériaux étudiés ont été classés comme semi-conducteurs en utilisant à la fois les approximations GGA et HSE. Les matériaux  $\text{MoSe}_2$  et  $\text{WSe}_2$  ont été identifiés comme des semi-conducteurs avec une bande interdite directe dans la direction K. Cela signifie que l'énergie la plus basse de la bande de conduction (CB) et l'énergie la plus élevée de la bande de valence (VB) se produisent au même point de la zone de Brillouin, qui est le point K dans ce cas. Cette caractéristique de gap direct a des implications importantes pour les propriétés électroniques de ces matériaux. Les valeurs du gap d'énergie obtenues pour les deux composés sont rassemblées dans le tableau 3.

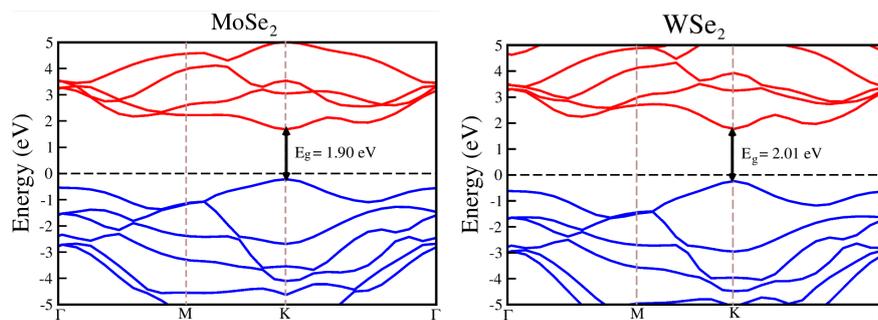
FIGURE 9 – Structure des bandes pour le MoSe<sub>2</sub> et le WSe<sub>2</sub>.

TABLE 3 – Le gap d'énergie obtenue par différentes méthodes théoriques

matériaux	$E_g^{PBE}$	$E_g^{HSE}$	$E_g^{PBE}$ autre étude	$E_g^{HSE}$ autre étude
MoSe <sub>2</sub>	1.44 (eV)	1.90 (eV)	1.44 (eV) [48] 1.48 (eV) [50]	1.88 (eV) [49]
WSe <sub>2</sub>	1.55 (eV)	2.01 (eV)	1.56 (eV) [51]	2 (eV) [52]

Il est clairement indiqué dans le tableau 3 que les valeurs des écarts d'énergie calculées à l'aide de la méthode HSE sont considérablement plus élevées que celles calculées avec la méthode GGA. Cette observation est prévisible car l'approximation HSE a été spécifiquement conçue pour améliorer les estimations des écarts d'énergie qui sont souvent sous-estimés par les fonctionnelles d'échange-correlation semi-locales.

## PROPRIÉTÉS OPTIQUES :

---

### 5.1 INTRODUCTION

Les propriétés optiques d'un matériau exposé à une excitation externe (rayonnement) sont caractérisées par la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . L'évaluation de partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de déterminer d'autres paramètres optiques importants tels que l'absorption optique, l'indice de réfraction et la réflectivité.

### 5.2 PARAMÈTRES OPTIQUES

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Elle est calculée en évaluant les éléments de matrice dans la représentation de l'impulsion. La fonction diélectrique se compose d'une partie réelle (la partie dispersive) et d'une partie imaginaire (la partie absorptive), qui sont obtenues à l'aide du formalisme de Ehrenreich et Cohen, sous la forme de la formule suivante.

