

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
Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM)

THÈSE
En Vue de l'Obtention du Diplôme de
Doctoraten Troisième Cycle

Domaine : **Science de la matière** Filière : **Physique**
Spécialité : Physique des matériaux
Présentée par

SALAH Norelhouda
Intitulée

**Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux
bidimensionnels TiI_3 et $NiCl_3$ dopés par des métaux de transition.**

Soutenue le : 09/04/2025

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom **Grade**

Mr Athmane MEDDOUR

M^{me} Hakima YAHI

Mr Hakim BAAZIZ

M^{me} Sabah CHETTIBI

Mr Kamel ZANAT

Pr. Université 8 mai 1945 Guelma

Pr. Université 8 mai 1945 Guelma

Pr. Université Med. BOUDIAF de M'Sila

Pr. Université 8 mai 1945 Guelma

Pr. Université 8 mai 1945 Guelma

Président

Encadreur

Examineur

Examineur

Examineur

Année Universitaire : 2024/2025

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail à mes chers parents, dont l'amour, la sagesse et le soutien inébranlable ont été des sources constantes de force et d'inspiration tout au long de mon parcours. Leur encouragement, leur compréhension et leurs sacrifices ont été essentiels pour me permettre d'atteindre cet objectif. Cette thèse est le reflet de leur dévouement et de leur foi en moi. Je leur adresse toute ma gratitude et mon amour.

Je dédie cette thèse à mon mari, dont le soutien et la patience m'ont permis d'aller jusqu'au bout de ce projet. Merci d'avoir toujours cru en moi.

A mes frères et soeurs, pour leur amour et leur soutien inébranlable.

Remerciements

Je tiens, avant tout, à adresser mes sincères remerciements au Tout-Puissant, Allah, pour m'avoir guidé tout au long de ce parcours de thèse. C'est par Sa grâce que j'ai pu trouver l'endurance face aux difficultés, la clarté dans les moments de confusion et la force nécessaire pour aller jusqu'au bout de ce projet.

Les travaux de recherche, au coeur de cette thèse, ont été réalisés avec rigueur et dévouement au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM) de l'Université 8 mai 1945 de Guelma, sous la direction de Pr. Hakima YAHI. Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à ma directrice de thèse, Pr. Hakima YAHI, pour son encadrement exceptionnel tout au long de ce travail. Sa patience, son soutien indéfectible et sa grande expertise ont été pour moi des sources inestimables d'inspiration et de motivation. Sa disponibilité et ses précieux conseils, toujours donnés avec bienveillance et rigueur, ont guidé chaque étape de cette thèse. Sans son accompagnement et sa confiance, ce projet n'aurait pas pu atteindre son aboutissement. Recevez ici, Madame, l'expression de ma sincère reconnaissance et de mon respect.

Je remercie chaleureusement Mr. Athmane MEDDOUR, Professeur à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance, témoignant ainsi de l'intérêt porté à mon travail. Mes sincères remerciements vont également à Madame Sabah CHETTIBI, Professeure à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, pour l'attention et l'engagement qu'elle a manifestés en acceptant d'examiner cette thèse. J'exprime également toute ma reconnaissance à M. Hakim BAAZIZ, Professeur à l'université de M'sila, pour sa disponibilité et l'expertise avec laquelle il a accepté d'évaluer mon travail de recherche. Enfin, je remercie M. Kamel ZANAT, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma, pour l'honneur de sa participation au jury, et pour

son engagement et l'intérêt qu'elle a manifesté en tant qu'examineur de ce travail. Aussi pour ses discussions enrichissantes et ses précieux conseils tout au long de mon parcours de thèse.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Pr. Fatih ERSAN ainsi qu'à son collègue, Pr. Erol VATANSEVER, pour leur soutien généreux et leur collaboration précieuse. Grâce à leur bienveillance et à leur confiance, ils nous ont ouvert les portes de leur laboratoire, nous permettant de réaliser des calculs essentiels pour l'avancement de cette recherche. Leur accueil et leur disponibilité ont été d'une grande aide et ont grandement enrichi ce travail. Je leur adresse mes remerciements les plus chaleureux pour leur contribution inestimable.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Dr. Hosayn CHIBANI pour son aide technique et scientifique précieuse, ainsi que pour sa disponibilité. Son soutien, ses conseils éclairés et sa générosité dans le partage de son expertise ont été d'une grande aide et ont largement contribué à la réussite de cette recherche. Je lui adresse mes sincères remerciements pour son accompagnement inestimable.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Dr. Chaouki OUETTAR pour son précieux coup de main sur le plan technique. Sa disponibilité, son expertise et ses conseils ont été essentiels pour résoudre les défis techniques rencontrés au début de cette recherche. Je lui suis profondément reconnaissant.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Dr. Warda ELAGGOUNE pour ses discussions enrichissantes, Ses conseils avisés et son soutien. Je lui suis profondément reconnaissant pour le temps qu'elle a consacré à m'accompagner et à partager son expertise.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toute l'équipe du laboratoire pour leur soutien et leur collaboration. Mes remerciements les plus sincères vont tout particulièrement à Pr. Sabah CHETTIBI, chef du laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM) de l'Université 8 mai 1945 de Guelma, pour sa direction, son expertise et son accompagnement précieux. Je remercie également l'ingénieur Mohammed ZERGUINE pour son aide technique et sa disponibilité sans faille. Enfin, je souhaite adresser mes remerciements à tous mes collègues du laboratoire pour leur camaraderie, leurs échanges enrichissants et leur soutien tout au long de ce parcours.

Norelhouda SALAH

Table des matières

Table des matières	iii
Table des figures	iv
Liste des tableaux	viii
Acronymes et abréviations	x
Résumé	1
Abstract	2
3	ملخص
Introduction générale	4
Bibliographie	8
Chapitre 1: Contexte bibliographique : Les trihalogénures de métaux de transition (TMHs)	11
1.1 Introduction	11
1.2 Etat de l'art sur la famille TMHs	14
1.3 Propriétés électroniques des TMHs	18
1.4 Propriétés magnétiques des TMHs	21
1.5 Effet de dopage sur les TMHs	23
1.5.1 Dopage substitutionnel	24
1.5.2 Dopage interstitiel ou intercalation	25
1.5.3 Adsorption	26
1.5.4 Lacunes	27
1.6 Effet des contraintes sur les TMHs	27
1.7 Conclusion	31
Bibliographie	32

Chapitre 2: Théorie et techniques computationnelles	40
2.1 Introduction	40
2.2 Equation de Schrödinger du système à plusieurs corps	41
2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	42
2.3 Approximations des électrons indépendants	43
2.3.1 Approche de Hartree	43
2.3.2 Approche de Hartree-Fock	44
2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité : approche ab-initio	45
2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	45
2.4.2 Formalisme de Kohn-Sham	46
2.5 Fonctionnelles d'échange-corrélation	50
2.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)	50
2.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	51
2.5.3 Fonctionnelles hybrides	52
2.6 Ensembles de bases pseudopotentielles	54
2.7 Méthodes de simulation	55
2.7.1 Les phonons	55
2.7.2 La dynamique moléculaire	56
2.7.3 Monte Carlo	57
2.8 Approche Computationnel	58
2.8.1 Code VASP	58
2.8.1.1 Fichiers d'entrée du VASP	59
2.8.1.2 Fichiers de sortie du VASP	59
2.9 Conclusion	60
Bibliographie	61
Chapitre 3: Ajustement du ferromagnétisme et amélioration de la structure électronique de la monocouche TiI_3 par dopage substitutionnel d'atomes de métaux de transition 3d : Etude ab-initio	63
3.1 Introduction	63
3.2 Détails de calcul	64
3.3 Résultats et discussion	65
3.3.1 Structures optimisées et stabilités	65
3.3.2 Propriétés électroniques et magnétiques de la monocouche TiI_3 pure	71
3.3.3 Propriétés électroniques des monocouches TiI_3 dopées	74
3.3.3.1 Structures de bandes d'énergie des monocouches TiI_3 dopées	75
3.3.3.2 Densités d'états totales et partielles des monocouches TiI_3 dopées	81
3.3.4 Propriétés magnétiques des monocouches TiI_3 dopées	86
3.4 Conclusion	94
Bibliographie	96

Chapitre 4: Optimisation des propriétés physiques de la monocouche $NiCl_3$	
par dopage substitutionnel avec des métaux de transition 3d	100
4.1 Introduction	100
4.2 Détails de calcul	101
4.3 Résultats et discussion	102
4.3.1 Propriétés structurales et stabilités des monocouches	102
4.3.2 Propriétés électroniques et magnétiques de la monocouche $NiCl_3$	
pure	107
4.3.3 Propriétés électroniques et magnétiques des systèmes $NiCl_3$ dopés	110
4.3.3.1 Bandes d'énergie et densités d'états électroniques des sys-	
tèmes $NiCl_3$ dopés	110
4.3.3.2 Propriétés magnétiques des systèmes $NiCl_3$ dopés	119
4.4 Conclusion	122
Bibliographie	124
Conclusion générale et perspectives	127

Table des figures

1.1	(A) Disposition hexagonale d'atomes de carbone dans une feuille de graphène représentant deux positions uniques par cellule unitaire présentées en boules vertes et bleues, (B) Structure du graphène calculée à l'aide d'un réseau périodique construit par translation d'une cellule unitaire à deux atomes, (C) Représentation du cône de Dirac (E_D) au point K [13].	13
1.2	(a) Cellule rhomboédrique unitaire du MX_3 massif, (b) La ligne pointillée qui présente la cellule unitaire hexagonale est représentée au-dessus de la monocouche MX_3 . (c) Six atomes X (jaune) formant un octaèdre entourant l'atome M (rouge). Les illustrations (d) et (e) présentent différentes perspectives latérales de la monocouche MX_3 , tandis que les zones de Brillouin du MX_3 massif (ligne continue) et monocouche (ligne pointillée) sont représentées par les cellules unitaires représentées en (a) et (b) [17].	15
1.3	Organigramme du processus d'exfoliation à partir de la structure en masse [22].	16
1.4	La structure des MX_3 a été optimisée en utilisant une cellule unitaire primitive et en utilisant divers trihalogénures de métaux de transition basés sur l'hétérostructure vdW [35].	18
1.5	Structure de bandes (a) et DOS (b) de la monocouche CrI_3 à l'état ferromagnétique [36]. Le spin-up (spin-down) est représenté par les lignes rouges pleines (pointillées vertes) dans la structure de bandes, et les lignes rouges pleines (pointillées bleues) dans le DOS représentent les états I-p (Cr-d) et les courbes remplies de gris représentent les états totaux.	19
1.6	Structures de bandes et DOS total pour VCl_3 (a) et VI_3 (b). Le spin-up et le spin-down sont respectivement symbolisés par des lignes/zones rouges et bleues dans les structures bandes/DOS [23].	20
1.7	(a) Chemin d'interaction d'échange via les orbitales M-d et X-p dans la structure monocouche MX_3 , (b) Échange direct (AFM) et interaction super échange (FM) et (c) Schémas des chevauchements orbitaux cation-anion-cation dans un super échange où les mêmes orbitales d de cations interagissent avec différentes orbitales p du même anion [39].	22

1.8	Schéma illustrant les diverses formes de dopage où les atomes intrinsèques sont symbolisés par les boules jaunes et bleues. (a, b) Dopage substitutionnel M et X formé dans les monocouches, les atomes de substitutions M et X sont respectivement symbolisés par les boules rouges et bleues marine dans le schéma. (c) Dopage vacant formé dans les monocouches. (d) Intercalation atomique ou moléculaire formée dans les lacunes de Van der Waals des monocouches, les boules rouges représentent les atomes ou molécules intercalées. (e, f) Adsorption physique et chimique formées à la surface des monocouches [42].	25
1.9	(a) Amplitude magnétique de la monocouche CrI_3 lors de différentes formes de déformations, (b) Couplage d'échange et température de Curie à différentes valeurs de déformations des structures CrX_3 [50, 53].	28
1.10	Variation de (a) moment magnétique, (b) température de Curie des composés alliés avec différentes déformations, (c) MAE des structures Janus à différentes valeurs de déformation [54, 59].	30
2.1	(a) Le mouvement des électrons périphériques se produit au sein d'une structure fixe composée de noyaux ioniques, qui sont chimiquement inactifs. Cette structure inclut à la fois les noyaux eux-mêmes ainsi que les électrons associés aux noyaux. (b) Illustration d'une fonction d'onde atomique purement électronique (représentée par une ligne continue) accompagnée de la fonction de pseudo-onde atomique correspondante (représentée par une ligne pointillée). Cette représentation montre également le potentiel de Coulomb externe et le pseudopotentiel associé.	48
2.2	Organigramme illustrant les différentes étapes de la boucle itérative de Kohn-Sham dans les codes de la DFT.	49
2.3	Illustration du potentiel et du pseudopotentiel.	54
3.1	(a) Vue de dessus et (b) vue latérale de la supercellule $2 \times 2 \times 1$, (c) lacune Ti (V_{Ti}), (d) lacune I (V_I), et (e) Schéma des interactions d'échange direct et de super échange.	66
3.2	(a) Vue de dessus et (b) Vue latérale de la monocouche TiI_3 , (c) Spectre des phonons et densité d'états de la monocouche TiI_3	67
3.3	Évolution de l'énergie totale de fluctuation en fonction du temps lors de la simulation AIMD à 500 K, avec les vues de dessus et de côté des monocouches TiI_3 pure et dopées par des métaux de transition après 4 ps. . . .	68
3.4	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 pure. . . .	72
3.5	TDOS et PDOS de la monocouche TiI_3 pure.	73
3.6	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 dopée au Sc. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.	75
3.7	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 dopée au V. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.	76

3.8	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 dopée au Cr. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.	77
3.9	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 dopée au Mn. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.	78
3.10	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 dopée au Fe. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.	79
3.11	Orbitales d résultant de la distorsion trigonale dans les symétries C_{3v} et C_{2v} .	81
3.12	Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche TiI_3 dopée au Sc.	82
3.13	Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche TiI_3 dopée au V.	83
3.14	Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche TiI_3 dopée au Cr.	84
3.15	Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche TiI_3 dopée au Mn.	85
3.16	Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche TiI_3 dopée au Fe.	85
3.17	(a) Les quatre configurations magnétiques de la supercellule $2 \times 2 \times 1$ de la monocouche TiI_3 dopée avec TM, (b) Représentation de la supercellule $4 \times 2 \times 1$ ainsi que la distance interatomique entre deux atomes identiques de TM, et (c) Schéma illustrant les paramètres d'échange J_1 , J_2 et J_3	86
3.18	Variation de l'aimantation des monocouches TiI_3 pure et dopées en fonction de la température.	90
3.19	Variation de la capacité thermique des monocouches TiI_3 pure et dopées en fonction de la température.	91
4.1	(a) Cellule unitaire de $NiCl_3$ (b) Vue de dessus et (c) Vue latérale de la supercellule $2 \times 2 \times 1$, (d) Lacune Ni (V_{Ni}), (e) Lacune Cl (V_{Cl}).	103
4.2	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ pure.	108
4.3	TDOS et PDOS de la monocouche $NiCl_3$ pure.	109
4.4	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Sc. Les lignes pointillées indiquent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.	111
4.5	Densités d'états polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Sc.	112
4.6	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Ti. Les lignes pointillées indiquent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.	113
4.7	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au V. Les lignes pointillées indiquent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.	113
4.8	Densités d'états polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Ti.	114
4.9	Densités d'états polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au V.	115

4.10	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Cr. Les lignes pointillées indiquent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.	116
4.11	Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Mn. Les lignes pointillées indiquent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.	116
4.12	Densités d'états polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Cr. .	117
4.13	Densités d'états polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Mn. .	118
4.14	(a), (b), (c) et (d) Les quatre configurations magnétiques de la supercellule $2 \times 2 \times 1$ de la monocouche $NiCl_3$ dopée avec TM. Les atomes gris (rouges) représentent les spin up (spin down). (e) Représentation de la supercellule $4 \times 2 \times 1$ ainsi que la distance interatomique entre deux atomes identiques de TM.	120

Liste des tableaux

1.1	Les énergies d'anisotropie magnétique (MAE) par cellule unitaire, l'anisotropie cristallographique magnétique (MCA) (a : MCA en erg/cm ² , b : MAE par cellule en meV), température de Curie (T_c) en K, paramètre d'échange (J) en meV et l'état magnétique de toutes les structures monocouches optimisées MiI_3 [35].	24
3.1	Constante de réseau optimisée, a , longueur de la liaison TM-Ti d , angle de liaison TM-I-Ti, θ et énergie de formation E_{form} , dans des conditions riches en Ti et riches en I des monocouches TiI_3 pure et dopées par TM (TM=Sc, V, Cr, Mn et Fe).	65
3.2	Énergie de formation des lacunes $E_{\nu f}$ aux sites de Ti (V_{Ti}) et d'I (V_I), ainsi que l'énergie de formation E_f sous des conditions riches en Ti et en I.	69
3.3	Les différences d'énergie magnétique entre les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ΔE (meV) en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$	72
3.4	La température de Curie, T_C (K), l'énergie d'anisotropie magnétique, MAE (meV), calculées pour la monocouche pure TiI_3 , en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$, ainsi que le moment magnétique, $M_{tot}(\mu_B)$ et $M_{Ti}(\mu_B)$ par cellule unitaire et atome de Ti, respectivement.	72
3.5	Les gaps de spin dans les canaux de spin-up, $E_{gap} \uparrow$ (eV), et -down, $E_{gap} \downarrow$ (eV), la bande interdite, E_g (eV), sans SOC et la bande interdite, E_{gap}^{SOC} (eV), avec SOC des systèmes pur et dopés au TM.	80
3.6	Les différences d'énergie magnétique entre les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ΔE (meV), calculées pour la monocouche TiI_3 pure et dopée, en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$	88
3.7	La température de Curie, T_C (K), l'énergie d'anisotropie magnétique, MAE (meV), calculées pour la monocouche TiI_3 pure et dopée, en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$, ainsi que les paramètres d'échange, J (meV), calculés pour la monocouche TiI_3 , à la fois pure et dopée avec des métaux de transition (TM), en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$	89
3.8	Moment magnétique total, (M_{tot}), moments magnétiques des voisins les plus proches Ti, (M_{Ti}) et I, (M_I), et les moments magnétiques des dopants (M_{TM}).	94

4.1	Constante de réseau optimisée, a , longueur de la liaison TM-Ni d , angle de liaison TM-I-Ni, θ et énergie de formation E_{form} , dans des conditions riches en Ni et riches en Cl des monocouches $NiCl_3$ pure et dopées par TM (TM=Sc, Ti, V, Cr et Mn).	104
4.2	Énergie de formation des lacunes $E_{\nu f}$ aux sites de Ni (V_{Ni}) et d'Cl (V_{Cl}), ainsi que l'énergie de formation E_f sous des conditions riches en Ni et en Cl.105	
4.3	Les différences d'énergie magnétique entre les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ΔE (meV), en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$	107
4.4	La température de Curie, T_C^{MFA} (K), l'énergie d'anisotropie magnétique, MAE (μeV), calculées pour la monocouche pure $NiCl_3$, en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$, ainsi que le moment magnétique, $M_{tot}(\mu_B)$ et $M_{Ni}(\mu_B)$ par cellule unitaire et atome de Ni, respectivement.	107
4.5	Les gaps de spin dans les canaux de spin-up, $E_{gap} \uparrow$ (eV), et -down, $E_{gap} \downarrow$ (eV), la bande interdite, E_g (eV), sans SOC et la bande interdite, E_{gap}^{SOC} (eV), avec SOC des systèmes pur et dopés au TM.	119
4.6	Les différences d'énergie magnétique entre les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ΔE (meV), les températures de Curie, T_C^{MFA} , et les énergies d'anisotropie magnétique, MAE (meV), calculés pour les monocouches $NiCl_3$ dopées avec des métaux de transition (TM), en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$	121
4.7	Moment magnétique total, (M_{tot}), moments magnétiques des voisins les plus proches Ti, (M_{Ni}) et I, (M_{Cl}), et les moments magnétiques des dopants (M_{TM}).	122

Acronymes et abréviations

2D : Bidimensionnel

3D : Tridimensionnel

TMH : Trihalogénures de métaux de transition

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

GGA : Approximation du gradient généralisé

LDA : Approximation de la densité locale

HSE : Hybride fonctionnel Heyd-Scuseria-Ernzerhof

VASP : Package de simulation ab initio de Vienne

AIMD : Dynamique moléculaire ab-initio

MC : Monte Carlo

PW : Onde augmentée projetée

PP : Pseudo potentiel

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

MBE : Épitaxie par jets moléculaires

vdW : Van der Waals

DMS : Semi-conducteur magnétique dilué

FMS : Semi-conducteur ferromagnétique

2DM : Matériau bidimensionnel

TMDC : Dichalcogénures de métaux de transition

h-BN : Nitrure de bore hexagonal

TM : Métal de transition

HSC : Demi semi-conducteur

BMSC : Semi-conducteur magnétique bipolaire

SGS : Semi-conducteur sans espace de spin

DHM : Demi métal de Dirac

SOC : Couplage spin-orbite

MAE : Énergie magnétique anisotrope

MCA : Anisotropie cristallographique magnétique

IMA : Anisotropie magnétique dans le plan

PMA : Anisotropie magnétique perpendiculaire

T_c : Température de Curie

FM : Ferromagnétique

AFM : Antiferromagnétique

TDOS : Densité d'état totale

PDOS : Densité d'état partielle

Résumé

Ce travail de thèse se concentre sur l'effet du dopage substitutionnel avec des métaux de transition 3d dans les monocouches bidimensionnelles TiI_3 et $NiCl_3$, qui appartiennent à la famille des trihalogénures de métaux de transition (TMH). À l'aide de calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de l'approximation $GGA + U_{eff}$, nous avons évalué la stabilité dynamique et thermique des monocouches, ainsi que leurs propriétés électroniques et magnétiques.

Pour TiI_3 , nos résultats montrent que le dopage avec Sc préserve son comportement semi-conducteur ferromagnétique, tandis que l'ajout d'autres métaux de transition comme V, Cr, Mn et Fe modifie ses propriétés électroniques. En particulier, le dopage avec Mn transforme le système en un semi-conducteur ferromagnétique bipolaire. De plus, l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) de la monocouche TiI_3 dopée au manganèse est la plus élevée, suggérant son potentiel dans les dispositifs de stockage magnétique.

Pour la monocouche $NiCl_3$, nous avons également observé une stabilité thermodynamique favorable, avec des propriétés électroniques variées selon le métal de transition utilisé pour le dopage. Les systèmes dopés avec Sc, Ti et V présentent des caractéristiques de demi-semi-conducteurs, tandis que le dopage avec Cr et Mn les transforme en semi-conducteurs ferromagnétiques bipolaires. Une fois encore, la monocouche $NiCl_3$ dopée au manganèse se distingue par sa haute MAE, renforçant son potentiel d'application dans le stockage magnétique.

Mots Clés : Matériaux 2D TMH, dopage substitutionnel, ferromagnétisme, spintropique, calculs ab-initio.

Abstract

This thesis work focuses on the effect of substitutional doping with 3d transition metals in the two-dimensional monolayers TiI_3 and $NiCl_3$, which belong to the family of transition metal trihalides (TMH). Using first-principles calculations based on density functional theory (DFT) and the $GGA + U_{eff}$ approximation, we evaluated the dynamic and thermal stability of the monolayers, as well as their electronic and magnetic properties.

For TiI_3 , our results show that doping with Sc preserves its ferromagnetic semiconductor behavior, while the addition of other transition metals such as V, Cr, Mn, and Fe alters its electronic properties. In particular, doping with Mn transforms the system into a bipolar ferromagnetic semiconductor. Moreover, the magnetic anisotropy energy (MAE) of the Mn-doped TiI_3 monolayer is the highest, suggesting its potential in magnetic storage devices.

For the $NiCl_3$ monolayer, we also observed favorable thermodynamic stability, with varied electronic properties depending on the transition metal used for doping. The systems doped with Sc, Ti, and V exhibit characteristics of half-semiconductors, while doping with Cr and Mn converts them into bipolar ferromagnetic semiconductors. Once again, the Mn-doped $NiCl_3$ monolayer stands out due to its high MAE, enhancing its application potential in magnetic storage.

Keywords : 2D TMH materials, substitutional doping, ferromagnetism, spintropics, ab-initio calculations.

ملخص

ترتكز هذه الأطروحة على تأثير التطعيم الاستبدالي بالمعادن الانتقالية من الفئة 3d في الطبقات ثنائية الأبعاد TiI_3 و $NiCl_3$ ، والتي تنتمي إلى عائلة ثلاثي هاليدات المعادن الانتقالية (TMH) باستخدام حسابات المبادئ الأساسية التي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وتقريب $GGA+U_{eff}$ ، قنا بتقييم الاستقرار الديناميكي والحراري لهذه الطبقات ثنائية الأبعاد، فضلاً عن خصائصها الإلكترونية والمغناطيسية.

بالنسبة لـ TiI_3 ، تُظهر نتائجنا أن التطعيم بالسكانديوم (Sc) يحافظ على سلوكها كوصل شبه مغناطيسي، بينما يؤدي إضافة معادن انتقالية أخرى مثل الفاناديوم (V) والكروم (Cr) والمنغنيز (Mn) والحديد (Fe) إلى تغيير خصائصها الإلكترونية. وبشكل خاص، يُحول التطعيم بالمنغنيز النظام إلى موصل شبه مغناطيسي ثنائي القطب. علاوة على ذلك، فإن طاقة التباين المغناطيسي (MAE) للطبقة الأحادية TiI_3 المطعمة بالمنغنيز هي الأعلى، مما يشير إلى إمكانية استخدامها في أجهزة التخزين المغناطيسي.

أما بالنسبة للطبقة الأحادية $NiCl_3$ ، فقد لاحظنا أيضاً استقراراً حرارياً ملائماً، مع خصائص إلكترونية متنوعة تعتمد على المعدن الانتقالي المستخدم في التطعيم. تتمتع الأنظمة المخضبة بالسكانديوم (Sc) والتيتانيوم (Ti) والفاناديوم (V) بخصائص نصف شبه موصلات، بينما يؤدي التعديل بالكروم (Cr) والمنغنيز (Mn) إلى تحويلها إلى موصلات شبه مغناطيسية ثنائية القطب. مرة أخرى، تبرز الطبقة الأحادية $NiCl_3$ المطعمة بالمنغنيز بفضل MAE العالية، مما يعزز إمكاناتها في التخزين المغناطيسي.

الكلمات المفتاحية: مواد TMH ثنائية الأبعاد، المطعومات البديلة، المغناطيسية الحديدية، المدارات الدورانية، حسابات المبادئ الأساسية

Introduction générale

Au cours des cinquante dernières années, des avancées majeures ont été réalisées dans les dispositifs électroniques dédiés au traitement et à la communication de l'information, comme les circuits et puces d'intégration qui exploitent la charge électronique dans des matériaux semi-conducteurs [1, 2]. Parallèlement, l'utilisation du spin des électrons dans les matériaux magnétiques a permis d'importants développements pour le stockage et le transfert d'informations, ainsi que pour les capteurs basés sur la magnétorésistance tunnel et les dispositifs de jonction tunnel magnétique. Ces progrès ont favorisé le développement d'applications en informatique quantique, de dispositifs à haute fréquence et de systèmes de stockage à haute densité. Cela a entraîné une demande croissante pour des technologies de l'information toujours plus sophistiquées, nécessitant une intégration avancée, une rapidité de réponse élevée et une consommation d'énergie réduite.

Cependant, ni le contrôle autonome de la charge dans les semi-conducteurs ni celui du spin dans les matériaux magnétiques ne parviennent à répondre pleinement à cette demande, en raison de certains obstacles fondamentaux, notamment la surchauffe des puces et les perturbations thermiques de la magnétisation causées par la miniaturisation continue des transistors et des cellules mémoire [3, 4]. Dans cette optique, un contrôle interactif entre la charge électronique et les effets spintroniques est vivement recherché, bien qu'il demeure un défi majeur. À cet égard, les semi-conducteurs ferromagnétiques (FMS) [5, 6] suscitent un intérêt particulier, car ils associent les fonctions complémentaires des semi-conducteurs et des matériaux ferromagnétiques (FM), permettant ainsi un couplage contrôlé et interdépendant de la charge et du spin des électrons.

Les semi-conducteurs ferromagnétiques intrinsèques (FMSs) en trois dimensions (3D), tels que le sulfure d'euporium (*EuS*) [7] et les semi-conducteurs magnétiques de type spinelle (comme *CdCr₂S₄* et *CdCr₂Se₄*) [8], ont été largement étudiés. Malgré cela, leurs structures cristallines, incompatibles avec celles du silicium et du *GaAs* traditionnels, ainsi que leurs procédés de fabrication complexes et contraignants, limitent fortement leurs applications potentielles. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs), tels que le *Ga_{1-x}Mn_xAs* [9], offrent une nouvelle approche pour exploiter simultanément la charge et le spin des électrons. Cependant, les DMSs continuent de faire face à des défis fondamentaux, comme une température de Curie (T_C) relativement basse, des difficultés de gestion des défauts, des limitations liées à la concentration et la répartition des ions magnétiques métalliques, ainsi que des contraintes de solubilité. En conséquence, avec la miniaturisation croissante des dispositifs semi-conducteurs, l'intégration à l'échelle nanométrique et l'efficacité de l'injection de spin constituent encore des obstacles importants pour l'application pratique des FMSs en 3D [10, 11].

Depuis l'obtention du graphène par exfoliation mécanique en 2004 [12], les matériaux bidimensionnels (2D) ont suscité un intérêt considérable pour les applications en électronique. Les matériaux van der Waals bidimensionnels (2D vdW), avec leurs propriétés uniques et attrayantes, telles qu'une haute mobilité des porteurs de charge, une excellente résistance mécanique et une grande conductivité thermique, se révèlent particulièrement prometteurs pour de nombreuses applications. Des DMSs 2D ont également été développés par le biais de dopages, de défauts structuraux et d'adsorptions, permettant une exploration plus poussée du magnétisme et de ses fonctionnalités. Cependant, des incertitudes demeurent concernant le contrôle du ferromagnétisme (FM) à longue portée et la provenance des signaux magnétiques émis par les flocons 2D ou par des impuretés ferromagnétiques. Selon le théorème de Mermin-Wagner [13], le ferromagnétisme à longue portée est en effet difficile à maintenir dans des systèmes purement 2D.

La première catégorie de FMS 2D les plus largement étudiés est celle des trihalogénures de métaux de transition (TMX_3 , où $X = F, Cl, Br$ et I), qui présentent une structure en couches sandwiches X-TM-X. L'ordre ferromagnétique a été confirmé expérimentalement dans les monocouches CrI_3 (45 K) [14], $CrBr_3$ (34 K) [15], et $CrCl_3$ (17 K) [16]. Étant donné que les températures de Curie (T_C) de ces monocouches FMS sont bien inférieures à la température ambiante, il est essentiel d'explorer des stratégies pour augmenter T_C . Deux paramètres clés influencent le magnétisme : l'interaction d'échange ferromagnétique (J), qui est directement liée à T_C , et l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE), qui aide à stabiliser les spins contre les perturbations thermiques. Ainsi, il a été constaté que le dopage par porteurs et l'application de contraintes sont des méthodes couramment utilisées pour altérer les propriétés électroniques et magnétiques de cette famille de matériaux [17, 18], ce qui contribue à améliorer J et MAE.

De plus, la commercialisation des matériaux bidimensionnels dépend non seulement de leur performance, mais aussi de la capacité des laboratoires à produire des dispositifs spintroniques à grande échelle. Alors, il est essentiel de réaliser des recherches théoriques approfondies avant d'évaluer ces systèmes pour des applications concrètes, afin d'acquérir une compréhension complète et d'optimiser leurs caractéristiques [19]. Ainsi, la physique computationnelle, fondée principalement sur les calculs du premier principe [20], permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans recourir à des données expérimentales, offrant ainsi des prédictions d'une précision sans égale concernant la structure des matériaux et leurs propriétés électroniques.

Dans cette optique, nous avons étudié l'effet du dopage substitutionnel des métaux de transition 3d sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des monocouches 2D TiI_3 et $NiCl_3$. Pour cela, nous avons employé la théorie de la fonctionnelle de la densité et l'approximation $GGA + U_{eff}$, ce qui a permis d'explorer diverses caractéristiques des monocouches analysées. L'objectif ultime est de débiter la création d'une base de données fiable des propriétés physiques des matériaux 2D.

La thèse est organisée comme suit :

Le premier chapitre propose une analyse approfondie de la littérature concernant les matériaux bidimensionnels, en mettant l'accent sur la structure cristalline ainsi que sur les propriétés électroniques et magnétiques des trihalogénures de métaux de transition (TMHs).

Le deuxième chapitre est consacré à une analyse détaillée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui sert de fondement aux calculs ab-initio. Les différentes approximations et méthodes employées dans notre étude sont examinées et discutées en profondeur.

Le troisième chapitre se concentre sur l'analyse des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche TiI_3 pure ainsi que dopé avec des métaux de transition 3d (TM=Sc, V, Cr, Mn et Fe), en utilisant des calculs de premier principe basés sur l'approximation $GGA + U_{eff}$. La stabilité dynamique de la monocouche TiI_3 a été établie grâce à des calculs de phonons, tandis que l'évaluation de la stabilité thermique des monocouches TiI_3 pure et dopées avec des métaux de transition a été réalisée par le biais de simulations de dynamique moléculaire ab-initio (AIMD).

Le quatrième chapitre propose une analyse détaillée de la monocouche $NiCl_3$, tant dans sa forme pure que dopée avec des métaux de transition 3d (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn), afin d'examiner l'impact du dopage sur ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Bibliographie

- [1] R. Jansen, “Silicon spintronics,” *Nat Mater.* Vol. 11, pp. 400-408, Apr. 2012, doi : [/10.1038/nmat3293](https://doi.org/10.1038/nmat3293).
- [2] C. Chappert, A. Fert, F. N. Van Dau, “The emergence of spin electronics in data storage,” *Nat Mater.*, vol. 6, pp. 813-823, Nov. 2007, doi : [10.1038/nmat2024](https://doi.org/10.1038/nmat2024).
- [3] H. Ohno, “Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic,” *Science*, vol. 281, pp. 951-956, Aug. 1998, doi : doi.org/10.1126/science.281.5379.951.
- [4] T. Dietl, “Ferromagnetic semiconductors,” *Semicond Sci Technol*, vol. 17, pp. 377-392, Mar. 2002, doi : [10.1088/0268-1242/17/4/310](https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/4/310).
- [5] J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen and G . Borghs, “Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics,” *Semicond Sci Technol*, vol. 17, pp. 342-354, Mar. 2002, doi : [10.1088/0268-1242/17/4/307](https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/4/307).
- [6] T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, J. L. O’Brien, “Quantum computers,” *Nature*, vol. 464, pp. 45-53, Mar. 2010, doi : [10.1038/nature08812](https://doi.org/10.1038/nature08812).
- [7] A. Mauger, C. Godart, “The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors—the europium chalcogenides,” *Phys Rep*, vol. 141, pp. 51-176, Sep. 2002, doi : [10.1016/0370-1573\(86\)90139-0](https://doi.org/10.1016/0370-1573(86)90139-0).
- [8] G. W. Martin, A. T. Kellogg, R. L. White, R. M. White, “Exchangestriction in CdCr₂S₄ and CdCr₂Se₄,” *J Appl Phys*, vol. 40, pp. 1015-1016, Mar. 1969, doi : [10.1063/1.1657509](https://doi.org/10.1063/1.1657509).

-
- [9] G. W. Martin, A. T. Kellogg, R. L. White, R. M. White, H. Pinch, “First-principles theory of dilute magnetic semiconductors,” *J. Appl. Phys*, vol. 40, pp. 1015–1016, Mar. 1969, doi : [10.1063/1.1657509](https://doi.org/10.1063/1.1657509).
- [10] T. Dietl and H. Ohno, “Dilute ferromagnetic semiconductors : Physics and spintronic structures,” *Rev. Mod. Phys*, vol. 86, p. 187, Mar. 2014, doi : [10.1103/RevModPhys.86.187](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.187).
- [11] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller, “First-principles theory of dilute magnetic semiconductors,” *Rev Mod Phys*, Vol. 82, pp. 1633-1690, May. 2010, doi : [10.1103/RevModPhys.82.1633](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1633).
- [12] N. Sethulakshmi, A. Mishra, P. M. Ajayan, “Magnetism in two-dimensional materials beyond graphene,” *Mater Today*, vol. 27, pp. 107-122, Jul. 2019, doi : [10.1016/j.mattod.2019.03.015](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.03.015).
- [13] N. D. Mermin and N. Wagner, “Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models,” *Phys Rev Lett*, vol. 17, pp. 1133-1136, Nov. 1966, doi : [10.1103/PhysRevLett.17.1133](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.1133)
- [14] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, “Layer dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit,” *Nature*, vol. 546, pp. 270-273, Jun. 2017, doi : [10.1038/nature22391](https://doi.org/10.1038/nature22391).
- [15] Z. Zhang, J. Shang, C. Jiang, A. Rasmita, W. Gao, T. Yu, “Direct photoluminescence probing of ferromagnetism in monolayer two-dimensional CrBr₃,” *Nano Lett*, Vol. 19, pp. 3138-3142, Apr. 2019, doi : [10.1021/acs.nanolett.9b00553](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00553).
- [16] X. Cai, T. Song, N. P. Wilson, G. Clark, M. He, X. Zhang, T. Taniguchi, K. Watanabe, W. Yao, Di. Xiao, M. A. McGuire, D. H. Cobden, X. Xu, “Atomically thin CrCl₃: an inplane layered antiferromagnetic insulator,” *Nano Lett*, vol. 19, pp. 3993-3998, May. 2019, doi : [10.1021/acs.nanolett.9b01317](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01317).
- [17] A. Michael. Mc. Guire, G. Clark, K. C. Santosh, W. Michael Chance, E. Gerald. Jellison, R. V. Cooper, X. Xu, and B. C. Sales, “Magnetic behavior and spin-lattice

-
- coupling in cleavable van der Waals layered CrCl₃ crystals,” *Phys Rev Mater*, vol. 1, p. 014001, Jun. 2017, doi : [10.1103/PhysRevMaterials.1.014001](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.014001).
- [18] X. Wang, Z. Song, W. Wen, H. Liu, J. Wu, C. Dang, M. Hossain, M. A. Iqbal and L. Xie, “Potential 2D materials with phase transitions : structure, synthesis, and device applications,” *Adv Mater*, vol. 31, p. 1804682, Nov. 2018, doi : [10.1002/adma.201804682](https://doi.org/10.1002/adma.201804682).
- [19] N. Salah, H. Chibani, H. Yahi, C. Ouettar, F. Ersan and E. Vatansever, “Adjustment of ferromagnetism and improvement of the electronic structure of the TiI₃ monolayer by the substitutional doping of 3d transition metal atoms : Ab-initio investigation,” *J. Mag. Mat*, vol. 599, pp. 0304-8853, Apr. 2024, doi : [10.1016/j.jmmm.2024.172083](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.172083).
- [20] T. Sohler, D. Campi, N. Marzari, and M. Gibertini,” Mobility of two-dimensional materials from first principles in an accurate and automated framework,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 2, p. 114010, Nov. 2018, doi : [10.1103/PhysRevMaterials.2.114010](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.114010)

Chapitre 1: Contexte

bibliographique : Les trihalogénures de métaux de transition (TMHs)

1.1 Introduction

Les matériaux à deux dimensions, également connus sous le nom de « Matériaux 2D », sont des matériaux spécialement composés de couches atomiques très minces, généralement d'une ou quelques atomes d'épaisseur. Ils sont fabriqués, de façon minutieuse, à partir de cristaux afin d'obtenir des systèmes avec des caractéristiques uniques et remarquables.

