

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 DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE

Domaine : **Science de la matière** Filière : **Physique**
Spécialité : Physique de la matière condensée

Présentée par

OUETTAR Chaouki

Intitulée

**Etude ab-initio des matériaux bidimensionnels à base de trihalogénures
de métaux de transition**

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr Athmane MEDDOUR

Pr. Université 8 mai 1945 Guelma

Président.

Mme Hakima YAHI

Pr. Université 8 mai 1945 Guelma

Encadreur.

Mme Sabah CHETTIBI

Pr. Université 8 mai 1945 Guelma

Examinatrice.

Mr Hakim BAAZIZ

Pr. Université Med. BOUDIAF de M'Sila

Examinateur.

Mr Kamel ZANAT

Pr. Université 8 mai 1945 Guelma

Invité.

Année Universitaire : 2023-2024

Dédicaces

À mes très chers parents,

À ma femme bien-aimée, ma tendre moitié et étoile de ma vie.

Cette réussite est autant la tienne que la mienne.

À mes deux frères adorés,

À mon meilleur ami, Abdallah,

Remerciements

En toute humilité, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers le Tout-Puissant, Allah, qui m'a prodigué la force nécessaire pour surmonter les épreuves, l'audace pour dépasser les obstacles et la santé indispensable pour mener à bien cette thèse de doctorat.

Les travaux de recherche, constituant le cœur de cette thèse, ont été menés avec dévouement et passion au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM) de l'université 8 mai 1945 de Guelma, sous la direction de Pr. Hakima YAHY. J'exprime ma plus profonde gratitude envers ma directrice pour sa disponibilité inébranlable et la confiance qu'elle m'a accordée. Sur une période prolongée, j'ai largement bénéficié de ses connaissances et de son expertise, acquise au cours de nombreuses discussions éclairantes.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers M. Athmane MEDDOUR, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma, pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant de présider le jury de ma thèse. Je souhaite adresser mes sincères remerciements à Madame Sabah CHETTIBI, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma, pour l'intérêt qu'elle a manifesté en acceptant de participer en tant qu'examinatrice à ma soutenance. Mes vifs remerciements vont à M. Hakim BAAZIZ, Professeur à l'université de M'sila, pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. J'exprime également ma gratitude envers M. Kamel ZANAT, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma, pour l'honneur qu'il m'a fait en faisant partie de mon jury de thèse, ainsi que pour son précieux soutien et les discussions enrichissantes. Je les remercie sincèrement pour le temps et l'effort qu'ils consacreront à l'évaluation de ce travail.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers toute l'équipe du laboratoire de recherche L2PM, en commençant par la directrice du Laboratoire de Physique des Matériaux, la Pr. Sabah CHETTIBI, le Dr. Malika DOGHMANE, le Dr. Mohammed Hadi GOUS, l'ingénieur de laboratoire Mohammed ZERGUINE, et tous mes collègues. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à ce travail et m'ont soutenu. Chacun de vous a joué un rôle précieux dans cette aventure, et même si je ne peux pas les nommer individuellement, leur influence se ressent à chaque page.

Chaouki OUETTAR

Table des matières

Table des matières.....	i
Liste des figures	iv
Liste des tableaux.....	vi
Liste des acronymes.....	viii
Résumé.....	2
Abstract.....	3
ملخص	4
Introduction générale	5
Chapitre I : Matériaux bidimensionnels : un aperçu	14
I.1. Introduction	15
I.2. Graphène.....	15
I.2.1. Structure du graphène.....	17
I.2.2. Structure de bandes du graphène	18
I.3. Trihalogénures de métaux de transition.....	19
I.3.1. Synthèse des matériaux MX_3 en monocouches.....	21
I.3.2. Propriétés électroniques des monocouches MX_3	22
I.3.3. Propriétés magnétiques des monocouches MX_3	24
I.3.4. Modification des propriétés électroniques et magnétiques des MX_3	26
Chapitre II : Méthode de calcul.....	35
II.1. Introduction	36
II.2. Problème à plusieurs corps.....	36
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	39
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	40
II.3.2. Formalisme de Kohn-Sham.....	41