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

$\epsilon_2$  est évaluée à partir des éléments de la matrice des moments donnés par la relation suivante [53] :

$$\epsilon_2 = \frac{4}{3} \left( \frac{\pi e}{m e \omega} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\langle ck | P_I | vk \rangle|^2 \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \quad (2)$$

Où  $|\langle ck | P_I | vk \rangle|^2$  représentent les éléments matriciels pour les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction. La sommation est effectuée sur tous les états de la zone de Brillouin irréductible (IBZ). La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption. On peut tirer les transitions interbandes directes à partir de l'identification avec la structure de bandes d'énergies. La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  en utilisant la relation de Kramers-Kronig suivante [54] :

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3)$$

$$\epsilon_2 = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4)$$

Les autres constantes optiques peuvent être extraites connaissant  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  en utilisant les relations suivantes :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (7)$$

$$= \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (8)$$

où :

R : la réflectivité,

n : est l'indice de réfraction,

$\kappa(\omega)$  : l'indice d'extinction.

et le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  :

$$\alpha(\omega) = 4\pi/\lambda\kappa(\omega) \quad (9)$$

### 5.3 FONCTIONS DIÉLECTRIQUES $\epsilon_1(\omega)$ ET $\epsilon_2(\omega)$ :

La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  ont été calculées en utilisant le nombre  $12 \times 12 \times 1$  de points k et l'énergie de coupure 350 eV dans les deux approximations PBE et HSE06. D'après les propriétés structurales on trouve l'épaisseur d de MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub> a la même valeur de 3.36Å. On remarque que les allures des courbes de  $\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  calculées sont presque similaires mais différentes dans les valeurs énergétiques de ses pics. La figure 10 présente la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique. La région est caractérisée par la présence de pic à 2.2 eV

### 5.4 L'ABSORBANCE :

L'absorbance (A) est liée au coefficient d'absorption ( $\alpha(\omega)$ ) qui est proportionnel à la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$ . L'absorbance A( $\omega$ ) donnée par la relation :

$$A(\omega) = 1 - e^{-\alpha(\omega)d} \quad (10)$$

Le spectre de l'absorbance pour MoSe<sub>2</sub> est plus marqué dans le domaine visible et l'ultraviolet proche. Ce spectre présente un pic de 19% d'énergie 3.2 eV pour la HSE06. Le spectre de l'absorbance pour WSe<sub>2</sub> est plus marqué dans le domaine visible et l'ultraviolet proche. Ce spectre présente un pic de 17% d'énergie 2.7 eV pour la HSE06. Donc cette absorbance confirme que nos matériaux sont des bons candidats pour des applications photovoltaïques dans le domaine Visible