Le graphène est le matériau bidimensionnel le plus connu ; composé d'une seule couche d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles (Figure 1.1(A)). C'est le physicien canadien P. R. Wallace qui a été le premier à théoriser les caractéristiques électroniques du graphène en 1947 [1], en examinant sa structure en nid d'abeille. Ensuite, en 1958, J. C. Slonczewski et P. R. Weiss [2], des physiciens soviétiques, réalisent des recherches théoriques sur la structure électronique du graphite, établissant ainsi les fondements de la compréhension future du graphène. En 1975 [3], des tentatives commencent à être menées fabriquer des monocouches de graphite qui sont souvent perçues comme des proto-graphènes. Plus tard, des chercheurs ont tenté de produire des films minces de graphite, mais en raison du manque de moyens, ils n'arrivent pas à le produire avec précision. Ce n'est qu'en 2004 [4]

que deux chercheurs A. Geim et K. Novoselov ont fait une découverte révolutionnaire en séparant, pour la première fois, des feuilles de graphène à partir du graphite en utilisant une technique simple mais efficace, appelée « technique du ruban adhésif », et grâce à cette découverte ils ont remporté le prix Nobel en 2010. Ils prouvent ainsi, que ces feuilles possèdent des caractéristiques électroniques remarquables, telle qu'une mobilité électronique supérieure à celle du silicium, ce qui en fait un excellent conducteur d'électricité. Aussi, ces feuilles sont extrêmement solides, légères et souples [5], telle qu'une feuille de graphène est extrêmement mince et d'environ 200 fois plus résistante que celle de l'acier. En outre, le graphène est presque transparent et ne capte que 2.3% de la lumière incidente, ce qui en fait un matériau parfait pour les écrans tactiles et les cellules solaires [6]. Le graphène est généralement apprécié pour ses caractéristiques remarquables, mais il a également certaines limites et défis qui nécessitent une adaptation plus étendue dans différentes applications. En ce qui concerne l'échelle de production, la production de graphène de haute qualité à grande échelle reste un défi [7]. Les techniques actuelles telles que l'exfoliation mécanique ou la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permettent de produire du graphène de haute qualité, mais elles sont souvent coûteuses et difficiles à mettre en place pour des applications industrielles de grande envergure [8]. En plus, Il est difficile de garantir une homogénéité dans la qualité et les caractéristiques du graphène sur de vastes surfaces, ce qui revêt une importance capitale pour les applications électroniques et optiques. Le principal obstacle à l'adoption commerciale du graphène de haute qualité est le coût élevé de sa fabrication, donc il est primordial de faire des efforts pour réduire les coûts de production tout en préservant ou en améliorant sa qualité [9].

Par ailleurs, la principale difficulté réside dans les caractéristiques électroniques du graphène, notamment dans sa structure de bandes qui peut être expliquée par la corrélation entre les moments des électrons et leurs énergies [10]. Cette structure de bandes est principalement caractérisée par les points K et K' , également appelés points de Dirac, qui se trouvent aux bouts de la zone de Brillouin hexagonale (Figure 1.1(B)). A la rencontre des points K et K' des bandes de valence et de conduction se forment les cônes de Dirac

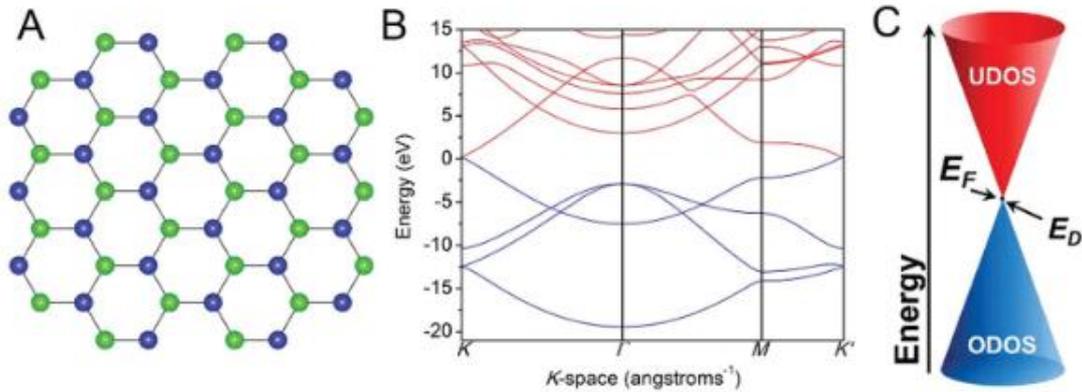


FIG. 1.1 – (A) Disposition hexagonale d’atomes de carbone dans une feuille de graphène représentant deux positions uniques par cellule unitaire présentées en boules vertes et bleues, (B) Structure du graphène calculée à l’aide d’un réseau périodique construit par translation d’une cellule unitaire à deux atomes, (C) Représentation du cône de Dirac (E_D) au point K [13].

(Figure 1.1(C)), telle que l’énergie des électrons à ces points est linéairement proportionnelle à leurs moments, ce qui confère au graphène ses caractéristiques de semi-métal. Le graphène a une bande interdite nulle au point de Dirac, ce qui explique pourquoi il possède une conductivité électrique élevée. Outre le fait qu’il n’y ait pas de bande interdite, le graphène est moins bien traité pour le dopage contrôlé afin de modifier ses caractéristiques électriques que les matériaux semi-conducteurs classiques, tels que le silicium et malgré sa stabilité chimique dans des conditions normales, il peut être vulnérable à l’environnement et aux substances contaminants [11, 12].

Dans le domaine d’application, il est techniquement difficile de manipuler des films de graphène extrêmement fins sans les altérer. Malgré la flexibilité et la conductivité du graphène dans l’électronique flexible, des matériaux alternatifs tels que le phosphorène ou le MoS_2 peuvent présenter des avantages spécifiques pour certaines applications. Il est utilisé dans les batteries et les super condensateurs, mais il reste des obstacles à surmonter afin d’améliorer les performances et la longévité de ces appareils [14].

Les limitations spécifiques du graphène et le potentiel des matériaux 2D (M2D) aux propriétés complémentaires ont contribué à susciter la recherche pour améliorer d'autres systèmes 2D tels que les chalcogénures de métaux de transition (TMCs), le nitrure de bore hexagonal (h-BN), le phosphorène, le germanène, le silicène et les trihalogénures de métaux de transition (TMHs). Dans la section suivante, la famille des TMHs sera présentée en détail.

1.2 Etat de l'art sur la famille TMHs

Les trihalogénures de métaux de transition sont des matériaux bidimensionnels formés d'un métal de transition et de trois atomes d'halogène. Les TMHs peuvent se cristalliser dans différentes structures cristallines en fonction du métal et de l'halogène, telles que les structures rhomboédriques, monocliniques ou hexagonales. À titre d'exemple, la structure du trichlorure de chrome ($CrCl_3$) est hexagonale [15], tandis que celle du trichlorure de fer ($FeCl_3$) [16] peut être hexagonale ou monoclinique. Les liaisons covalentes entre le métal et les halogènes sont fréquemment présentes dans ces composés. Au centre d'un octaèdre, le métal de transition (M) est habituellement coordonné par six atomes d'halogène ($X = F, Cl, Br$ et I) [17, 18]. L'exfoliation des M2D, à partir de leurs équivalents tridimensionnels (3D), est la méthode principale pour isoler des couches atomiquement fines de matériaux, ce qui permet d'explorer leurs caractéristiques spécifiques (voir Figure 1.2). Les structures monocouches des TMHs sont maintenues par de faibles forces de van der Waals (vdW), ce qui permet de retirer facilement des échantillons minces en monocouches et bicouches, à partir de leur équivalent massif.

Les monocouches et les bicouches des TMHs peuvent être synthétisées à l'aide de différentes techniques, telles que l'exfoliation mécanique (Ruban Adhésif) [19], l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [20] et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [21]. Ces

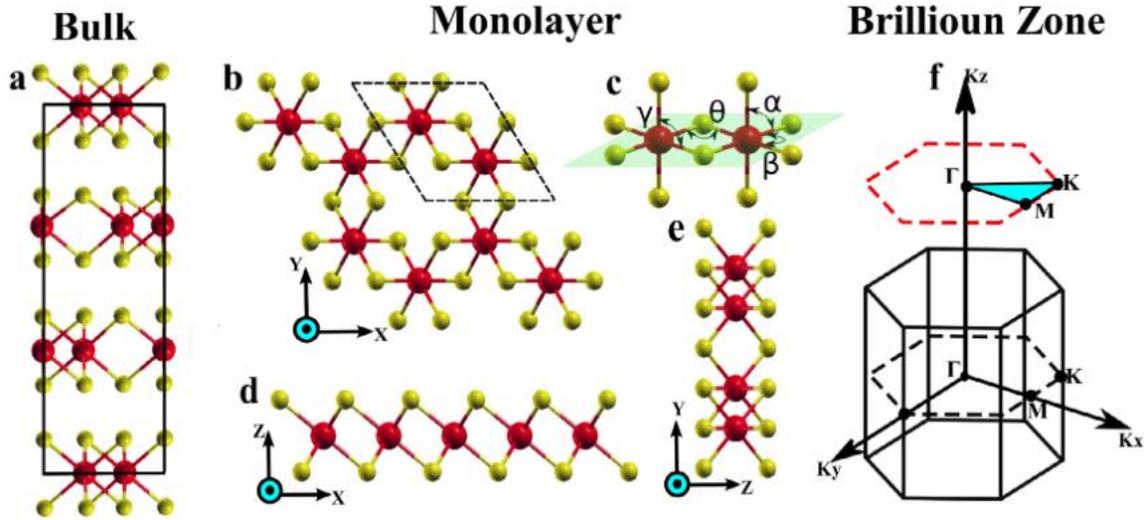


FIG. 1.2 – (a) Cellule rhomboédrique unitaire du MX_3 massif, (b) La ligne pointillée qui présente la cellule unitaire hexagonale est représentée au-dessus de la monocouche MX_3 . (c) Six atomes X (jaune) formant un octaèdre entourant l'atome M (rouge). Les illustrations (d) et (e) présentent différentes perspectives latérales de la monocouche MX_3 , tandis que les zones de Brillouin du MX_3 massif (ligne continue) et monocouche (ligne pointillée) sont représentées par les cellules unitaires représentées en (a) et (b) [17].

méthodes permettent aux monocouches de croître de façon contrôlée tout en étant extrêmement flexibles dans le choix des conditions de croissance, ce qui leur permet d'être explorées et utilisées dans différents domaines. Après avoir été synthétisés, une analyse approfondie de ces matériaux par des techniques de caractérisation est nécessaire pour appréhender leurs spécificités et leur comportement. Une fois la synthèse réalisée, il est important de définir la portée de la possibilité de passer de l'état massif à l'état bidimensionnel en calculant l'énergie de clivage des deux structures de manière comparative [22, 23, 24] (Figure 1.3) et ceci avant de commencer la caractérisation. On détermine l'énergie de clivage de la manière suivante : Tout d'abord, on calcule l'énergie totale de la structure massive. Par la suite, on introduit une fracture dans la structure massive et on calcule l'énergie totale. Après avoir augmenté progressivement la distance entre les couches (d) et calculé l'énergie totale dans ce sens, on peut voir des états intermédiaires, telle que la différence entre les énergies de la phase totale et de l'état à la suite de la fracture est appelée énergie de clivage. Selon les valeurs d'énergie de clivage inférieures à celles du graphite (0.37 Jm^{-2}), il est possible de fabriquer des TMHs.

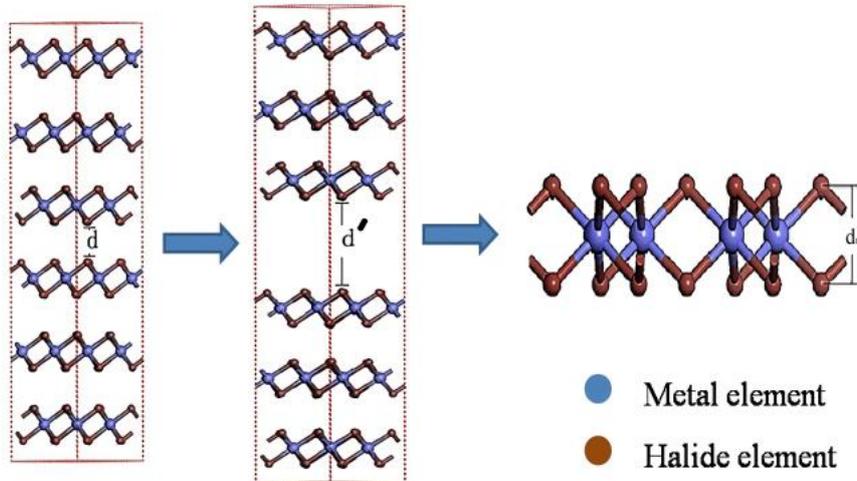


FIG. 1.3 – Organigramme du processus d'exfoliation à partir de la structure en masse [22].

Le début s'est fait par la synthèse du tri-iodure de chrome (CrI_3) en 2017, en utilisant l'exfoliation mécanique d'une structure massive sur un substrat de silicium oxydé a permis d'obtenir un flocon mince de CrI_3 [25]. Après, différentes techniques sont utilisées pour identifier les flocons exfoliés, telles que la microscopie à force atomique (AFM) [26] pour évaluer leur épaisseur, la spectroscopie Raman [27] pour vérifier leur intégrité structurale et la microscopie électronique [28] pour étudier les détails morphologiques. Par la suite, l'utilisation de la méthode de la déposition chimique en phase vapeur (CVD) a encouragé la création de cristaux monocouches de VI_3 [29], ce qui souligne son potentiel pour de futures recherches et applications.

De même, La technique de déposition physique en phase vapeur (PVD) a été utilisée pour développer directement de grandes écailles de trichlorure de chrome ($CrCl_3$) [30] avec une épaisseur mono moléculaire en 2022. Grâce à cette méthode, les cristaux de haute qualité sont obtenus en sublimant un matériau solide sous vide ou en atmosphère contrôlée, puis en condensant les espèces en phase vapeur sur un substrat refroidi. Cette

méthode est particulièrement performante lorsqu'il s'agit d'obtenir des matériaux monocouches bidimensionnels. Ces progrès mettent en évidence le potentiel de la PVT pour fabriquer des monocouches de grande qualité, qui sont cruciales pour explorer de nouvelles propriétés physiques et développer des technologies avancées en électronique et spintronique. En 2023 [31], selon Mastrippolito et ses collègues, l'exfoliation mécanique in-situ des flocons minces de VCl_3 constitue une avancée majeure dans l'analyse des matériaux bidimensionnels. Cette méthode permet d'effectuer des études approfondies et d'utiliser des applications potentielles dans des domaines technologiques avancés grâce à sa capacité à caractériser immédiatement les propriétés magnétiques des couches.

En raison de leurs propriétés uniques et importantes, les trihalogénures de métaux de transition jouent un rôle essentiel dans les applications technologiques. Différents TMHs présentent des caractéristiques magnétiques spécifiques, comme le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme ou le ferrimagnétisme, qui sont indispensables pour la spintronique. Par exemple, à température ambiante, le triiodure de chrome (CrI_3) [25] est un M2D qui possède un ordre ferromagnétique, ce qui est particulièrement bénéfique pour les dispositifs spintroniques. De plus, il est essentiel d'avoir une forte connexion spin-orbite dans ces matériaux pour manier les spins électroniques dans des dispositifs spintroniques. Ainsi, les trihalogénures de chrome [32] sont capables de produire d'importants effets de couplage spin-orbite pour faciliter des manipulations précises des états de spin. Ces systèmes sont particulièrement employés pour la polarisation de spin électronique dans les transistors spintroniques, également connus sous le nom de "spin-FETs", afin de contrôler le flux de courant. Il est également possible d'utiliser les TMHs comme matériaux de canal ou comme électrodes qui injectent des spins polarisés sur des canaux. À titre d'exemple, le CrI_3 peut servir de canal dans les transistors spintroniques en raison de son ferromagnétisme intrinsèque. De plus, les mémoires magnétiques non volatiles, telles que les MRAM (Mémoires de Random Access Magnétorésistantes), utilisent des matériaux magnétiques pour stocker des bits d'information. Les TMHs peuvent aussi servir de couches magnétiques dans ces dispositifs. Les composés de nickel et de titane peuvent être utilisés

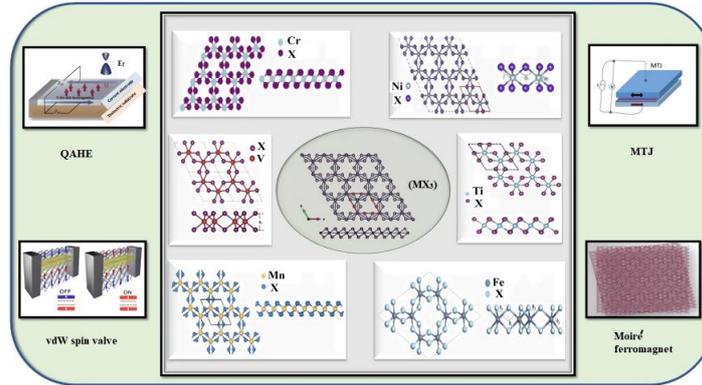


FIG. 1.4 – La structure des MX_3 a été optimisée en utilisant une cellule unitaire primitive et en utilisant divers trihalogénures de métaux de transition basés sur l'hétérostructure vdW [35].

dans les couches magnétiques pour optimiser les exploits des MRAM [33]. Les capteurs et les diodes spin-LED peuvent tirer parti des caractéristiques magnétiques et optiques des TMHs afin de stocker et de lire le spin. Le trichlorure de manganèse ($MnCl_3$) peut être employé dans ce dernier domaine en raison de ses propriétés de couplage spin-orbite et de ses transitions électroniques bénéfiques [34], (voir Figure 1.4).

En résumé, les métaux de transition trihalogénés présentent des propriétés magnétiques et électroniques uniques qui les rendent indispensables pour le développement de la spintronique. Leur mise en œuvre dans des appareils sophistiqués pourrait bouleverser la façon dont les données sont conservées et traitées à l'échelle microscopique.

1.3 Propriétés électroniques des TMHs

Les TMHs ont une grande variété de propriétés électroniques en raison de leur structure cristalline, de leur configuration électronique et des interactions entre leurs atomes métaux-halogènes. Ces caractéristiques les rendent attrayants pour des applications dans les secteurs de l'électronique de spin, de la catalyse et des dispositifs électroniques de stockage.

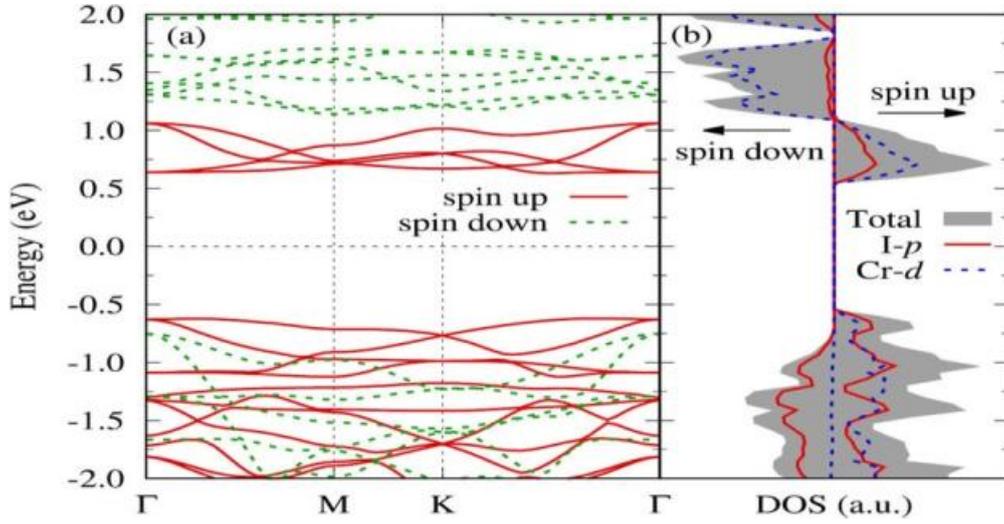


FIG. 1.5 – Structure de bandes (a) et DOS (b) de la monocouche CrI_3 à l'état ferromagnétique [36]. Le spin-up (spin-down) est représenté par les lignes rouges pleines (pointillées vertes) dans la structure de bandes, et les lignes rouges pleines (pointillées bleues) dans le DOS représentent les états I-p (Cr-d) et les courbes remplies de gris représentent les états totaux.

La compréhension de ces caractéristiques est essentielle pour optimiser leur potentiel dans diverses technologies émergentes. Il est crucial de comprendre la structure de bandes de ces matériaux pour comprendre leurs caractéristiques électroniques et leurs multiples applications dans divers secteurs. La structure de bandes des TMHs est influencée par la configuration électronique des métaux de transition et leurs interactions avec les atomes halogènes. Les propriétés électroniques, telles que la conductivité, le comportement semi-conducteur et les effets magnétiques, sont largement influencées par cette structure de bandes. Par exemple, le semi-conducteur CrI_3 monocouche présente une bande interdite indirecte. Selon des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le gap d'énergie est d'environ 1.2 à 1.6 eV. Dans la Figure 1.5(a), on observe leurs dispersions électroniques typiques dans la structure de bandes, avec une forte hybridation entre les orbitales d du chrome et les orbitales p de l'iode. Dans la bande de valence, les orbitales p de l'iode et les orbitales d du chrome sont principalement présentées, tandis que dans la bande de conduction, les orbitales d du chrome sont prédominantes [36].

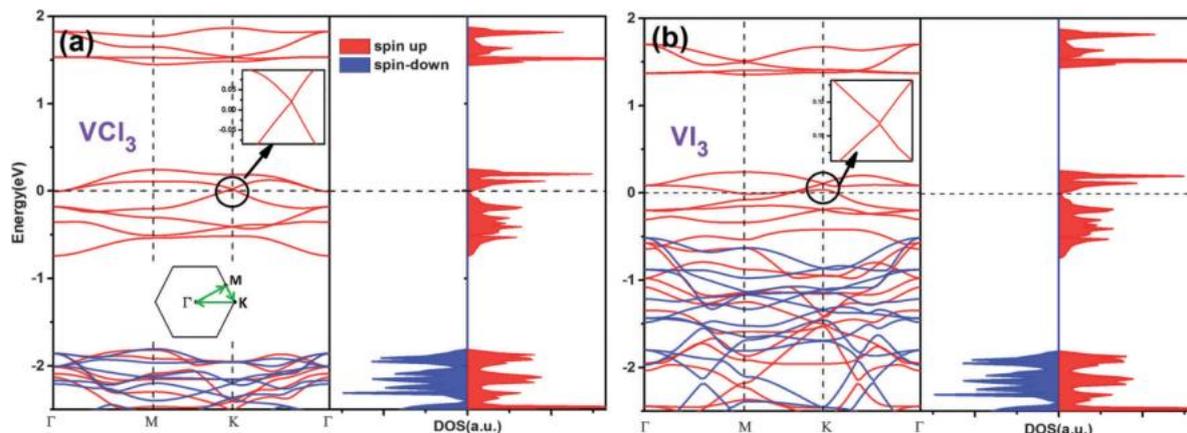


FIG. 1.6 – Structures de bandes et DOS total pour VCl_3 (a) et VI_3 (b). Le spin-up et le spin-down sont respectivement symbolisés par des lignes/zones rouges et bleues dans les structures bandes/DOS [23].

Par ailleurs, les monocouches VI_3 et VCl_3 ont une configuration électronique unique appelée demi-métal de Dirac. Dans ce cas, on note la présence d'un cône de Dirac dans l'un des canaux de spin de la structure métallique du système, avec un croisement des bandes de valence et de conduction au point de Fermi des demi-métaux de Dirac, ce qui conduit à l'élimination de la bande interdite à ce point. Dans les monocouches de VI_3 et VCl_3 , ces points de Dirac habituellement placés aux points de haute symétrie K ou K' de la zone de Brillouin (voir Figure 1.6). La forme linéaire de la structure de bandes autour des points de Dirac est responsable de la création du cône de Dirac. Dans la théorie relativiste, la vitesse de groupe des électrons dans une telle structure est linéairement proportionnelle à leur moment, renvoyant ainsi au comportement des fermions de Dirac. En raison de leur absence de masse réelle, les demi-métaux de Dirac peuvent offrir une mobilité électronique exceptionnelle et des caractéristiques de transport uniques. Dans le cas des monocouches VI_3 et VCl_3 , les orbitales d du vanadium et les orbitales p d'iode et de chlore sont responsable de la formation des points de Dirac [23]. Les demi-métaux de Dirac sont très utilisés en raison de leurs caractéristiques électroniques, optiques et magnétiques remarquables. Ils présentent une branche de recherche très dynamique et prometteuse dans la science des matériaux et l'ingénierie, car ils peuvent améliorer les performances des dispositifs existants et favoriser le développement de nouvelles techno-

logies.

1.4 Propriétés magnétiques des TMHs

Le magnétisme à faible dimension a toujours suscité l'intérêt des chercheurs en raison de ses effets quantiques et de ses phénomènes physiques exceptionnels qui se produisent lorsque la dimensionnalité des matériaux est réduite. Le passage de trois dimensions (3D) à deux dimensions (2D) entraîne une évolution significative de plusieurs aspects des propriétés magnétiques. Les fluctuations thermiques sont plus significatives en 2D que dans les matériaux 3D. À des températures plus élevées, ces variations peuvent perturber l'ordre magnétique, ce qui demande des mécanismes de stabilisation telle que l'anisotropie magnétique.

Selon le théorème de Mermin-Wagner, il existe une impossibilité de brisure spontanée de symétrie continue à température finie dans un système bidimensionnel (2D) avec des interactions isotropes à courte portée [37]. Cela implique qu'un ordre ferromagnétique ou antiferromagnétique à longue portée ne peut pas exister à température finie sans anisotropie magnétique. L'anisotropie magnétique des matériaux magnétiques est une propriété qui varie en fonction de la direction de l'aimantation dans le matériau, c'est-à-dire que certaines directions magnétiques sont plus énergiques que d'autres. Dans la détermination de cette dernière, le rôle du couplage spin-orbite (SOC) est essentiel. Dans un matériau, cette interaction relie le moment angulaire de spin des électrons à leur moment angulaire orbital, ce qui a un impact sur la direction préférée de l'aimantation. L'interaction entre le champ magnétique généré par le mouvement orbital des électrons et leur moment magnétique de spin est appelée couplage spin-orbite. Le concept d'énergie Hamiltonienne [38] ; $H_{SO} = \lambda(L \times S)$ est utilisé pour décrire cette interaction, où la constante de couplage spin-orbite est λ , le moment angulaire orbital est L et le moment angulaire de spin est S .

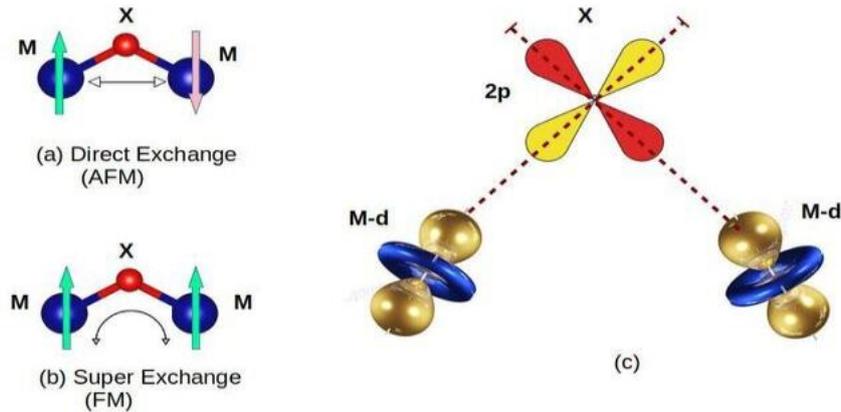


FIG. 1.7 – (a) Chemin d’interaction d’échange via les orbitales M-d et X-p dans la structure monocouche MX_3 , (b) Échange direct (AFM) et interaction super échange (FM) et (c) Schémas des chevauchements orbitaux cation-anion-cation dans un super échange où les mêmes orbitales d de cations interagissent avec différentes orbitales p du même anion [39].

De plus, afin de représenter le magnétisme dans les M2D, il y a un autre aspect important qui est l’interaction d’échange. Le rôle des interactions d’échange dans ces matériaux est essentiel pour évaluer leurs caractéristiques magnétiques. Ces interactions entre les moments magnétiques des atomes se trouvant à proximité permettent de déterminer si le matériau est ferromagnétique, antiferromagnétique ou présente d’autres états magnétiques complexes. Dans les M2D, le processus d’échange résulte de la mécanique quantique et des interactions essentielles entre les électrons et les atomes. Au niveau microscopique, divers processus peuvent expliquer l’origine des échanges. Les plus célèbres dans la famille des TMHs sont l’échange direct et le super échange (voir Figure 1.7).

Lorsque les orbitales électroniques de deux atomes proches se recouvrent directement, on parle d’interaction d’échange direct. Le modèle de Heisenberg est souvent utilisé pour décrire cette interaction et encourage l’alignement parallèle (ferromagnétique) ou anti-parallèle (antiferromagnétique) des spins selon la nature de l’interaction. Deux électrons ayant des spins parallèles peuvent éviter le recouvrement des orbitales grâce au principe d’exclusion de Pauli, ce qui réduit l’énergie du système. L’interaction de super échange se produit lorsque deux atomes magnétiques s’interagissent indirectement avec un atome

non magnétique. On utilise souvent le modèle de Goodenough-Kanamori-Anderson pour décrire ce mécanisme où les électrons des atomes magnétiques interagissent à travers les orbitales de l'atome non magnétique intermédiaire [38].

En outre, la température de Curie (T_C) est l'une des caractéristiques les plus captivantes des matériaux magnétiques. C'est la température où un tel matériau ferromagnétique perd sa magnétisation spontanée et devient paramagnétique. Cette transition correspond au moment où l'énergie thermique atteint une telle ampleur qu'elle désorganise les moments magnétiques alignés [40]. Les hautes températures de Curie des matériaux magnétiques jouent un rôle important car elles témoignent de leur capacité à conserver leurs propriétés magnétiques même à des températures élevées. C'est pourquoi, ils sont très pratiques dans de nombreuses applications où la stabilité magnétique est cruciale, même dans des conditions de fonctionnement à températures élevées. La simulation Monte Carlo est un outil puissant pour évaluer la T_C d'un matériau magnétique où les interactions à l'échelle atomique peuvent être modélisées et le comportement du matériau peut être prédéterminé en fonction de la température [41]. Le tableau 1.1, présente les énergies d'anisotropie magnétique (MAE) et l'anisotropie cristallographique magnétique (MCA), la température de Curie T_C , le paramètre d'échange J ainsi que l'état magnétique de l'ensemble des structures monocouches optimisées MI_3 , où M représente Cr, Mn, Ni, Fe, V et Ti. D'après les valeurs inscrites dans ce tableau, il apparaît que les températures de Curie (T_C) et les paramètres d'échange (J) des matériaux 2D MnI_3 et NiI_3 sont plus élevés que ceux des autres matériaux 2D, attestant de leur forte stabilité ferromagnétique.

1.5 Effet de dopage sur les TMHs

La famille des TMHs a été largement utilisée dans les applications de spintronique, en particulier lorsque les chercheurs ont commencé à explorer des méthodes alternatives pour créer des matériaux magnétiques 2D prometteurs. De même, pour les matériaux

TAB. 1.1 – Les énergies d’anisotropie magnétique (MAE) par cellule unitaire, l’anisotropie cristallographique magnétique (MCA) (^a : MCA en erg/cm², ^b : MAE par cellule en meV), température de Curie (T_c) en K, paramètre d’échange (J) en meV et l’état magnétique de toutes les structures monocouches optimisées MI_3 [35].

Matériaux 2D	MAE	$T_C(K)$	J (meV)	Etat Magnétique
CrI_3	803	46.4	2.7	FM
MnI_3	$-11,86^a$	720	10	FM
NiI_3	-320.6	682	118	FM
FeI_3	1.145^a	148	3.63	FM
VI_3	0.29^b	98	2.754	FM
TiI_3	2.5^b	90	8.75	FM

fonctionnels 2D, il n’y a pas de magnétisme intrinsèque selon la théorie de Mermin-Wagner [37], car il est impossible de briser les symétries continues dans les systèmes avec des interactions à courte portée. Par conséquent, la recherche de nouveaux matériaux magnétiques s’est concentrée sur les matériaux magnétiques stables et a découvert que le meilleur moyen est de doper les matériaux magnétiques 2D pour améliorer leurs propriétés magnétiques et électroniques.

En raison de la structure unique des M2D, presque tous les atomes sont exposés à la surface par rapport aux matériaux massifs, ce qui nous permet d’introduire six types de dopage dans ces matériaux (Figure 1.8). Étant donné que les TMHs 2D dopés ont déjà été décrits, nous les prendrons comme exemple pour illustrer les différentes formes de dopage [42].

1.5.1 Dopage substitutionnel

Un dopage substitutionnel est le remplacement d’un atome par un autre pour former un nouveau matériau dopé (Figure 1.8(a, b)). Ce type de dopage est souvent produit lorsque des positions vacantes dans le matériau sont disponibles, plutôt que de faire des échanges avec le matériau hôte. Le dopage substitutionnel de la monocouche MoI_3 par des

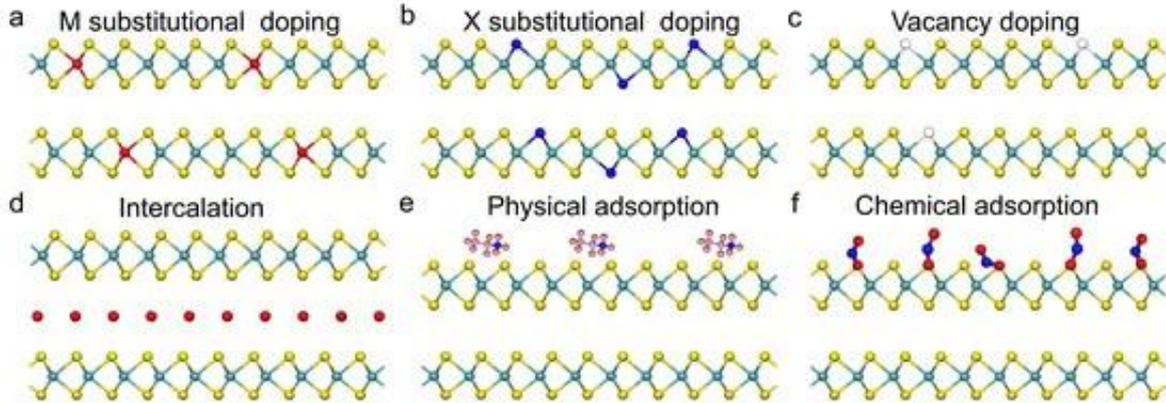


FIG. 1.8 – Schéma illustrant les diverses formes de dopage où les atomes intrinsèques sont symbolisés par les boules jaunes et bleues. (a, b) Dopage substitutionnel M et X formé dans les monocouches, les atomes de substitutions M et X sont respectivement symbolisés par les boules rouges et bleues marine dans le schéma. (c) Dopage vacant formé dans les monocouches. (d) Intercalation atomique ou moléculaire formée dans les lacunes de Van der Waals des monocouches, les boules rouges représentent les atomes ou molécules intercalées. (e, f) Adsorption physique et chimique formées à la surface des monocouches [42].

atomes de métaux de transition (MT) 3d [43] a amélioré ses propriétés électroniques et a augmenté les températures de Curie et les moments magnétiques des systèmes ferromagnétiques, faisant ainsi de ces monocouches des matériaux prometteurs pour les applications de spintronique. De plus, le dopage de la monocouche VCl_3 [44] avec des atomes MT a considérablement amélioré ses propriétés magnétiques, la rendant très bénéfique pour les dispositifs spintroniques.

1.5.2 Dopage interstitiel ou intercalation

Les couches des M2D sont liées par des forces de van der Waals. Des techniques chimiques permettent donc d'introduire des atomes ou des molécules dans les couches de Van der Waals par l'insertion d'atomes étrangers (dopants) dans les sites interstitiels du réseau cristallin (Figure 1.8 (d)). Ces atomes dopants sont généralement plus petits que les atomes hôtes et cette technique de dopage permet de modifier les propriétés électroniques et magnétiques de ces matériaux ou de les entraîner lors d'une transition de phase. Cette

méthode doit être considérée comme une forme de dopage qui entraînera une modification de l'espace entre les couches de Van der Waals.

Comme indiqué précédemment, la monocouche CrI_3 s'est avérée être un semi-conducteur intrinsèquement ferromagnétique, mais ses applications sont limitées en raison de sa faible température de Curie [25]. Depuis lors, Yang et al. [45] ont injecté des MT dans la monocouche CrI_3 pour améliorer les caractéristiques ferromagnétiques et électroniques, ainsi que pour augmenter à la fois la température de Curie et le moment magnétique.

En outre, Sun et Luo [46] ont effectué des tests sur le dopage interstitiel avec des atomes MT 3d, et ils ont observé que le système VI_3 dopé se transforme en un demi-semi-conducteur (HSC), semi-conducteur semi-métallique (HMS) ou bipolaire semi-conducteur magnétique (BMSC).

1.5.3 Adsorption

L'adsorption peut également être un type de dopage important. Quand il y a des M2D dans l'air ou qu'ils sont traités de manière spécifique, les molécules et les particules peuvent se fixer à leur surface (Figure 1.8 (e, f)) et l'électron sera transféré par ces molécules et particules. Étant donné que la surface spécifique des M2D est élevée, l'adsorption aura un impact significatif sur leur structure électronique. Par conséquent, cette situation est également considérée comme un phénomène de dopage. En général, on peut classer l'adsorption en deux catégories : l'adsorption physique (Figure 1.8 (e)) et l'adsorption chimique (Figure 1.8(f)). La formation d'une force de van der Waals entre l'adsorbant et les M2D est appelée adsorption physique, tandis que l'adsorption chimique correspond à la formation d'une liaison covalente entre l'adsorbant et les M2D. Au cours de l'expérience, il est possible de sélectionner divers adsorbants afin de renforcer leur impact sur les M2D du point de vue du transport électrique et des caractéristiques photoélectriques de ces matériaux.

1.5.4 Lacunes

Les lacunes sont des imperfections élémentaires dans le réseau cristallin, elles ont un impact significatif sur la détermination des caractéristiques promotrices des matériaux (Figure 1.8 (c)). De ce fait, les lacunes sont également une forme de dopage qui favorise la propagation et impacte les caractéristiques mécaniques, électriques et le comportement thermique du matériau. La compréhension et le contrôle des sites vacants sont cruciaux dans de nombreux secteurs, tels que la métallurgie, la technologie des semi-conducteurs et les matériaux énergétiques. Zhao et al. [47] découvrent de manière surprenante que les lacunes de la surface d'iode (I) exercent des influences positives sur la monocouche CrI_3 . Premièrement, induire une polarisation hors plan commutable et aussi améliorer le ferromagnétisme intrinsèque. En outre, ils démontrent que la réalisation d'une polarisation commutable 2D via des lacunes de surface ne signifie pas qu'il fonctionne simplement en CrI_3 , et qu'il y a un certain degré de généralité pour les autres TMHs métalliques.

1.6 Effet des contraintes sur les TMHs

Par ailleurs, en plus du dopage, diverses méthodes ont été utilisées pour modifier et améliorer les caractéristiques électroniques et magnétiques des monocouches TMHs dans le but d'être utilisées dans des applications concrètes. Nous mentionnons, l'effet de contraintes uni-axiales et bi-axiales de compression et de traction.

Sur le plan structural, il est possible de conclure que lorsque l'on applique une contrainte, la longueur et l'angle de liaison seront altérés, ce qui aura un impact sur l'interaction d'échange magnétique en respectant les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson [48, 49]. D'après les recherches, il a été établi que la déformation conduit à l'augmentation des valeurs des paramètres d'échange J_{NN} et J_1 des premiers voisins, ainsi que la température de Curie T_C correspondante. En appliquant une contrainte biaxiale de 10 %, il serait

possible d'atteindre une température de 130 K pour le CrI_3 [50] (Figure 1.9).