Table des matières

II.4. Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation.....	43
II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)	44
II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	45
II.4.3. Fonctionnelles hybrides.....	46
II.4.4. DFT polarisée en spin	47
II.5. Solides périodiques	47
II.6. Ensembles de base : Ondes planes	49
II.7. Les pseudopotentiels et les ondes augmentées projetées (PAW).....	51
II.7. Les pseudopotentiels	51
II.7. Les ondes augmentées projetées (PAW).....	52
Chapitre III : Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche MoI₃ dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, V, Cr et Mn).....	57
III.1. Introduction.....	58
III.2. Détails de calcul.....	58
III.3. Propriétés structurales de la monocouche MoI ₃ pure et dopée	59
III.4. Propriétés électroniques et magnétiques de la monocouche MoI ₃ pure	62
III.5. Propriétés électroniques de la monocouche MoI ₃ dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, V, Cr et Mn)	63
III.6. Propriétés magnétiques de la monocouche MoI ₃ dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, V, Cr et Mn)	71
III.7. Conclusion	73
Chapitre IV : Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche VCl₃ dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, Cr, Mn et Fe).....	78
IV.1. Introduction.....	79
IV.2. Détails de calcul.....	79
IV.3. Propriétés structurales de la monocouche VCl ₃ pure et dopée	80

Table des matières

IV.4. Propriétés électroniques et magnétique de la monocouche VCl_3 pure	82
IV.5. Propriétés électroniques de la monocouche VCl_3 dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, Cr, Mn et Fe)	83
IV.6. Propriétés magnétiques de la monocouche VCl_3 dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, Cr, Mn et Fe)	89
IV.7. Conclusion	91
Conclusion générale	96
Annexe A : Liste des publications	99
Annexe B : Code source Gnuplot	101
B.1. Script pour tracer la densité d'états	102
B.2. Script pour tracer la structure de bande.....	104
Annexe C : Un aperçu sur le code de calcul	106
C.1. Caractéristiques générales du VASP	107
C.2. Déroulement de VASP	108

Liste des figures

Figure I.1 : Structure cristalline du graphène [18].....	15
Figure I.2 : Structure de bandes du graphène près du niveau de Fermi. Un diagramme schématique en (A) 2D, (B) 3D et (C) cône de Dirac de K et K', qui correspondent au niveau de Fermi de (B) [19]	16
Figure I.3 : Structure cristalline et zone de Brillouin du MX ₃ massif et monocouche. (a) Cellule unitaire rhomboédrique de type BiI ₃ du MX ₃ massif. (b) Vue de dessus de la monocouche MX ₃ , avec la cellule unitaire hexagonale marquée par la ligne pointillée. (c) et (d) différentes vues latérales de monocouches MX ₃ . (e) Zones de Brillouin du MX ₃ massif (ligne continue) et monocouche (ligne pointillée), correspondant aux cellules unitaires illustrées en (a) et (b) [19].	18
Figure I.4 : Structure de bandes électroniques polarisées en spin avec les densités d'états (DOS) des monocouches (a) VCl ₃ et (b) VI ₃ [37].	21
Figure III.1 : (a) La partie supérieure (inférieure) représente la vue de dessus (vue de côté) de la structure cristalline de la monocouche MoI ₃ . Une cellule unitaire de la monocouche MoI ₃ se trouve à l'intérieur de la ligne solide en forme de losange. (b) Vue de dessus de la supercellule 2×2×1 de la monocouche MoI ₃ dopée.	57
Figure III.2 : (a) Structures de bandes polarisées en spin ; (b) Densité totale et partielle des états (TDOS/PDOS) de la monocouche MoI ₃ pure.....	61
Figure III.3 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des monocouches dopées, où les lignes rouges (bleues) représentent les canaux de spin-up (spin-down). Le niveau de Fermi E_F , réglé à zéro énergie, est indiqué par des lignes horizontales en pointillés noirs.	63
Figure III.4 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches MoI ₃ dopés au Sc et Ti	65
Figure III.5 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches MoI ₃ dopés au V et au Cr	66
Figure III.6 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche MoI ₃ dopée au Mn	67

Liste des figures

Figure III.7 : Densités de spin des monocouches MoI_3 dopées au a) Sc, b) Ti, c) V, d) Cr et e) Mn, où les isosurfaces jaunes (cyan) représentent le spin-up (spin-down) densité ($\pm 0,0022 \text{ e}/\text{\AA}^3$)	70
Figure IV.1 : Vues de dessus et de côté de la monocouche VCl_3 (a) pure et (b) dopée par des éléments de transition (TM).....	78
Figure IV.2 : (a) TDOS et PDOS ; (b) Structures de bandes de la monocouche VCl_3 pure. Le niveau de Fermi E_F , placé à zéro énergie, est indiqué par des lignes en pointillés noirs.....	80
Figure IV.3 : Structures de bandes des monocouches VCl_3 dopées par (TM = Sc, Ti, Cr, Mn et Fe), où les lignes rouges (bleues) représentent les canaux de spin-up (spin-down). Le niveau de Fermi E_F , réglé à zéro énergie, est indiqué par des lignes horizontales en pointillés noirs.....	83
Figure IV.4 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches VCl_3 dopés au Sc et Cr.....	85
Figure IV.5 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches VCl_3 dopés au Ti et Mn.....	86
Figure IV.6 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches VCl_3 dopés au Fe.....	87
Figure IV.7 : Les graphes de densité de spin des monocouches VCl_3 dopées aux métaux de transition, où les isosurfaces jaunes (cyan) représentent le spin-up (spin-down) densité ($\pm 0,003 \text{ e}/\text{\AA}^3$)	89
Figure C.1 : Organigramme de minimisation électronique/ionique dans le code VASP	127