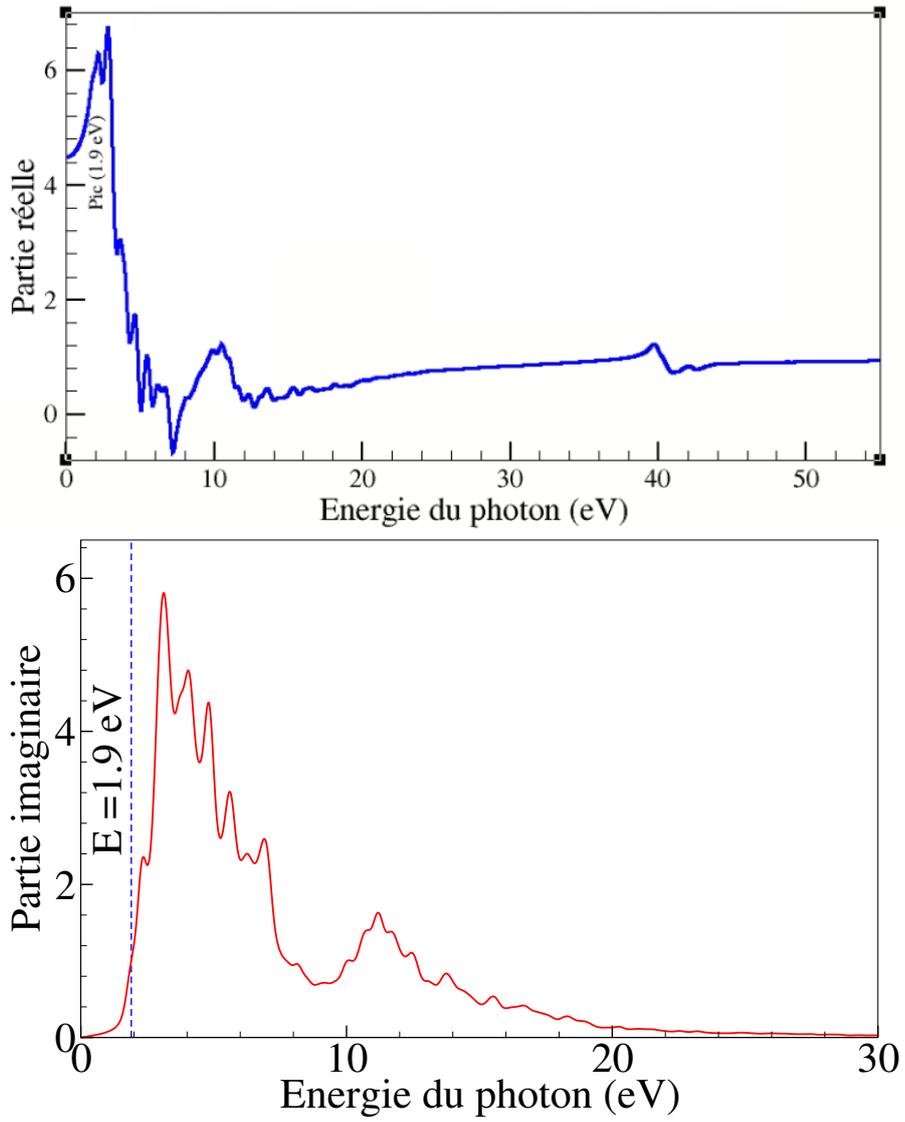


FIGURE 10 – La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon (eV) pour  $\text{MoSe}_2$ .