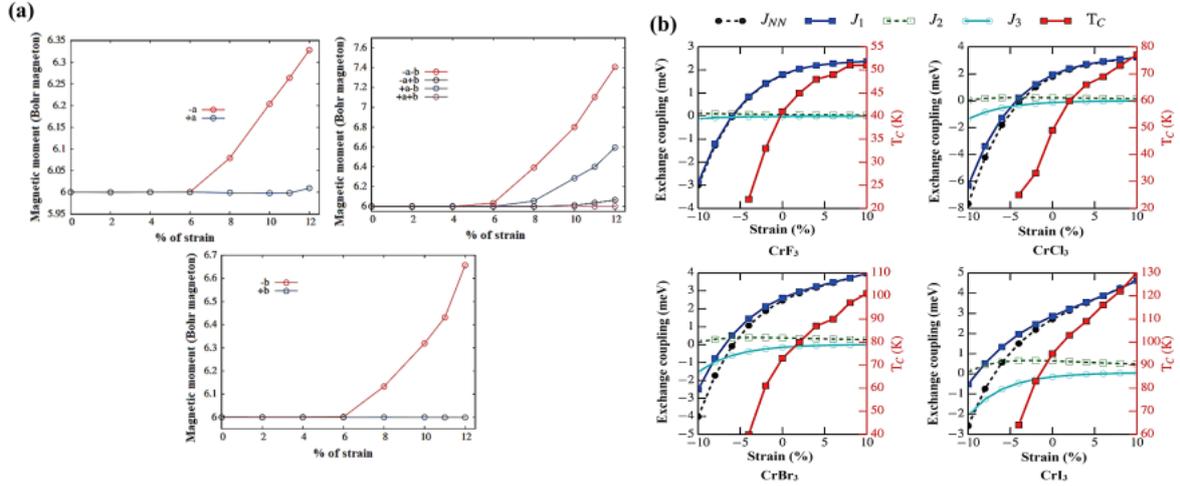


FIG. 1.9 – (a) Amplitude magnétique de la monocouche CrI_3 lors de différentes formes de déformations, (b) Couplage d'échange et température de Curie à différentes valeurs de déformations des structures CrX_3 [50, 53].

De plus, il y a une transition de phase de FM à AFM lorsque la contrainte de compression est présentée. En plus, on a observé une augmentation de l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) de CrI_3 sous une contrainte de compression bi-axiale, tandis qu'une tendance inverse a été observée pour $CrCl_3$ et $CrBr_3$ [51]. Cependant, l'utilisation de la méthode unie axiale ne modifie pas le moment magnétique ainsi que la déformation bi-axiale dans certains sens. La déformation bi-axiale a été examinée pour NiX_3 ($X = Cl, Br, I$) et il a été constaté que la déformation en compression améliore l'ordre FM de la monocouche NiX_3 . Ce qui suggère que dans ces cas, le T_C peut être encore augmenté avec l'introduction d'une déformation en compression. Le MAE présente également une dépendance à la déformation et présente une tendance de variation différente pour le $NiCl_3$ magnétisé hors plan ($NiBr_3$) et le NiI_3 magnétisé dans le plan [52].

L'ingénierie de contraintes et l'alliage ont également eu un impact combiné sur des composés alliés en monocouches $Cr_2I_{6-x}Br_x$ ($x=2, 3$ et 4). La concentration de Br n'a qu'une faible influence sur le moment magnétique de $Cr_2I_{6-x}Br_x$. Lorsqu'ils sont soumis

à une contrainte de traction et de compression, les composés alliés présentent un moment magnétique total variant de $2.91 \mu_B$ à $3.00 \mu_B / CrX_3$, avec une légère augmentation de T_C avec la déformation de traction [54].

L'ingénierie de la structure Janus ($X_3 - MT_2 - Y_3$, où X, Y=Cl, Br, I) est un autre moyen efficace pour modifier les propriétés magnétiques. Certaines caractéristiques remarquables ont été observées dans ces structures, telle que la présence de contraintes légères pouvant atteindre jusqu'à - 2 %, ce qui peut entraîner une transition de la direction de magnétisation de la direction hors du plan vers la direction dans le plan, ce qui est absent dans la structure monocouche CrX_3 vierge (Figure 1.10). Grâce à cette particularité spécifique, ces monocouches sont idéales pour les emplois dans le domaine de la spintronique et des dispositifs de vallétronique [55, 56].

Récemment, Ren et al. ont proposé que la température de Curie pourrait être augmentée jusqu'à 240 K en remplaçant la monocouche VI_3 par une structure Janus asymétrique dans le plan ($V_2Cl_3I_3$, $V_2Br_3I_3$, $V_2Cl_3Br_3$) [57]. Par ailleurs, l'application de contraintes peut modifier la structure de la monocouche $Ti_2X_3Y_3$ et influencer directement ses propriétés : une déformation biaxiale de 2 % dans le plan entraîne généralement une augmentation de la bande interdite des monocouches $Ti_2Cl_3Br_3$ et $TiCl_3$.

De plus, la contrainte de traction affecte la bande interdite de manière moins prononcée que la déformation en compression. Les simulations de Monte Carlo estiment que les températures de Curie des monocouches $Ti_2X_3Y_3$ pourraient atteindre environ 10 K. Ces monocouches montrent une flexibilité permettant de préserver l'anisotropie magnétique sous déformation biaxiale dans le plan (IMA : aimantation anisotrope dans le plan), principalement assurée par les éléments halogènes lourds. L'IMA peut également être ajustée de façon linéaire lors de cette déformation [58].

D'autre part, les caractéristiques magnétiques des TMHs ont été étudiées théorique-

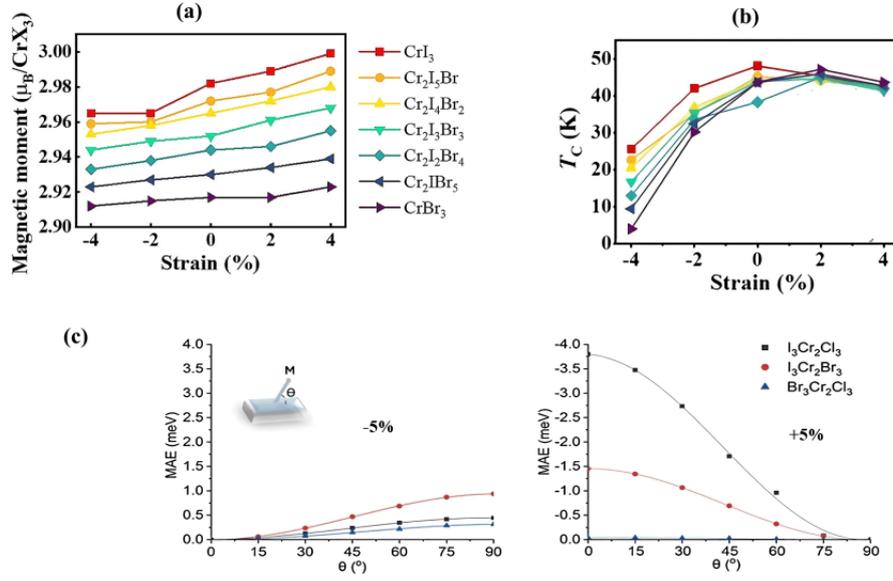


FIG. 1.10 – Variation de (a) moment magnétique, (b) température de Curie des composés alliés avec différentes déformations, (c) MAE des structures Janus à différentes valeurs de déformation [54, 59].

ment et expérimentalement en fonction de l'influence des champs magnétique et électrique. Il a été reporté que la direction de magnétisation peut changer de l'extérieur du plan vers l'intérieur du plan en appliquant un champ magnétique sur la monocouche CrI_3 [60]. Étant donné que le champ magnétique externe nécessite une rotation réorientée, la force et la direction du champ magnétique ont également une influence sur la température de Curie. Il sera donc intéressant d'examiner l'effet du champ magnétique sur d'autres TMHs, telle que la monocouche CrI_3 . De plus, une recherche a été menée sur la modification des caractéristiques magnétiques des TMHs en se basant sur des éléments externes, tel que le champ électrique. On confirme que les contraintes mécaniques ont la capacité de changer, à la fois, le signe et l'intensité de l'interaction d'échange, tandis que le champ électrique ne modifie que la structure de CrI_3 [61]. D'après les résultats obtenus, le champ électrique renforce les valeurs des paramètres d'échange, notamment J_1 (premier voisin) et J_2 (deuxième voisin), en fonction de l'interaction, ce qui conduit à une augmentation de l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) (rendue plus négative).

L'ingénierie des interactions van der Waals (vdW) est récemment apparue comme une méthode prometteuse pour modifier les propriétés magnétiques et électroniques des TMHs. Selon des études récentes, il est possible d'améliorer la température de Curie et le moment magnétique en transformant ces matériaux en couches 2D à base de « Mène » ($M = \text{Si}, \text{Ge}$, où le suffixe « Mène » correspond à la structure du germanène et du silicène) en les intégrant dans des alliages monocouches de germanium (Ge) et de silicium (Si) pour former des hétérostructures Ge/CrI_3 , Si/CrI_3 et Si/CrBr_3 en vdW. Pour la monocouche CrI_3 , les chercheurs ont observé un transfert de charge significatif depuis les structures 2D « Mène » vers les structures CrX_3 , augmentant ainsi l'énergie d'échange et élevant la température de Curie de 45 K à 70 K [62]. Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) et les hétérostructures CrI_3 ont également été étudiés, montrant que l'angle de torsion entre CrI_3 et les TMDC peut considérablement améliorer ou réduire les performances électriques et thermiques [63].

1.7 Conclusion

Ce chapitre présente d'abord une introduction aux matériaux 2D TMHs, suivie d'une revue approfondie de la littérature sur leurs applications, propriétés et méthodes d'amélioration.

Grâce à leurs propriétés électroniques et magnétiques uniques, leur structure caractéristique, leur dimensionnalité, leur grande mobilité de porteurs et leurs bandes interdites ajustables, ces matériaux suscitent un vif intérêt comme alternatives potentielles dans divers domaines.

Les avancées en technologie de stockage et la recherche continue de matériaux écologiques ouvrent de nombreuses perspectives pour la communauté scientifique afin d'explorer de nouveaux phénomènes, concepts et technologies dans le domaine de la spintronique.

Bibliographie

- [1] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Phys. Rev*, vol. 71, no. 9, pp. 622-634, May. 1947, [doi : 10.1103/PhysRev.71.622](https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622). 1947, [doi : 10.1103/PhysRev.71.622](https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622).
- [2] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, “Band Structure of Graphite,” *Phys. Rev*, vol. 109, no. 02, pp. 272-279, Jun. 1958, [10.1103/PhysRev.109.272](https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.272)
- [3] B. Lang, “A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces,” *Surface Science*, vol. 53, no. 1, pp. 317–329, Dec. 1975, [doi : 10.1016/0039-6028\(75\)90132-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90132-6).
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, Mar. 2007, [doi : 10.1038/nmat1849](https://doi.org/10.1038/nmat1849).
- [5] G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, R. Jalil, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov and C. Galiotis, “Subjecting a graphene monolayer to tension and compression,” *Small*, vol. 5, no. 21, pp. 2397-402, Nov. 2009,[doi : 10.1002/smll.200900802](https://doi.org/10.1002/smll.200900802).
- [6] E. Pop, V. Varshney and A. K. Roy, “Thermal properties of graphene : Fundamentals and applications,” *MRS bulletin*, vol. 37, no. 12, pp. 1273-1281, Dec. 2012, [doi : 10.1557/mrs.2012.203](https://doi.org/10.1557/mrs.2012.203).
- [7] I. Vlassiouk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Dastkos, G. Eres and S. Smirnov, “Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 6069–6076, Jul. 2011,[doi : 10.1021/nn201978y](https://doi.org/10.1021/nn201978y).
- [8] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla, “A review of chemical vapour deposition of graphene on copper,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3324–3334, 2011, [doi : 10.1039/C0JM02126A](https://doi.org/10.1039/C0JM02126A).

-
- [9] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," *Science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, Jun. 2009, doi : [10.1126/science.1171245](https://doi.org/10.1126/science.1171245).
- [10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, Nov. 2005, doi : [10.1038/nature04233](https://doi.org/10.1038/nature04233).
- [11] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, "Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene," *Science*, vol. 313, no. 5789, pp. 951–954, Aug. 2006, doi : [10.1126/science.1130681](https://doi.org/10.1126/science.1130681).
- [12] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spataru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D. H. Lee, S. G. Louie and A. Lanzara, "First direct observation of Dirac fermions in graphite," *Nat. Phys.*, vol. 2, no. 9, pp. 595–599, Sep. 2006, doi : [10.1038/nphys393](https://doi.org/10.1038/nphys393).
- [13] J. Brian, S. V. Robert, D. V. Lee and S. Banerjee, "An electronic structure perspective of grapheme interfaces," *Nanoscale*, vol. 6, no. 7, pp. 3444–3466, Jan. 2014, doi : [10.1039/c3nr06923k](https://doi.org/10.1039/c3nr06923k).
- [14] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey and H. Zhang, "Graphene-Based Materials : Synthesis, Characterization, Properties, and Applications," *Small*, vol. 7, no. 14, pp. 1876–1902, Jul. 2011, doi : [10.1002/sml.201002009](https://doi.org/10.1002/sml.201002009).
- [15] D. Soriano, M. I. Katsnelson and J. F. Rossier, "Magnetic Two-Dimensional Chromium Trihalides : A Theoretical Perspective," *Nano Letters*, vol. 20, no. 9, pp. 6225–6234, July. 2020, doi : [10.1021/acs.nanolett.0c02381](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02381).
- [16] Z. Guan and S. Ni, "Prediction of High Curie Temperature, Large Magnetic Crystal Anisotropy, and Carrier Doping-Induced Half-Metallicity in Two-Dimensional Ferromagnetic FeX₃ (X = F, Cl, Br, and I) Monolayers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 30, pp. 16700–16710, July. 2021, doi : [10.1021/acs.jpcc.1c03915](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03915).

-
- [17] S. Tomar, B. Ghosh, S. Mardanya, P. Rastogi, B. Bhadoria, Y. S. Chauhan, A. Agarwal and S. Bhowmick, “Intrinsic magnetism in monolayer transition metal trihalides : A comparative study,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 489, p. 165384, May. 2019, doi : [10.1016/j.jmmm.2019.165384](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165384).
- [18] X. Jiang, Q. Liu, Jiang, J. Xing, N. Liu, Y. Guo, Z. Liu and J. Zhao, “Recent progress on 2D magnets : Fundamental mechanism, structural design and modification,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 8, no. 3, p. 031305, July. 2021, doi : [10.1063/5.0039979](https://doi.org/10.1063/5.0039979).
- [19] J. Liu, Q. Sun, Y. Kawazoe, and P. Jena, “Exfoliating biocompatible ferromagnetic Cr-trihalide monolayers,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 13, pp. 8777–8784, 2016, doi : [10.1039/C5CP04835D](https://doi.org/10.1039/C5CP04835D).
- [20] S. Nakhaie, J. M. Wofford, T. Schumann, U. Jahn, M. Ramsteiner, M. Hanke, J. M. J. Lopes, and H. Riechert, “Synthesis of atomically thin hexagonal boron nitride films on nickel foils by molecular beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 21, p. 213108, May 2015, doi : [10.1063/1.4921921](https://doi.org/10.1063/1.4921921).
- [21] J. Yu, J. Li, W. Zhang, and H. Chang, “Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition,” *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 6705–6716, 2015, doi : [10.1039/C5SC01941A](https://doi.org/10.1039/C5SC01941A).
- [22] J. Liu, Q. Sun, Y. Kawazoe and P. Jena, “Exfoliating biocompatible ferromagnetic Cr-trihalide monolayers,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 8777–8784, Sep. 2015, doi : [10.1039/C5CP04835D](https://doi.org/10.1039/C5CP04835D).
- [23] J. He, S. Ma, P. Lyu and P. Nachtigall, “Unusual Dirac half-metallicity with intrinsic ferromagnetism in vanadium trihalide monolayers,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, pp. 2518–2526, Mar. 2016, doi : [10.1039/C6TC00409A](https://doi.org/10.1039/C6TC00409A).
- [24] J. Sun, X. Zhong, W. Cui, J. Shi, J. Hao, M. Xu and Y. Li, “ The intrinsic magnetism, quantum anomalous Hall effect and Curie temperature in 2D transition metal trihalides,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 2429–2436, Jan. 2020, doi : [10.1039/C9CP05084A](https://doi.org/10.1039/C9CP05084A).

-
- [25] B. Huang, G. Clark, E. N. Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, Di. Xiao, P. J. Herrero and X. Xu, “Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit,” *Nature*, vol. 546, no. 7657, pp. 270–273, Jun. 2017, doi : [10.1038/nature22391](https://doi.org/10.1038/nature22391).
- [26] S. Hussain, K. Xu, S. Ye, L. Lei, X. Liu, R. Xu, L. Xie and Z. Cheng “Local electrical characterization of two-dimensional materials with functional atomic force microscopy,” *Front. Phys*, vol. 14, p. 33401, Jan. 2019,doi : [10.1007/s11467-018-0879-7](https://doi.org/10.1007/s11467-018-0879-7).
- [27] X. Zhao, Z. Li, S. Wu, M. Lu, X. Xie, D. Zhan and J. Yan, “ Raman Spectroscopy Application in Anisotropic 2D Materials,” *Adv. Ele. Mat*, vol. 10, no. 2, p. 2300610, Feb. 2024, doi : [10.1002/aelm.202300610](https://doi.org/10.1002/aelm.202300610).
- [28] R. G. Mendes, J. Pang, A. Bachmatiuk, H. Q. Ta, L. Zhao, T. Gemming, L. Fu, Z. Liu and M. H. Rummel, “Electron-Driven In Situ Transmission Electron Microscopy of 2D Transition Metal Dichalcogenides and Their 2D Heterostructures,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 2, pp. 978–995, Jan. 2019, doi : [10.1021/acsnano.8b08079](https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08079).
- [29] S. Tian, J. F. Zhang, C. Li, T. Ying, S. Li, X. Zhang, K. Liu and H. Lei, “Ferromagnetic van der Waals Crystal VI₃,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 13, pp. 5326–5333, Apr. 2019, doi : [10.1021/jacs.8b13584](https://doi.org/10.1021/jacs.8b13584).
- [30] J. Wang, J. Wang, Z. Ahmadi, D. Lujan, J. Choe, T. Tiniguchi, K. Watanabe, X. Li, J. E. Shield and X. Hong, “Physical Vapor Transport Growth of Antiferromagnetic CrCl₃ Flakes Down to Monolayer Thickness,” *Adv. Sci.*, vol. 10, no. 3, p. 2203548, Jan. 2023, doi : [10.1002/advs.202203548](https://doi.org/10.1002/advs.202203548).
- [31] D. Mastrippolito, L. Camerano, H. Świątek, B. Šmíd, T. Klimczuk, L. Ottaviano, and Gianni Profeta , “Polaronic and Mott insulating phase of layered magnetic vanadium trihalide VCl₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 108, no. 3, p. 045126, July. 2023,doi :[10.48550/arXiv.2301.06501](https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.06501).
- [32] K. W. Song and V. I. Fal’ko, “Superexchange and spin-orbit coupling in monolayer and bilayer chromium trihalides,” *Phys. Rev. B*, vol. 106, no. 24, p. 245111, Dec. 2022, doi : [10.1103/PhysRevB.106.245111](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.245111).

-
- [33] E. Elahi, G. Dastgeer, G. Nazir, S. Nisar, M. Bashir, H. A. Qureshi, D. K. Kim, J. Aziz, M. Aslam, K. Hussain, M. A. Assiri and M. Imran, "A review on two-dimensional (2D) magnetic materials and their potential applications in spintronics and spin-caloritronic," *Comp. Mat. Sci*, vol. 213, p. 111670, Oct. 2022, doi : [10.1016/j.commatsci.2022.111670](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111670).
- [34] M. Mi, H. Xiao, L. Yu, Y. Zhang, Y. Wang, Q. Cao and Yilin Wang a, "Two-dimensional magnetic materials for spintronic devices," *Materials Today Nano*, vol. 24, p. 100408, Dec. 2023, doi : [10.1016/j.mtnano.2023.100408](https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2023.100408).
- [35] K. Basak, M. Ghosh, S. Chowdhury and D. Jana, "Theoretical Studies on Electronic, Magnetic and Optical Properties of Two Dimensional Transition Metal Trihalides," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 35, p. 233001, Mar. 2023,doi : [10.1088/1361-648X/acbffb](https://doi.org/10.1088/1361-648X/acbffb).
- [36] G. Guo, G. Bi, C. Cai and H. Wu, "Effects of external magnetic field and out-of-plane strain on magneto-optical Kerr spectra in CrI₃ monolayer," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 30, p. 285303, June. 2018,doi : [10.1088/1361-648X/aac96e](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aac96e).
- [37] N. D. Mermin and H. Wagner, "Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 17, no.22, pp. 1133–1136, Nov. 1966,doi : [10.1103/PhysRevLett.17.1133](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.1133). [
- [38] R. H. Aguilera-del-Toro, M. Arruabarrena, A. Leonardo and A. Ayuela, "Magnetic order and magnetic anisotropy in two-dimensional ilmenenes," *Nanoscale Adv*, vol. 5, pp. 2813-2819, Apr. 2023, doi : [10.1039/d3na00134b](https://doi.org/10.1039/d3na00134b).
- [39] H. S. Sarmah and S. Ghosh, "Tunable magnetism in Nitride MXenes :consequences of atomic layer stacking," *cond-mat.mtrl-sci*, pp. 2405-17321, May. 2024, doi :[10.48550/arXiv.2405.17321](https://doi.org/10.48550/arXiv.2405.17321).
- [40] X. L. R. Fei, and L. Yang,"Curie temperature of emerging two-dimensional magnetic structures," *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 205409, Nov. 2019, doi : [10.1103/PhysRevB.100.205409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.205409).
- [41] R. Han, Z. Jiang and Y. Yan, "Prediction of Novel 2D Intrinsic Ferromagnetic Materials with High Curie Temperature and Large Perpendicular Magnetic Ani-

-
- sotropy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 14, pp. 7956–7964, Mar. 2020, doi : [10.1021/acs.jpcc.0c01307](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01307).
- [42] J. Liu, Bo.Li and Q. Li, “Two-Dimensional Doped Materials,” *Magnetochemistry*, vol. 8, no. 12, p. 172, Nov. 2022, doi : [10.3390/magnetochemistry8120172](https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8120172).
- [43] C. Ouettar, H. Yahi and H. Chibani, “Tuning the magnetic and electronic properties of MoI3 monolayer by 3d transition metal doping : A first-principles study,” *J. Magn. Mater.*, vol. 551, p. 169163, June. 2022, doi : [10.1016/j.jmmm.2022.169163](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169163).
- [44] C. Ouettar, H. Yahi, K. Zanat and H. Chibani, “Tuned electronic and magnetic properties in 3d transition metal doped VCl3 monolayer : a first-principles study,” *Phys. Scr*, vol. 98, p. 025814, Jan. 2023, doi : [10.1088/1402-4896/acb093](https://doi.org/10.1088/1402-4896/acb093).
- [45] Q. Yang, X. Hu, X. Shen, A.V. Krasheninnikov, Z. Chen and L. Sun, “Enhancing ferromagnetism and tuning electronic properties of CrI3 monolayers by adsorption of transition-metal atoms,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 18, pp. 21593–21601, Apr. 2021, doi : [10.1021/acsami.1c01701](https://doi.org/10.1021/acsami.1c01701).
- [46] C. Sun and X. Luo, “Tuning the magnetic and electronic properties of monolayer VI3 by 3d transition metal doping : A first-principles study,” *Appl. Surf. Sci*, vol. 571, p. 151208, Jan. 2022, doi : [10.1016/j.apsusc.2021.151208](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151208).
- [47] Y. Zhao, L. Lin, Q. Zhou, Y. Li, S. Yuan, Q. Chen, S. Dong and J. Wang, “Surface Vacancy-Induced Switchable Electric Polarization and Enhanced Ferromagnetism in Monolayer Metal Trihalides,” *Nano Lett*, vol. 18, no. 5, pp. 2943–2949, Apr. 2018, doi : [10.1021/acs.nanolett.8b00314](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00314).
- [48] J.B. Goodenough, “Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)] MnO3,” *Phys. Rev*, vol. 100, no. 2, p. 564, Oct. 1955, doi : [10.1103/PhysRev.100.564](https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.564).
- [49] J. Kanamori, “Crystal distortion in magnetic compounds,” *J. Appl. Phys*, vol. 31, no. 5, May. 1960, doi : [10.1063/1.1984590](https://doi.org/10.1063/1.1984590).

-
- [50] W.B. Zhang, Q. Qu, P. Zhua and C. H. Lam, “Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 12457-12468, Nov. 2015, doi : [10.1039/C5TC02840J](https://doi.org/10.1039/C5TC02840J).
- [51] L. Webster and J. A. Yan, “Strain-tunable magnetic anisotropy in monolayer CrCl₃, CrBr₃, and CrI₃,” *Phys. Rev*, vol. 98, no. 14, p. 144411, Oct. 2014, doi : [10.1103/PhysRevB.98.144411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.144411).
- [52] Z. Li, B. Zhou and C. Luan, “Strain-tunable magnetic anisotropy in two-dimensional Dirac half-metals : nickel trihalides,” *RCS Adv*, vol. 9, pp. 35614-35623, Nov. 2019, doi : [10.1039/C9RA06474E](https://doi.org/10.1039/C9RA06474E).
- [53] T. Mukherjee, S. Chowdhury, D. Jana and L. Y. Voon, “Strain induced electronic and magnetic properties of 2D magnet CrI₃: a DFT approach,” *Phys.: Condens. Matter*, vol. 31, p. 335802, May. 2019, doi : [10.1088/1361-648X/ab1fcf](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab1fcf).
- [54] Q. Wang, N. Han, X. Zhang, C. Zhang, X. Zhang and Y. Cheng, ”Modulation of electronic and magnetic properties of monolayer chromium trihalides by alloy and strain engineering,” *J. Appl. Phys.* Vol. 129, p. 155104, Apr. 2021, doi : [10.1063/5.0045893](https://doi.org/10.1063/5.0045893) .
- [55] Lu, AY, Zhu, H., Xiao, J. et al, “Janus monolayers of transition metal dichalcogenides,” *Nature Nanotech*, vol. 12, pp. 744-749, May. 2017, doi : [10.1038/nnano.2017.100](https://doi.org/10.1038/nnano.2017.100).
- [56] M. Moaied, J. Lee and J. Hong, “A 2D ferromagnetic semiconductor in monolayer Cr-trihalide and its Janus structures,” *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 20, pp. 21755-21763, Aug. 2018,doi : [10.1039/C8CP03489C](https://doi.org/10.1039/C8CP03489C).
- [57] Y. Ren, Q. Li, W. Wan, Y. Liu and Y. Ge, “High-temperature ferromagnetic semiconductors : Janus monolayer vanadium trihalides,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 134421, Apr. 2020,doi : [10.1103/PhysRevB.101.134421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.134421).
- [58] X. Fang, B. Zhou, X. Wang and W. Mi, “Two dimensional Janus Ti-trihalide monolayers with half-metallic characteristics, Mott insulator properties and tunable magnetic anisotropy,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 10, pp. 10616-10626, Jul. 2022, doi : [10.1039/D2TC02279F](https://doi.org/10.1039/D2TC02279F).

-
- [59] R. Albaridy, A. Manchon, and U. Schwingenschlögl, “Tunable magnetic anisotropy in Cr-trihalide Janus monolayers,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 32, p. 355702, May. 2020, doi : [10.1088/1361-648X/ab8986](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab8986).
- [60] P. Jiang, L. Li, Z. Liao, Y. Zhao, and Z. Zhong, “Spin direction controlled electronic band structure in two dimensional ferromagnetic CrI₃,” *Nano Lett*, vol. 18, no. 6, pp. 3844–3849, May. 2018, doi : [10.1021/acs.nanolett.8b01125](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01125).
- [61] S. Ghosh, N. Stojić and N. Binggeli, “Structural and magnetic response of CrI₃ monolayer to electric field,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 570, pp. 166-171, Oct. 2019, doi : [10.1016/j.physb.2019.06.040](https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.06.040).
- [62] H. Li, Y. K. Xu, K. Laiab and W. B. Zhang, “The enhanced ferromagnetism of single-layer CrX₃ (X = Br and I) via van der Waals engineering,” *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 21, pp. 11949-11955, May. 2019, doi : [10.1039/C9CP01837A](https://doi.org/10.1039/C9CP01837A).
- [63] L. Majidi and R. Asgari, “Electrical and thermal transport in a twisted heterostructure of transition metal dichalcogenide and CrI₃ connected to a superconductor,” *Phys. Rev. B*, vol. 106, p. 045406, July. 2022, doi : [10.1103/PhysRevB.106.045406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.045406).

Chapitre 2: Théorie et techniques computationnelles

2.1 Introduction

L'étude d'un solide commence par l'examen d'un cristal idéal à l'échelle atomique à 0°C. Il est constitué d'une série d'atomes placés dans des positions précises et répétitives, formant ainsi sa structure cristalline. L'analyse de ce cristal se concentre sur l'étude des différentes interactions entre les électrons et les noyaux, qui nécessite l'utilisation de la mécanique quantique pour résoudre l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'énergie totale du système. Grâce à des outils informatiques adaptés, il est permis de faire tous ces calculs, cependant, l'existence d'un système à N corps rend l'étude particulièrement difficile.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est considérée comme l'approche la plus efficace et la plus répandue qui s'est imposée pour résoudre ce problème. Son intégration permet dorénavant de décrire le système de particules en s'appuyant sur des données principales telles que les numéros atomiques des éléments et les paramètres de réseau. Ainsi, les calculs qu'on a réalisés sur les TMHs ont été faits en employant la DFT, en utilisant la méthode des ondes planes PW (Plane Waves) et le pseudopotentiel (PP).

2.2 Equation de Schrödinger du système à plusieurs corps

Les fonctions d'onde des électrons sont utilisées pour décrire un système à plusieurs particules, et elles dépendent généralement de la position et du temps. En d'autres termes, lorsqu'il y a N noyaux/électrons, le nombre total de particules en interaction est N+ZN. Ces particules interagissent entre elles par le biais des forces électromagnétiques. Étant donné que ces interactions se produisent à l'échelle microscopique, il est essentiel d'analyser le système en termes de mécanique quantique dont les propriétés quantique sont généralement déterminées après avoir résolu l'équation de Schrödinger 2.1 indépendante du temps, exprimée de la manière suivante :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

En ce qui concerne le système à plusieurs corps en interaction, \hat{H} désigne l'hamiltonien à N corps, E est la valeur propre de l'énergie et ψ représente la fonction d'onde propre.

Le problème à N corps est principalement lié aux interactions électrostatiques (électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau) et aux énergies cinétiques, qui sont représentées par l'équation ci-dessous :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (2.2)$$

Où les indices i et j font référence aux électrons, tandis que les symboles α et β se rapportent aux noyaux. Les deux premiers termes, présentés dans l'équation ci-dessus, représentent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, respectivement. Les termes restants concernent les interactions énergétiques entre électrons et noyaux, entre électrons eux-mêmes et l'interaction Coulombienne entre les noyaux.

En termes d'opérateurs, l'équation (2.2) peut être reformulée de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.3)$$

Où \hat{T}_e et \hat{T}_N sont les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, respectivement et les termes \hat{V}_{eN} , \hat{V}_{ee} et \hat{V}_{NN} représentent les énergies potentielles provenant des interactions entre électrons et noyaux, entre électrons eux-mêmes, et entre noyaux, respectivement.

Nous visons à résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps pour un système complexe en employant différentes méthodes et approches, notamment en simplifiant l'hamiltonien à l'aide de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui permet de dissocier les mouvements des électrons de ceux des noyaux.

2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Les électrons et les noyaux sont soumis à des forces électriques similaires, ce qui provoque des modifications comparables de leur impulsion sous l'effet de ces forces. Cela implique que leurs impulsions sont équivalentes. Cependant, on peut considérer que les noyaux comme presque immobiles à cause de leur grande masse par rapport à celle des électrons, ce qui donne lieu à l'approximation de Born-Oppenheimer [1] qui permet de décrire la fonction d'onde complète comme suit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons, tandis que les deuxième et troisième termes sont principalement associés aux interactions entre électrons et noyaux, ainsi qu'entre électrons eux-mêmes.

Étant donné que de nombreuses propriétés recherchées peuvent être dérivées de la

fonction d'onde de l'état fondamental et de l'énergie du système, notre objectif est de trouver une méthode permettant de déterminer cet état fondamental, qui correspond à l'énergie la plus basse du système. Le concept de principe variationnel propose une méthode efficace pour atteindre cet objectif, en réduisant l'énergie totale du système et en fournissant une estimation de l'énergie de l'état fondamental, ce qui en fait un outil indispensable pour le calcul de cet état. Cependant, les méthodes employées pour appliquer ce principe diffèrent en fonction de l'approche choisie pour évaluer la fonction d'onde et l'énergie du système. Alors, divers calculs ont été réalisés afin de déterminer la fonction d'onde optimale, en respectant la contrainte d'antisymétrie et en intégrant les interactions électroniques au sein du système. Pour estimer cette fonction d'onde, on utilise les approximations de Hartree et de Hartree-Fock [2], qui seront détaillées plus loin.

2.3 Approximations des électrons indépendants

2.3.1 Approche de Hartree

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] a permis de simplifier l'équation de Schrödinger, mais les interactions entre les électrons demeuraient complexes. Hartree a résolu cette difficulté en considérant les électrons comme des entités indépendantes, menant à l'approximation de Hartree [2]. Dans cette méthode, la fonction d'onde globale est décrite comme le produit des fonctions d'onde de chaque électron pris individuellement. De cette manière, elle est exprimée par :

$$\phi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi_1(\vec{r}_1, \vec{R})\phi_2(\vec{r}_2, \vec{R})\dots\phi_k(\vec{r}_k, \vec{R}) = \prod_{l=1}^k \phi_l(\vec{r}_l, \vec{R}) \quad (2.5)$$

On désigne ce produit sous le nom de Hartree. Les fonctions $\phi_l(\vec{r}_l, \vec{R})$ sont également connues sous le nom d'orbitales et doivent être orthonormées les unes aux autres, ce qui peut être représenté par : $\int dr \phi_l^*(r)\phi_l'(r) = \delta_{ll'}$. Cette approximation ne respecte pas le principe d'antisymétrie, également connu sous le nom de principe d'exclusion de Pauli.

Selon ce principe, la fonction d'onde décrivant les fermions doit être antisymétrique lorsqu'on échange n'importe quelle paire de coordonnées spatiales et de spin. Par conséquent, il est nécessaire d'apporter des modifications à la théorie de Hartree, ce que réalise la théorie de Hartree-Fock [2].

2.3.2 Approche de Hartree-Fock

Avec l'introduction du principe d'exclusion de Pauli, la méthode Hartree-Fock a été développée pour représenter l'hamiltonien total \hat{H} d'un système à N électrons comme la somme des hamiltoniens individuels de chaque électron \hat{H}_i , soit : $\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i$. De plus, la fonction d'onde totale est décrite par un déterminant de Slater, constitué des fonctions d'onde de chaque électron. Cette approche permet de formuler l'énergie totale du système sous la forme de l'énergie de Hartree-Fock E_{HF} , obtenue à partir de cette approximation :

$$E_{HF} = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i \chi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i \chi_j \rangle \quad (2.6)$$

Dans le premier terme, h est l'opérateur à un électron et peut être exprimé de la manière suivante :

$$h(i) = T_e + V_{ee} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (2.7)$$

Le second terme désigne un système à deux électrons et sa forme intégrale est la suivante :

$$\langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i \chi_j \rangle = \sum_{i,j} J_{ij} \quad (2.8)$$

Où J_{ij} désigne l'intégrale coulombienne. Le troisième terme désigne aussi un système à deux électrons et sa forme intégrale est la suivante :

$$\langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j \chi_i \rangle = \sum_{i,j} K_{ij} \quad (2.9)$$

Où K_{ij} est reconnu comme une intégrale d'échange.

Il apparaît que l'approximation néglige la corrélation coulombienne, entraînant ainsi une différence entre l'énergie électronique totale et la solution exacte. De ce fait, l'énergie de Hartree-Fock est systématiquement supérieure à l'énergie exacte, un écart désigné comme l'énergie de corrélation. C'est pour cette raison que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour résoudre le problème de la corrélation énergétique et la difficulté liée aux variables $3N$.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité : approche ab-initio

2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [3] ont établi les bases solides de la DFT en introduisant leur formalisme, accompagné de deux théorèmes fondamentaux [4].

- **Premier théorème** : Dans un système de particules interagissant sous l'influence d'un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, la densité de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$ constitue la seule variable capable de déterminer ce potentiel externe.
- **Deuxième théorème** : Grâce à la densité électronique, il est envisageable de développer une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n]$, applicable à tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, telle que l'énergie de l'état initial du système correspond à la valeur minimale de cette fonctionnelle énergétique pour ce potentiel, tandis que la densité électronique qui minimise $n_0(\vec{r})$ cette fonctionnelle représente la densité exacte de l'état fondamental.

L'énergie totale du système peut donc être exprimée de la façon suivante :

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3(\vec{r}) \quad (2.10)$$

La fonctionnelle $F[n] = T[n] + V_{ee}[n]$ prend en compte l'énergie cinétique ainsi que toutes

les interactions entre électrons. Elle est conçue pour être générale et indépendante des influences extérieures, ce qui lui permet de maintenir une cohérence dans tous les systèmes. Cependant, le théorème n'offre pas de méthode pour déterminer la structure exacte de cette fonctionnelle. Ainsi, les applications pratiques nécessitent des approximations, car il est essentiel d'approcher la fonctionnelle pour permettre des calculs envisageables.

2.4.2 Formalisme de Kohn-Sham

L'équation de Kohn-Sham [5] correspond à l'équation de Schrödinger des ondes pour un système fictif constitué de particules non interactives, généralement des électrons. Ce système est conçu de manière à générer une densité équivalente à celle d'un ensemble de particules en interaction. Dans l'équation de Kohn-Sham, les particules non interactives évoluent dans un potentiel externe localement efficace, désigné par $V_{KS}(\vec{r})$ ou $V_{eff}(\vec{r})$, et connu sous le nom de potentiel de Kohn-Sham. Ainsi, la fonction d'onde de Kohn-Sham se présente comme un unique déterminant de Slater, construit à partir d'un ensemble d'orbitales, car les particules du système Kohn-Sham sont des fermions non interactifs. Kohn et Sham ont proposé une méthode pratique pour la DFT, qui consiste à remplacer le système d'interaction à N corps par un système de particules non interactives, tout en préservant le même état fondamental. De cette manière, l'énergie fonctionnelle totale peut être exprimée comme suit :

$$E[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3(\vec{r}) + T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d^3(\vec{r})d^3(\vec{r}_2) + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.11)$$

Le potentiel externe est noté par V_{ext} , T_s tandis que représente l'énergie cinétique des électrons hypothétiques qui n'interagissent pas. Le troisième terme est l'énergie électrostatique classique (Hartree) des électrons, et l'ensemble des effets corporels est regroupé sous le terme d'énergie de corrélation d'échange E_{xc} . L'équation de Kohn-Sham est obtenue en dérivant la fonctionnelle d'énergie de Kohn-Sham par rapport à la densité électronique

$n(\vec{r})$, ce qui rappelle l'équation de Schrödinger :

$$H_{KS}\psi_i(\vec{r}) = [-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Dans l'équation ci-dessus, le potentiel est un potentiel effectif qui comprend le potentiel externe V_{ext} , le potentiel Hartree V_H , qui est représenté par l'intégrale de $\int d^3\vec{r}' n(\vec{r}') \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ et le potentiel de corrélation d'échange $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$, où les électrons se déplacent indépendamment. correspond aux fonctions propres correspondant aux valeurs . Ainsi, on peut exprimer l'hamiltonien de Kohn-Sham dans l'équation 2.12 de la manière suivante :

$$H_{KS}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Théoriquement, les équations de Kohn-Sham sont exactes. Cependant, la forme fonctionnelle de $E_{xc}[n(\vec{r})]$ reste inconnue, ce qui nécessite d'effectuer des approximations supplémentaires. Les quatre termes qui composent la contribution énergétique totale sont :

- **L'énergie cinétique** ($-\frac{1}{2}\nabla^2$) : Kohn et Sham ont introduit une série d'orbitales pour le calcul de la densité électronique, bien qu'il soit essentiel de préciser que ces orbitales ne reflètent pas toujours directement la densité électronique réelle. Toutefois, la connexion entre les orbitales de Kohn-Sham et les fonctions d'onde électroniques réelles réside dans leur capacité à produire la même densité de charge. Ces orbitales sont également utilisées pour déterminer le terme d'énergie cinétique comme suit :

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{OCC} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.14)$$

- **Potentiel coulombien (pseudopotentiel)** : L'interaction entre l'électron et les différents noyaux atomiques se résume essentiellement au potentiel coulombien $V_{ext}(\vec{r})$. Pour prendre en compte cet aspect, ce potentiel coulombien est remplacé par un pseudopotentiel agissant sur les électrons de valence, créé par un noyau ionique inerte (appelé pseudonoyau), qui se compose des électrons du noyau et du noyau lui-même. Cela permet

de simplifier le système en réduisant le nombre d'électrons à traiter, comme le montre la figure 2.1(a). Ce pseudopotential sert d'estimation pour le potentiel nucléaire total, son efficacité dépend de sa capacité à reproduire des résultats expérimentaux. Pour élaborer un pseudopotential, il est nécessaire que la fonction d'onde entièrement électronique soit en accord avec la fonction pseudo-onde dans un rayon limite défini, comme illustré dans la figure 2.1(b).