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Energie de clivage de quelques monocouches MX ₃	20
Tableau I.2 : Energie d’anisotropie magnétique (MAE) par cellule unitaire (* : MAE en erg/cm ² , ** : MAE en meV), température de Curie T _C et moment magnétique par atome métallique de quelques monocouches MX ₃	23
Tableau III.1 : Constante de réseau optimisée a , longueur de liaison TM-Mo d , angles de liaison TM-I-Mo θ et énergie de formation E_{form} dans les conditions riches en Mo et riches en I de la monocouche MoI ₃ non dopée et dopée par les TM (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn).	58
Tableau III.2 : Moment magnétique total de la supercellule M_{tot} , moment magnétique local des atomes de Molybdène M_{Mo} et d’Iode M_I , gaps de spin-up E_{gap}^{\uparrow} et gaps de spin-down E_{gap}^{\downarrow} , gaps de charge E_g et E_{gap}^{SOC} sans et avec couplage spin-orbite, respectivement, de la monocouche MoI ₃ pure	60
Tableau III.3 : Moment magnétique total de la supercellule M_{tot} , moment magnétique local du dopant M_{TM} ainsi que de ses atomes les plus proches voisins M_{Mo} et M_I , gaps de spin-up E_{gap}^{\uparrow} et gaps de spin-down E_{gap}^{\downarrow} , gaps de charge E_g et E_{gap}^{SOC} sans et avec couplage spin-orbite, respectivement, des monocouches MoI ₃ dopées par TM (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn).....	68
Tableau III.4 : La différence d’énergie magnétique entre les configurations FM et AFM, ΔE , ainsi que la température de Curie dans l’approximation du champ moyen T_c^{MFA} des monocouches de MoI ₃ pure et dopées par des métaux de transition (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn)	71
Tableau IV.1 : Constante de réseau optimisée, a , longueur de liaison TM-V, d , angles de liaison TM-Cl-V, θ et énergie de formation E_{form} dans des conditions riches en V et riches en Cl des monocouches VCl ₃ pure et dopées aux éléments de transition (TM = Sc, Ti, Cr, Mn et Fe).....	79
Tableau IV.2 : Moment magnétique total de la supercellule M_{tot} , moment magnétique local des atomes de Vanadium M_V et de Chlore et M_{Cl} , gaps de spin-up E_{gap}^{\uparrow} et gaps de spin-down E_{gap}^{\downarrow} , respectivement, de la monocouche VCl ₃ pure	81

Liste des tableaux

Tableau IV.3 : Moment magnétique total de la supercellule M_{tot} , moment magnétique local du dopant M_{TM} ainsi que de ses atomes voisins les plus proches M_V et M_{Cl} , gaps de spin-up E_{gap}^\uparrow et gaps de spin-down E_{gap}^\downarrow , respectivement, des monocouches VCl_3 dopées par (TM = Sc, Ti, Cr, Mn et Fe).....	88
---	----

Liste des acronymes

- **0D** : Zero Dimensional
- **1D** : One Dimensional
- **2D** : Two Dimensional
- **AFM** : Antiferromagnetic
- **BFMS** : Bipolar Ferromagnetic Semiconductor
- **CBM** : Conduction Band Minimum
- **CVD** : Chemical Vapor Deposition
- **DFT** : Density Functional Theory
- **FFT** : Fast Fourier transform
- **FM** : Ferromagnetic
- **GGA** : Generalized Gradient Approximation
- **GGA + U_{eff}** : Generalized Gradient Approximation + Effective Hubbard Parameter
- **GMR** : Giant Magnetoresistance
- **h-BN** : Hexagonal Boron Nitride
- **HSC** : Half Semiconductor
- **HSE** : Heyd-Scuseria-Ernzerhof
- **HSE06** : Heyd-Scuseria-Ernzerhof Hybrid Functional
- **IBM** : International Business Machines Corporation
- **KS** : Kohn-Sham
- **LAPW** : Linear Augmented Plane Waves
- **LCAO** : Linear Combination of Atomic Orbitals
- **LDA** : Local Density Approximation
- **LMTO** : Linear Muffin-Tin Orbitals
- **MAE** : Magnetic Anisotropy Energy
- **MBE** : Molecular-Beam Epitaxy
- **MeRAM** : Magnetoresistive Random Access Memory
- **MX_3** : Transition Metal Trihalides
- **PAW** : Projector Augmented Waves
- **PBE** : Perdew-Burke-Ernzerhof
- **PDOS** : Partial Density of States