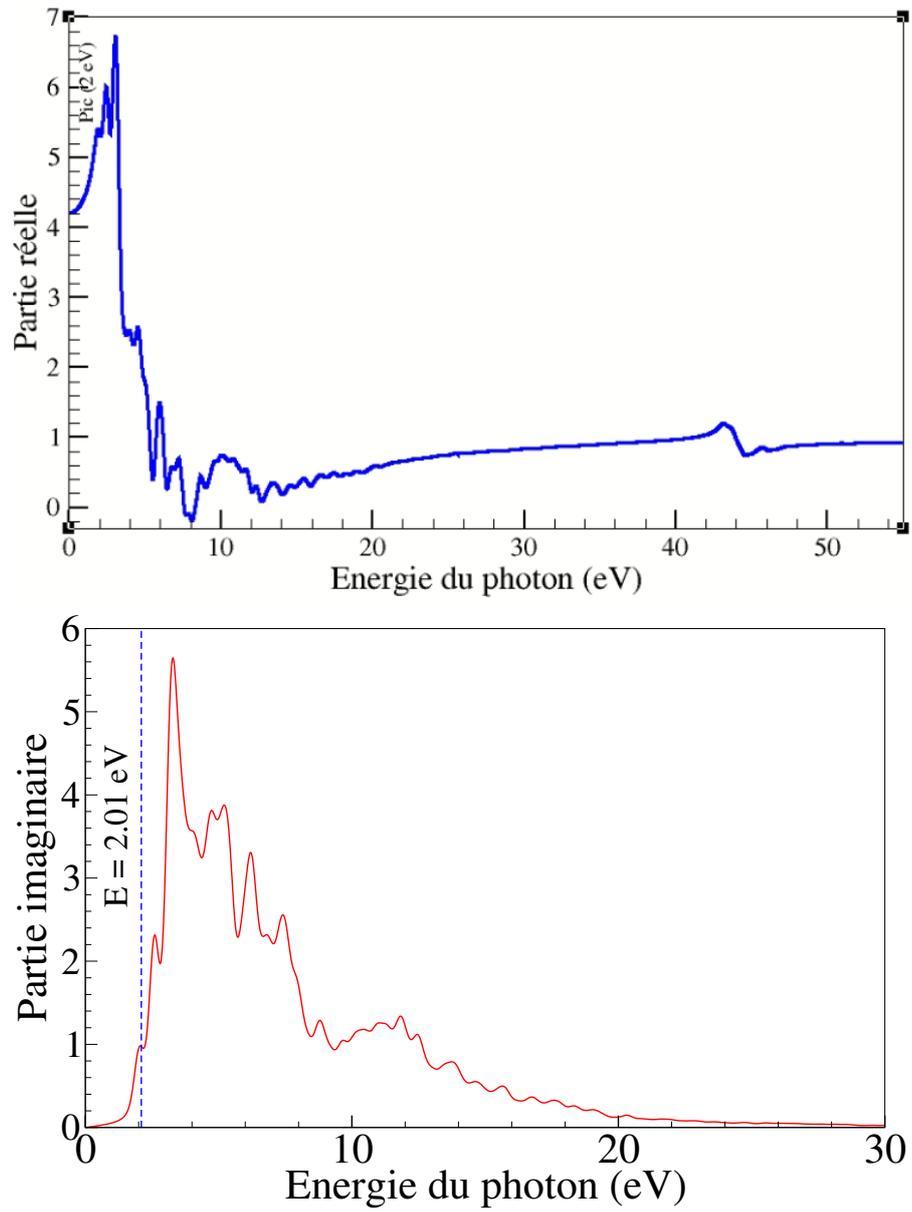


FIGURE 11 – La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  en fonction de l'énergie du photon (eV) pour  $\text{WSe}_2$ .