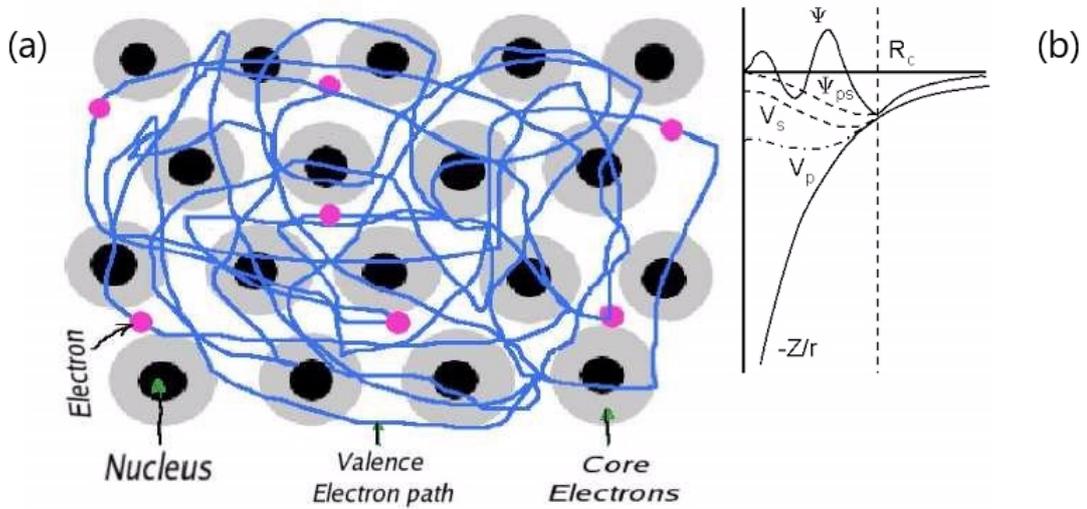


FIG. 2.1 – (a) Le mouvement des électrons périphériques se produit au sein d'une structure fixe composée de noyaux ioniques, qui sont chimiquement inactifs. Cette structure inclut à la fois les noyaux eux-mêmes ainsi que les électrons associés aux noyaux.

(b) Illustration d'une fonction d'onde atomique purement électronique (représentée par une ligne continue) accompagnée de la fonction de pseudo-onde atomique correspondante (représentée par une ligne pointillée). Cette représentation montre également le potentiel de Coulomb externe et le pseudopotential associé.

- **Potentiel de Hartree** $V_H(\vec{r})$: La répulsion coulombienne exercée sur l'électron en position est représentée par le potentiel de Hartree, conformément aux équations de Kohn-Sham. Cette répulsion est déterminée en fonction de la densité de charge totale, qui inclut tous les autres électrons en positions (\vec{r}) dans ce cas particulier. Le potentiel de Hartree se formule ainsi :

$$V_H = \int \frac{n(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (2.15)$$

Le potentiel de Hartree est crucial pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, car il est directement lié à la densité de charge du système. Pour calculer cette densité de charge, nous utilisons des fonctions d'onde à particule unique, qui ne peuvent être obtenues qu'en résolvant les équations de Kohn-Sham. Cela crée le défi de résoudre un ensemble d'équations interdépendantes. Pour déterminer le potentiel effectif, il est nécessaire de procéder par itérations en utilisant un ensemble initial de fonctions d'onde à particule unique tel que le résultat final de cette méthode est appelé solution auto-cohérente. La méthode employée pour résoudre cette équation complexe est illustrée dans la figure 2.2.

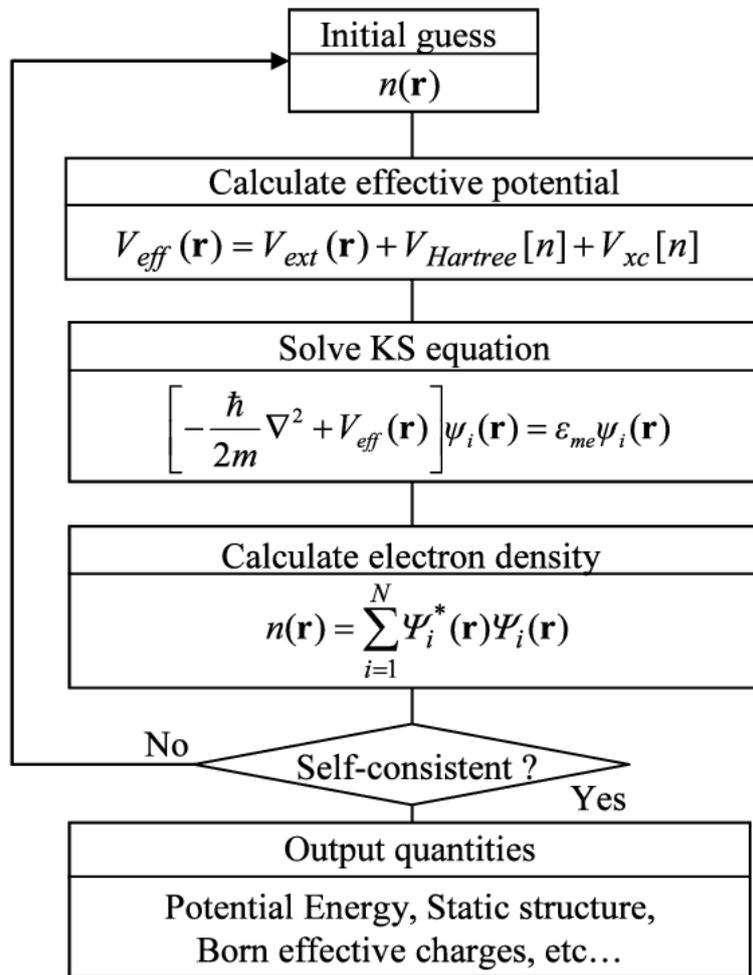


FIG. 2.2 – Organigramme illustrant les différentes étapes de la boucle itérative de Kohn-Sham dans les codes de la DFT.

- **Potentiel de corrélation d'échange** : Le potentiel le plus déterminant dans

les équations de Kohn-Sham est V_{xc} , car il prend en compte les effets d'échange et de corrélation. Dans les sections suivantes, nous commençons par clarifier ces notions d'échange et de corrélation, puis nous abordons l'examen de plusieurs approximations essentielles pour évaluer ces effets.

2.5 Fonctionnelles d'échange-corrélation

La mise en pratique des calculs en DFT présente certains défis, notamment l'impossibilité ou la grande difficulté de déterminer la forme précise de E_{xc} . Pour surmonter ce problème, il est nécessaire de recourir à des approximations. Depuis l'introduction de la DFT, une multitude de fonctionnelles approximatives, avec des niveaux de complexité variés, ont été développées.

2.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Les fonctionnelles d'échange-corrélation les plus anciennes, les plus simples et néanmoins parmi les plus importantes, sont celles basées sur l'approximation de la densité locale (LDA) [3]. Dans cette approche, l'énergie d'échange-corrélation d'un système est approximée par celle d'un gaz d'électrons uniforme ayant la même densité [6]. Ce gaz homogène est le seul système pour lequel la forme exacte de l'énergie d'échange-corrélation est connue. La LDA repose uniquement sur la densité locale, ce qui conduit à une expression énergétique globale :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.16)$$

Dans cette situation, ϵ_{xc}^{hom} désigne la densité d'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène avec une densité électronique $n(\vec{r})$ [7, 8], tandis que le potentiel d'échange-corrélation est obtenu en tant que dérivée fonctionnelle énergétique, comme présenté ci-dessous :

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.17)$$

La LDA permet d'obtenir une estimation relativement précise de l'énergie d'échange, avec une erreur d'environ 10 %. Cependant, l'énergie de corrélation, qui est généralement beaucoup plus faible, a tendance à être surestimée, parfois jusqu'à deux fois sa valeur réelle. Il est important de noter que ces deux erreurs se compensent partiellement et qu'elle permet de présager avec une précision de 10 % à 20 % l'énergie d'ionisation des atomes, les énergies de dissociation des molécules et les énergies de cohésion [9]. De plus, elle arrive à atteindre une précision d'environ 2 % pour les longueurs de liaison dans les molécules et les solides [10].

2.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La LDA a été améliorée par Hohenberg et Kohn [3] avec l'introduction d'un terme d'expansion du gradient de densité d'ordre supérieur, connu sous le nom d'approximation d'expansion de gradient (GEA). Cependant, la GEA ne parvient pas à reproduire les propriétés fondamentales du trou d'échange-corrélation associé à la LDA et perd ainsi sa signification physique, en constatant que les règles de somme sont violées et qu'il n'y a aucune contrainte sur la divergence de l'échange négatif. Malgré ces défauts, la GEA offre un cadre pour construire le trou d'échange-corrélation utilisé dans la GGA [11], en introduisant une coupure spatiale réelle du trou d'échange GEA [12] et en ajoutant une fonction de gain $F_{xc}[n(\vec{r}), \nabla(\vec{r})]$ pour ajuster la densité d'énergie de la LDA et pour obtenir l'énergie d'échange :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r}), \nabla(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.18)$$

Lorsque la fonctionnelle énergétique est exprimée sous forme d'intégrale, l'expression générale de $E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})]$ prend la forme suivante :

$$V_{xc}^{GGA} = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.19)$$

Lorsque les variables de spin sont prises en compte, l'expression de la fonctionnelle énergétique dans le cadre de la GGA se transforme en :

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla n_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla n_{\downarrow}(\vec{r})] d(\vec{r}) \quad (2.20)$$

L'ensemble de méthodes GGA a été introduit par Perdew et Wang [11], et l'une d'entre elles a été simplifiée pour devenir la fonctionnelle PBE, du nom de ses concepteurs : Perdew, Burke et Ernzerhof [12]. Les GGA ont représenté une avancée significative par rapport à la LDA, car elles prenaient en compte non seulement la densité électronique locale, mais aussi ses gradients. En particulier, la PBE s'est distinguée par sa simplicité et son remarquable degré de précision. Ses principales caractéristiques résident dans l'utilisation de la densité électronique locale, son gradient, ainsi que les gradients du second ordre dans les facteurs de gain $F(x)$ et $F(c)$. Grâce à sa capacité à décrire avec précision une grande variété de matériaux et leurs propriétés, la PBE est devenue le choix privilégié des chercheurs dans de nombreux domaines. Cependant, il est crucial de reconnaître les limites de la LDA et des GGA.

Bien que ces méthodes aient permis des progrès, elles se révèlent souvent insuffisantes pour prédire les bandes interdites des semi-conducteurs ou pour modéliser les structures électroniques complexes des systèmes fortement corrélés, tels que les isolants de Mott. Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation, qui prend en compte les effets complexes des interactions entre électrons dans le cadre de la mécanique quantique, est un élément clé en DFT. Cette composante, qui n'est pas totalement prise en compte par la LDA et la GGA, doit être estimée avec précision pour garantir la fiabilité des calculs DFT.

2.5.3 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides [13] appartiennent à une catégorie de fonctionnelles d'échange-corrélation en DFT qui combinent une partie de l'échange exact de la théorie de Hartree-Fock [2] avec l'énergie d'échange-corrélation restante, obtenue soit à partir de méthodes « ab-initio », soit de manière empirique. La fonctionnelle d'échange exacte, exprimée en

termes d'orbitales de Kohn-Sham [5] plutôt qu'en fonction de la densité, est connue sous le nom de fonctionnelle de densité implicite. L'approche hybride a été introduite par Axel Becke en 1993 [14], et l'intégration de l'échange Hartree-Fock (HF), également appelé échange exact, permet d'améliorer la précision de divers calculs de propriétés moléculaires de manière simple. Parmi ces propriétés, on trouve les énergies d'atomisation, les longueurs de liaison et les fréquences de vibration, qui sont souvent mal estimées avec des fonctionnelles classiques ab-initio. Une variante couramment utilisée est la fonctionnelle Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [13], donnée par :

$$E_{xc}^{hyb} = \alpha(E_x^{HF} - E_x^{GGA}) + E_{xc}^{GGA} \quad (2.21)$$

Dans le but d'optimiser l'efficacité des calculs, la fonction de corrélation d'échange HSE emploie un potentiel de Coulomb ajusté par une fonction de défaillance pour déterminer la composante d'énergie d'échange. Les fonctionnelles HSE sont reconnues pour leur capacité à améliorer la précision des fonctionnelles semi-locales classiques, telle que la PBE, en particulier pour le calcul des bandes interdites des semi-conducteurs. De plus, leur coût de calcul est inférieur à celui d'autres fonctions hybrides. La formule de l'énergie d'échange-corrélation s'exprime comme suit :

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}(\omega) \quad (2.22)$$

Dans ce contexte, le paramètre de mélange est noté α , tandis que ω est un paramètre ajustable qui définit la nature à courte portée de l'interaction. Les valeurs standards, $\alpha = \frac{1}{4}$ et $\omega = 0.2$, souvent référencées dans la HSE06 [14], ont montré des résultats satisfaisants pour la plupart des systèmes. Lorsque $\omega = 0$, la fonctionnelle d'échange-corrélation HSE se réduit à la fonctionnelle hybride PBE0. Dans ce cas, $E_x^{HF,SR}(\omega)$ représente la fonction d'échange exacte de Hartree-Fock à courte portée, tandis que $E_x^{PBE,SR}(\omega)$ et $E_x^{PBE,LR}(\omega)$ désignent respectivement, les composants à courte et à longue portée. La fonction d'échange et la fonction de corrélation PBE sont notées par $E_c^{PBE}(\omega)$.

2.6 Ensembles de bases pseudopotentielles

Les propriétés physico-chimiques des solides sont généralement plus influencées par les électrons de valence que par ceux du noyau. Pour simplifier les calculs, l'approximation du pseudopotentiel [15] (potentiel de base effectif) est utilisée. Cette approche repose sur l'idée de supprimer les électrons du noyau et le potentiel nucléaire attractif élevé, en les remplaçant par un pseudopotentiel plus faible. Ce dernier agit sur un ensemble de fonctions de pseudo-onde, plutôt que sur les véritables fonctions d'onde de valence. Ainsi, les électrons de valence sont décrits par des pseudo-fonctions, comme illustré sur la figure 2.3.

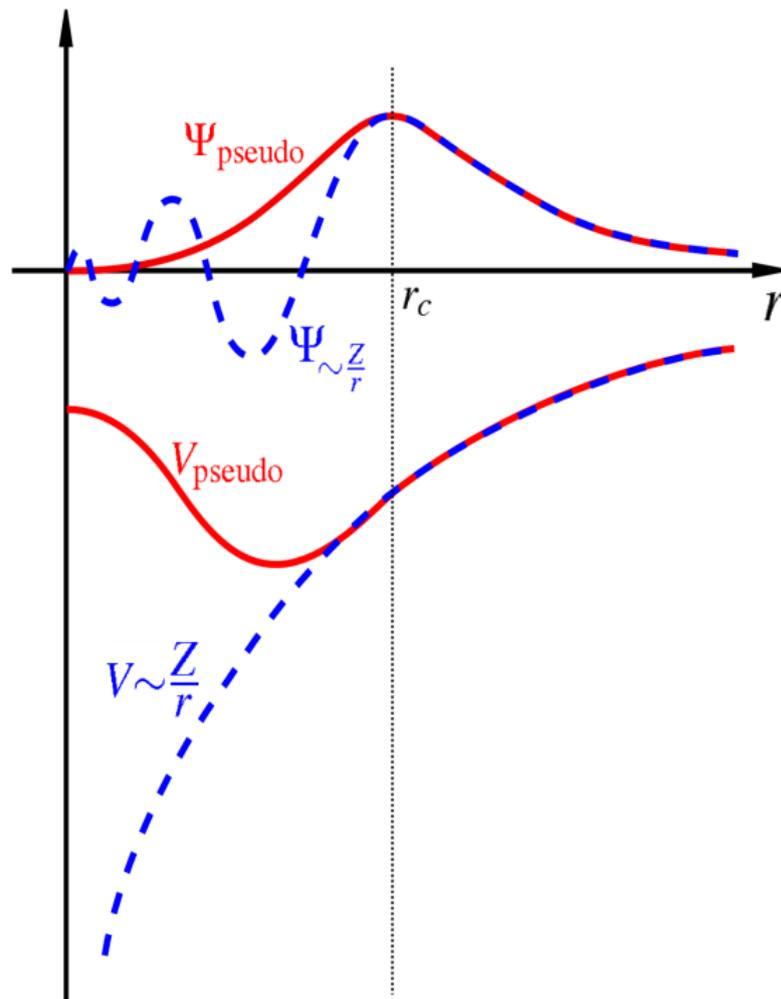


FIG. 2.3 – Illustration du potentiel et du pseudopotentiel.

Il existe plusieurs types de pseudopotentiels, tels que les pseudopotentiels ultra-doux (USPP), la méthode des ondes augmentées projetées (PAW), les ondes planes orthogonalisées (OPW) et les pseudopotentiels conservateurs de normes (NCPP), telle que la convergence des approches USPP et PAW repose sur un nombre relativement restreint d'ondes planes.

Dans nos calculs, nous utilisons la technique des ondes augmentées par projecteur (PAW), une méthode d'onde plane améliorée proposée par Blöchl et intégrée dans le logiciel VASP. La fonction d'onde de tous les électrons $|\psi^{AE}\rangle$ est représentée selon la méthode PAW de la manière suivante :

$$|\psi^{AE}\rangle = |\psi_\nu^{PS}\rangle + \sum_i C_i (|\phi_i^{AE}\rangle - |\psi_i^{PS}\rangle) \quad (2.23)$$

Où $|\psi_\nu^{PS}\rangle$ est la pseudo-fonction des électrons de valence et ϕ_i sont les fonctions locales qui sont définies dans l'espace centré au coeur des atomes.

Les pseudopotentiels PAW [16] conservent ces structures pour tous les électrons, fournissent des résultats supérieurs pour les métaux alcalins et de transition et sont plus faciles à générer que d'autres types de pseudopotentiels, comme les pseudopotentiels ultra-doux.

2.7 Méthodes de simulation

Dans nos calculs, nous avons employé des méthodes de simulation fondées sur le calcul des phonons, la dynamique moléculaire et les techniques de Monte Carlo.

2.7.1 Les phonons

Dans les cristaux, les atomes vibrent de manière collective, et ces mouvements atomiques collectifs sont généralement représentés par des phonons. Le calcul des phonons est largement utilisé en recherche en raison de sa grande capacité prédictive. Il permet de

prédire avec précision des propriétés thermiques telles que la capacité thermique, la dilatation thermique et la conductivité thermique. De plus, des données systématiques sur les propriétés des phonons peuvent être obtenues grâce à des calculs de phonons à haut débit.

Les avancées dans les calculs de premiers principes, associées à l'amélioration des performances des ordinateurs au cours des dernières décennies, ont permis de réaliser des calculs de phonons qui s'accordent souvent bien avec les résultats expérimentaux, ce qui les a rendus comme un outil standard en science et en ingénierie.

Pour obtenir un calcul précis des phonons, il est nécessaire d'avoir des dérivées exactes du potentiel cristallin par rapport aux déplacements atomiques, connues sous le nom de constantes de force. Avant que les calculs de premiers principes ne deviennent disponibles comme outils de simulation, il était difficile d'obtenir ces constantes de force de manière systématique et précise. Le calcul de phonons, utilisé dans notre travail, repose sur l'approche des supercellules à déplacement fini, qui sert de moteur pour déterminer les forces atomiques. Les constantes de force sont calculées à partir d'un nombre suffisant de supercellules avec différents ensembles de déplacements, et les forces correspondantes sont obtenues via le calcul de premiers principes. Les phonons sont ensuite calculés de manière exacte en utilisant des vecteurs d'onde proportionnels à la forme de la supercellule par rapport à la cellule primitive. Pour les autres vecteurs d'onde, les phonons sont obtenus par interpolation. En pratique, une supercellule contenant plusieurs centaines d'atomes permet souvent d'obtenir des résultats raisonnables pour les phonons par interpolation, bien que la précision requise dépende des objectifs spécifiques du calcul.

2.7.2 La dynamique moléculaire

Dans la dynamique moléculaire à température canonique, une température constante est maintenue grâce à un thermostat Nosé-Hoover. Dans cette méthode, le système est connecté à un thermostat externe, garantissant que les atomes interagissent avec l'environnement à une température déterminée.

La dynamique moléculaire (MD) permet aux atomes du système d'interagir entre eux de manière évolutive et dynamique sur une période de temps déterminée. En mécanique classique, la force peut être exprimée comme suit :

$$F_i(t) = m \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \quad (2.24)$$

On utilise l'intégration de Verlet pour résoudre les équations du mouvement de Newton, ce qui permet de calculer les trajectoires des atomes en dynamique moléculaire. En se basant sur les développements de Taylor, la vitesse peut être définie comme suit :

$$V_i(t + dt) = V_i(t) + \frac{F_i(t + dt) + F_i(t)}{2m} dt \quad (2.25)$$

Dans ce contexte, il est crucial de définir l'intervalle de temps pour la dynamique moléculaire. Dans l'état microcanonique (où le nombre d'atomes, le volume et l'énergie totale du système demeurent constants), l'algorithme de Verlet permet de calculer avec une grande précision la vitesse et les positions des atomes. Dans le cas du Quenched-MD, le système est « refroidi » très rapidement en tenant compte de la relation $F_i V_i < 0$. Cependant, cette méthode peut restreindre les configurations aux minima locaux déterminés par les états initiaux. Alors, il est essentiel de définir soigneusement les configurations initiales, ou celles-ci devraient être le fruit d'autres simulations, comme le schéma de Monte Carlo présenté dans la section suivante.

2.7.3 Monte Carlo

Dans le cadre de la simulation, la méthode Monte Carlo présente plusieurs applications. Elle entraîne une itération et une relaxation aléatoire du système jusqu'à ce qu'il atteigne son énergie minimale globale. L'approche Monte Carlo se compose d'étapes initiées par un mouvement aléatoire. Dans un premier temps, l'énergie de la configuration initiale du système est calculée, après, de manière aléatoire un des atomes est déplacé et le calcul de l'énergie de la nouvelle configuration est évalué. Ainsi, une comparaison

entre les énergies des deux configurations sera faite pour conserver la plus faible parmi elles. Par conséquent, la probabilité de Boltzmann, $\exp(\frac{\Delta E}{k_{\beta}T})$, est calculée si l'énergie est supérieure à celle de l'état initial, où ΔE est la différence d'énergie, k_{β} est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Pour parvenir au minimum global, il est essentiel de franchir une barrière énergétique. Les étapes antérieures sont répétées pendant une durée déterminée, ce qui permet de générer une chaîne de Markov comportant N configurations. Ces étapes sont renouvelées en abaissant progressivement la température du système, soit de manière linéaire, soit exponentielle, en se basant sur les configurations de la chaîne de Markov. Lorsque la température est réduite plusieurs fois jusqu'à satisfaire les critères requis, la méthode Monte Carlo permet d'atteindre un minimum global.

2.8 Approche Computationnel

Dans le cadre de cette thèse, nous employons le logiciel commercial VASP pour effectuer nos calculs DFT. Cette section est consacrée à la présentation de ce code ainsi qu'à ses paramètres d'entrée et de sortie.

2.8.1 Code VASP

Le package de modélisation Vienna Ab-initio (VASP) est un logiciel conçu en langage FORTRAN, permettant de simuler des matériaux à l'échelle atomique selon des principes fondamentaux [17]. VASP permet la création de systèmes périodiques en utilisant des cellules unitaires répétées dans l'espace tridimensionnel. En appliquant la DFT pour résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps, ou dans le cadre de la théorie de la densité, le schéma Hartree-Fock (HF) permet d'identifier l'état électronique fondamental d'un système donné.

2.8.1.1 Fichiers d'entrée du VASP

VASP dispose de quatre fichiers d'entrée principaux : POSCAR, POTCAR, INCAR et KPOINT.

- **POSCAR** inclut la structure du réseau initial ainsi que les positions ioniques.
- **POTCAR** egroupe les pseudopotentiels de chaque atome du système.
- **INCAR** représente le fichier central d'entrée qui regroupe la plupart des mots-clés utilisés pour les calculs, tels que l'énergie de coupure, les paramètres de maculage, les paramètres de convergence, etc.
- **KPOINTS** fournit les coordonnées et le poids des k-points dans la zone Brillouin utilisée pour l'échantillonnage.

2.8.1.2 Fichiers de sortie du VASP

VASP possède trois fichiers de sortie principaux : CONTCAR, OUTCAR et OSZICAR.

- **CONTCAR** est un fichier qui contient la structure du réseau et les positions ioniques après chaque optimisation et il est rédigé et renouvelé à la fin de chaque étape ionique.
- **OUTCAR** représente la sortie principale de VASP et contient la plupart des données de sortie du calcul.
- **OSZICAR** est une version simplifiée du fichier OUTCAR, qui résume les informations en une seule ligne pour chaque étape électronique. Ce fichier permet de retrouver

facilement le nombre d'itérations, l'énergie totale et la variation de l'énergie totale.

2.9 Conclusion

En résumé, la DFT est un outil informatique très puissant pour résoudre les structures électroniques dans les systèmes à plusieurs corps. Dans ce chapitre, nous avons abordé les fondements théoriques de la DFT, en discutant des différentes approximations fréquemment utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger, ainsi que des descriptions des applications possibles. De plus, nous avons fourni un aperçu succinct du logiciel développé pour traiter divers problèmes.

Bibliographie

- [1] M. Born and W. Heisenberg, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” in *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, vol. 31, no. 4, pp. 216–246, 1985, doi : [10.1007/978-3-642-61659-4_16](https://doi.org/10.1007/978-3-642-61659-4_16).
- [2] J. C. Slater, “A Simplification of the Hartree-Fock Method,” *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, pp. 385–390, Feb. 1951, doi : [10.1103/PhysRev.81.385](https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964, doi : [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [4] M. Probert, “Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods, by Richard M. Martin,” *Contemp. Phys*, vol. 52, no. 1, pp. 77–77, Jan. 2011, doi : [10.1080/00107514.2010.509989](https://doi.org/10.1080/00107514.2010.509989).
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi : [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [6] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, Aug. 1980, doi : [10.1103/PhysRevLett.45.566](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566).
- [7] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, May 1981, doi : [10.1103/PhysRevB.23.5048](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249, Jun.

-
- 1992, doi : [10.1103/PhysRevB.45.13244](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244).
- [9] I. I. Mazin, M. D. Johannes, L. Boeri, K. Koepernik, and D. J. Singh, “Problems with reconciling density functional theory calculations with experiment in ferropnictides,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 8, p. 085104, Aug. 2008, doi : [10.1103/PhysRevB.78.085104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.085104).
- [10] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, “Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 8, p. 085104, Feb. 2009, doi : [10.1103/PhysRevB.79.085104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.085104).
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhaisal, “Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, Sep. 1992, doi : [10.1103/PhysRevB.46.6671](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671).
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi : [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [13] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential,” *J. Chem. Phys*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, May 2003, doi : [10.1063/1.1564060](https://doi.org/10.1063/1.1564060).
- [14] A. D. Becke, “A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories,” *J. Chem. Phys*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993, doi : [/10.1063/1.464304](https://doi.org/10.1063/1.464304).
- [15] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-Conserving Pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 43, no. 20, pp. 1494–1497, Nov. 1979, doi : [10.1103/PhysRevLett.43.1494](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494).
- [16] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, Dec. 1994, doi : [10.1103/PhysRevB.50.17953](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953).
- [17] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, Oct. 1996, doi : [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169).

Chapitre 3: Ajustement du ferromagnétisme et amélioration de la structure électronique de la monocouche TiI_3 par dopage substitutionnel d'atomes de métaux de transition 3d : Etude ab-initio

3.1 Introduction

Grâce à leurs propriétés uniques et à leurs applications prometteuses dans le stockage de données et les dispositifs spintroniques, de nombreux chercheurs accordent une grande attention aux matériaux 2D van der Waals. Le triiodure de titane (TiI_3), qui est classé parmi les trihalogénures de métaux de transition de la forme MX_3 , (M est un métal de transition, X est un halogène), a suscité un intérêt croissant, notamment après les monocouches CrI_3 et VI_3 .

Dans le cadre de cette thèse, nous investiguons les caractéristiques structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche TiI_3 pure et dopée avec des TM 3d (TM=Sc, V, Cr, Mn et Fe), à l'aide des calculs ab-initio basés sur l'approximation $GGA + U_{eff}$.

Les calculs de phonons sont utilisés pour vérifier la stabilité dynamique de la monocouche TiI_3 , tandis que la simulation de la dynamique moléculaire ab-initio (AIMD) est employée pour étudier la stabilité thermique des monocouches TiI_3 pure et dopées.

3.2 Détails de calcul

Nous avons effectué nos calculs en se basant sur le Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [1], dans le cadre de la DFT, en employant la méthode des ondes augmentées projetées (PAW) [2] et en utilisant l'approximation $GGA + U_{eff}$ [3] pour prendre en compte l'effet de la forte corrélation existant dans les TM 3d.

Les propriétés magnétiques de la monocouche TiI_3 ont été analysées en utilisant des valeurs de U_{eff} de 1, 2, 3, 4, 5 et 6 eV pour les états 3d du Ti. Pour les éléments dopants Sc, V, Cr, Mn et Fe, nous avons sélectionné des valeurs de U_{eff} en accord avec celles rapportées dans des travaux antérieurs [4, 5]. Dans l'ensemble de nos calculs, la coupure énergétique a été fixée à 500 eV.

Une supercellule de $2 \times 2 \times 1$ est construite par la fixation, dans la direction Z, d'une couche de vide de 15 Å hors du plan. On a utilisé un maillage k-point de $6 \times 6 \times 1$ pour l'optimisation de la géométrie dans le schéma Monkhorst-Pack [6]. Pour les calculs de relaxation et de structures électroniques on a fixé le maillage à $15 \times 15 \times 1$ k-points. Les constantes de réseau et les positions atomiques ont été optimisées jusqu'à ce que l'énergie totale soit inférieure à 10^{-6} eV et que les forces sur chaque atome soient réduites à moins de 0.01 eV/Å.

Les calculs des phonons, pour la monocouche TiI_3 pure, ont été effectués en utilisant une supercellule de $2 \times 2 \times 1$ et en appliquant une approche par déplacement à nombre fini, comme précisé par le code Phonopy. Pour évaluer la stabilité thermique des monocouches

TiI_3 pure et dopées aux métaux de transition, nous avons également utilisé une supercellule de $2 \times 2 \times 1$ en AIMD. Cette simulation a été réalisée avec un thermostat Nosé-Hoover. Via l'algorithme de Verlet, on a intégré l'équation de mouvement de Newton avec un pas de temps de 1 fs. Pour visualiser les structures atomiques, nous avons utilisé le logiciel VESTA. Le maillage k-point a été choisi à $3 \times 3 \times 1$ pour les simulations AIMD et les phonons.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Structures optimisées et stabilités

Dans le groupe spatial $P\bar{3}1m$, la monocouche TiI_3 adopte une structure en sandwich I-Ti-I, semblable à celle du matériau CrI_3 synthétisé précédemment [7]. Les ions magnétiques Ti^{3+} sont entourés de six ions I^- formant ainsi des structures octaédriques, comme le montre la figure 3.1. D'après le tableau 3.1, la constante de réseau optimisée pour la monocouche TiI_3 pure est de 7.32 Å, elle est en accord avec les valeurs rapportées dans les études antérieures 7.21 Å [8] et 7.07 Å [9], et proche de celle mesurée de la monocouche CrI_3 (6.890 Å) [7].

TAB. 3.1 – Constante de réseau optimisée, a , longueur de la liaison TM-Ti d , angle de liaison TM-I-Ti, θ et énergie de formation E_{form} , dans des conditions riches en Ti et riches en I des monocouches TiI_3 pure et dopées par TM (TM=Sc, V, Cr, Mn et Fe).

Système	$a(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	E_{form} en Ti-riches (eV)	E_{form} en I-riches (eV)
Pur	7.3251	$4.232(d_{Ti-Ti})$	$94.723(d_{Ti-TM-Ti})$	-	-
Sc-dopé	7.332	4.241	94.168	- 5.494	-10.056
V-dopé	7.314	4.173	94.684	- 3.785	-5.780
Cr-dopé	7.311	4.215	95.422	-1.312	-3.378
Mn-dopé	7.267	4.134	94.573	-1.268	-2.713
Fe-dopé	7.297	4.191	96.394	-1.113	-2.314

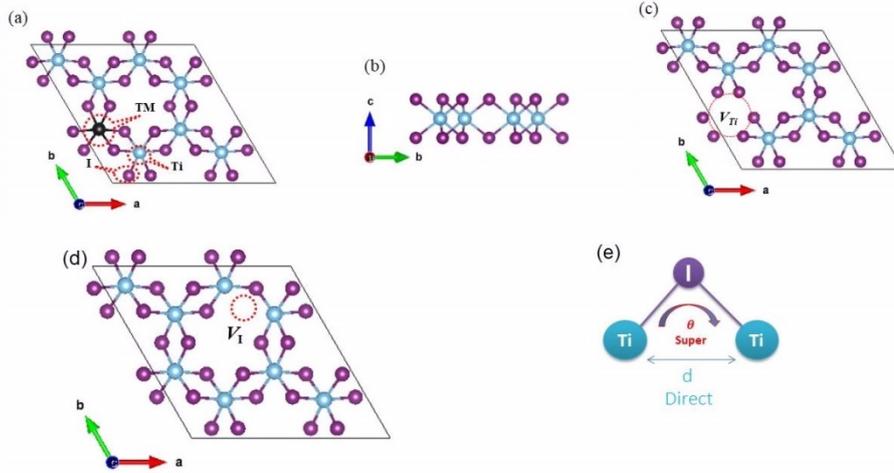


FIG. 3.1 – (a) Vue de dessus et (b) vue latérale de la supercellule $2 \times 2 \times 1$, (c) lacune Ti (V_{Ti}), (d) lacune I (V_I), et (e) Schéma des interactions d'échange direct et de super échange.

Les monocouches TiI_3 dopées par les métaux de transition Sc, V, Cr, Mn et Fe, représentées dans la figure 3.1, sont constituées d'une supercellule $2 \times 2 \times 1$ contenant 7 atomes de Ti, 24 atomes d'I et 1 atome de TM, ce qui correspond à une concentration de dopage de 12.5 %. A la lumière des résultats obtenus, il apparaît clairement que l'incorporation des atomes magnétiques dans la matrice TiI_3 pure a entraîné une légère déformation de sa structure cristalline. Par conséquent, de petites variations ont été relevées dans les paramètres de réseau optimisés a , les longueurs de liaison d et les angles θ , comme le montre le tableau 3.1, bien que ces valeurs demeurent proches de celles de la monocouche TiI_3 pure.

Afin de vérifier la stabilité dynamique de la monocouche TiI_3 , nous avons calculé la dispersion des phonons, comme illustré à la figure 3.2. Au point Γ , nous observons la présence de quelques modes acoustiques imaginaires, un phénomène déjà constaté dans d'autres matériaux bidimensionnels [8, 10]. Toutefois, le système peut conserver sa stabilité dynamique si les fréquences imaginaires dans la branche acoustique des phonons à grande longueur d'onde restent faibles (inférieures à 1 cm^{-1}). Ainsi, cette petite région autour du point Γ dans la première zone de Brillouin et ces fréquences imaginaires pour-

raient être dues à l'effet de simulation ou à des instabilités structurales causées par des ondulations de longue portée.

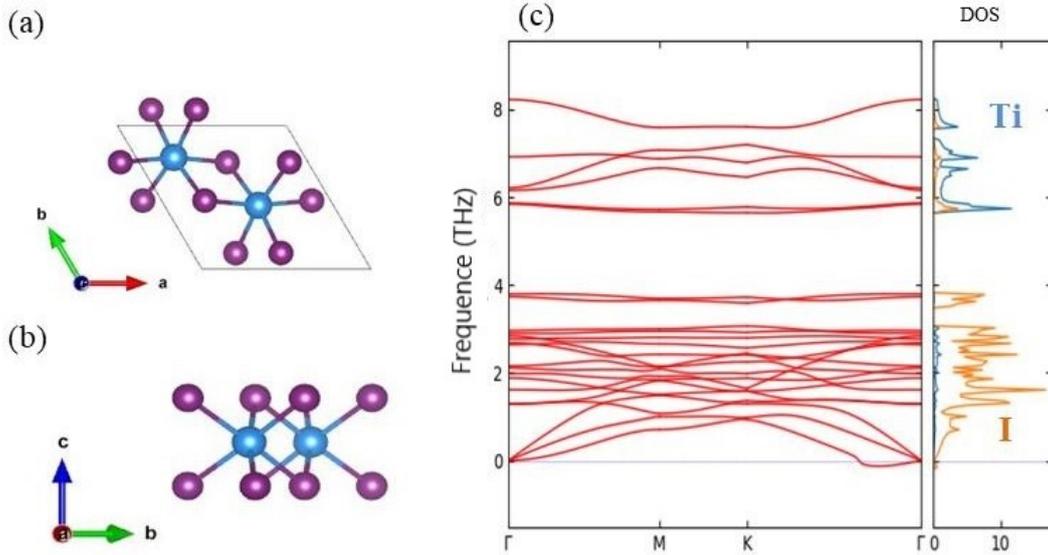


FIG. 3.2 – (a) Vue de dessus et (b) Vue latérale de la monocouche TiI_3 , (c) Spectre des phonons et densité d'états de la monocouche TiI_3 .

D'après la figure 3.2(c), la fréquence de vibration maximale a été estimée à 8.3 THz, ce qui dépasse celle de la monocouche CrI_3 (7.32 THz). De plus, en se basant sur le spectre des phonons et la courbe de densité d'états, il est constaté que les atomes d'iode (I) contribuent principalement aux basses fréquences ($0 < \epsilon < 3.9$ THz), tandis que les atomes de titane (Ti) sont majoritairement responsables des hautes fréquences ($5.7 < \epsilon < 8,3$ THz). En comparant les poids atomiques des éléments Ti (47.86) et I (126.9), on constate que les atomes de Ti sont les principaux contributeurs aux phonons à haute énergie, tandis que les atomes d'iode (I) interviennent principalement dans les phonons à basse énergie, comme illustré dans la figure 3.2(c). Cela confirme que la monocouche TiI_3 est dynamiquement stable.

De plus, des simulations AIMD ont été effectuées sur une période de 4 ps à 500 K pour évaluer la stabilité thermique des monocouches TiI_3 pure et dopées avec des atomes de TM. La figure 3.3 montre l'évolution des énergies totales au cours du temps. Les faibles

variations observées dans ces énergies indiquent que les systèmes conservent une stabilité thermique à température ambiante pendant 4 ps à 500 K. En outre, comme le montre la figure 3.3, après le processus de chauffage simulé, les structures cristallines conservent leur configuration hexagonale initiale, avec seulement des déformations locales mineures.

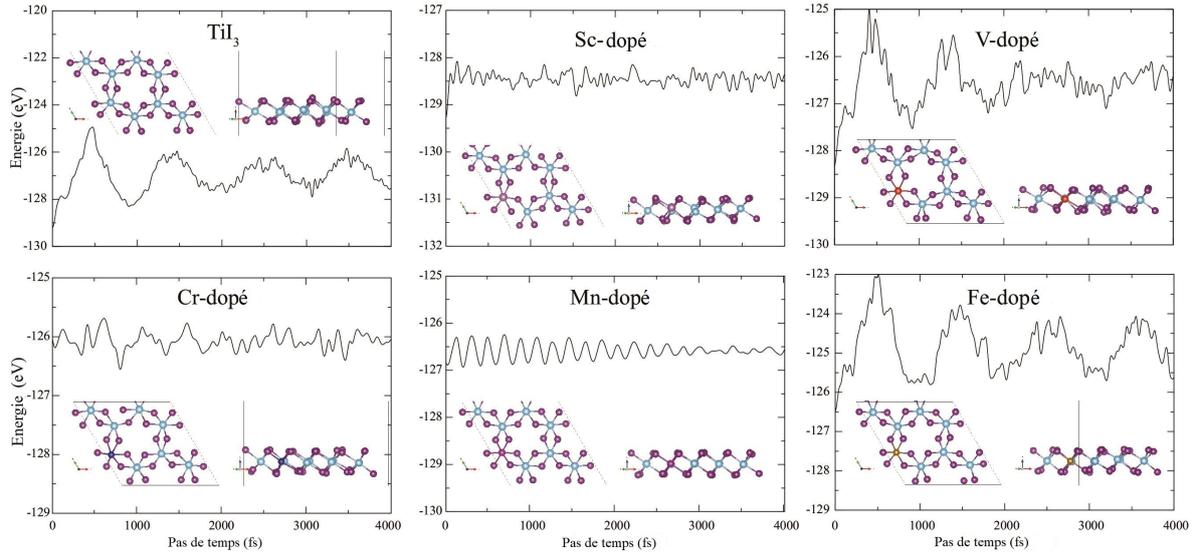


FIG. 3.3 – Évolution de l'énergie totale de fluctuation en fonction du temps lors de la simulation AIMD à 500 K, avec les vues de dessus et de côté des monocouches TiI_3 pure et dopées par des métaux de transition après 4 ps.

Les travaux précédents de Geng et al. [8] et de Fang et al. [9] ont démontré la stabilité thermique et dynamique de la monocouche TiI_3 à l'aide de calculs de spectre des phonons et de simulations AIMD, ce qui nous permet d'aboutir à des conclusions en parfait accord avec leurs résultats.

Nous avons également vérifié la stabilité structurale de nos monocouches TiI_3 , qu'elles soient pure ou dopées avec des TM, en calculant l'énergie de formation. Dans un premier temps, pour examiner la stabilité de la monocouche TiI_3 avec des lacunes, comme illustré dans les figures 3.1(c) et 3.1(d), nous avons généré divers défauts ponctuels de surface, telle que la lacune de Ti (V_{Ti}) et celle d'I (V_I), afin de déterminer la configuration énergétique la plus stable. En retirant un atome de Ti et un atome d'iode de la supercellule $2 \times 2 \times 1$, nous avons créé respectivement un site vacant de Ti et un site vacant d'I, ce qui a conduit à

une relaxation complète de leur géométrie. Pour évaluer la stabilité relative des lacunes de Ti et d'I dans la monocouche TiI_3 , nous avons calculé l'énergie de formation des lacunes ($E_{\nu f}$) selon la relation suivante [11, 12] :

$$E_{\nu f} = E_{defect} - E_{TiI_3} + E_{Ti/I} \quad (3.26)$$

L'énergie totale de la monocouche pure, avec et sans défaut de lacune, est notée respectivement E_{defect} et E_{TiI_3} , tandis que $E_{Ti/I}$ représente l'énergie d'un atome isolé de Ti ou d'I. Le tableau 3.2 présente les énergies de formation des défauts de lacunes (V_{Ti}) et (V_I), et montre que l'énergie la plus faible correspond à la lacune de Ti, indiquant qu'il est plus facile de créer ce type de défaut dans les études expérimentales.

TAB. 3.2 – Énergie de formation des lacunes $E_{\nu f}$ aux sites de Ti (V_{Ti}) et d'I (V_I), ainsi que l'énergie de formation E_f sous des conditions riches en Ti et en I.

Sites vacants	$E_{\nu f}$	Energie de Formation (eV)	
		Ti-riches	I-riches
V_{Ti}	4.82	2.16	0.89
V_I	5.67	1.02	1.44

Nous avons également calculé l'énergie requise pour générer des lacunes en fonction du potentiel chimique de l'environnement, en utilisant l'équation suivante :

$$E_f = E_{defect} - E_{TiI_3} + \sum \eta_y \mu_y \quad (3.27)$$

Le terme η_y représente le nombre d'atomes y éliminés, qui est dans notre cas égal à -1, tandis que μ_y correspond au potentiel chimique de l'élément y (y étant Ti et I). Pour déterminer ce potentiel chimique, nous avons établi le calcul de l'expression suivante :

$$\mu_{TiI_3} \approx \mu_{Ti} + \mu_{I_2} \quad (3.28)$$

Le potentiel chimique de la monocouche pure, μ_{TiI_3} , est équivalent à l'énergie E_{TiI_3} , tandis que le potentiel chimique de l'atome stable Ti, μ_{Ti} , correspond à l'énergie E_{Ti} dans des

conditions riches en Ti. Dans ces conditions, la relation $2\mu_{I_2} = \mu_{TiI_3} - \mu_{Ti}$ est vérifiée. Cependant, dans des conditions riches en I, μ_{I_2} est équivalent à l'énergie totale E_{I_2} , qui représente l'énergie de la molécule I_2 dans sa phase cristalline stable, tandis que μ_{Ti} est donné par la relation $\mu_{TiI_3} - 3\mu_{I_2}$.

Ainsi, dans des conditions riches en I, il est clair, comme le montrent les résultats du tableau 3.2, que la lacune de Ti (V_{Ti}) possède l'énergie de formation la plus basse. Cela indique que V_{Ti} est la lacune dominante dans la monocouche TiI_3 , alors que dans des conditions riches en Ti, c'est la lacune d'I (V_I) qui présente la plus faible énergie de formation. Dans ce contexte, leurs énergies de formation sont calculées à partir de l'équation suivante :

$$E_f = E(TiI_3) - E(Ti) - 3E(I_2) \quad (3.29)$$

L'énergie totale optimisée de la cellule unitaire de la monocouche TiI_3 est notée $E(TiI_3)$, tandis que $E(Ti)$ représente l'énergie de l'atome de Ti isolé dans sa cellule unitaire. De son côté, $E(I_2)$ correspond à l'énergie totale de la molécule d'iode (I_2). Une valeur fortement négative de -3.15 eV a été observée, ce qui témoigne de la stabilité de la monocouche TiI_3 et suggère qu'elle peut être synthétisée expérimentalement, confirmant ainsi les résultats antérieurs.

Par ailleurs, nous avons déterminé l'énergie de formation des monocouches dopées par des éléments de transition (TM) en utilisant l'expression suivante [13] :

$$E_{form} = E_{doped} - E_{pure} + \mu_{Ti} - \mu_{TM} \quad (3.30)$$

Les énergies totales de la monocouche pure et de celles dopées par les éléments de transition (TM) sont notées respectivement E_{pure} et E_{doped} . Le potentiel chimique de l'atome de TM, μ_{TM} , est déterminé à partir de son état magnétique fondamental stable. Quant au potentiel chimique de l'atome Ti, μ_{Ti} , dans des conditions riches en Ti, il représente

l'énergie de l'atome Ti dans sa structure stable en réseau bcc. En revanche, dans des conditions riches en I, μ_{Ti} est donné par l'expression suivante :

$$\mu_{Ti} = \frac{E_{TiI_3} - 3E_{I_2}}{2} \quad (3.31)$$

Les énergies de formation des systèmes dopés sont toutes négatives, comme le montrent les résultats du tableau 3.1, ce qui indique qu'ils sont thermodynamiquement stables et que leurs interactions sont principalement exothermiques, suggérant ainsi qu'ils ne se décomposent pas facilement lors de la formation. En outre, dans des conditions riches en I, les énergies de formation sont plus faibles que celles trouvées dans des conditions riches en Ti, ce qui indique que l'incorporation des atomes de TM est plus favorable dans ces conditions. De plus, le dopage par le scandium (Sc) donne la plus stable monocouche dans un environnement riche en I, avec la plus faible énergie de formation de -10.056 eV.

3.3.2 Propriétés électroniques et magnétiques de la monocouche TiI_3 pure

Avant de discuter des effets du dopage sur la monocouche TiI_3 , il est important d'examiner ses propriétés électroniques et magnétiques à l'état pur. Nous avons donc étudié sa stabilité magnétique en calculant la différence d'énergie entre les états ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (Antiferromagnétique de Néel, Antiferromagnétique de type Stripy et Antiferromagnétique en Zigzag), définie par : $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$. Les résultats, présentés dans le tableau 3.3, confirment la stabilité ferromagnétique de la monocouche TiI_3 . Par la suite, nous avons calculé la température de Curie (T_C) via une simulation de Monte Carlo (MC), et avons obtenu une valeur de 16.4 K, ce qui n'est pas loin de la valeur de 9 K obtenue dans [9], en utilisant la même simulation Monte Carlo.

En outre, les structures de bandes polarisées en spin, présentées dans la figure 3.4, montrent que la monocouche TiI_3 se comporte comme un semi-conducteur dans les deux canaux de spin, avec des bandes interdites indirectes. Le gap obtenu par la méthode

TAB. 3.3 – Les différences d'énergie magnétique entre les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ΔE (meV) en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$.

Système	ΔE_{FM}	$\Delta E_{Neel-AFM}$	$\Delta E_{Stripy-AFM}$	$\Delta E_{Zigzag-AFM}$
Pur	0	25.39	41.33	20.18

TAB. 3.4 – La température de Curie, T_C (K), l'énergie d'anisotropie magnétique, MAE (meV), calculées pour la monocouche pure TiI_3 , en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$, ainsi que le moment magnétique, $M_{tot}(\mu_B)$ et $M_{Ti}(\mu_B)$ par cellule unitaire et atome de Ti, respectivement.

Système	T_C	MAE	M_{tot}	M_{Ti}
Pur	16.4	0.307	2	0.986

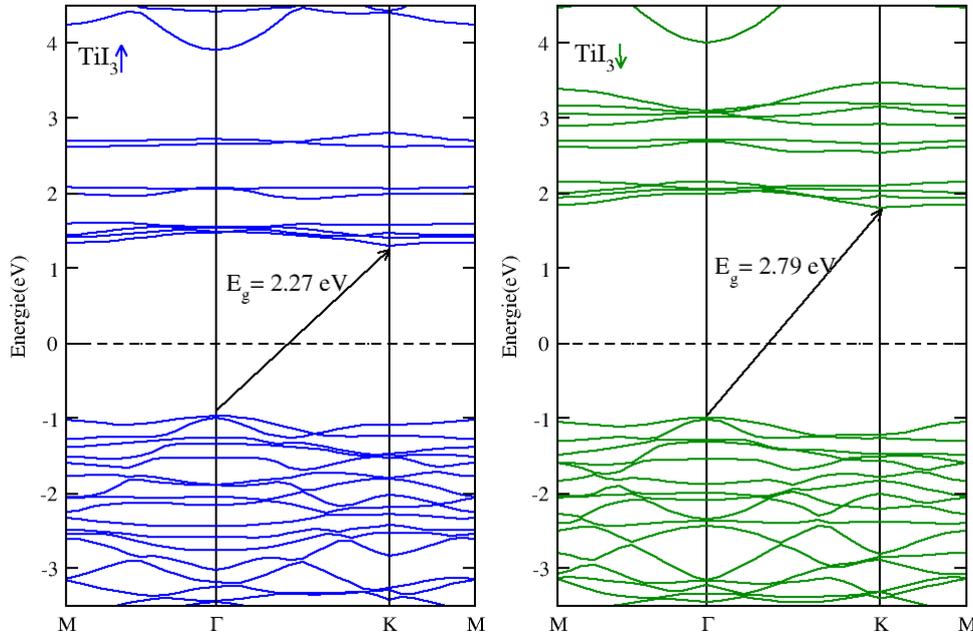


FIG. 3.4 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 pure.

$PBE + U_{eff}$ (avec $U_{eff} = 6.0$ eV) est de 2.27 eV, ce qui est en bon accord avec les valeurs obtenues par HSE06, soit 2.29 eV [8], et 2.18 eV [9].

La figure 3.5 montre que les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) présentent une distribution asymétrique pour les spins up et down, ce qui indique que la monocouche TiI_3 possède une nature magnétique, avec un moment magnétique total de

$2\mu_B$ par cellule unitaire.

Il convient de souligner que nous avons réalisé une série de calculs en variant les valeurs de U_{eff} pour les états 3d de l'atome Ti, allant de 0 à 6 eV. Nous avons constaté que les petites valeurs de U_{eff} (1, 2 et 3 eV) conduisent à un comportement semi-métallique, tandis que des valeurs plus élevées (4, 5, 6 eV et au-delà) entraînent un comportement semi-conducteur. Malgré cela, le moment magnétique total reste constant pour toutes les valeurs de U_{eff} . Cependant, nous avons observé une variation du moment magnétique local de l'atome Ti, qui s'étend de $0.879\ 2\mu_B$ à $0.986\ 2\mu_B$. Ainsi, nous avons choisi $U_{eff}=6.0$ eV, car cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus par la méthode HSE06 et correspond également à ceux rapportés dans des études précédentes [8, 9].

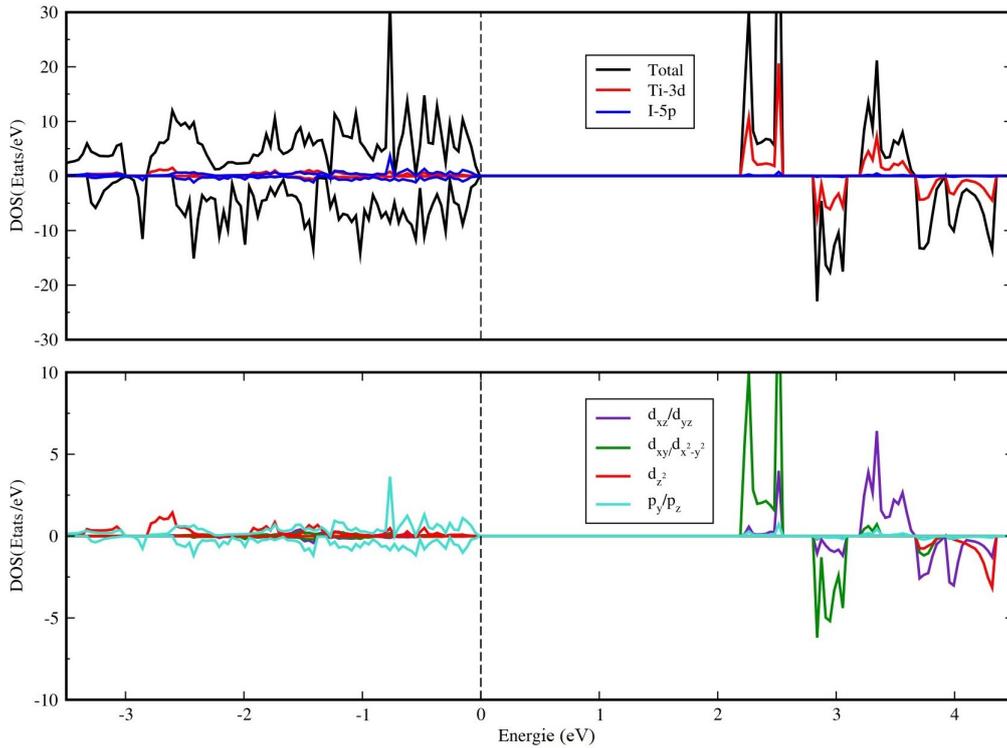


FIG. 3.5 – TDOS et PDOS de la monocouche TiI_3 pure.

De même, étant donné que la monocouche TiI_3 est considérée comme ayant une symétrie octaédrique, on peut observer, d'après la figure 3.5, que les niveaux d'énergie situés

en dessous du niveau de Fermi (E_F) comprennent des états 3d-Ti et 5p-I, ce qui indique une hybridation entre ces derniers. En revanche, les niveaux d'énergie situés au-dessus de E_F sont principalement composés d'orbitales 3d-Ti.

Selon les courbes de densité d'états partielles (PDOS), la distorsion trigonal causée par l'asymétrie dans l'occupation des orbitales dégénérées aboutit à une symétrie ponctuelle favorable D_{3d} . Cela engendre une séparation des orbitales 3d-Ti en deux ensembles : un triplé t_{2g} , qui se divise en un état singlet a_{1g} et un état doublet e'_g .

En outre, nous avons évalué la différence d'énergie de magnétisation entre les directions [001] et [100] pour la cellule unitaire. Les résultats indiquent que l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) est positive, avec une valeur de 0.307 meV par cellule unitaire, ce qui compense l'anisotropie magnétique hors plan (PMA) évoquée dans les études théoriques antérieures [8]. Les paramètres d'échange seront abordés en détail dans les sections suivantes.

3.3.3 Propriétés électroniques des monocouches TiI_3 dopées

Après avoir examiné la monocouche pure, nous avons analysé les propriétés électroniques et magnétiques du TiI_3 dopé par des éléments de transition (TM), afin d'évaluer comment ces propriétés varient avec les dopants magnétiques. Dans ce cadre, nous avons déterminé les structures de bandes polarisées en spin, ainsi que les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS). Nous avons également étudié l'effet de couplage spin-orbite (SOC) et calculé les températures de Curie (T_C) par le biais de simulations de Monte Carlo, tout en évaluant les énergies d'anisotropie magnétique (MAE).

3.3.3.1 Structures de bandes d'énergie des monocouches TiI_3 dopées

Les figures 3.7 à 3.10 démontrent clairement que tous les systèmes dopés conservent leur comportement magnétique, comme l'indiquent les asymétries entre les canaux de spin-up et de spin-down. Il est particulièrement intéressant de souligner que le dopage a un impact significatif sur les propriétés électroniques des monocouches dopées par rapport à celles de la monocouche non dopée.

Commençons par examiner la monocouche TiI_3 dopée au scandium (Sc), qui a été transformée d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte en un semi-conducteur à bande interdite directe dans les deux canaux de spin, se trouvant au point de symétrie Γ , comme l'illustre la figure 3.7.

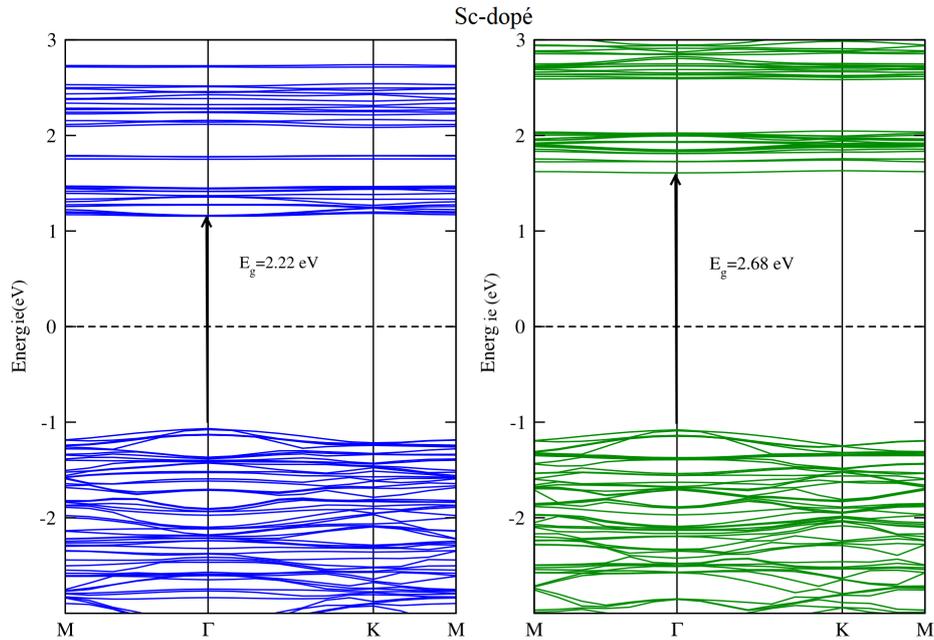


FIG. 3.6 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 dopée au Sc. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.

Le dopage substitutionnel avec le Sc a engendré de nouveaux niveaux d'énergie locaux liés à l'impureté magnétique dans les deux canaux de spin, entraînant ainsi une hybridation entre les orbitales 3d-Sc et 3d-Ti. De plus, la bande interdite de la monocouche dopée

a été réduite à 2.22 eV pour le spin-up et à 2.68 eV pour le spin-down, comme l'indique le tableau 3.4. L'ajout de Sc à la monocouche hôte TiI_3 a entraîné une modification de sa structure électronique, provoquant un léger rétrogradage des bandes interdites dans les canaux de spin up et down, avec des diminutions respectives de 0.05 eV et 0.11 eV par rapport à la monocouche TiI_3 pure. Cependant, un comportement semi-métallique a été noté dans le CrI_3 dopé au scandium (Sc) [4]. En revanche, l'ajout de l'atome de Sc à la monocouche VI_3 a entraîné un comportement métallique [14], tandis que le dopage substitutionnel de Sc dans la monocouche MoI_3 a conservé son caractère semi-conducteur [15].

En ce qui concerne les monocouches TiI_3 dopées au vanadium (V) et au chrome (Cr), ces nouveaux systèmes affichent un comportement intéressant, similaire à celui d'un demi-semi-conducteur (HSC) ; ils se comportent comme un semi-conducteur dans un canal de spin tout en étant isolants dans l'autre canal, ce qui permet d'obtenir une polarisation de spin complète.

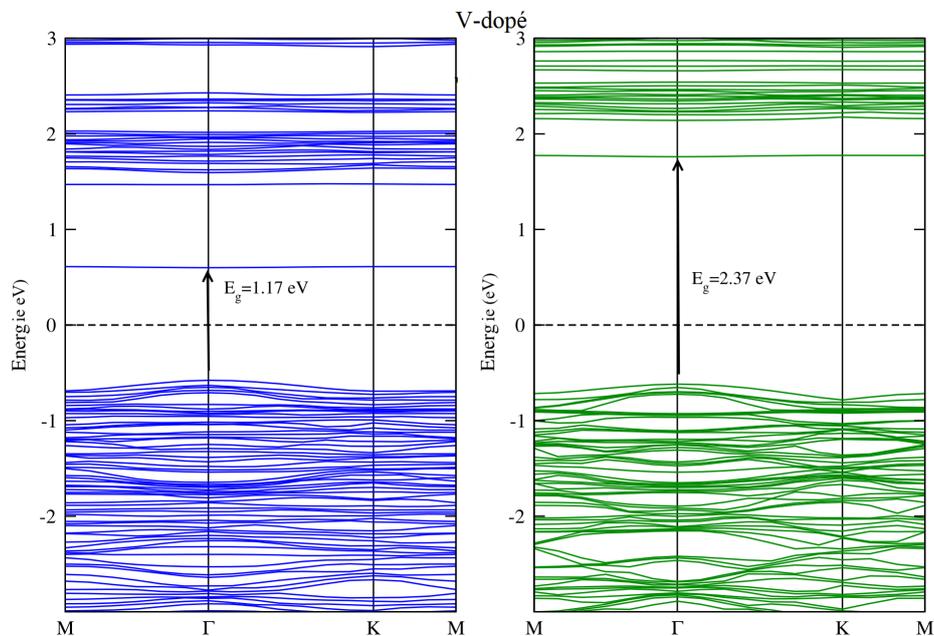


FIG. 3.7 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 dopée au V. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.

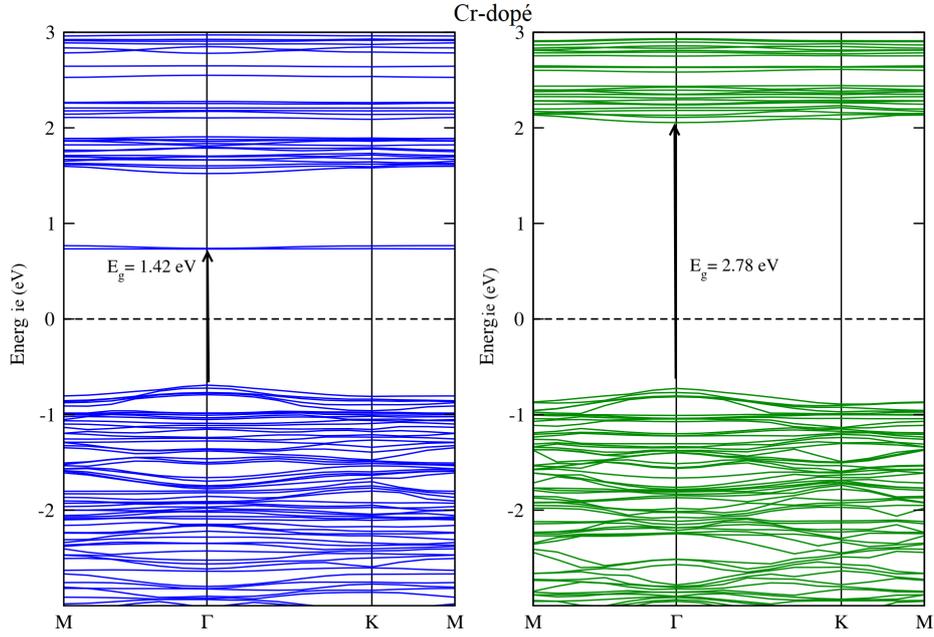


FIG. 3.8 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 dopée au Cr. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.

Les bandes interdites directes dans les deux canaux affichent des valeurs relativement étroites de 1.17 eV et 1.42 eV dans le canal de spin-up, tandis que dans l'autre canal de spin, situé au point de symétrie Γ , on observe des valeurs plus larges de 2.37 eV et 2.78 eV, comme l'illustrent les figures 3.7 et 3.8. Pour le système dopé au V, les bandes interdites diminuent de 1.10 eV et 0.31 eV, respectivement pour les spins up et down, tandis que pour le système dopé au Cr, une réduction de 0.85 eV et 0.01 eV est notée dans les spins up et down, respectivement. Par conséquent, lorsque le nombre d'électrons dans les orbitales 3d des atomes de TM augmente, cela conduit à une intensification des interactions entre les orbitales 3d-Ti, 5p-I et 3d-TM.

Cette dynamique conduit à une légère augmentation du maximum de la bande de valence (VBM) dans le canal de spin-down pour les systèmes dopés au V et au Cr et provoque une réduction importante du minimum de la bande de conduction (CBM) dans le canal de spin-up. Dans des recherches antérieures, on a observé le même comportement dans le VI_3 dopé au V [14] et le MoI_3 dopé au [15], tandis que le dopage du CrI_3

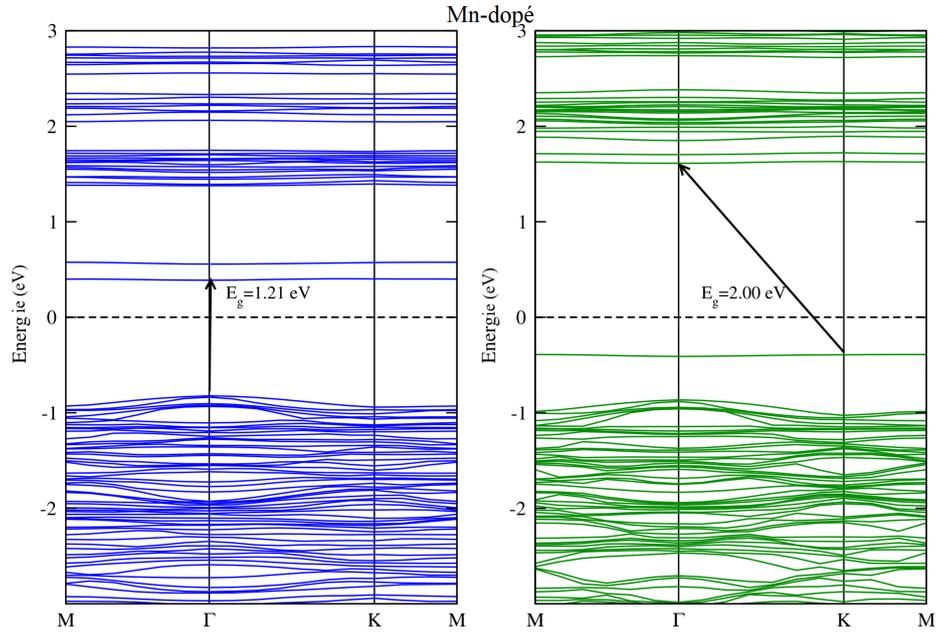


FIG. 3.9 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 dopée au Mn. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.

par l'atome de V [4] entraînait un comportement semi-métallique. D'un autre côté, la monocouche VI_3 dopée au Cr [14] avait un comportement métallique, tandis que le comportement semi-conducteur était observé en dopant la monocouche MoI_3 par Cr [15].

Encore plus remarquable, dans la monocouche TiI_3 dopée au manganèse (Mn), le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) se situent respectivement dans les états de spin-down et spin-up, ce qui donne lieu à un semi-conducteur ferromagnétique bipolaire (BFMS). Ce type de semi-conducteur se distingue par une structure électronique unique où les deux canaux de spin présentent un comportement semi-conducteur, avec un VBM et un CBM situés dans des directions de spin opposées et polarisés à 100 % en spin.

Comme le montre la figure 3.9, la monocouche TiI_3 dopée au Mn possède une bande interdite indirecte de 0.77 eV, due au VBM du canal de spin-down au point de symétrie K et au CBM du canal de spin-up au point de symétrie Γ . L'existence d'un ou deux élec-

trons supplémentaires dans l'orbitale d d'un métal de transition par rapport aux métaux de transition précédents, tels que V et Cr, a provoqué une réduction marquée du CBM dans le canal de spin-up, ainsi qu'une augmentation notable du VBM dans le canal de spin-down suite aux interactions entre les orbitales 3d-Ti, 5p-I, et les orbitales 3d-Mn. Ce phénomène a abouti à la formation d'une structure électronique distincte, typique du comportement d'un semi-conducteur ferromagnétique bipolaire (BFMS), dans lequel, la diminution des bandes interdites est estimée à 1.06 eV dans le canal de spin-up et 0.79 eV dans le canal de spin-down, comparativement au TiI_3 pur. De façon similaire, d'autres études ont révélé le même comportement dans la monocouche VI_3 dopée au Mn [14], tandis que l'introduction de Mn dans la monocouche CrI_3 [4] a conduit à la formation d'un semi-conducteur sans gap (SGS). Par ailleurs, une structure nettement métallique a été observée dans la monocouche MoI_3 dopée au Mn [15].

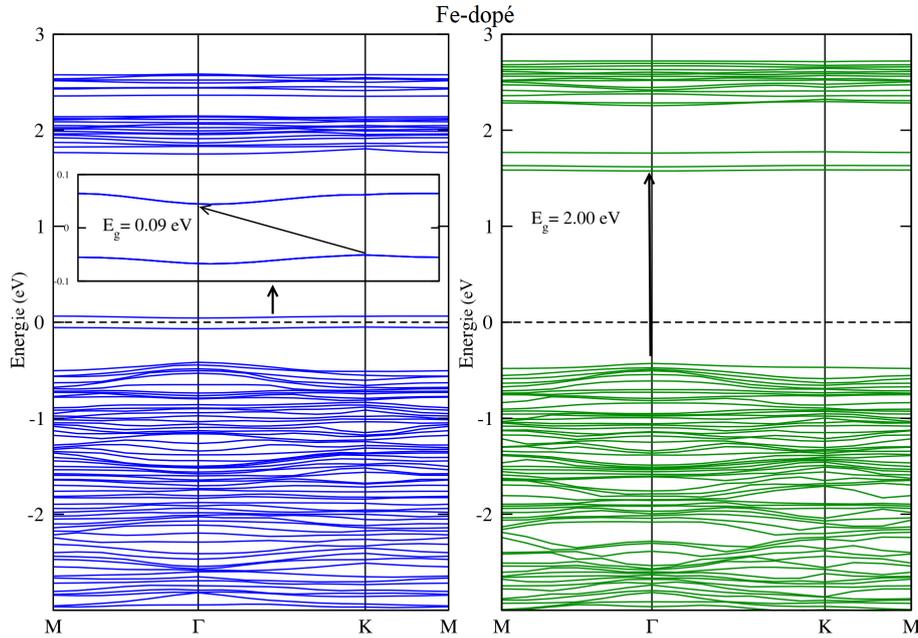


FIG. 3.10 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche TiI_3 dopée au Fe. Les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.

Enfin, pour la monocouche TiI_3 dopée au Fe, le système devient également un demi-semi-conducteur (HSC), tout comme dans les cas de dopage au V et au Cr dans TiI_3 .

Cependant, il présente une bande interdite indirecte très étroite de 0.09 eV dans le canal de spin-up, résultant du VBM au point de symétrie K et du CBM au point de symétrie Γ . Ainsi, Comme l'illustre la figure 3.10, dans le canal de spin-up, on constate une réduction marquée du CBM et une augmentation significative du VBM, entraînant une diminution globale de la bande interdite de 2.18 eV. Dans le canal de spin-down, de légères variations du VBM et du CBM ont été observées, réduisant la bande interdite à 0.79 eV par rapport au système non dopé. Dans des études antérieures, le dopage de VI_3 [14] et de CrI_3 [4] avec des atomes de Fe a conduit respectivement à un comportement métallique et à la formation d'un semi-conducteur sans gap (gapless).

Par ailleurs, nous avons pris en considération le couplage spin-orbite (SOC), qui agit comme un champ magnétique effectif ressenti par l'électron, afin d'évaluer son influence sur les propriétés des monocouches dopées. Des études précédentes mentionnées [4, 15, 16] ont montré que le SOC pouvait modifier la largeur de la bande interdite, soit en la réduisant, soit en l'élargissant. D'après les données du tableau 3.4, le SOC a effectivement eu un effet notable sur la monocouche pure ainsi que sur celles dopées au Sc et au Mn, réduisant la largeur de leurs bandes interdites sans changer leur comportement initial. En revanche, pour les monocouches dopées au V, Cr et Fe, les bandes interdites se sont élargies, tout en maintenant leur caractère de demi-semi-conducteur (HSC).

TAB. 3.5 – Les gaps de spin dans les canaux de spin-up, $E_{gap} \uparrow$ (eV), et -down, $E_{gap} \downarrow$ (eV), la bande interdite, E_g (eV), sans SOC et la bande interdite, E_{gap}^{SOC} (eV), avec SOC des systèmes pur et dopés au TM.

Système	$E_{gap} \uparrow$ (eV)	$E_{gap} \downarrow$ (eV)	E_g (eV)	Location	Comportement	E_{gap}^{SOC} (eV)
Pur	2.27	2.79	2.27	Indirecte[Γ -K]	FMSC	1.89
Sc-dopé	2.22	2.68	2.22	Direct[Γ - Γ]	FMSC	1.90
V-dopé	1.17	2.37	1.17	Direct[Γ - Γ]	HSC	1.21
Cr-dopé	1.42	2.78	1.42	Direct[Γ - Γ]	HSC	1.58
Mn-dopé	1.21	2.00	0.77	Indirecte[K- Γ]	BFSC	0.12
Fe-dopé	0.09	2.00	0.09	Indirecte[K- Γ]	HSC	1.18

3.3.3.2. Densités d'états totales et partielles des monocouches TiI_3 dopées

Pour mieux comprendre les changements induits par le dopage de la monocouche TiI_3 sur ses différentes propriétés, nous avons tracé les courbes des densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) des matériaux dopés, afin d'identifier les contributions spécifiques des orbitales atomiques, comme le montrent les figures 12-16. Les résultats obtenus seront analysés et discutés en détail dans les sections suivantes.

Dès le début, il est clair que les courbes PDOS de tous les systèmes dopés sont affectées par les variations de la symétrie géométrique locale. Selon l'effet Jahn-Teller [17], la distorsion trigonale de la géométrie moléculaire, résultant de l'occupation asymétrique des orbitales dégénérées, conduit à une transformation de la symétrie des systèmes dopés au Sc, Cr et Fe vers C_{3v} , tandis que ceux dopés au V et Mn adoptent une symétrie C_{2v} , entraînant ainsi une perte de symétrie significative.

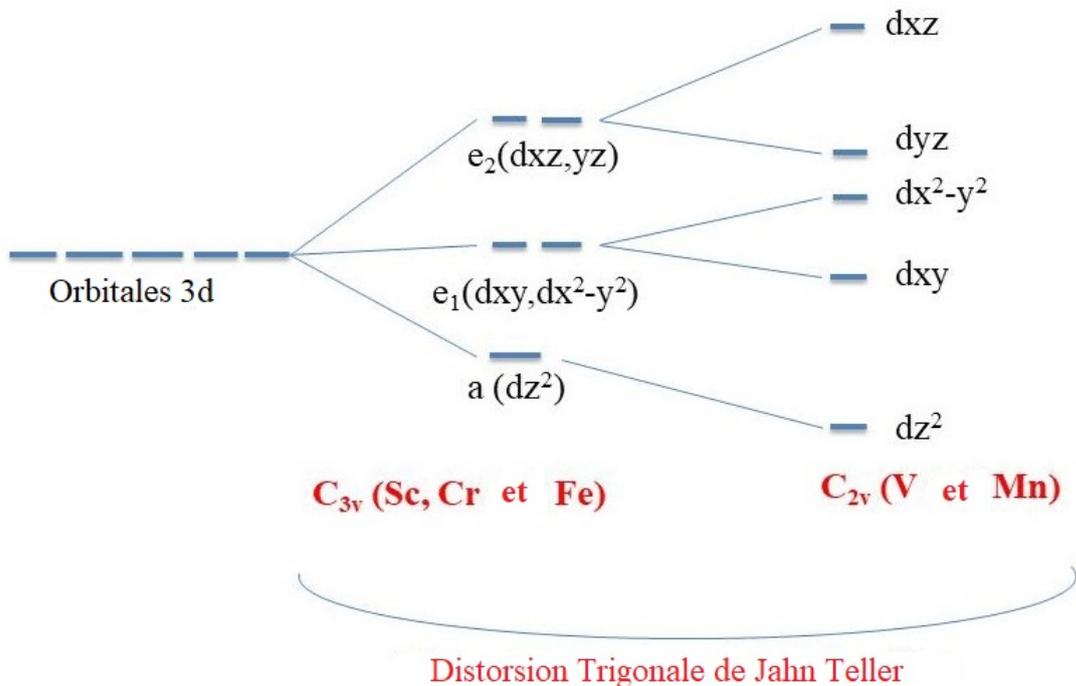


FIG. 3.11 – Orbitales d résultant de la distorsion trigonale dans les symétries C_{3v} et C_{2v} .

Concernant la symétrie C_{3v} , les orbitales 3d se répartissent en deux états dégénérés e_1 ($d_{xy}/d_{x^2-y^2}$) et e_2 (d_{xz}/d_{yz}), ainsi qu'en un singlet a_1 (d_{z^2}). En revanche, dans le cas de la symétrie C_{2v} , la dégénérescence de e_1 ($d_{xy}/d_{x^2-y^2}$) et e_2 (d_{xz}/d_{yz}) est réduite en raison de la symétrie locale plus faible, comme l'illustre la figure 3.11. Cela explique la présence des niveaux d'énergie non dégénérés des états 3d-V et 3d-Mn, visibles dans les figures 3.13 et 3.15. Il est également important de signaler que l'incorporation des atomes magnétiques a entraîné un déplacement du niveau de Fermi, en raison de l'hybridation entre les orbitales atomiques des atomes hôtes et celles des dopants, ce qui a conduit à la création de nouvelles bandes d'énergie.

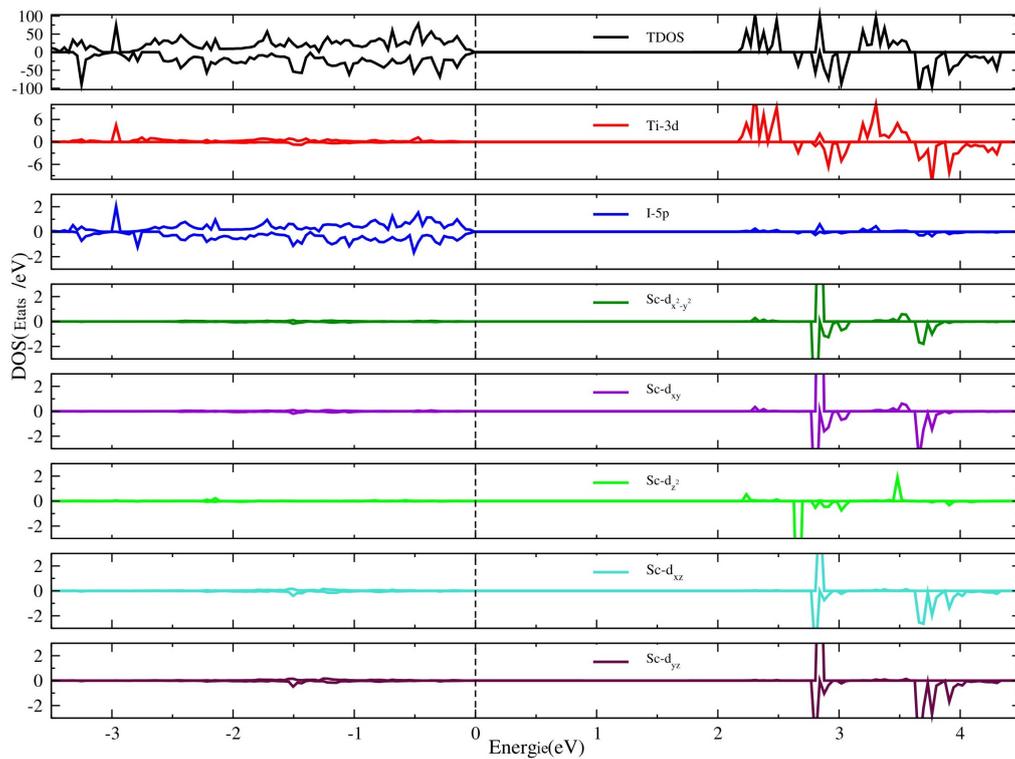


FIG. 3.12 – Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche TiI_3 dopée au Sc.