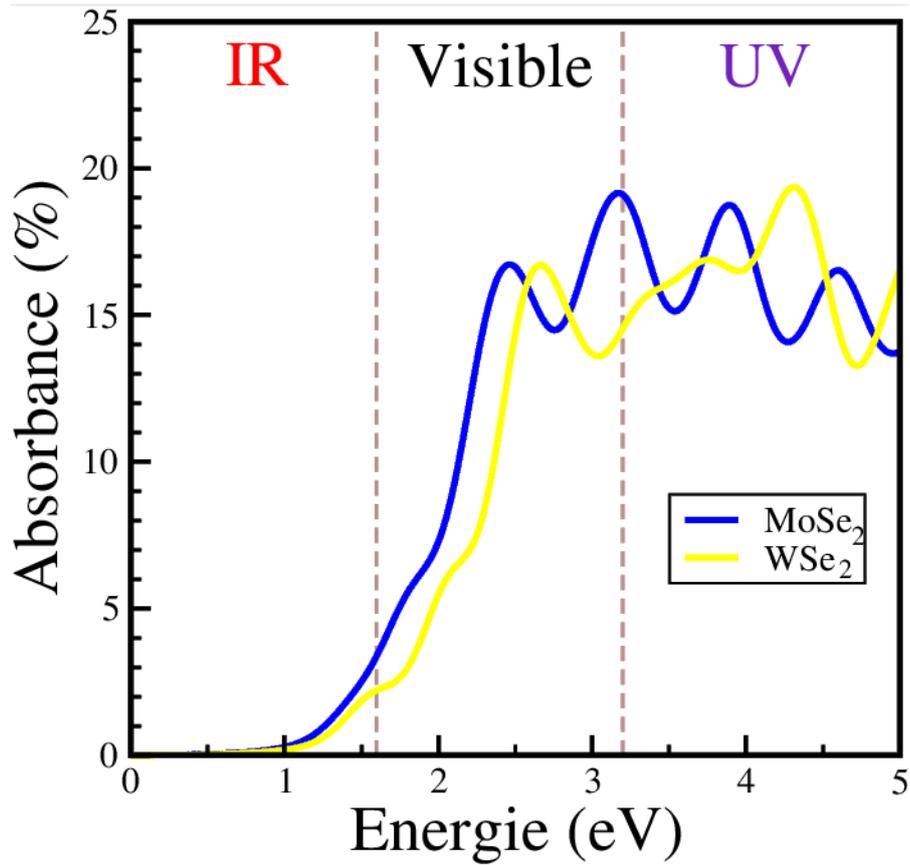


FIGURE 12 – L'absorbance  $A(\omega)$  en fonction de l'énergie Référence.

et UV. Cela ouvre la voie à des applications dans les dispositifs photovoltaïques, où ils peuvent convertir la lumière solaire en électricité, ainsi que dans les diodes électroluminescentes (LED) pour produire de la lumière.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Du point de vue structurel, le MoSe<sub>2</sub> et le WSe<sub>2</sub> sont des matériaux bidimensionnels composés de couches très minces. Leur structure cristalline et leur arrangement atomique jouent un rôle crucial dans leurs propriétés électroniques et optiques. Les chercheurs étudient la manière dont ces matériaux peuvent être manipulés et modifiés pour optimiser leurs performances dans les applications liées à l'énergie renouvelable.

Sur le plan électronique, le MoSe<sub>2</sub> et le WSe<sub>2</sub> sont des semi-conducteurs, ce qui signifie qu'ils peuvent contrôler le flux d'électricité. Leurs bandes interdites directes leur confèrent des capacités de conduction électrique supérieures, ce qui les rend adaptés à une utilisation dans des dispositifs électroniques tels que les cellules solaires et les transistors. Les chercheurs cherchent à comprendre et à améliorer les mécanismes de transport des charges électriques dans ces matériaux pour augmenter leur efficacité énergétique.

En ce qui concerne les propriétés optiques, le MoSe<sub>2</sub> et le WSe<sub>2</sub> présentent des caractéristiques uniques. Ils sont capables d'absorber et d'émettre de la lumière dans le domaine visible et proche ultraviolet. Cela ouvre la voie à des applications dans les dispositifs photovoltaïques, où ils peuvent convertir la lumière solaire en électricité, ainsi que dans les diodes électroluminescentes (LED) pour produire de la lumière. Les chercheurs explorent également les mécanismes de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique dans ces matériaux afin de maximiser leur rendement dans les applications d'énergie renouvelable.