Examinons d'abord le comportement du système dopé au Sc. Les courbes TDOS/PDOS présentées dans la figure 3.12 révèlent que les états de spin-up et de spin-down dans la bande de conduction se sont déplacés vers le niveau de Fermi en raison de l'introduction

du Sc. Cela explique la diminution relative des largeurs des bandes interdites par rapport à celles du système non dopé, comme l'indique le tableau 3.4. On observe également que le VBM est principalement composé d'orbitales 5p-I, avec une faible contribution des états 3d-Ti. De plus, le CBM résulte principalement de l'hybridation entre les états 3d-Sc et 3d-Ti du Ti voisin le plus proche, avec une contribution marginale des orbitales 5p-I.

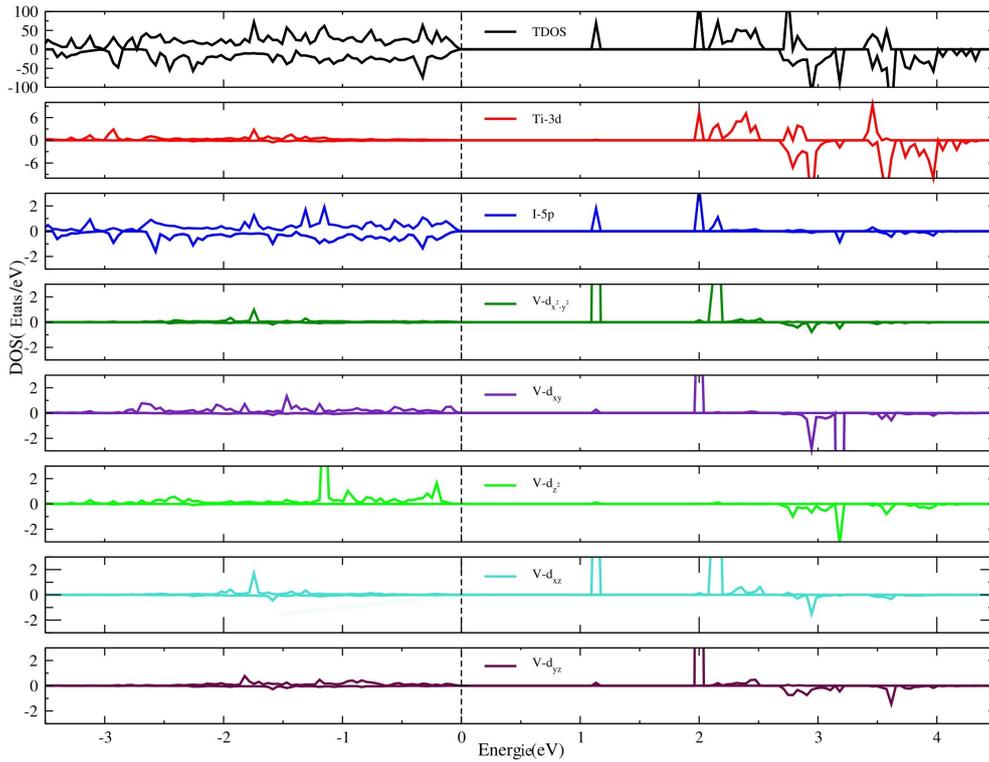


FIG. 3.13 – Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche TiI_3 dopée au V.

Concernant le système dopé au V, comme l'illustre la figure 3.13, qui présente un comportement de demi-semi-conducteur (HSC), le VBM est principalement constitué d'états 5p-I, avec quelques contributions des orbitales 3d-Ti et 3d-V. En revanche, le CBM est majoritairement composé d'états 3d-V et de nouvelles orbitales fortement localisées de l'impureté V, résultant de l'hybridation entre les orbitales 3d-Ti, 3d-V et 5p-I.

Pour la monocouche TiI_3 dopée au Cr, les courbes TDOS et PDOS, présentées dans

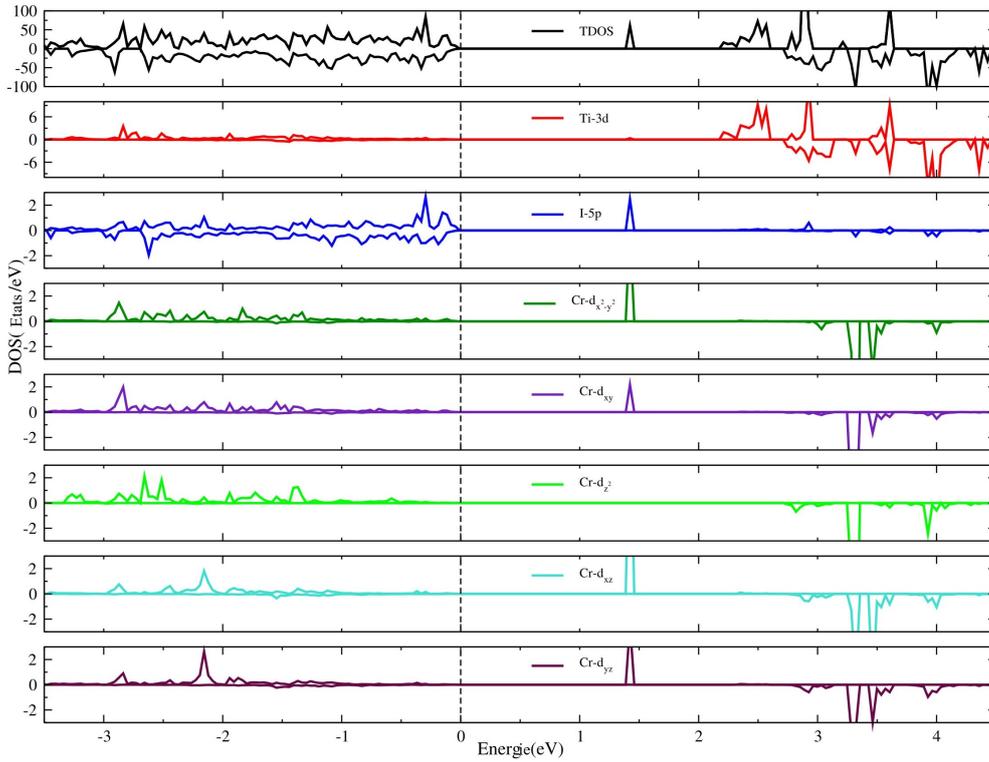


FIG. 3.14 – Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche TiI_3 dopée au Cr.

la figure 3.14, montrent que le VBM est formé d'orbitales 3d-Ti et 3d-Cr, tandis que le CBM présente une hybridation entre les états 3d-Cr et 5p-I.

D'autre part, concernant la structure ferromagnétique bipolaire (BFMS) du système dopé au Mn, comme le montre la figure 3.15, le VBM repose principalement sur les états 3d du Ti et du Mn, tandis que le CBM est dominé par les orbitales 3d-Mn et 5p-I, indiquant ainsi une forte hybridation entre ces orbitales.

Pour le dernier composé, la monocouche dopée au Fe, présentée comme un demi-semi-conducteur ferromagnétique (HFSC), le TDOS/PDOS illustré dans la figure 3.16 montre que le VBM est constitué des états 3d-Ti et 3d-Fe. En revanche, le CBM est principalement composé des états 3d-Fe et des orbitales 5p-I, ce qui indique également une hybridation entre ces états.

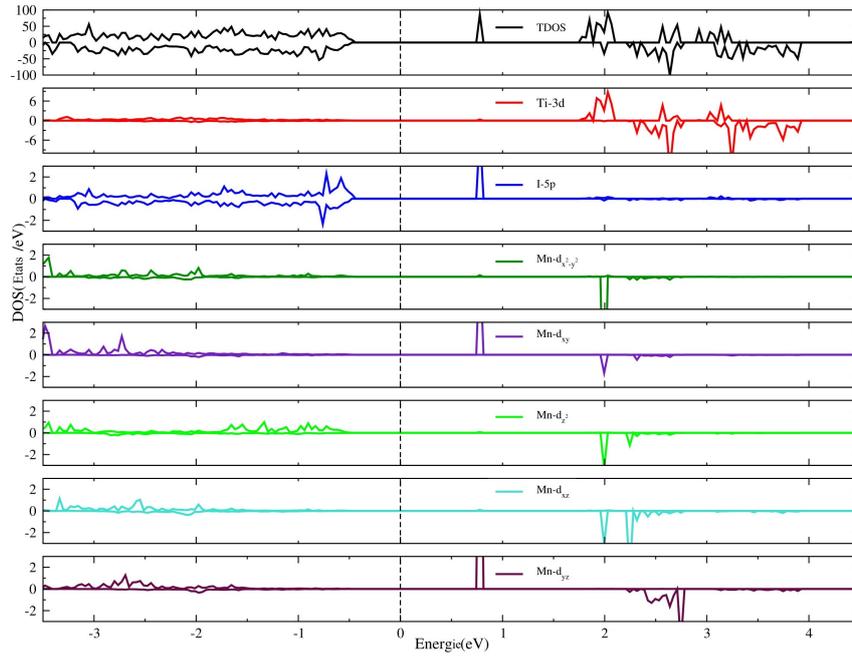


FIG. 3.15 – Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche TiI_3 dopée au Mn.

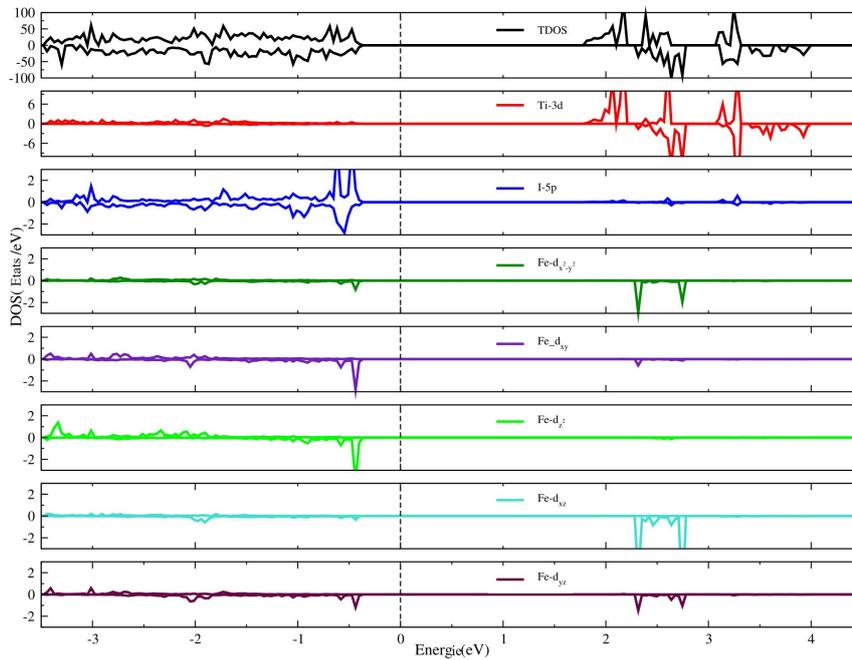


FIG. 3.16 – Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche TiI_3 dopée au Fe.

3.3.4 Propriétés magnétiques des monocouches TiI_3 dopées

Pour étudier les propriétés magnétiques, nous avons analysé quatre configurations magnétiques différentes afin d'évaluer la stabilité du caractère magnétique du TiI_3 dopé par des métaux de transition (TM). Ces configurations sont : l'antiferromagnétique de Néel (Neel-AFM), l'antiferromagnétique de type "stripy" (stripy-AFM), l'antiferromagnétique en zigzag (zigzag-AFM) et la configuration ferromagnétique (FM), comme illustré dans la figure 3.17. La supercellule initiale $2 \times 2 \times 1$ a été étendue à une supercellule plus grande de $4 \times 2 \times 1$, contenant 64 atomes. Deux atomes de TM, distants de 14.16 \AA , ont été introduits afin de renforcer l'interaction de couplage, comme illustré dans la figure 3.17(b).

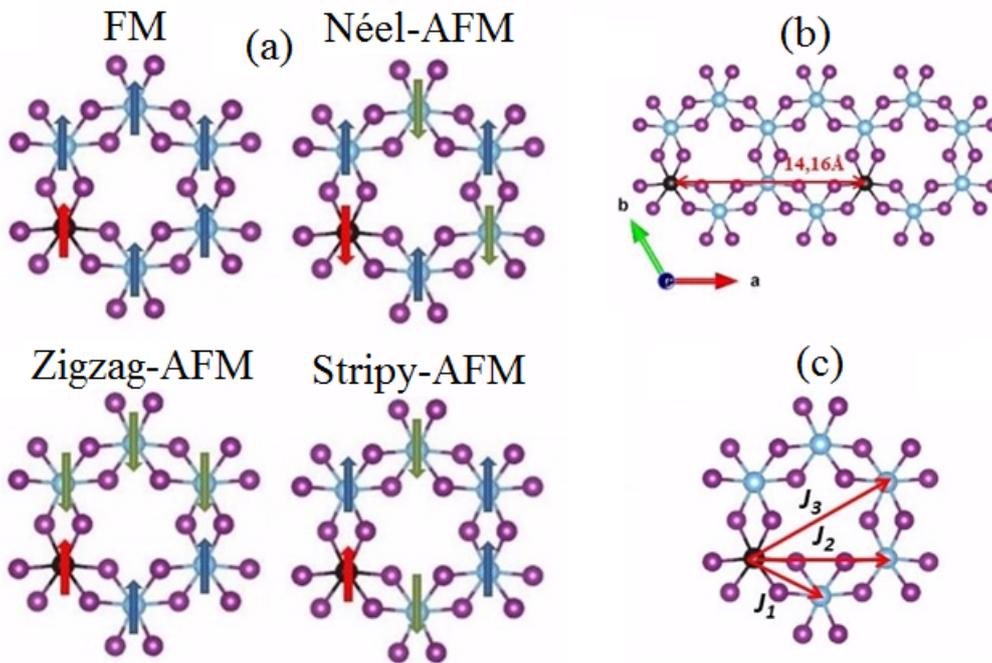


FIG. 3.17 – (a) Les quatre configurations magnétiques de la supercellule $2 \times 2 \times 1$ de la monocouche TiI_3 dopée avec TM, (b) Représentation de la supercellule $4 \times 2 \times 1$ ainsi que la distance interatomique entre deux atomes identiques de TM, et (c) Schéma illustrant les paramètres d'échange J_1 , J_2 et J_3 .

Les données du tableau 3.5 montrent clairement que l'état magnétique fondamental est de nature ferromagnétique, en comparant les énergies totales des différentes configurations. Ce tableau présente également les paramètres d'échange de couplage entre les

premier, deuxième et troisième voisins les plus proches, comme illustré dans la figure 3.17(c).

Conformément au modèle de Heisenberg, l'Hamiltonien est exprimé par la formule suivante :

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j - J_2 \sum_{\langle i,K \rangle} S_i \cdot S_k - J_3 \sum_{\langle i,l \rangle} S_i \cdot S_l \quad (3.32)$$

J_1 , J_2 et J_3 sont calculés à l'aide des équations suivantes :

$$E_{FM} = E_0 - \frac{N}{2}(3J_1 + 6J_2 + 3J_3)S^2 \quad (3.33)$$

$$E_{AFM-Neel} = E_0 - \frac{N}{2}(-3J_1 + 6J_2 - 3J_3)S^2 \quad (3.34)$$

$$E_{AFM-Stripy} = E_0 - \frac{N}{2}(-J_1 - 2J_2 + 3J_3)S^2 \quad (3.35)$$

$$E_{AFM-Zigzag} = E_0 - \frac{N}{2}(+J_1 - 2J_2 - 3J_3)S^2 \quad (3.36)$$

Où N représente le nombre d'atomes TM, S désigne l'opérateur de spin et E_0 est l'énergie de l'état fondamental.

Les paramètres d'échange estimés, J_1 , J_2 et J_3 , pour le système pur et ceux dopés au TM confirment l'ordre ferromagnétique des monocouches. Les interactions d'échange avec les premier et deuxième voisins les plus proches sont plus fortes qu'avec le troisième voisin, mettant en évidence des interactions magnétiques significatives. Le couplage ferromagnétique dans la monocouche TiI_3 , pure et dopée au TM, peut être expliqué par les interactions d'échange direct et de superéchange, conformément au modèle de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) [18, 19]. En ce qui concerne la monocouche TiI_3 pure, comme illustré dans la figure 3.1(e) de la section précédente, l'interaction d'échange

direct, résultant du transfert d'électrons entre deux atomes de Ti, est influencée par la distance de 4.23 Å qui les sépare, ce qui favorise un couplage ferromagnétique. De plus, l'interaction de super-échange, dépendant de l'angle θ (Ti-I-Ti) proche de 90°, présente également un caractère ferromagnétique.

TAB. 3.6 – Les différences d'énergie magnétique entre les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ΔE (meV), calculées pour la monocouche TiI_3 pure et dopée, en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$.

Système	ΔE_{FM}	$\Delta E_{Neel-AFM}$	$\Delta E_{Stripy-AFM}$	$\Delta E_{Zigzag-AFM}$
Pur	0	25.39	41.33	20.18
Sc-dopé	0	14.10	23.51	10.42
V-dopé	0	59.10	64.08	49.00
Cr-dopé	0	45.60	60.55	39.10
Mn-dopé	0	64.00	82.21	57.38
Fe-dopé	0	73.30	94.63	62.14

Afin d'évaluer l'amélioration de la stabilité ferromagnétique du TiI_3 dopé avec des métaux de transition (TM), les longueurs de liaison entre les atomes TM-Ti ainsi que l'angle θ entre les atomes TM-I-Ti ont été déterminés et sont présentés dans le tableau 1 de la section précédente. L'angle θ se rapproche de 90° pour les atomes de Sc, Cr et Fe lorsqu'ils remplacent Mn et V. Cela entraîne un renforcement de l'interaction de super-échange dans les systèmes dopés avec Sc, Cr et Fe, augmentant ainsi l'interaction ferromagnétique par rapport à ceux dopés avec Mn et V.

D'après le tableau 3.7, la monocouche TiI_3 pure affiche un paramètre d'échange J_1 d'environ 2.23 meV, proche de celui mesuré pour la monocouche CrI_3 (2.65 meV). Les valeurs de J_1 pour les monocouches TiI_3 dopées avec des métaux de transition (TM) sont comparables à celles des monocouches CrI_3 également dopées avec des TM, où un ordre ferromagnétique est attendu [4].

Nous avons également utilisé la simulation de Monte Carlo (MC) pour étudier la monocouche TiI_3 pure ainsi que les systèmes TiI_3 dopés avec des métaux de transition, dans

TAB. 3.7 – La température de Curie, T_C (K), l'énergie d'anisotropie magnétique, MAE (meV), calculées pour la monocouche TiI_3 pure et dopée, en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$, ainsi que les paramètres d'échange, J (meV), calculés pour la monocouche TiI_3 , à la fois pure et dopée avec des métaux de transition (TM), en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$.

Système	T_C	MAE	J_1	J_2	J_3
Pur	16.4	0.307	2.23	1.45	0.89
Sc-dopé	2.7	0.518	5.98	4.62	2.16
V-dopé	260	-0.213	4.88	4.12	2.02
Cr-dopé	248	-0.365	4.52	2.08	0.73
Mn-dopé	205	1.282	7.14	5.23	2.45
Fe-dopé	40	-0.151	6.31	4.12	3.20

le but de prédire leurs températures de Curie. Dans le cadre de ces simulations, l'actualisation locale du spin par l'algorithme de Metropolis est essentielle. Un algorithme a été mis en place pour faire évoluer la configuration du spin au fil du temps. Les tentatives de rotation et d'inclinaison des spins ont été générées grâce à la méthode polaire de Marsaglia. Il convient de noter que des conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les deux directions afin de préserver les invariances de translation.

Les résultats numériques ci-dessous ont été obtenus pour un système de taille $L = 90$. La première étape de Monte Carlo par site (MCSS ; the first MC step per site) a été écartée pour faciliter la thermalisation, et les données analysées proviennent des étapes suivantes du MCSS. Au cours des simulations de Monte Carlo, on a mesuré les variations thermiques des magnétisations totales ainsi que les courbes de chaleur spécifique. En repérant les pics dans ces fonctions de réponse thermodynamique, on a estimé la température de transition des monocouches TiI_3 pure et dopées aux métaux de transition. Les variations thermiques des magnétisations pour les six monocouches sont illustrées dans la figure 3.18.

À partir de la figure 3.18, on observe qu'à mesure que la température augmente depuis les régions de basses températures, les valeurs de magnétisation commencent à diminuer

par rapport à leurs valeurs de saturation, en raison de l'intensification des fluctuations thermiques. De plus, comme le montre la figure 3.19, les courbes de chaleur spécifique tendent à présenter un comportement divergent à l'approche de la température de transition, ce qui indique une transition de phase. Les points de transition de phase ont été déterminés en identifiant les positions maximales des courbes de chaleur spécifique, qui peuvent être définis de la manière suivante :

$$C(T) = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{K_B T} \quad (3.37)$$

Les positions maximales situées sur les axes des températures correspondent au comportement des courbes de magnétisation illustrées par la figure 3.18. Les valeurs des températures de Curie, obtenues à partir des simulations Monte Carlo, sont répertoriées dans le tableau 3.7.

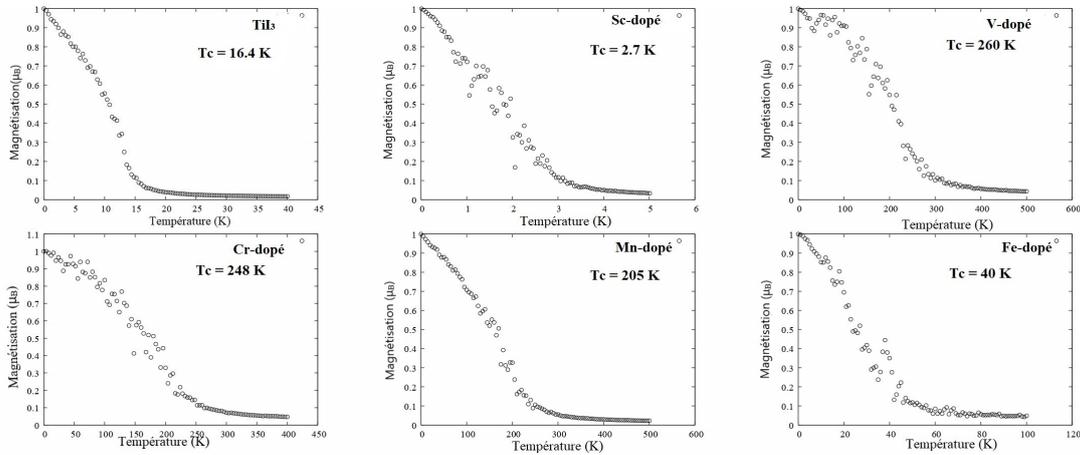


FIG. 3.18 – Variation de l'aimantation des monocouches TiI_3 pure et dopées en fonction de la température.

Comme on peut le constater, d'après le tableau 3.7, tous les systèmes dopés présentent des valeurs de T_C supérieures à celle du système pur, à l'exception de celui dopé avec le Sc. On note, ainsi, que le dopage des systèmes étudiés avec des atomes magnétiques entraîne une augmentation significative de la température de Curie. Dans des études antérieures,

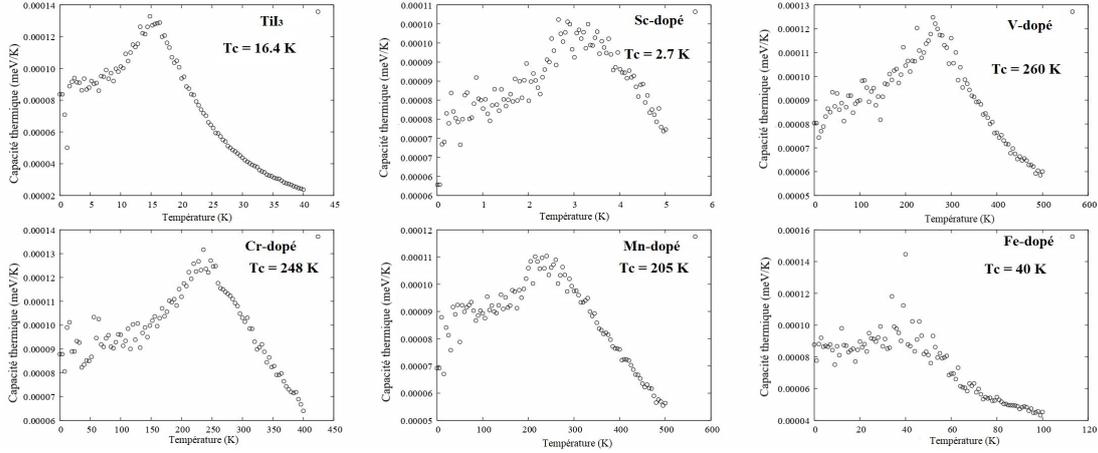


FIG. 3.19 – Variation de la capacité thermique des monocouches TiI_3 pure et dopées en fonction de la température.

le dopage de la monocouche CrI_3 avec des métaux de transition 3d [4] a élevé la température de Curie de 45 K à 127 K. De même, pour la monocouche $CrSI$ dopée au Mn [20], la température est passée de 175 K à 312 K, tandis que le $CrSI$ dopé au V [21] a vu son T_C s'élever de 175 K à 352 K. Dans le système $InTe$ dopé au Cr [22], la température de Curie atteint même 265 K, proche de la température ambiante.

Des températures de Curie élevées indiquent que ces matériaux peuvent maintenir leurs propriétés magnétiques même à des températures plus élevées. Par conséquent, garantir cette stabilité est essentiel pour le bon fonctionnement des dispositifs spintroniques, notamment ceux qui sont exposés à des fluctuations thermiques. Les matériaux présentant une température de Curie élevée augmentent la durabilité et la fiabilité des dispositifs spintroniques, ce qui les rend plus polyvalents et résistants dans une variété d'applications.

En plus d'analyser la variation d'énergie magnétique ΔE , la température de Curie T_C et l'effet SOC, nous avons également évalué l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) pour tous les systèmes dopés aux TM. Cette énergie est liée aux orientations préférentielles des moments magnétiques en fonction des directions spécifiques du matériau [23]. Ce paramètre est crucial pour les matériaux magnétiques 2D, car, selon la théorie de Mermin-Wagner, il est nécessaire de considérer l'ordre magnétique à longue portée à cer-

taines températures pour ces matériaux [24].

En spintronique, l'anisotropie magnétique est essentielle au fonctionnement des dispositifs magnétiques, tels que les disques durs et les capteurs magnétiques. Elle provient du SOC, un effet quantique et relativiste qui découle de l'interaction entre le champ magnétique généré par le mouvement orbital d'un électron et son moment magnétique de spin. Dans cette étude, nous avons calculé la MAE à l'aide d'un schéma auto-cohérent, basé sur la détermination directe de la différence entre les énergies totales pour deux directions d'aimantation, en tenant compte du SOC, qui est intégré dans l'équation de Kohn-Sham sous l'effet d'un potentiel relativiste complet auto-cohérent. Ainsi, l'énergie d'anisotropie magnétique a été déterminée à partir de l'interaction SOC entre les aimantations dans le plan et hors du plan, en utilisant [25, 26] :

$$MAE = \frac{\Delta E_{SOC}}{2} = \frac{E_{SOC}^{\parallel} - E_{SOC}^{\perp}}{2} \quad (3.38)$$

Où E_{SOC}^{\parallel} et E_{SOC}^{\perp} désignent les énergies de magnétisation pour les directions dans le plan et hors du plan, respectivement. Selon les résultats affichés dans le tableau 3.7, nous constatons des valeurs positives et négatives, principalement associées aux directions parallèles et perpendiculaires au plan des monocouches dopées.

En effet, les valeurs calculées pour les monocouches TiI_3 dopées avec Sc et Mn sont positives, indiquant une anisotropie magnétique hors-plan (PMA) avec un axe facile perpendiculaire aux plans de ces monocouches. En revanche, pour les monocouches TiI_3 dopées avec V, Cr et Fe, les MAE sont négatives, ce qui indique une anisotropie magnétique dans le plan (IMA) avec un axe facile parallèle aux plans des systèmes dopés. Ainsi, le dopage substitutionnel avec des atomes de V, Cr et Fe a entraîné une transition de l'aimantation hors-plan vers l'aimantation dans le plan, tandis que le dopage avec des atomes de Sc et de Mn a préservé le type d'aimantation observé dans la monocouche pure. Il est également à noter que la MAE de la monocouche TiI_3 dopée au manganèse est la plus élevée en valeur absolue, ce qui suggère qu'elle est la plus susceptible d'exhiber

un ordre ferromagnétique à longue portée. Cela implique que cette monocouche pourrait jouer un rôle clé dans les dispositifs de stockage magnétique.

Dans des travaux antérieurs utilisant une méthode similaire, Zhang et al. [27] ont examiné la MAE de la monocouche InP_3 dopée avec des métaux de transition 3d. Ils ont constaté que pour l' InP_3 dopé au Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni et Zn, la MAE était positive, indiquant une orientation de spin hors plan, tandis que pour les systèmes dopés au Co et Cu, une orientation de spin dans le plan a été observée. Par ailleurs, Chen et al. [28] ont calculé la MAE de la monocouche B_2S_2 dopée aux métaux de transition et ont trouvé des valeurs positives pour les systèmes dopés au Ti, Cr, Fe et Co, indiquant que leurs directions de magnétisation faciles étaient alignées sur l'axe [001]. En revanche, pour la monocouche B_2S_2 dopée au V, Mn et Zn, des valeurs négatives ont été observées, suggérant une magnétisation préférée dans le plan, orientée selon la direction [100]. De plus, Xiao et al. [29] ont étudié la MAE de la monocouche $CrTe_2$ en calculant les distributions angulaires des énergies magnétiques anisotropes dans les plans xy, xz et yz. Ils ont noté que la magnétisation de la monocouche $CrTe_2$ se produit facilement dans le plan xz, à un angle de 65° par rapport à la direction x. Enfin, Xiao et Feng [30] ont utilisé une approche similaire pour analyser la distribution angulaire du MAE et ont découvert que l'axe facile de magnétisation de la monocouche VO_2 se situait dans le plan xz, à un angle de 30° de l'axe x.

Les matériaux présentant une MAE élevée sont cruciaux en spintronique pour diverses raisons, notamment en permettant un stockage stable des informations et un meilleur contrôle de l'orientation des moments magnétiques, ce qui est essentiel pour le traitement des données basé sur le spin. Par conséquent, ces matériaux jouent un rôle fondamental dans la conception de dispositifs spintroniques tels que la mémoire magnétique (MRAM), les transistors et les circuits logiques, en raison de leur capacité à préserver efficacement les états de spin.

De plus, concernant les propriétés magnétiques, les résultats présentés dans le tableau 3.7 montrent une nette augmentation des valeurs des moments magnétiques totaux. Ceux-ci atteignent $10 \mu_B$ pour les monocouches dopées avec Cr et Fe, et $9 \mu_B$ pour celles dopées avec Mn et V. En revanche, dans le cas de la monocouche dopée avec Sc, une diminution du moment magnétique a été observée, le portant à $7 \mu_B$ par rapport à la monocouche pure, qui affiche une valeur de $8 \mu_B$. Cette réduction est due à la faible contribution du Sc, qui n'est que de $0.004 \mu_B$, contrairement aux dopants V, Cr, Mn et Fe, dont les contributions s'élèvent respectivement à $2.038 \mu_B$, $3.279 \mu_B$, $2.374 \mu_B$ et $3.083 \mu_B$. De plus, les atomes d'I voisins présentent des moments magnétiques négatifs, ce qui indique un couplage antiferromagnétique entre eux, le Ti et les dopants.

TAB. 3.8 – Moment magnétique total, (M_{tot}), moments magnétiques des voisins les plus proches Ti, (M_{Ti}) et I, (M_I), et les moments magnétiques des dopants (M_{TM}).

Système	$M_{tot}(\mu_B)$	$M_{Ti}(\mu_B)$	$M_{TM}(\mu_B)$	$M_I(\mu_B)$
Pur	8.00	0.986	-	-0.025
Sc-dopé	7.00	0.983	0.004	-0.022
V-dopé	9.00	0.989	2.038	-0.030
Cr-dopé	10.00	0.990	3.279	-0.056
Mn-dopé	9.00	0.982	2.374	-0.045
Fe-dopé	10.00	0.988	3.038	-0.027

3.4 Conclusion

En conclusion, nous avons étudié la stabilité structurale, ainsi que les propriétés électroniques et magnétiques des monocouches TiI_3 , tant pure que dopées avec des métaux de transition (TM=Sc, V, Cr, Mn et Fe), en adoptant une approche ab-initio basée sur l'approximation $GGA + U_{eff}$.

Nos résultats montrent que les systèmes TiI_3 dopés avec des métaux de transition (TM) présentent plusieurs propriétés intéressantes. Dans des cas spécifiques, le dopage

substitutionnel avec Sc préserve le comportement semi-conducteur ferromagnétique (FM) du système non dopé, entraînant une réduction du gap énergétique. En revanche, le dopage avec des atomes de V, Cr et Fe donne lieu à un demi-semi-conducteur (HSC), tandis que le dopage avec Mn transforme le système en un semi-conducteur ferromagnétique bipolaire (BFSC).

De plus, toutes les monocouches TiI_3 dopées avec des métaux de transition (TM) ont été soumises à l'effet de couplage spin-orbite (SOC), ce qui a entraîné une réduction ou une augmentation de leurs bandes interdites. Les atomes de TM incorporés dans la monocouche TiI_3 ont également renforcé la stabilité ferromagnétique et accru la température de Curie T_C .

Par ailleurs, nous avons calculé les énergies d'anisotropie magnétique (MAE) des systèmes étudiés afin d'évaluer leur pertinence pour la conception de dispositifs électroniques. Ainsi, les résultats obtenus dans cette étude modeste peuvent servir de base théorique et prédictive pour de futurs travaux expérimentaux visant à utiliser le dopage pour améliorer les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux bidimensionnels, et contribuer au développement de nouvelles technologies pour les dispositifs électroniques et spintro-

Bibliographie

- [1] J. Hafner, “Ab-initio simulations of materials using VASP : Density-functional theory and beyond,” J. Comput. Chem. Vol, 29, no. 13 pp. 2044-2078, 2008,[doi : 10.1002/jcc.21057](https://doi.org/10.1002/jcc.21057).
- [2] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” Phys. Rev B, vol. 50, no. 24, pp. 17953-17979, 1994, [doi : 10.1103/PhysRevB.50.17953](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953).
- [3] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study, “ Phys. Rev. B, vol. 57, pp. 1505-1509, 1998, [doi : 10.1103/PhysRevB.57.1505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505).
- [4] Q. Yang, X. Hu, X. Shen, A. V. Krasheninnikov, Z. Chen, L. Sun, “Enhancing Ferromagnetism and Tuning Electronic Properties of CrI₃ Monolayers by Adsorption of Transition-Metal Atoms, “ ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 13, no. 18, pp. 21593-21601, 2021, [doi : 10.1021/acsami.1c01701](https://doi.org/10.1021/acsami.1c01701).
- [5] W. Akbar, I. Elahi, S. Nazir, “Development of ferromagnetism and formation energetics in 3d TM-doped SnO₂: GGA and GGA+U calculations”, J. Magn. Magn. Mater, vol. 511, p. 166948, 2020, [doi : 10.1016/j.jmmm.2020.166948](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166948).
- [6] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” Phys. Rev. B, vol. 13, no. 12, pp. 5188-5192, 1976, [doi : 10.1103/PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188).
- [7] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D.R. Klein, R. Cheng, K.L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M.A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero, X. Xu, “Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to

-
- the monolayer limit,” *Nature*, vol. 546, no. 7657, pp. 270–273, 2017, doi : [10.1038/nature22391](https://doi.org/10.1038/nature22391).
- [8] J. Geng, I.N. Chan, H. Ai, K. H. Lo, Y. Kawazoe, K. W. Ng, H. Pan,” Magnetic and electronic properties of 2D TiX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 17632-17638, 2022, doi : [10.1039/D0CP02072A](https://doi.org/10.1039/D0CP02072A).
- [9] X. Fang, B. Zhou, X. Wang, W. Mi,” Two dimensional Janus Ti-trihalide monolayers with half-metallic characteristics, Mott insulator properties and tunable magnetic anisotropy,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 10, no. 29, pp. 10616-10626, 2022, doi : [10.1039/D2TC02279F](https://doi.org/10.1039/D2TC02279F).
- [10] Y. Shao, M. Shao, Y. Kawazoe, X. Shi and H. Pan,” Exploring new two-dimensional monolayers : pentagonal transitional metal borides/carbides (penta-TMB/Cs),” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, pp. 10226-10232, 2018, doi : [10.1039/C8TA00635K](https://doi.org/10.1039/C8TA00635K).
- [11] F. Ersan, A. G. Gökc and E. Aktürka,” Point defects in hexagonal germanium carbide monolayer : A first-principles calculation”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, pp. 1-6, 2016, doi : [10.1016/j.apsusc.2016.07.085](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.085).
- [12] F. Ersan, H. Arkin and E. Akturk,” The effect of vacancies and the substitution of pblock atoms on single-layer buckled germanium selenide,” *RSC Adv*, vol. 7, pp. 37815-37822, 2017, doi : [10.1039/C7RA05099B](https://doi.org/10.1039/C7RA05099B).
- [13] X. Zhao, C. Xia, X. Dai, T. Wang, P. Chen, L. Tian,” Electronic and magnetic properties of X-doped ($X=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) WS_2 monolayer,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 414, pp. 45-48, 2016, doi : [10.1016/j.jmmm.2016.04.050](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.050)
- [14] C. Sun, X. Luo,” Tuning the magnetic and electronic properties of monolayer VI_3 by 3d transition metal doping : A first-principles study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 571, p. 151208, 2022, doi : [10.1016/j.apsusc.2021.151208](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151208).
- [15] C. Ouettar, H. Yahi, H. Chibani,” Tuning the magnetic and electronic properties of MoI_3 monolayer by 3d transition metal doping : A first-principles study”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 551, p. 169163, 2022, doi : [10.1016/j.jmmm.2022.169163](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169163).