Enfin, l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du MoSe<sub>2</sub> et du WSe<sub>2</sub> vise à exploiter leur potentiel dans le domaine de l'énergie renouvelable. Les recherches en cours cherchent à optimiser ces matériaux pour des applications telles que les cellules solaires, les dispositifs électroniques avancés et les sources lumineuses efficaces. Ces avancées sont cruciales pour favoriser le développement de sources d'énergie propres et durables.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] Kostya S NOVOSELOV, Andre K GEIM, Sergei V MOROZOV, Deeng JIANG, Yanshui ZHANG, Sergey V DUBONOS, Irina V GRIGORIEVA et Alexandr A FIRSOV. « Electric field effect in atomically thin carbon films ». In : *science* 306.5696 (2004), p. 666-669.
- [2] Martin PUMERA et Zdeněk SOFER. « 2D monoelemental arsenene, antimonene, and bismuthene : beyond black phosphorus ». In : *Advanced Materials* 29.21 (2017), p. 1605299.
- [3] Yabin CHEN, Chaoyu CHEN, Robert KEALHOFER, Huili LIU, Zhiquan YUAN, Lili JIANG, Joonki SUH, Joonsuk PARK, Changhyun KO, Hwan Sung CHOE et al. « Black arsenic : a layered semiconductor with extreme in-plane anisotropy ». In : *Advanced Materials* 30.30 (2018), p. 1800754.
- [4] L'idia C GOMES et A CARVALHO. « Phosphorene analogues : Isoelectronic two-dimensional group-IV monochalcogenides with orthorhombic structure ». In : *Physical Review B* 92.8 (2015), p. 085406.
- [5] Jose Angel SILVA-GUILLÉN, Enric CANADELL, Pablo ORDEJÓN, Francisco GUINEA et Rafael ROLDÁN. « Anisotropic features in the electronic structure of the two-dimensional transition metal trichalcogenide  $TiS_3$  : electron doping and plasmons ». In : *2D Materials* 4.2 (2017), p. 025085.
- [6] Joshua O ISLAND, Aday J MOLINA-MENDOZA, Mariam BARAWI, Robert BIELE, Eduardo FLORES, José M CLAMAGIRAND, José R ARES, Carlos SÁNCHEZ, Herre SJ VAN DER ZANT, Roberto D'AGOSTA et al. « Electronics and optoelectronics of quasi-1D layered transition metal trichalcogenides ». In : *2D Materials* 4.2 (2017), p. 022003.
- [7] Ferdinand LÉDÉE, Gaëlle TRIPPÉ-ALLARD, Hiba DIAB, Pierre AUDEBERT, Damien GARROT, Jean-Sébastien LAURET et Emmanuelle DELEPORTE. « Fast growth of monocrystalline thin films of 2D layered hybrid perovskite ». In : *CrystEngComm* 19.19 (2017), p. 2598-2602.
- [8] Dinh Loc DUONG, Seok Joon YUN et Young Hee LEE. « van der Waals layered materials : opportunities and challenges ». In : *ACS nano* 11.12 (2017), p. 11803-11830.
- [9] Robert W KEYES. « The electrical properties of black phosphorus ». In : *Physical Review* 92.3 (1953), p. 580.
- [10] Zhang NAN. « Electronic properties of  $MoS_2/MoSe_2$  van der Waals heterostructures ». Thèse de doct. INSA de Toulouse, 2020.
- [11] Joshua O ISLAND, Aday J MOLINA-MENDOZA, Mariam BARAWI, Robert BIELE, Eduardo FLORES, José M CLAMAGIRAND, José R ARES, Carlos SÁNCHEZ, Herre SJ VAN DER ZANT, Roberto D'AGOSTA et al. « Electronics and optoelectronics of quasi-1D layered transition metal trichalcogenides ». In : *2D Materials* 4.2 (2017), p. 022003.

- [12] Vy TRAN, Ryan SOKLASKI, Yufeng LIANG et Li YANG. « Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus ». In : *Physical Review B* 89.23 (2014), p. 235319.
- [13] Andres CASTELLANOS-GOMEZ, Leonardo VICARELLI, Elsa PRADA, Joshua O ISLAND, KL NARASIMHA-ACHARYA, Sofya I BLANTER, Dirk J GROENENDIJK, Michele BUSCEMA, Gary A STEELE, JV ALVAREZ et al. « Isolation and characterization of few-layer black phosphorus ». In : *2D Materials* 1.2 (2014), p. 025001.
- [14] Andres CASTELLANOS-GOMEZ, Leonardo VICARELLI, Elsa PRADA, Joshua O ISLAND, KL NARASIMHA-ACHARYA, Sofya I BLANTER, Dirk J GROENENDIJK, Michele BUSCEMA, Gary A STEELE, JV ALVAREZ et al. « Isolation and characterization of few-layer black phosphorus ». In : *2D Materials* 1.2 (2014), p. 025001.
- [15] Han LIU, Adam T NEAL, Zhen ZHU, Zhe LUO, Xianfan XU, David TOMÁNEK et Peide D YE. « Phosphorene : an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility ». In : *ACS nano* 8.4 (2014), p. 4033-4041.
- [16] Andrea SPLENDIANI, Liang SUN, Yuanbo ZHANG, Tianshu LI, Jonghwan KIM, Chi-Yung CHIM, Giulia GALLI et Feng WANG. « Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub> ». In : *Nano letters* 10.4 (2010), p. 1271-1275.
- [17] Qing Hua WANG, Koufosh KALANTAR-ZADEH, Andras KIS, Jonathan N COLEMAN et Michael S STRANO. « Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides ». In : *Nature nanotechnology* 7.11 (2012), p. 699-712.
- [18] Humberto R GUTIÉRREZ, Nestor PEREA-LÓPEZ, Ana Laura ELÍAS, Ayse BERKDEMIR, Bei WANG, Ruitao LV, Florentino LÓPEZ-URÍAS, Vincent H CRESPI, Humberto TERRONES et Mauricio TERRONES. « Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS<sub>2</sub> monolayers ». In : *Nano letters* 13.8 (2013), p. 3447-3454.
- [19] Goki EDA, Hisato YAMAGUCHI, Damien VOIRY, Takeshi FUJITA, Mingwei CHEN et Manish CHHOWALLA. « Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub> ». In : *Nano letters* 11.12 (2011), p. 5111-5116.
- [20] Rafael ROLDÁN, Andrés CASTELLANOS-GOMEZ, Emmanuele CAPPELLUTI et Francisco GUINEA. « Strain engineering in semiconducting two-dimensional crystals ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 27.31 (2015), p. 313201.
- [21] Christophe BALLIF. *Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> en vue d'applications photovoltaïques*. Rapp. tech. EPFL, 1998.
- [22] Werner FISCHER. « A second note on the term " chalcogen " ». In : *Journal of Chemical Education* 78.10 (2001), p. 1333.
- [23] William B JENSEN. « A note on the term " chalcogen " ». In : *Journal of chemical education* 74.9 (1997), p. 1063.

- [24] Miroslav NIC, Ladislav HOVORKA, Jiri JIRAT, Bedrich KOSATA et Jiri ZNAMENACEK. *IUPAC compendium of chemical terminology-the gold book*. International Union of Pure et Applied Chemistry, 2005.
- [25] Hualing ZENG et Xiaodong CUI. « An optical spectroscopic study on two-dimensional group-VI transition metal dichalcogenides ». In : *Chemical Society Reviews* 44.9 (2015), p. 2629-2642.
- [26] Agnieszka KUC et Thomas HEINE. « The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields ». In : *Chemical Society Reviews* 44.9 (2015), p. 2603-2614.
- [27] Rou Jun TOH, Zdeněk SOFER, Jan LUXA, David SEDMIDUBSKÝ et Martin PUMERA. « 3R phase of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution ». In : *Chemical Communications* 53.21 (2017), p. 3054-3057.
- [28] Muharrem ACERCE, Damien VOIRY et Manish CHHOWALLA. « Metallic 1T phase MoS<sub>2</sub> nanosheets as supercapacitor electrode materials ». In : *Nature nanotechnology* 10.4 (2015), p. 313-318.
- [29] Jae Yoon LEE, Jun-Hwan SHIN, Gwan-Hyoung LEE et Chul-Ho LEE. « Two-dimensional semiconductor optoelectronics based on van der Waals heterostructures ». In : *Nanomaterials* 6.11 (2016), p. 193.
- [30] Manish CHHOWALLA, Hyeon Suk SHIN, Goki EDA, Lain-Jong LI, Kian Ping LOH et Hua ZHANG. « The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets ». In : *Nature chemistry* 5.4 (2013), p. 263-275.
- [31] Branimir RADISAVLJEVIC, Aleksandra RADENOVIC, Jacopo BRIVIO, Valentina GIACOMETTI et Andras KIS. « Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors ». In : *Nature nanotechnology* 6.3 (2011), p. 147-150.
- [32] Kallol ROY, Medini PADMANABHAN, Srijit GOSWAMI, T Phanindra SAI, Gopalakrishnan RAMALINGAM, Srinivasan RAGHAVAN et Arindam GHOSH. « Graphene–MoS<sub>2</sub> hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices ». In : *Nature nanotechnology* 8.11 (2013), p. 826-830.
- [33] Min SUP CHOI, Gwan-Hyoung LEE, Young-Jun YU, Dae-Yeong LEE, Seung HWAN LEE, Philip KIM, James HONE et Won JONG YOO. « Controlled charge trapping by molybdenum disulphide and graphene in ultrathin heterostructured memory devices ». In : *Nature communications* 4.1 (2013), p. 1624.
- [34] Simone BERTOLAZZI, Daria KRASNOZHON et Andras KIS. « Non-volatile memory cells based on MoS<sub>2</sub>/graphene heterostructures ». In : *ACS nano* 7.4 (2013), p. 3246-3252.
- [35] Qing Hua WANG, Kouros KALANTAR-ZADEH, Andras KIS, Jonathan N COLEMAN et Michael S STRANO. « Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides ». In : *Nature nanotechnology* 7.11 (2012), p. 699-712.