-
- [16] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, "Solid State Physics," Holt, Rinehart and Winston, New York, 717, 1976, doi : [10.1007/BF01595269](https://doi.org/10.1007/BF01595269).
- [17] G. A. Gehring and K. A. Gehring, "Co-operative Jahn-Teller effects", Rep. Prog. Phys, vol. 38, no. 1, 1975, doi : [10.1088/0034-4885/38/1/001](https://doi.org/10.1088/0034-4885/38/1/001).
- [18] J. B. Goodenough, "Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)] MnO₃," Phys. Rev, vol. 100, p. 546, 1955, doi : [10.1103/PhysRev.100.564](https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.564).
- [19] J. Kanamori, "Crystal distortion in magnetic compounds," J. Appl. Phys, vol. 31, S. 14, 1960, doi : [10.1063/1.1984590](https://doi.org/10.1063/1.1984590).
- [20] R. Han, H. Hou, Y. Yan, "Large perpendicular magnetic anisotropy, high curie temperature, and half-metallicity in monolayer CrSI induced by substitution doping", J. Magn. Magn. Mater, vol. 584, p. 171074, 2023, doi : [10.1016/j.jmmm.2023.171074](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171074).
- [21] R. Han, H. Hou, X. Xue and Yu Yan, "Enhancement of Perpendicular Magnetic Anisotropy and Curie Temperature in V-Doped Two-Dimensional CrSI Janus Semiconductor Monolayer," J. Phys. Chem, vol. 127, pp. 2003-2011, 2023, doi : [10.1021/acs.jpcc.2c07461](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07461).
- [22] C. Mengfan, X. Ruifang and W. Ping, "Magnetic Modification of InTe Monolayer Induced by Doping Transition-Metal-Atom (TM = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co) and Strain Engineering." J. Phys. Chem. C, vol. 128, n. 32, pp. 13568–13576, Aug. 2024, doi : [10.1021/acs.jpcc.4c02629](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02629)
- [23] Y. Yue, C. Jiang, Y. Han, M. Wang, J. Ren, Y. Wu, "Magnetic anisotropies of Mn-, Fe-, and Co-doped monolayer MoS₂," J. Magn. Magn. Mater, vol. 496, p. 165929, 2023, doi : [10.1016/j.jmmm.2019.165929](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165929).
- [24] S. Jenkins, L. Rózsa, U. Atxitia, F.L. Richard Evans, S. Kostya Novoselov, J.G. Elton Santos, "Breaking through the Mermin-Wagner limit in 2D van der Waals magnets," Nat. Commun, vol. 13, p. 6917, 2022, doi : [10.1038/s41467-022-34389-0](https://doi.org/10.1038/s41467-022-34389-0).
- [25] H.L. Zhuang, R.G. Hennig, "Stability and magnetism of strongly correlated single layer VS₂," Phys. Rev. B, vol. 93, p. 054429, 2016, doi : [10.1103/PhysRevB.93.054429](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.054429).

-
- [26] V. Antropov, L. Ke, D. Åberg, "Constituents of magnetic anisotropy and a screening of spin-orbit coupling in solids," *Solid State Commun*, vol. 194, pp. 35-38, 2014, doi : [10.1016/j.ssc.2014.06.003](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.06.003).
- [27] M. Zhang, H. Guo, J. Lv, J. Jia, H. Wu, "The 3d transition-metals doping tunes the electronic and magnetic properties of 2D monolayer InP₃," *J. Magn. Magn. Mater*, vol. 533, p. 168026, 2021, doi : [10.1016/j.jmmm.2021.168026](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168026).
- [28] W. Chen, Q. Chen, J. Zhang, L. Zhou, W. Tang, Z. Wang, J. Deng, S. Wang, "Electronic and magnetic properties of transition-metal-doped monolayer B₂S₂ within GGA + U framework," *RSC Adv*, vol. 14, pp. 3390-3399, 2024, doi : [10.1039/D3RA08472H](https://doi.org/10.1039/D3RA08472H).
- [29] G. Xiao, WZ Xiao, H.Q. Xu, Q.Y. Rong, "Prediction of novel 2D metallic ferroelastic ferromagnet : Monoclinic CrTe₂," *Phys. B : Condens. Matter*, vol. 670, p. 415356, 2023, doi : [10.1016/j.physb.2023.415356](https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415356).
- [30] W.Z. Xiao, Y.X. Feng, "Predicted novel two-dimensional ferromagnetic VO₂ with high Curie temperature and ferroelasticity," *J. Mater. Chem*, vol. 11, pp. 16699-16707, 2023, doi : [10.1039/D3TC03178K](https://doi.org/10.1039/D3TC03178K).

Chapitre 4: Optimisation des propriétés physiques de la monocouche $NiCl_3$ par dopage substitutionnel avec des métaux de transition 3d

4.1 Introduction

Des recherches récentes ont démontré théoriquement que plusieurs matériaux bidimensionnels (2D) possèdent des propriétés de demi-métaux de Dirac (DHM). Parmi ces matériaux, les trihalogénures de métaux de transition 2D, reconnus pour leurs propriétés électroniques et magnétiques singulières, attirent une attention grandissante. Notamment, les trihalogénures de nickel en 2D se distinguent en tant que demi-métaux de Dirac ferromagnétiques. Toutefois, pour obtenir un ordre magnétique à longue portée dans les structures 2D, une anisotropie magnétique élevée est nécessaire afin de contrôler les fluctuations thermiques, ce qui les distingue des matériaux magnétiques tridimensionnels (3D). Pour les aimants 2D, l'anisotropie magnétique, essentiellement provoquée par les effets de couplage spin-orbite (SOC), est un facteur clé de leur stabilité magnétique. De plus, cette forte anisotropie des matériaux ferromagnétiques 2D les rend particulièrement adaptés aux applications de spintronique à l'échelle nanométrique et aux mémoires MRAM, telles

que les vannes de spin et les jonctions tunnel magnétiques.

Dans ce contexte, He et al. [1] ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques de la monocouche 2D de $NiCl_3$, prouvant sa stabilité thermique et dynamique grâce au spectre des phonons et à des simulations de dynamique moléculaire ab-initio (AIMD). Ils ont également indiqué que ce matériau pourrait être synthétisé expérimentalement. En outre, ils ont révélé que ce composé se comporte comme un demi-métal ferromagnétique de Dirac avec une température de Curie de 520 K, ce qui en fait un candidat prometteur pour les dispositifs spintroniques et les applications électroniques. Peu après, Li et al. [2] ont validé la stabilité dynamique des trihalogénures NiX_3 (avec $X = Cl, Br, I$) à l'aide de calculs du spectre des phonons, tout en mettant en évidence que ces matériaux agissent également comme des demi-métaux ferromagnétiques de Dirac et ils ont particulièrement noté la présence d'une anisotropie magnétique hors plan (PMA) pour le $NiCl_3$.

S'appuyant sur ces travaux, nous avons réalisé une étude approfondie de la monocouche $NiCl_3$ dopée avec des métaux de transition 3d (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn) pour analyser l'effet du dopage sur ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

Dans cette section, nous commençons par décrire notre méthodologie ainsi que les détails des calculs utilisés pour étudier les diverses propriétés des systèmes simulés. Ensuite, nous procédons à une analyse détaillée des résultats obtenus pour chaque monocouche dopée avec des TM 3d. Pour terminer, nous discutons de l'efficacité du dopage par ces atomes dans l'amélioration des caractéristiques ferromagnétiques et l'ajustement de la structure électronique.

4.2 Détails de calcul

Nous avons effectué nos calculs en utilisant le VASP [3], dans le cadre de la DFT. Pour modéliser l'interaction électron-ion, nous avons employé la méthode des ondes aug-

mentées (PAW) [4] et appliqué l'approximation $GGA + U_{eff}$ [5] en raison de l'effet de corrélation significatif observé dans les TM 3d. Pour l'étude des propriétés magnétiques de la monocouche $NiCl_3$, nous avons fixé la valeur de U_{eff} à 4 eV pour les états 3d du nickel, tandis que pour les dopants Sc, Ti, V, Cr et Mn, nous avons choisi des valeurs de U_{eff} conformes à celles des études antérieures [6, 7]. Une supercellule de dimensions $2 \times 2 \times 1$ a été créée avec un espace vide de 20 Å dans la direction z. En suivant le schéma de maillage de Monkhorst [8], la géométrie a été optimisée à l'aide d'un maillage k-point de $8 \times 8 \times 1$, tandis qu'un maillage de $15 \times 15 \times 1$ k-points a été utilisé pour les calculs de relaxation et de structure électronique. La coupure énergétique a été fixée à 500 eV pour tous les calculs et les constantes de réseau et les positions atomiques ont été optimisées jusqu'à ce que l'énergie totale soit inférieure à 10^{-6} eV et que les forces exercées sur chaque atome soient inférieures à 0.01 eV/Å.

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Propriétés structurales et stabilités des monocouches

La figure 4.1(a) illustre la structure cristalline de la monocouche $NiCl_3$, qui se compose de trois couches atomiques planes. Les atomes de nickel forment un réseau bidimensionnel en forme de nid d'abeille, encadré par deux plans d'atomes de chlore. Chaque atome de chlore a six premiers voisins les plus proches, chacun entouré de six octaèdres déformés partageant des bords. La cellule unitaire 1×1 , contenant deux atomes de Ni et six atomes de Cl, ressemble à celle de CrI_3 [9].

La constante de réseau optimisée, a , pour la monocouche pure $NiCl_3$ est de 5.93 Å, ce qui est cohérent avec les valeurs rapportées dans des études antérieures (5.94 Å et 5.966 Å) [1, 2] et se rapproche également de celle de la monocouche CrI_3 , qui est de 6.890 Å [9].

D'après la figure 4.1(b), les monocouches $NiCl_3$ dopées avec des TM (TM = Sc, Ti,

V, Cr et Mn) forment une supercellule de $2 \times 2 \times 1$, comprenant 7 atomes de Ni, 24 atomes de Cl et 1 atome de TM, ce qui correspond à un dopage substitutionnel de 12.5 %. Une légère déformation de la structure cristalline de la matrice $NiCl_3$ pure est provoquée par la présence des atomes de TM,, par conséquent, les paramètres de réseau optimisés, ainsi que les longueurs de liaison d et les angles θ ont été légèrement modifiés, comme l'indique le tableau 4.1, bien que ces valeurs restent globalement similaires à celles de la monocouche $NiCl_3$ pure.

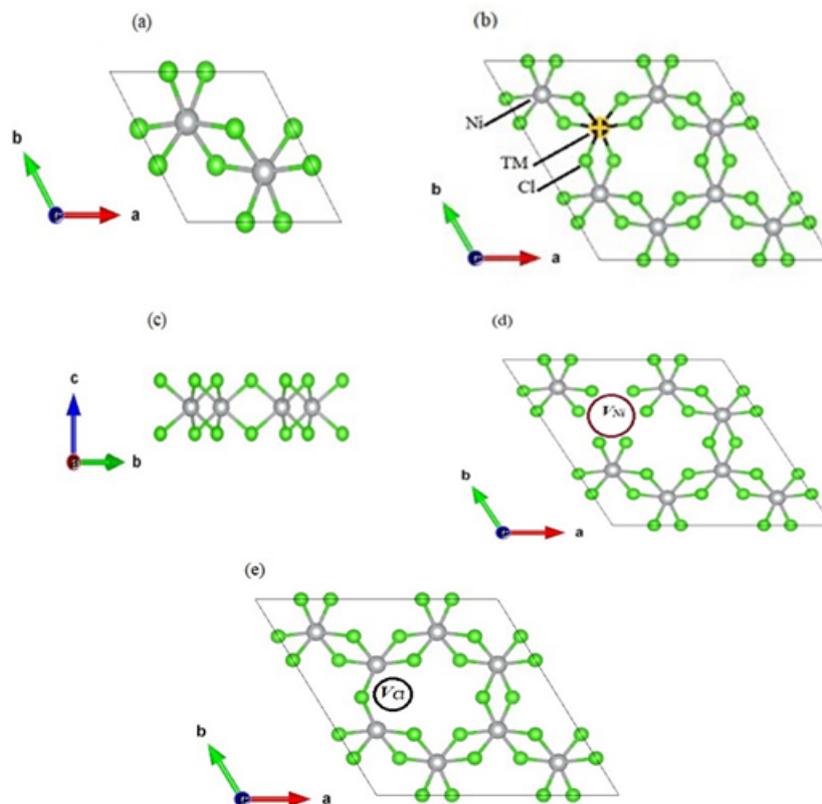


FIG. 4.1 – (a) Cellule unitaire de $NiCl_3$ (b) Vue de dessus et (c) Vue latérale de la supercellule $2 \times 2 \times 1$, (d) Lacune Ni (V_{Ni}), (e) Lacune Cl (V_{Cl}).

De plus, nous avons cherché à vérifier la stabilité de nos simulations des monocouches de $NiCl_3$, à la fois pure et dopées aux métaux de transition, en étudiant l'énergie de formation. Pour cela, dans un premier temps, nous avons analysé la stabilité de la monocouche $NiCl_3$ en présence de lacunes, comme le montrent les figures 4.1(d) et (e). Nous

TAB. 4.1 – Constante de réseau optimisée, a , longueur de la liaison TM-Ni d , angle de liaison TM-I-Ni, θ et énergie de formation E_{form} , dans des conditions riches en Ni et riches en Cl des monocouches $NiCl_3$ pure et dopées par TM (TM=Sc, Ti, V, Cr et Mn).

Système	$a(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$\theta(^{\circ})$	E_{form} en Ni-riches (eV)	E_{form} en Cl-riches (eV)
Pur	5.93	$3.42(d_{Ni-Ni})$	$95.00(d_{Ni-TM-Ni})$	-	-
Sc-dopé	6.06	3.57	94.31	-3.984	-13.651
Ti-dopé	6.05	3.56	95.74	-3.245	-9.287
V-dopé	6.04	3.53	96.98	-2.712	-6.328
Cr-dopé	6.00	3.47	94.87	-2.268	-5.757
Mn-dopé	6.01	3.50	95.99	-2.011	-3.523

avons introduit divers types de défauts ponctuels, telles que des lacunes de Ni (V_{Ni}) et de Cl (V_{Cl}), afin de déterminer la stabilité énergétique la plus favorable. Ainsi, en retirant un atome de Ni et un atome de Cl de la supercellule $2 \times 2 \times 1$, nous avons généré des lacunes de Ni et de Cl, ce qui a conduit à une relaxation complète de leur structure [10, 11].

$$E_{\nu f} = E_{defect} - E_{NiCl_3} + E_{Ni/Cl} \quad (4.39)$$

E_{defect} et E_{NiCl_3} désignent respectivement l'énergie totale de la monocouche avec et sans défaut de lacune, tandis que $E_{Ni/Cl}$ correspond à l'énergie d'un atome isolé de Ni ou de Cl. Les énergies de formation des lacunes de Ni (V_{Ni}) et de Cl (V_{Cl}) sont présentées dans le tableau 4.2, et il apparaît que la lacune Ni possède l'énergie de formation la plus basse. Cela indique qu'il est plus facile de créer un défaut de lacune Ni dans des conditions expérimentales.

Nous avons également calculé l'énergie nécessaire pour générer des lacunes en fonction du potentiel chimique de l'environnement, en utilisant l'équation suivante :

$$E_f = E_{defect} - E_{NiCl_3} + \sum \eta_y \mu_y \quad (4.40)$$

TAB. 4.2 – Énergie de formation des lacunes $E_{\nu f}$ aux sites de Ni (V_{Ni}) et d'Cl (V_{Cl}), ainsi que l'énergie de formation E_f sous des conditions riches en Ni et en Cl.

Sites vacants	$E_{\nu f}$	Energie de Formation (eV)	
		Ni-riches	Cl-riches
V_{Ni}	5.07	3.36	1.19
V_{Cl}	7.24	2.52	1.94

Dans notre étude, η_y représente le nombre d'atomes y retirés, qui est égal à -1, tandis que μ_y correspond au potentiel chimique de l'élément y (où y peut être Ni ou Cl). Pour déterminer le potentiel chimique, nous avons appliqué la formule suivante :

$$\mu_{NiCl_3} \approx \mu_{Ni} + \mu_{Cl_2} \quad (4.41)$$

L'énergie totale de la monocouche pure, notée E_{NiCl_3} , correspond au potentiel chimique μ_{NiCl_3} . Dans un environnement riche en Ni, μ_{Ni} est égal à $E(Ni)$, qui représente l'énergie totale de l'atome Ni dans sa structure stable, et la relation $2\mu_{Cl_2} = \mu_{NiCl_3} - \mu_{Ni}$ est utilisée. Dans le cas d'un environnement riche en Cl, μ_{Cl_2} est égal à E_{Cl_2} , l'énergie totale de la molécule Cl_2 dans sa forme cristalline stable, tandis que μ_{Ni} est calculé via $\mu_{NiCl_3} - 3\mu_{Cl_2}$. Les résultats présentés dans le tableau 4.2 montrent que la lacune Ni (V_{Ni}) a l'énergie de formation la plus faible dans des conditions riches en Cl, ce qui indique que V_{Ni} est la lacune dominante dans la monocouche $NiCl_3$. En revanche, dans des conditions riches en Ni, la lacune Cl (V_{Cl}) a l'énergie de formation la plus basse.

De plus, nous avons calculé l'énergie de formation de la monocouche pure en se basant sur l'équation suivante [12] :

$$E_{form} = E(NiCl_3) - E(Ni) - 3E(Cl_2) \quad (4.42)$$

$E(NiCl_3)$, représente l'énergie totale optimisée de la monocouche $NiCl_3$, tandis que $E(Ni)$ correspond à l'énergie d'un atome Ni isolé dans sa cellule unitaire, et $E(Cl_2)$ est l'énergie totale de la molécule Cl_2 . Une valeur négative significative de -7.42 eV a été ob-

servée, indiquant la grande stabilité de la monocouche $NiCl_3$ et confirmant sa faisabilité expérimentale, en accord avec les résultats obtenus dans des études précédentes.

L'énergie de formation des monocouches dopées aux TM peut également être calculée en utilisant l'expression suivante [13] :

$$E_{form} = E_{doped} - E_{pristine} + \mu_{Ni} - \mu_{TM} \quad (4.43)$$

Les énergies totales de la monocouche pure et des monocouches dopées aux TM sont respectivement notées $E_{pristine}$ et E_{doped} . Le potentiel chimique de l'atome de TM, μ_{TM} , est déterminé en fonction de son état magnétique global le plus stable. Quant au potentiel chimique de l'atome Ni, μ_{Ni} , dans des conditions où le Ni est abondant, il correspond à l'énergie de l'atome Ni dans sa structure cristalline à face centrée (cfc) stable. Dans un environnement riche en Cl, il est exprimé par :

$$\mu_{Ni} = \frac{E_{NiCl_3} - 3E_{Cl_2}}{2} \quad (4.44)$$

D'après les valeurs affichées dans le tableau 4.1, les systèmes dopés présentent tous des énergies de formation négatives, ce qui indique qu'ils sont thermodynamiquement stables et que leurs interactions primaires sont exothermiques. Cela signifie qu'ils ne se décomposent pas facilement lors de leur formation. De plus, les énergies de formation sont plus faibles dans des conditions riches en Cl par rapport à celles riches en Ni, suggérant que l'incorporation des atomes de TM est plus favorable dans ces conditions. En particulier, la monocouche $NiCl_3$ dopée au scandium (Sc) est la plus stable en milieu riche en Cl, avec une énergie de formation minimale de -13.651 eV.

4.3.2 Propriétés électroniques et magnétiques de la monocouche

NiCl₃ pure

Avant d’explorer les effets du dopage sur la monocouche *NiCl₃*, il est essentiel d’examiner d’abord ses propriétés électroniques et magnétiques dans son état pur. Ainsi, nous avons analysé sa stabilité magnétique en évaluant la différence d’énergie magnétique entre les états ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (comprenant les configurations Néel, Stripy et Zigzag) : $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$. Nos résultats confirment la stabilité ferromagnétique de la monocouche *NiCl₃*, comme le montre le tableau 4.3. Nous avons ensuite déterminé sa température de Curie, T_C , en appliquant l’approximation du champ moyen, et avons obtenu une valeur de 542 K, ce qui est relativement proche de la valeur 520 K trouvée dans une étude antérieure utilisant la même méthode [1].

TAB. 4.3 – Les différences d’énergie magnétique entre les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ΔE (meV), en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$.

Système	ΔE_{FM}	$\Delta E_{Neel-AFM}$	$\Delta E_{Stripy-AFM}$	$\Delta E_{Zigzag-AFM}$
Pur	0	18.45	32.14	24.78

TAB. 4.4 – La température de Curie, T_C^{MFA} (K), l’énergie d’anisotropie magnétique, MAE (μeV), calculées pour la monocouche pure *NiCl₃*, en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$, ainsi que le moment magnétique, $M_{tot}(\mu_B)$ et $M_{Ni}(\mu_B)$ par cellule unitaire et atome de Ni, respectivement.

Système	T_C^{MFA}	MAE	M_{tot}	M_{Ni}
Pur	542	0.385	2	1.26

Par la suite, nous avons calculé les structures de bandes d’énergie ainsi que les densités d’états totale et partielle (TDOS/PDOS) pour l’état fondamental FM de la monocouche *NiCl₃*. La figure 4.2, illustre que la structure de bandes indique un comportement de demi-métal de Dirac (DHM) pour le *NiCl₃*. Dans le canal de spin-down, un gap énergétique de 2.51 eV est observé, tandis que le canal de spin-up présente un cône de Dirac

centré autour du niveau de Fermi. Il est à noter que des fermions de Dirac, polarisés en spin, sont localisés au point de haute symétrie K de la zone de Brillouin dans le canal de spin-up. Cette structure électronique met en évidence des caractéristiques assez rares des demi-métaux de Dirac, cruciales pour le développement de dispositifs de filtrage par rotation à grande vitesse.

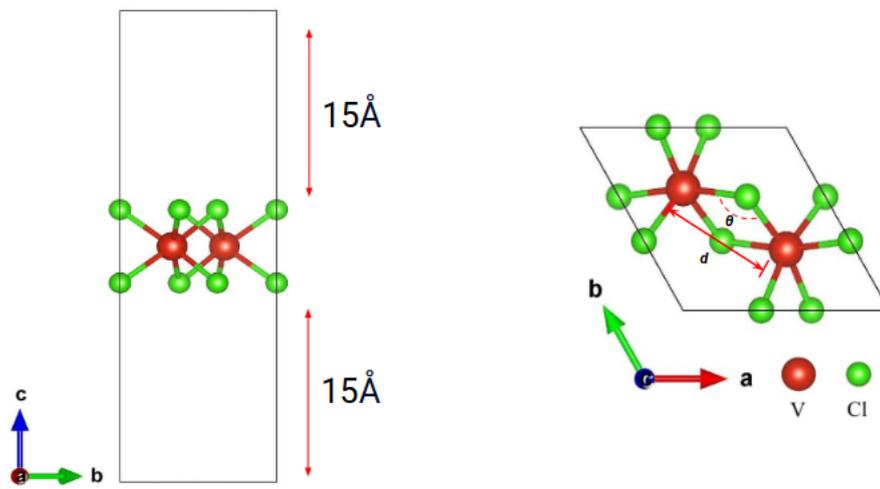


FIG. 4.2 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ pure.

Pour comprendre l'origine de l'état de Dirac à spin unique, il est crucial d'examiner les courbes PDOS de la monocouche $NiCl_3$, comme le montre la figure 4.3. D'après cette figure, la dispersion linéaire des bandes d'états de Dirac autour du niveau de Fermi est attribuée à l'hybridation principale des états Ni-3d avec les orbitales px dérivées des états Cl-3p, ainsi que les états pz. En raison des caractéristiques des états de Dirac, $NiCl_3$ peut être considéré comme un demi-métal de Dirac (DHM) à l'état d, où les bandes de Dirac se forment principalement à partir des orbitales d de l'atome de métal de transition.

Par ailleurs, l'état fondamental ferromagnétique polarisé en spin présente un moment magnétique total de $2 \mu_B$ par cellule unitaire, principalement attribuable aux orbitales d partiellement remplies. Le moment magnétique par atome Ni dans la monocouche est de $1.26 \mu_B$, comme indiqué dans le tableau 4.3. En raison du champ cristallin octaédrique induit par les ligands, les orbitales Ni-3d se divisent en deux ensembles : les orbitales

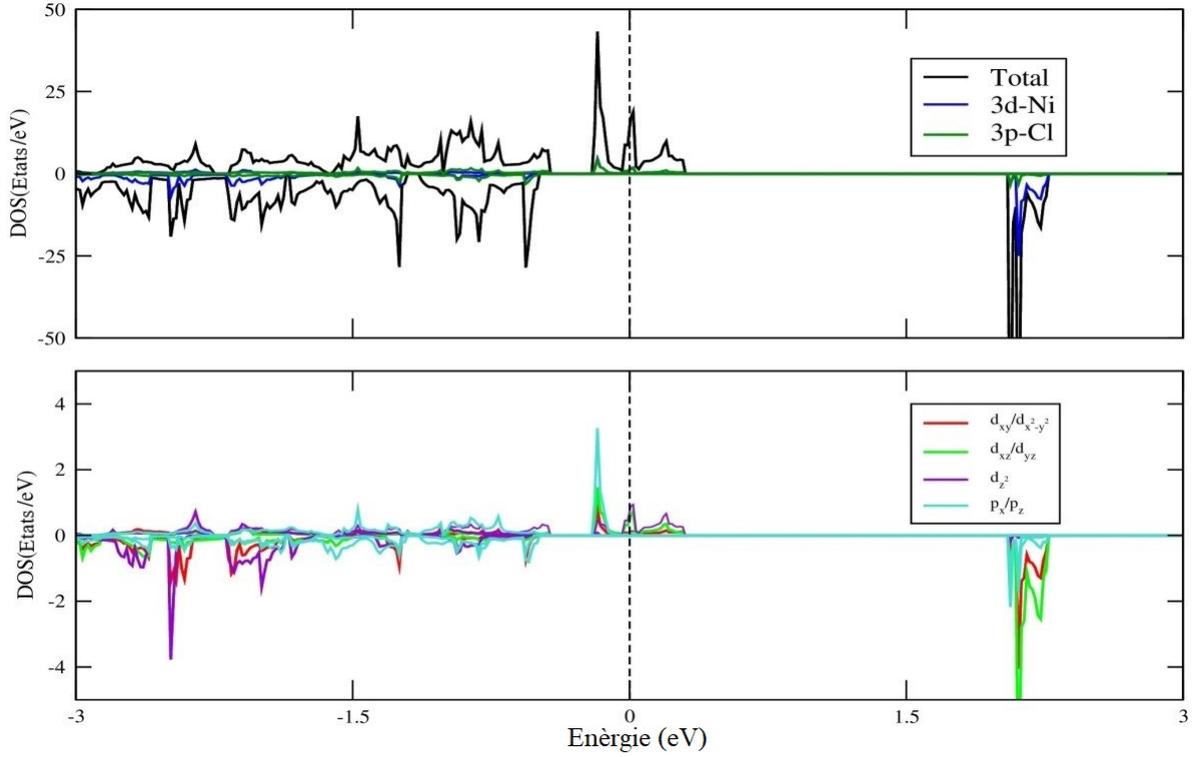


FIG. 4.3 – TDOS et PDOS de la monocouche $NiCl_3$ pure.

inférieures t_{2g} et les orbitales supérieures e_g . Chaque atome Ni fournit trois électrons pour établir une liaison ionique avec les ligands, se présentant ainsi sous l'état Ni^{3+} , comme le démontre l'analyse de charge de Bader. Les sept électrons restants occuperont entièrement les orbitales t_{2g} des spins up et down, tandis que les orbitales e_g de spin-up seront partiellement remplies, alors que celles de spin-down resteront vides.

Ainsi, le champ cristallin octaédrique répartit les orbitales Ni-3d en un triplet e_1 (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) et un doublet a_1 (d_{yz} et d_{xz}). Pour le canal de spin-up, le triplet de densité d'états (DOS) atteint un pic d'environ 0.7 eV, tandis que le doublet de la DOS s'étend jusqu'au niveau de Fermi. En revanche, pour le canal de spin-down, les maxima se trouvent respectivement à environ 0.4 eV et 1.8 eV. Selon la théorie du champ cristallin, la différence relative de séparation causée par le champ cristallin ($\Delta E_{cf} \sim 0.7$ eV) et celle résultant de l'échange de spin de Hund ($\Delta E_{ex} \sim 0.4$ eV) conduit à un état de spin faible pour l'atome de Ni ($1.26 \mu_B$), correspondant à la configuration de spin Ni ($d\uparrow 4\downarrow 3$).

D'autre part, nous avons calculé le gap associé au couplage spin-orbit (SOC) en utilisant la méthode relativiste $PBE + U_{eff} + SOC$, et avons obtenu une valeur de 6 meV. Ainsi, le SOC n'ouvre qu'un gap très faible, caractérisant ce matériau comme un semi-conducteur sans gap, avec un canal de spin présentant une structure de bande continue ou une bande interdite minimale, tandis que l'autre canal de spin conserve un comportement semi-conducteur. Cela crée de nouvelles possibilités pour le développement de dispositifs, tels que des transistors à spin ou des filtres de spin.

Par ailleurs, en calculant la différence d'énergie de magnétisation entre les directions [001] et [100] pour la cellule unitaire, nous avons obtenu une énergie d'anisotropie magnétique (MAE) positive de 0.385 μeV par cellule unitaire. Cette valeur compense l'anisotropie magnétique hors plan (PMA) signalée dans les résultats théoriques antérieurs [2].

4.3.3 Propriétés électroniques et magnétiques des systèmes $NiCl_3$ dopés

Après l'étude de la monocouche pure, nous avons ensuite investigué les propriétés électroniques et magnétiques du $NiCl_3$ dopé avec des métaux de transition (TM), afin de déterminer les variations provoquées par le dopage substitutionnel. Les structures de bandes polarisées en spin, les TDOS et PDOS, l'effet du couplage spin-orbite (SOC), les températures de Curie T_C^{MFA} ainsi que les énergies d'anisotropie magnétique (MAE) ont tous été analysés.

4.3.3.1 Bandes d'énergie et densités d'états électroniques des systèmes $NiCl_3$ dopés

Les courbes des structures de bandes et des densités d'états (PDOS/TDOS), présentées dans les figures 4.4 à 4.13, montrent clairement que tous les systèmes dopés exhibent un comportement magnétique, comme en témoigne l'asymétrie entre les canaux de spin-

up et de spin-down. Il est évident que le dopage exerce une influence significative sur les propriétés électroniques des monocouches dopées, en comparaison avec la monocouche non dopée.

Commençons par les monocouches $NiCl_3$ dopées avec du Sc, Ti et V, qui ont évolué d'un demi-métal de Dirac (DHM) vers des demi-semi-conducteurs (HSCs), caractérisés par des bandes interdites relativement étroites dans un canal de spin et larges dans l'autre.

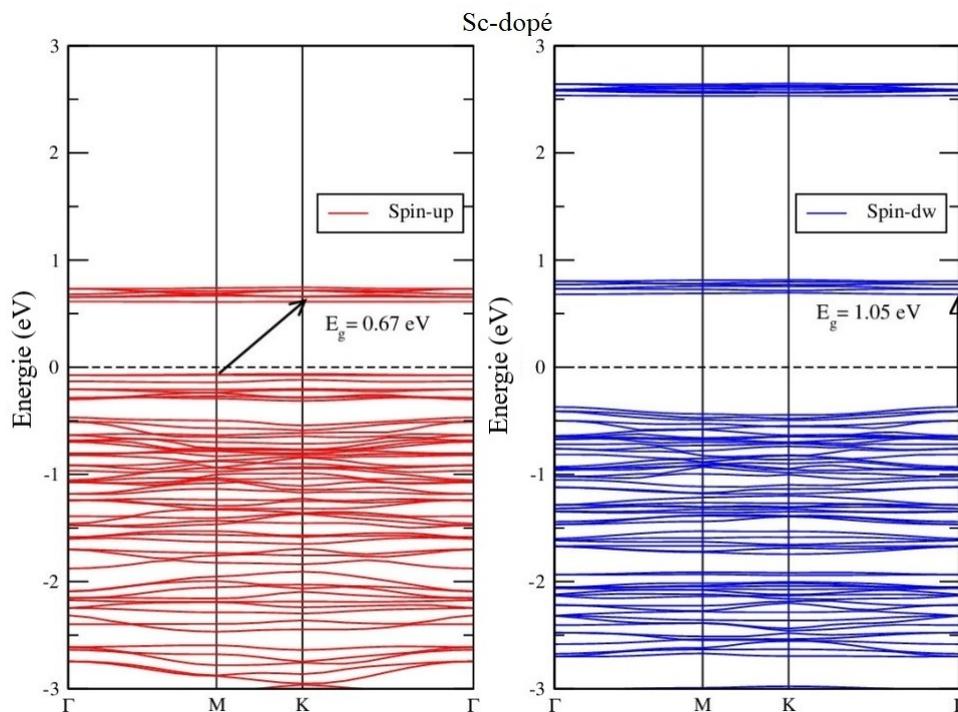


FIG. 4.4 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Sc. Les lignes pointillées indiquent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.

La figure 4.4 montre que le système $NiCl_3$ dopé au Sc possède une bande interdite indirecte de valeur 0.67 eV dans le canal de spin-up et une bande interdite directe assez large de valeur 1.05 eV dans l'autre canal. De plus, les TDOS/PDOS représentées à la figure 4.5 montrent que les états de spin-up et de spin-down dans les bandes de conduction et de valence se déplacent par rapport au niveau de Fermi en raison de l'introduction du dopant Sc. Cela explique l'élargissement des bandes interdites par rapport à celles de

la monocouche $NiCl_3$ pure, comme indiqué dans le tableau 4.4. On observe également que le VBM est principalement composé des orbitales 3d du Ni et 3p du Cl, avec une contribution notable des états 3d du Sc, tandis que le CBM résulte principalement de l'hybridation entre les états 3d du Sc et ceux du Ni voisin, avec une faible contribution des orbitales 3p du Cl. Dans une étude antérieure [14], le dopage substitutionnel de la monocouche VCl_3 par le Sc l'avait également transformée d'un demi-métal de Dirac en un matériau à comportement semi-conducteur.

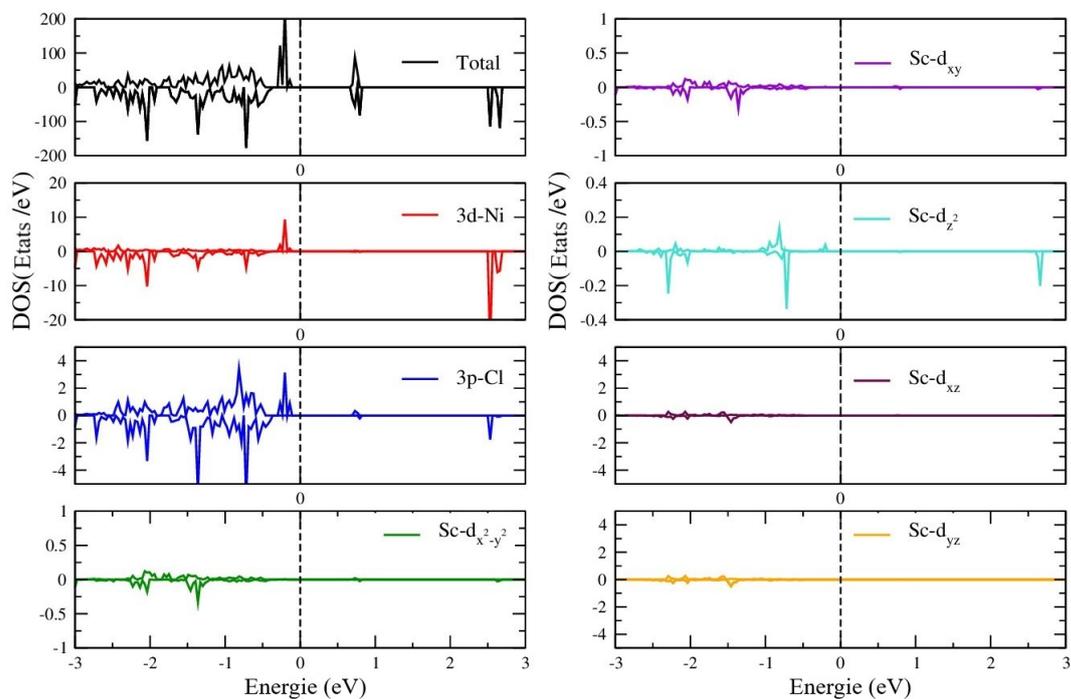


FIG. 4.5 – Densités d'états polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Sc.

Pour les monocouches $NiCl_3$ dopées avec Ti et V, les figures 4.6 et 4.7 révèlent que ces deux composés possèdent des bandes interdites directes relativement étroites, avec une valeur identique de 0.35 eV dans le canal de spin-up. En revanche, dans le canal de spin-down, le premier composé présente une bande interdite indirecte assez large de 1.94 eV, tandis que le second présente une bande interdite directe également large, avec une valeur de 1.93 eV.

Les TDOS/PDOS illustrées dans les figures 4.8 et 4.9 montrent que les états de spin

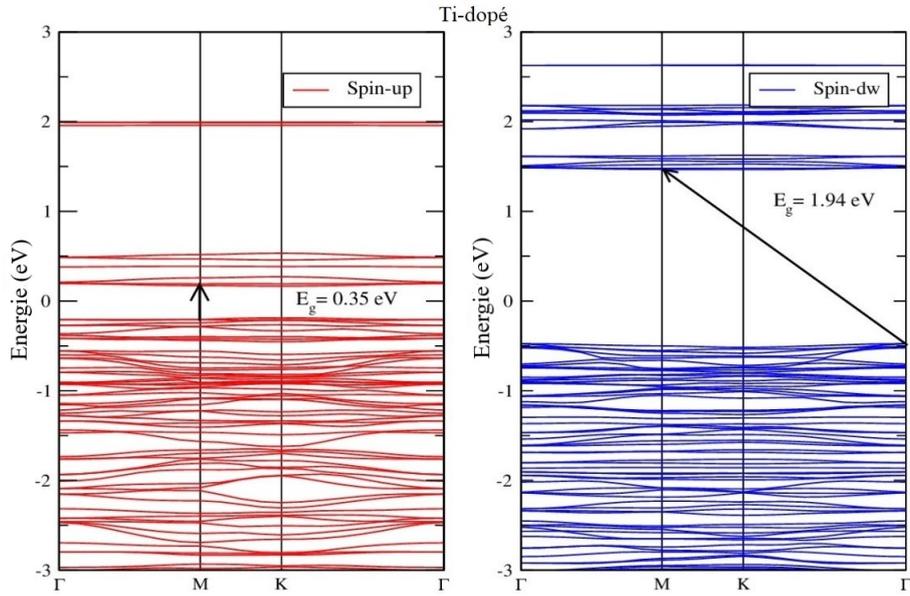


FIG. 4.6 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Ti. Les lignes pointillées indiquent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.

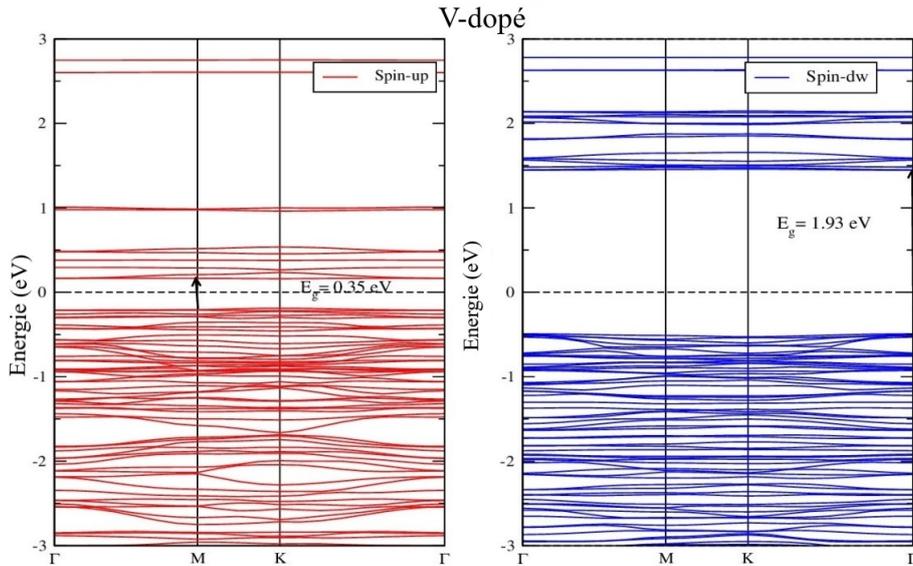


FIG. 4.7 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au V. Les lignes pointillées indiquent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.

up et down dans les bandes de conduction et de valence s'éloignent du niveau de Fermi en raison de l'introduction des dopants Ti et V. Comme l'indique la figure 4.8, on observe que le VBM est principalement constitué des orbitales 3d du Ni et 3p du Cl, avec une faible contribution des états 3d du Ti, tandis que le CBM provient majoritairement de

l'hybridation entre les états 3d du Ti et ceux du Ni le plus proche voisin. Dans le cas du $NiCl_3$ dopé au V, le VBM est essentiellement composé des orbitales 3d du Ni et 3p du Cl, avec une contribution significative des états 3d du V, tandis que le CBM résulte principalement de l'hybridation entre les états 3d du V et ceux du Ni voisin. Une étude antérieure a révélé que le dopage substitutionnel du Ti dans la monocouche VCl_3 a modifié son comportement, la faisant passer de demi-métal de Dirac à un matériau semi-conducteur [14].