- [36] Kin Fai MAK et Jie SHAN. « Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides ». In : *Nature Photonics* 10.4 (2016), p. 216-226.
- [37] Zhipei SUN, Amos MARTINEZ et Feng WANG. « Optical modulators with 2D layered materials ». In : *Nature Photonics* 10.4 (2016), p. 227-238.
- [38] Kin Fai MAK, Keliang HE, Jie SHAN et Tony F HEINZ. « Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity ». In : *Nature nanotechnology* 7.8 (2012), p. 494-498.
- [39] Kam-Keung KAM. « Electrical properties of WSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and their use as photoanodes in a semiconductor liquid junction solar cell ». In : (1982).
- [40] Dominique DUPHIL. « Synthèse et caractérisation de nanoparticules de fullerènes de dichalcogénures de métaux de transition MX<sub>2</sub> (où M= Mo, W ; X= S, Se) ». Thèse de doct. Paris 12, 2003.
- [41] Ashok KUMAR et PK AHLUWALIA. « Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M= Mo, W ; X= S, Se, Te) from ab-initio theory : new direct band gap semiconductors ». In : *The European Physical Journal B* 85 (2012), p. 1-7.
- [42] Rafael ROLDÁN, Jose A SILVA-GUILLÉN, M Pilar LÓPEZ-SANCHO, Francisco GUINEA, Emmanuele CAPPELLUTI et Pablo ORDEJÓN. « Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M= Mo, W and X= S, Se) ». In : *Annalen der Physik* 526.9-10 (2014), p. 347-357.
- [43] Hendrik J MONKHORST et James D PACK. « Special points for Brillouin-zone integrations ». In : *Physical review B* 13.12 (1976), p. 5188.
- [44] *howpublished* = <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110679>,
- [45] *howpublished* = <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301010418312904>,
- [46] Olivier BONNAUD. « Physique des Solides, des Semiconducteurs et Dispositifs ». In : *Université de Rennes 1* (2003), p. 78.
- [47] Francis LÉVY. *Physique et technologie des semiconducteurs*. T. 18. PPUR presses polytechniques, 1995.
- [48] *howpublished* = <https://pubs.aip.org/aip/adv/article/7/10/105306/978202/A-DFT-study-of-intrinsic-point-defects-in>,
- [49] *howpublished* = <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433221014045>,
- [50] *howpublished* = <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010419315228>,
- [51] *howpublished* = <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010418312904>,

- [52] *howpublished* = <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-021-09405-6/tables/1>,
- [53] R FOURET, P DEROLLEZ, A LAAMYEM, B HENNION et J GONZALEZ. « Phonons in silver gallium diselenide ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 9.31 (1997), p. 6579.
- [54] R de L KRONIG. « On the theory of dispersion of x-rays ». In : *Josa* 12.6 (1926), p. 547-557.