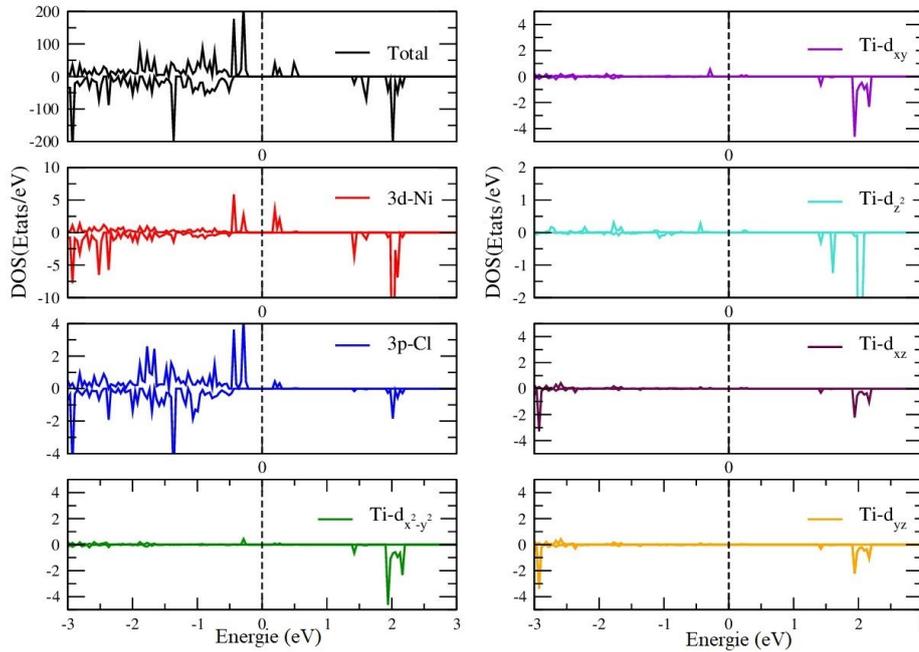


FIG. 4.8 – Densités d'états polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Ti.

Encore plus fascinant, dans les monocouches $NiCl_3$ dopées avec Cr et Mn, le VBM et le CBM se situent respectivement dans les états de spin-up et spin-down. Cela confère au matériau un caractère de semi-conducteur ferromagnétique bipolaire (BFMS), distingué par une structure électronique unique dans laquelle les deux canaux de spin présentent un comportement semi-conducteur. Le VBM et le CBM, situés dans des directions de spin opposées, sont polarisés à 100 % en spin. Comme le montrent les figures 4.10 et 4.11, ces deux monocouches présentent des bandes interdites indirectes relativement étroites, de 0.36 eV et 0.20 eV respectivement. Pour la monocouche dopée au Cr, cette bande interdite

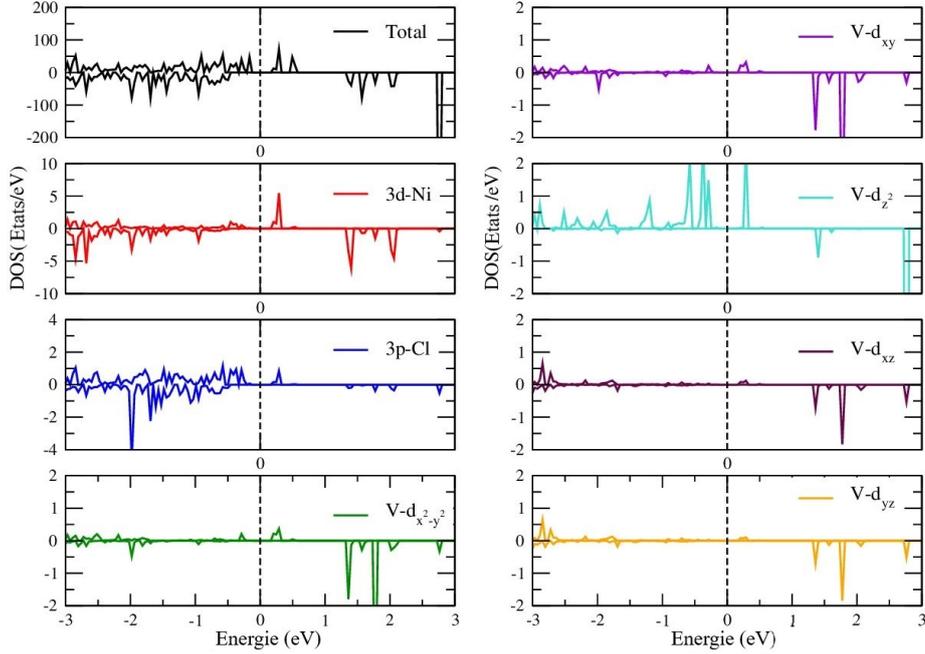


FIG. 4.9 – Densités d'états polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au V.

est générée par le VBM au point de symétrie M dans le canal de spin-up et le CBM au point de symétrie Γ dans le canal de spin-down. En revanche, pour la monocouche dopée au Mn, le VBM se trouve au point de symétrie K dans le canal de spin-down, tandis que le CBM est situé au point de symétrie M dans le canal de spin-up.

L'ajout d'un ou deux électrons dans l'orbitale d'un métal de transition, comparé aux métaux de transition précédents (Ti et V), a provoqué une nette diminution du CBM dans le canal de spin-up ainsi qu'une augmentation marquée de l'énergie du VBM dans le canal de spin-down. Cette configuration a permis l'émergence d'une structure électronique unique, caractéristique du semi-conducteur ferromagnétique bipolaire (BFMS).

Selon les PDOS et TDOS illustrées dans les figures 4.12 et 4.13, le VBM est principalement constitué des états 3d du Ni et 3p du Cl, avec une forte hybridation 3d-Mn, tandis que le CBM est dominé par les orbitales 3d du Mn et 3p du Cl, indiquant une hybridation marquée entre elles. Une étude précédente montre que le dopage substitutionnel du Cr et

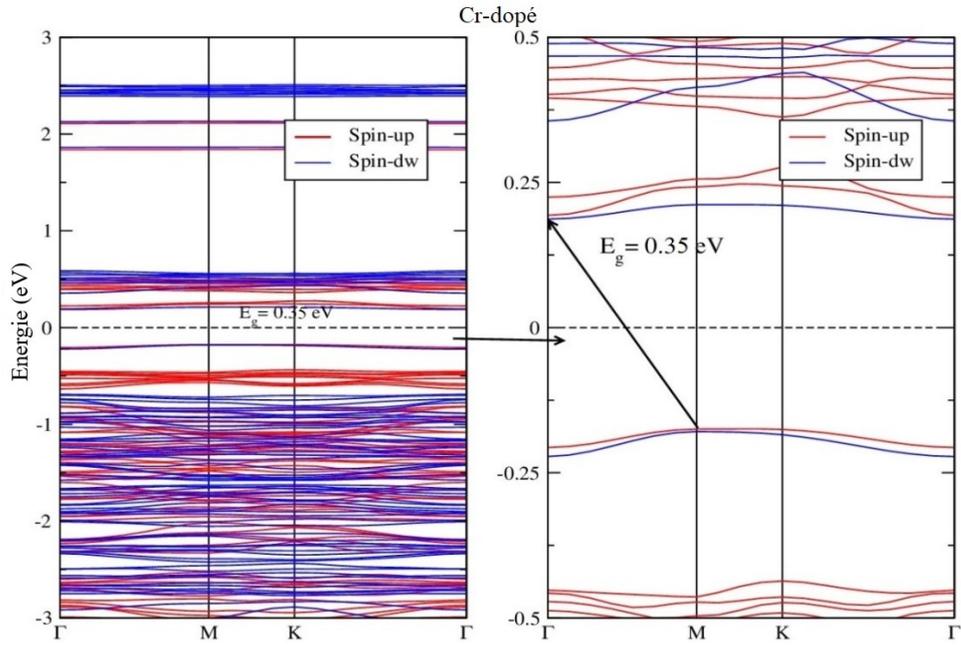


FIG. 4.10 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Cr. Les lignes pointillées indiquent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.

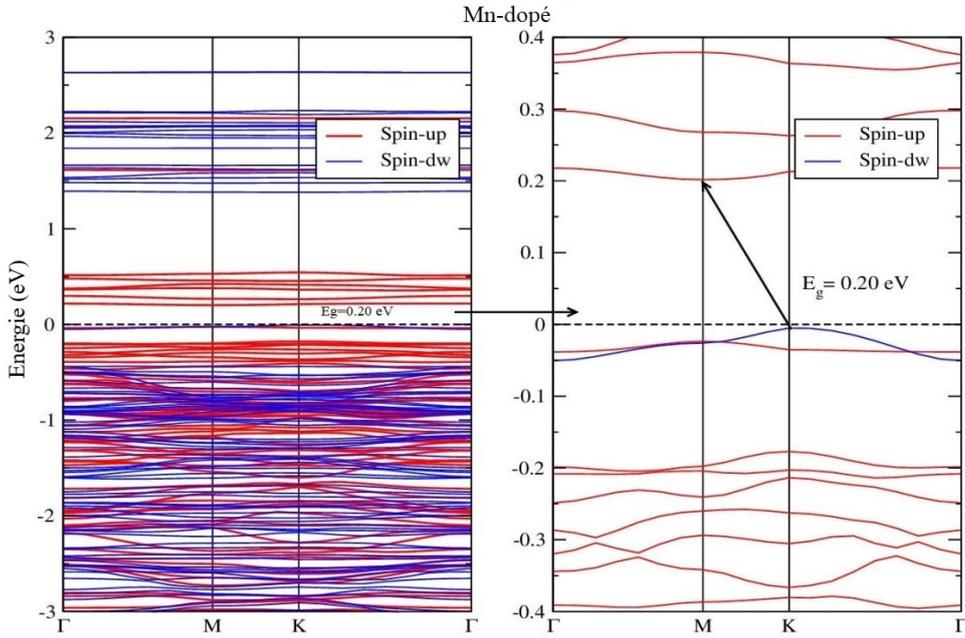


FIG. 4.11 – Structures de bandes polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Mn. Les lignes pointillées indiquent le niveau de Fermi, E_F , qui a été fixé à zéro.

du Mn dans la monocouche VCl_3 a transformé le demi-métal de Dirac en un matériau présentant respectivement un comportement semi-conducteur et un comportement semi-conducteur sans gap [14].

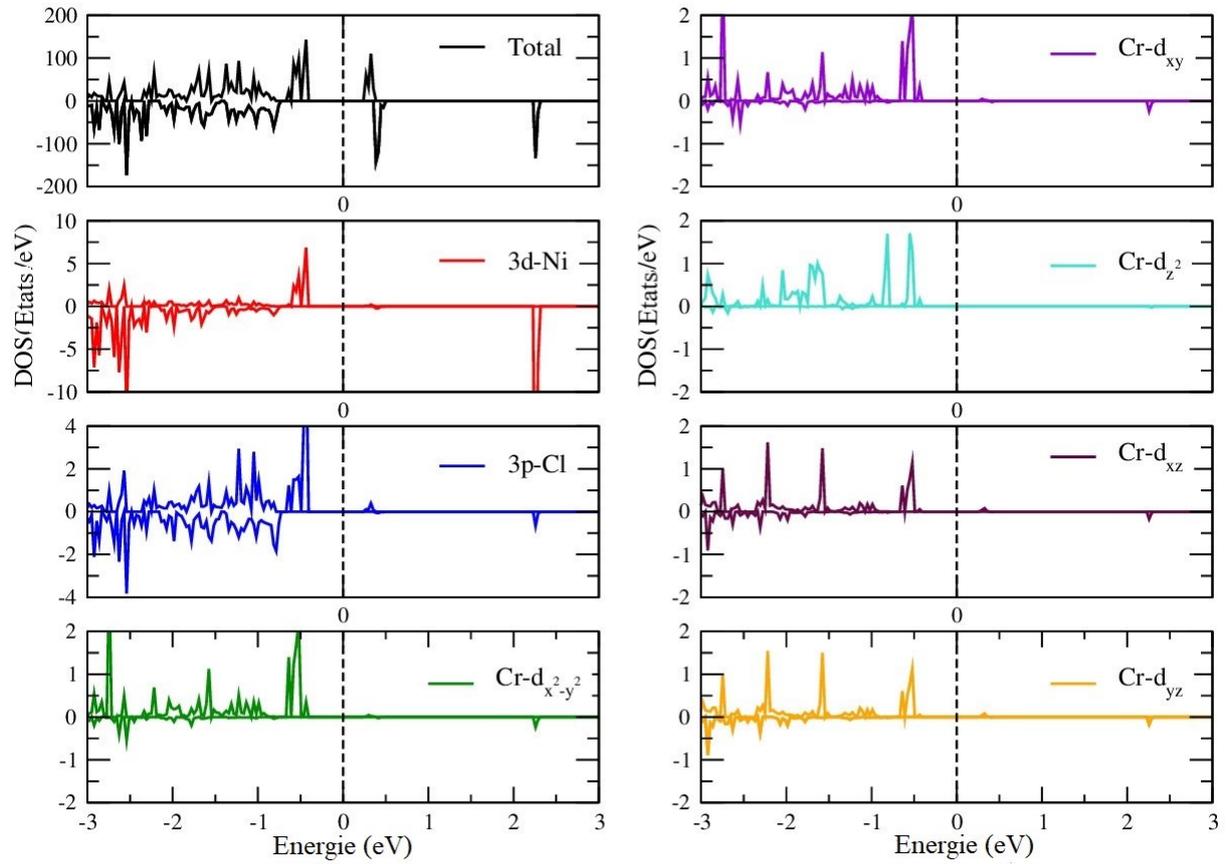


FIG. 4.12 – Densités d'états polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Cr.

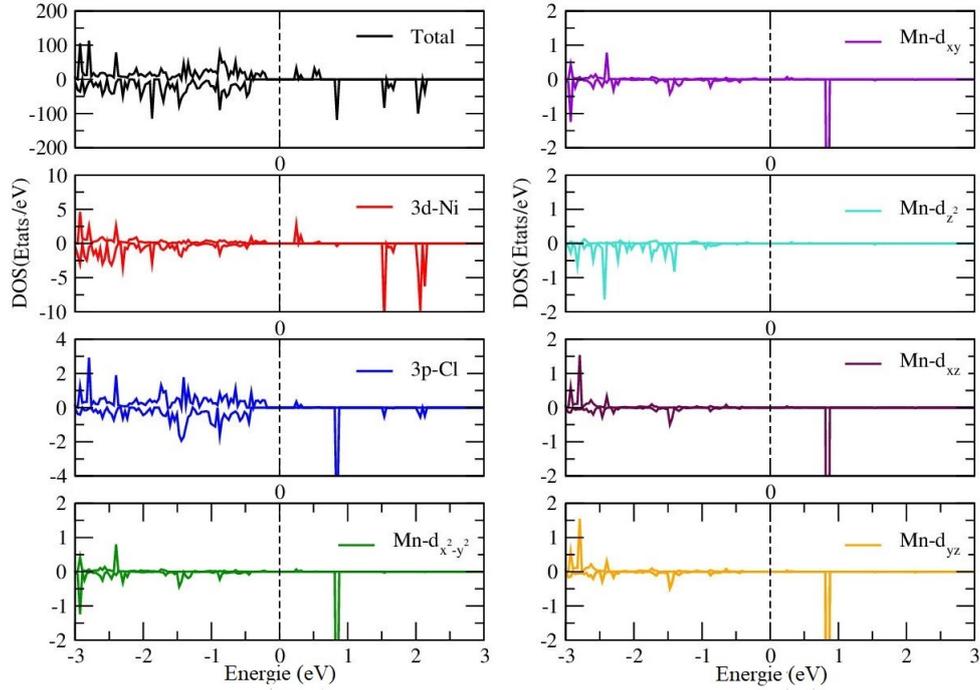


FIG. 4.13 – Densités d'états polarisées en spin de la monocouche $NiCl_3$ dopée au Mn.

Nous avons également pris en compte le couplage spin-orbite (SOC) pour examiner son impact sur les monocouches dopées, une influence souvent significative dans les matériaux de la famille des trihalogénures de métaux de transition (TMHs). Le SOC agit comme un champ magnétique effectif ressenti par l'électron. Des études antérieures [15, 16, 17] ont révélé que le SOC peut augmenter ou diminuer les écarts d'énergie dans la bande. Les données du tableau 4.4 montrent clairement que le SOC affecte les monocouches dopées avec Sc, Ti et V : il réduit la largeur des bandes interdites pour Ti et V, tout en conservant leur comportement initial. Cependant, pour le dopage au Sc, le SOC modifie son comportement de HSC à demi-métallique. Pour les monocouches dopées au Cr et Mn, le SOC élargit les bandes interdites sans modifier le BFMS du Cr-dopé, tout en transformant le BFMS du Mn-dopé en HSC.

TAB. 4.5 – Les gaps de spin dans les canaux de spin-up, $E_{gap} \uparrow$ (eV), et -down, $E_{gap} \downarrow$ (eV), la bande interdite, E_g (eV), sans SOC et la bande interdite, E_{gap}^{SOC} (eV), avec SOC des systèmes pur et dopés au TM.

Système	$E_{gap} \uparrow$ (eV)	$E_{gap} \downarrow$ (eV)	E_g (eV)	Location	Comportement	E_{gap}^{SOC} (eV)
Pur	0	2.51	0	-	DHM	6meV
Sc-dopé	0.67	1.05	0.67	Indirect[M-K]	HSC	0
Ti-dopé	0.35	1.94	0.35	Direct[M-M]	HSC	0.30
V-dopé	0.35	1.93	0.35	Direct[M-M]	HSC	0.31
Cr-dopé	0.37	0.36	0.35	Indirecte[M- Γ]	BFSC	0.75
Mn-dopé	0.23	1.38	0.20	Indirecte[K-M]	BFSC	0.33

4.3.3.2 Propriétés magnétiques des systèmes $NiCl_3$ dopés

Pour étudier en détail les propriétés magnétiques des systèmes dopés, quatre configurations magnétiques distinctes ont été examinées afin de déterminer la stabilité magnétique des composés. La figure 4.14, illustre ces différentes configurations : antiferromagnétique de Néel (Neel-AFM), antiferromagnétique de type stripy (stripy-AFM), antiferromagnétique en zigzag (zigzag-AFM) et ferromagnétique (FM). Pour cela, la supercellule initiale de $2 \times 2 \times 1$ a été agrandie à une dimension de $4 \times 2 \times 1$, comprenant désormais 64 atomes. Deux atomes TM ont été introduits, séparés par une distance interatomique de 12.50 Å, ce qui a intensifié l'interaction de couplage, comme illustré dans la figure 4.14(e). En analysant les énergies totales des diverses configurations, d'après les données du tableau 4.5, il ressort que l'état magnétique fondamental est de nature ferromagnétique.

Nous avons ainsi calculé la température de Curie, T_C , en appliquant l'approximation du champ moyen à partir de la formule suivante [18, 19] : $k_B T_C^{MFA} = \frac{2}{3} \Delta E$, où k_B est la constante de Boltzmann. Bien que cette approximation tende à surestimer la température de Curie, elle permet tout de même d'évaluer l'augmentation de celle-ci due au dopage et d'établir une base théorique pour de futures études expérimentales.

Les valeurs du tableau 4.5 surpassent clairement celle mesurée pour la monocouche $NiCl_3$ pure. Il est important de noter que le dopage des M2D avec des TM 3d entraîne

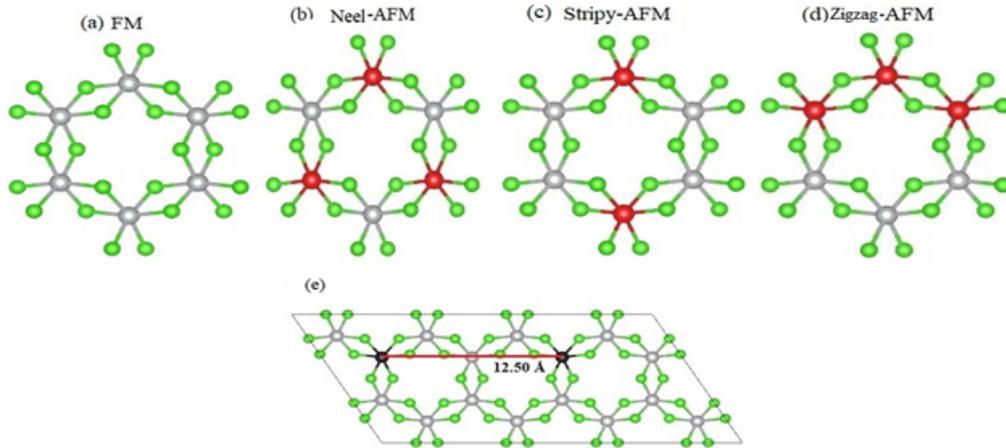


FIG. 4.14 – (a), (b), (c) et (d) Les quatre configurations magnétiques de la supercellule $2 \times 2 \times 1$ de la monocouche $NiCl_3$ dopée avec TM. Les atomes gris (rouges) représentent les spin up (spin down). (e) Représentation de la supercellule $4 \times 2 \times 1$ ainsi que la distance interatomique entre deux atomes identiques de TM.

une élévation significative de la température de Curie. Dans des études antérieures, la CrI_3 dopée avec des éléments TM 3d [15] a vu sa T_C augmenter de 45 K à 127 K. De même, le dopage de la monocouche CrSI avec du Mn [20] a fait passer la T_C de 175 K à 312 K, et dans le cas du système InTe dopé au Cr [21], la T_C (265 K) est proche de la température ambiante.

Il est particulièrement remarquable que les valeurs élevées de T_C^{MFA} , observées pour les dopages au Cr et au Mn, dépassant 700 K, suggèrent un potentiel pour des températures de Curie encore plus importantes dans des conditions réelles. Cela les positionne comme des candidats prometteurs pour des applications dans des dispositifs bidimensionnels de stockage de données.

De plus, nous avons également analysé l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) pour tous les systèmes dopés par des métaux de transition, car elle joue un rôle crucial dans le domaine de la spintronique, étant essentielle au bon fonctionnement des dispositifs magnétiques tels que les disques durs et les capteurs magnétiques.

TAB. 4.6 – Les différences d'énergie magnétique entre les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), ΔE (meV), les températures de Curie, T_C^{MFA} , et les énergies d'anisotropie magnétique, MAE (meV), calculés pour les monocouches $NiCl_3$ dopées avec des métaux de transition (TM), en utilisant une supercellule $2 \times 2 \times 1$.

Système	ΔE_{FM}	$\Delta E_{Neel-AFM}$	$\Delta E_{Stripy-AFM}$	$\Delta E_{Zigzag-AFM}$	T_C^{MFA}	MAE
Sc-dopé	0	25.12	28.32	30.44	514	0.257
Ti-dopé	0	69.31	80.19	74.03	592	0.721
V-dopé	0	55.24	77.36	59.31	644	0.981
Cr-dopé	0	58.60	62.52	67.45	705	-1.343
Mn-dopé	0	69.42	74.32	89.54	735	-1.273

Les données présentées dans le tableau 4.5 montrent des valeurs à la fois positives et négatives, principalement associées aux directions parallèles et perpendiculaires au plan des monocouches dopées. En effet, les mesures sur les monocouches $NiCl_3$ dopées par Sc, Ti et V révèlent des valeurs positives, ce qui indique une anisotropie magnétique hors-plan (PMA) avec un axe simple perpendiculaire au plan de ces monocouches. En revanche, les monocouches $NiCl_3$ dopées avec Cr et Mn affichent des valeurs négatives, signalant une anisotropie magnétique dans le plan (IMA), qui s'aligne parallèlement aux plans des systèmes dopés. Ainsi, le dopage substitutionnel avec des atomes de Cr et Mn a entraîné une transition de l'aimantation hors-plan vers une aimantation dans le plan, tandis que le dopage avec Sc, Ti et V a conservé l'orientation d'aimantation caractéristique de la monocouche pure. Il est également à noter que la monocouche $NiCl_3$ dopée au Mn présente une MAE absolue plus élevée, ce qui la rend particulièrement susceptible de développer un ordre ferromagnétique à longue portée. Cela suggère que cette monocouche pourrait jouer un rôle clé dans les systèmes de stockage magnétique.

De plus, en ce qui concerne les caractéristiques magnétiques, les résultats du tableau 4.6 montrent une augmentation significative des valeurs totales des moments magnétiques, atteignant $15 \mu_B$ et $14 \mu_B$ pour les monocouches dopées avec Cr et Mn. Les monocouches dopées avec Ti et V affichent des valeurs de $9 \mu_B$ et $10 \mu_B$, tandis que pour la monocouche dopée au Sc, il y a une diminution notable à $7 \mu_B$ par rapport à la monocouche pure, qui

présente un moment magnétique de $8 \mu_B$. Cette diminution s'explique par la contribution minimale de $0.002 \mu_B$ du Sc, alors que les dopants Ti, V, Cr et Mn apportent respectivement $0.003 \mu_B$, $1.078 \mu_B$, $2.914 \mu_B$ et $3.190 \mu_B$. En outre, les atomes de Cl adjacents montrent des moments magnétiques négatifs, suggérant une interaction antiferromagnétique entre ces derniers et le Ni, ainsi que les dopants.

TAB. 4.7 – Moment magnétique total, (M_{tot}), moments magnétiques des voisins les plus proches Ni, (M_{Ni}) et Cl, (M_{Cl}), et les moments magnétiques des dopants (M_{TM}).

Système	$M_{tot}(\mu_B)$	$M_{Ni}(\mu_B)$	$M_{TM}(\mu_B)$	$M_{Cl}(\mu_B)$
Pur	8.00	1.260	-	-0.075
Sc-dopé	7.00	1.530	0.002	-0.003
Ti-dopé	9.00	1.090	0.003	0.056
V-dopé	10.00	1.090	1.078	0.053
Cr-dopé	15.00	1.493	2.914	-0.046
Mn-dopé	14.00	1.079	3.190	0.002

4.4 Conclusion

En conclusion, nous avons examiné la stabilité structurale ainsi que les caractéristiques électroniques et magnétiques de la monocouche $NiCl_3$, qu'elle soit pure ou dopée avec des métaux de transition (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn), en utilisant une méthode ab-initio, basée sur l'approximation $GGA + U_{eff}$.

Nos résultats montrent que les systèmes $NiCl_3$ dopés par des métaux de transition présentent plusieurs propriétés intéressantes. Dans certains cas, le dopage substitutionnel avec Sc, Ti et V engendre des caractéristiques semi-conductrices, tandis que le dopage par Cr et Mn transforme le système en un semi-conducteur ferromagnétique bipolaire (BFSC).

De plus, toutes les monocouches $NiCl_3$ dopées par des métaux de transition ont été affectées par le couplage spin-orbite (SOC), entraînant des variations dans la largeur de

leurs bandes interdites. L'incorporation d'atomes de TM dans la monocouche $NiCl_3$ a également renforcé la stabilité ferromagnétique et augmenté la température de Curie, T_C^{MFA} .

Enfin, nous avons déterminé les énergies d'anisotropie magnétique (MAE) des systèmes analysés pour évaluer leur potentiel dans le développement de dispositifs électroniques. Ainsi, les résultats de cette étude pourraient servir de base théorique et prédictive pour des recherches expérimentales futures, visant à exploiter le dopage afin d'optimiser les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux bidimensionnels, tout en contribuant à la conception de nouvelles technologies pour des appareils électroniques et spintroniques.

Bibliographie

- [1] J. He, X. Li, P. Lyu and P. Nachtigall, “Near-room-temperature Chern insulator and Dirac spin-gapless semiconductor : nickel chloride monolayer,” *Nanoscale*, vol. 9, pp. 2246-2252, Jan. 2017, doi : [10.1039/C6NR08522A](https://doi.org/10.1039/C6NR08522A).
- [2] Z. Li, B. Zhou and C. Luan,” Strain-tunable magnetic anisotropy in twodimensional Dirac half-metals : nickel trihalides,” *RSC Adv*, vol. 9, pp. 35614-35623, Oct. 2019, doi : [10.1039/C9RA06474E](https://doi.org/10.1039/C9RA06474E).
- [3] J. Hafner, “Ab-initio simulations of materials using VASP : Density-functional theory and beyond,” *J. Comput. Chem.* Vol, 29, no. 13 pp. 2044-2078, 2008, doi : [10.1002/jcc.21057](https://doi.org/10.1002/jcc.21057).
- [4] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953-17979, 1994, doi : [10.1103/PhysRevB.50.17953](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953).
- [5] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study, “ *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 1505-1509, 1998, doi : [10.1103/PhysRevB.57.1505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505).
- [6] Q. Yang, X. Hu, X. Shen, A. V. Krashennnikov, Z. Chen and L. Sun, “Enhancing Ferromagnetism and Tuning Electronic Properties of CrI₃ Monolayers by Adsorption of Transition-Metal Atoms, “ *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 18, pp. 21593-21601, 2021, doi : [10.1021/acsami.1c01701](https://doi.org/10.1021/acsami.1c01701).
- [7] W. Akbar, I. Elahi and S. Nazir,” Development of ferromagnetism and formation energetics in 3d TM-doped SnO₂: GGA and GGA+U calculations”, *J. Magn. Magn. Mater*, vol. 511, p. 166948, 2020, doi : [10.1016/j.jmmm.2020.166948](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166948).

-
- [8] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188-5192, 1976, doi : [10.1103/PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188).
- [9] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D.R. Klein, R. Cheng, K.L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M.A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero and X. Xu, "Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit," *Nature*, vol. 546, no. 7657, pp. 270-273, 2017, doi : [10.1038/nature22391](https://doi.org/10.1038/nature22391).
- [10] F. Ersan, A. G. Gökc and E. Aktürka, "Point defects in hexagonal germanium carbide monolayer : A first-principles calculation", *Appl. Surf. Sci*, vol. 389, pp. 1-6, 2016, doi : [10.1016/j.apsusc.2016.07.085](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.085).
- [11] F. Ersan, H. Arkin and E. Akturk, "The effect of vacancies and the substitution of pblock atoms on single-layer buckled germanium selenide," *RSC Adv*, vol. 7, pp. 37815-37822, 2017, doi : [10.1039/C7RA05099B](https://doi.org/10.1039/C7RA05099B).
- [12] X. Zhao, C. Xia, X. Dai, T. Wang, P. Chen and L. Tian, "Electronic and magnetic properties of X-doped (X=Ni, Pd, Pt) WS₂ monolayer," *J. Magn. Magn. Mater*, vol. 414, pp. 45-48, 2016, doi : [10.1016/j.jmmm.2016.04.050](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.050).
- [13] C. Sun and X. Luo, "Tuning the magnetic and electronic properties of monolayer VI₃ by 3d transition metal doping : A first-principles study," *Appl. Surf. Sci*, vol. 571, p. 151208, 2022, doi : [10.1016/j.apsusc.2021.151208](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151208).
- [14] C. Ouettar, H. Yahy, K. Zanat and H. Chibani, "Tuned electronic and magnetic properties in 3d transition metal doped VCl₃ monolayer : a first-principles study," *Phys. Scr*, vol. 98 p. 025814, Jan. 2023, doi : [10.1088/1402-4896/acb093](https://doi.org/10.1088/1402-4896/acb093).
- [15] Q. Yang, X. Hu, X. Shen, A. V. Krashennnikov, Z. Chen and L. Sun, "Enhancing Ferromagnetism and Tuning Electronic Properties of CrI₃ Monolayers by Adsorption of Transition-Metal Atoms," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 18, pp. 21593-21601, 2021, doi : [10.1021/acsami.1c01701](https://doi.org/10.1021/acsami.1c01701).
- [16] C. Ouettar, H. Yahy and H. Chibani, "Tuning the magnetic and electronic properties of MoI₃ monolayer by 3d transition metal doping : A first-principles study", *J. Magn.*

-
- Magn. Mater, vol. 551, p. 169163, 2022, doi : [10.1016/j.jmmm.2022.169163](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169163).
- [17] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, "Solid State Physics," Holt, Rinehart and Winston, New York, 717, 1976, doi : [10.1007/BF01595269](https://doi.org/10.1007/BF01595269).
- [18] P. Li, "Prediction of intrinsic two dimensional ferromagnetism realized quantum anomalous Hall effect," Phys. Chem. Chem. Phys, vol. 21, no. 12, pp. 6712–6717, 2019, doi : [10.1039/C8CP07781A](https://doi.org/10.1039/C8CP07781A).
- [19] J. Liu, Z. Liu, T. Song, and X. Cui, "Computational search for two-dimensional intrinsic half-metals in transition-metal dinitrides," J. Mater. Chem. C, vol. 5, no. 3, pp. 727–732, 2017, doi : [10.1039/C6TC04490E](https://doi.org/10.1039/C6TC04490E).
- [20] R. Han, H. Hou and Y. Yan, "Large perpendicular magnetic anisotropy, high curie temperature, and half-metallicity in monolayer CrSI induced by substitution doping", J. Magn. Mater, vol. 584, p. 171074, 2023, doi : [10.1016/j.jmmm.2023.171074](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171074).
- [21] C. Mengfan, X. Ruifang and W. Ping, "Magnetic Modification of InTe Monolayer Induced by Doping Transition-Metal-Atom (TM = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co) and Strain Engineering." J. Phys. Chem. C, vol. 128, n. 32, pp. 13568–13576, [10.1021/acs.jpcc.4c02629](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02629)

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, nous avons réalisé une étude systématique sur l'effet du dopage substitutionnel avec des métaux de transition 3d dans les monocouches 2D TiI_3 et $NiCl_3$, qui appartiennent à la famille des TMHs. Pour cela, nous avons recouru à des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant le Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) et la méthode des ondes augmentées projetées (PAW). En tenant compte de l'effet de la forte corrélation observée dans les métaux de transition 3d, nous avons appliqué l'approximation $GGA+U_{eff}$.

La stabilité dynamique de la monocouche TiI_3 a été confirmée par des calculs de phonons, tandis que la stabilité thermique des monocouches TiI_3 pure et dopées avec des métaux de transition a été évaluée à l'aide de simulations de dynamique moléculaire ab-initio (AIMD). De plus, nous avons examiné la stabilité thermodynamique en calculant les énergies de formation de la monocouche TiI_3 pure et dopée avec des métaux de transition sous des conditions riches en Ti et en I. Nos résultats montrent que les énergies de formation sont plus faibles dans un environnement riche en I que dans un environnement riche en Ti, ce qui indique que l'incorporation des atomes de métaux de transition est plus favorable dans ces conditions. Par ailleurs, la monocouche TiI_3 dopée avec du scandium (Sc) s'est révélée être la plus stable dans un milieu riche en I.

Concernant les propriétés électroniques et magnétiques, nos résultats montrent que les systèmes TiI_3 dopés avec des métaux de transition (TM = Sc, V, Cr, Mn et Fe) affichent plusieurs caractéristiques notables. Dans certains cas, le dopage substitutionnel avec Sc

préserve le comportement semi-conducteur ferromagnétique (FM) de la monocouche TiI_3 pure, entraînant une réduction de la largeur de la bande interdite. En revanche, le dopage avec des atomes de V, Cr et Fe confère des propriétés de demi-semi-conducteur (HSC), tandis que l'ajout de Mn transforme le système en semi-conducteur ferromagnétique bipolaire (BFSC).

De plus, toutes les monocouches TiI_3 dopées avec des métaux de transition (TM) ont été influencées par l'effet de couplage spin-orbite (SOC), ce qui a conduit à une réduction ou une augmentation de leurs bandes interdites. Les atomes de TM incorporés dans la monocouche TiI_3 ont également renforcé la stabilité ferromagnétique et augmenté la température de Curie (T_C).

En outre, nous avons calculé les énergies d'anisotropie magnétique (MAE) des systèmes examinés pour évaluer leur potentiel dans la conception de dispositifs électroniques. Les résultats obtenus indiquent que le dopage substitutionnel avec des atomes de V, Cr et Fe a entraîné une transition de l'aimantation hors-plan vers une aimantation dans le plan, tandis que le dopage avec des atomes de Sc et Mn a maintenu le type d'aimantation observé dans la monocouche pure. Il convient également de souligner que la MAE de la monocouche TiI_3 dopée au manganèse est la plus élevée en valeur absolue, suggérant qu'elle est la plus susceptible de montrer un ordre ferromagnétique à longue portée. Cela implique que cette monocouche pourrait jouer un rôle crucial dans les dispositifs de stockage magnétique.

Pour la monocouche $NiCl_3$ dopée avec des métaux de transition (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn), nous avons étudié la stabilité structurale ainsi que les propriétés électroniques et magnétiques, tant pour la forme pure que pour celle dopée. Cette analyse a été effectuée à l'aide de la méthode ab-initio, reposant sur l'approximation $GGA + U_{eff}$, avec une concentration de dopage substitutionnel constante.

Concernant les propriétés structurales des systèmes $NiCl_3$ étudiés, tous affichent des énergies de formation négatives, ce qui indique qu'ils sont thermodynamiquement stables et que leurs interactions principales sont exothermiques. Cela signifie qu'ils ne se décomposent pas facilement lors de leur formation. De plus, les énergies de formation sont plus faibles dans des conditions riches en Cl par rapport à celles riches en Ni, ce qui suggère que l'incorporation des atomes de métaux de transition est plus favorable dans ces conditions. En particulier, la monocouche $NiCl_3$ dopée au scandium (Sc) se révèle être la plus stable dans un environnement riche en Cl.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, nos résultats montrent que les systèmes $NiCl_3$ dopés avec des métaux de transition possèdent plusieurs caractéristiques remarquables. Dans certains cas, le dopage substitutionnel avec Sc, Ti et V leur attribue des propriétés de demi-semi-conducteurs (HSCs), tandis que le dopage avec Cr et Mn convertit le système en un semi-conducteur ferromagnétique bipolaire (BFSC).

De plus, toutes les monocouches $NiCl_3$ dopées avec des métaux de transition ont été influencées par le couplage spin-orbite (SOC), ce qui a entraîné des variations dans la largeur de leurs bandes interdites. L'ajout d'atomes de métaux de transition dans la monocouche $NiCl_3$ a également renforcé la stabilité ferromagnétique et élevé la température de Curie, T_C^{MFA} .

Enfin, nous avons calculé les énergies d'anisotropie magnétique (MAE) des systèmes étudiés et constaté que le dopage substitutionnel avec des atomes de Cr et Mn a provoqué une transition de l'aimantation hors-plan à une aimantation dans le plan, tandis que le dopage avec Sc, Ti et V a maintenu l'orientation d'aimantation typique de la monocouche pure. Il est important de noter que la monocouche $NiCl_3$ dopée au manganèse présente une énergie d'anisotropie magnétique (MAE) absolue plus élevée, ce qui la rend particulièrement apte à développer un ordre ferromagnétique à longue portée. Cela indique que cette monocouche pourrait avoir un rôle crucial dans les systèmes de stockage magnétique.

Ainsi, les résultats de cette étude préliminaire peuvent servir de fondement théorique et prédictif pour de futures recherches expérimentales visant à exploiter le dopage pour améliorer les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux bidimensionnels, contribuant ainsi au développement de nouvelles technologies pour les dispositifs électroniques et spintroniques.

En perspectives, cette thèse ouvre plusieurs pistes de recherche futures visant à approfondir la compréhension et l'application des monocouches de TMHs dans des technologies avancées.

Dans un premier temps, nous prévoyons de vérifier la stabilité dynamique et thermique de la monocouche $NiCl_3$ dopée avec des TM 3d et de déterminer les températures de Curie en appliquant des simulations de Monte Carlo.

En ce qui concerne l'exploration de nouveaux matériaux et dopants, des recherches futures pourraient se pencher sur d'autres matériaux bidimensionnels ainsi qu'une gamme plus étendue de métaux de transition et de terres rares pour identifier de nouveaux systèmes présentant des propriétés électroniques et magnétiques intéressantes.

Pour ce qui est des conditions de dopage, des études supplémentaires devraient se concentrer sur l'optimisation de ces conditions afin de maximiser la stabilité et les propriétés souhaitées des matériaux.

Enfin, des investigations plus approfondies sur les propriétés thermodynamiques et dynamiques, telles que les transitions de phase sous différentes conditions de température et de pression, pourraient fournir des informations essentielles sur la stabilité des matériaux et leur potentiel d'application.