Liste des acronymes

- **PVT** : Physical Vapor Transport
- **PW** : Plane Waves
- **PW91** : Perdew-Wang 1991
- **SGS** : Spin Gapless Semiconductor
- **SOC** : Spin-Orbit Coupling
- **TDOS** : Total Density of States
- **TM** : Transition Metals
- **TMD** : Transition-Metal Dichalcogenide
- **TMR** : Tunnel Magnetoresistance
- **VASP** : Vienna Ab-initio Simulation Package
- **VBM** : Valence Band Maximum

Résumés

Résumé

Dans cette thèse, nous avons mené une étude approfondie des propriétés physiques des matériaux bidimensionnels de la famille de trihalogénures de métaux de transition (MX_3) dopées par des métaux de transition. L'approche de recherche utilisée repose sur la méthode des ondes planes augmentées (PAW), mise en œuvre dans le code VASP, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant les approximations GGA et GGA + U pour prendre en compte les effets de corrélation.

La première section de notre étude est consacrée à l'analyse des propriétés de la monocouche MoI_3 dopée avec différents métaux de transition, à savoir Sc, Ti, V, Cr et Mn. Les résultats obtenus montrent que le dopage avec le Sc et le Ti transforme la monocouche MoI_3 d'un semi-conducteur bipolaire ferromagnétique en un semi-conducteur ferromagnétique. En revanche, le dopage avec le V et le Cr donne des propriétés half semi-conductrices. Le dopage avec le Mn conduit à un caractère demi-métallique avec une magnétisation renforcée, même en présence du couplage spin-orbit (SOC). Enfin, tous les systèmes dopés présentent un ferromagnétisme robuste, en particulier la monocouche MoI_3 dopée au V, avec des températures de Curie élevées dans l'approximation du champ moyen.

Dans la deuxième section de l'étude, les monocouches VCl_3 elles aussi sont dopées avec des métaux de transition et ont révélé des propriétés intéressantes. Le dopage avec le Sc et le Ti a produit des semi-conducteurs ferromagnétiques avec des gaps d'énergie indirects, tandis que le dopage avec le Cr a donné un semi-conducteur ferromagnétique avec un gap d'énergie directe et le dopage avec le Mn et le Fe a généré des semi-conducteurs sans gap de spin (SGS) et des semi-conducteurs ferromagnétiques bipolaires (BFMS), respectivement, suscitant un vif intérêt en spintronique. Tous les systèmes dopés ont affiché d'importants moments magnétiques, notamment $4,75 \mu_B$ par cellule unitaire pour la monocouche dopée au Fe et une stabilité ferromagnétique accrue. En conséquence, ces monocouches de trihalogénures de métaux de transition dopées sont prometteuses pour les applications en spintronique en raison de leurs propriétés uniques.

Mots clés: Matériaux 2D, Spintronique, Propriétés électroniques, Propriétés magnétiques, Calculs de premiers principes, Dopage.

Abstract

In this thesis, we conducted an in-depth study of the physical properties of two-dimensional materials from the family of transition metal trihalides (MX_3) doped with transition metals. The research approach used is based on the augmented plane wave (PAW) method, implemented in the VASP code, within the framework of density functional theory (DFT), using the GGA and GGA + U approximations to take into account correlation effects.

The first section of our study is devoted to the analysis of the properties of the MoI_3 monolayer doped with different transition metals, namely Sc, Ti, V, Cr and Mn. The results obtained show that doping with Sc and Ti transforms the MoI_3 monolayer from a ferromagnetic bipolar semiconductor into a ferromagnetic semiconductor. On the other hand, doping with V and Cr gives semiconductor properties. Doping with Mn leads to a half-metallic character with enhanced magnetization, even in the presence of spin-orbit coupling (SOC). Finally, all doped systems exhibit robust ferromagnetism, especially V-doped MoI_3 monolayer, with high Curie temperatures in the mean-field approximation.

In the second section of the study, VCl_3 monolayers were also doped with transition metals and revealed interesting properties. Doping with Sc and Ti produced ferromagnetic semiconductors with indirect energy gaps, while doping with Cr produced a ferromagnetic semiconductor with a direct energy gap and doping with Mn and Fe generated spin-gapless semiconductors (SGS) and bipolar ferromagnetic semiconductors (BFMS), respectively, attracting keen interest in spintronics. All doped systems displayed large magnetic moments, including $4.75 \mu_B$ per unit cell for the Fe-doped monolayer and increased ferromagnetic stability. As a result, these doped transition metal trihalides monolayers are promising for spintronics applications due to their unique properties.

Keywords: 2D Materials, Spintronics, Electronic Properties, Magnetic Properties, First Principles Calculations, Doping.

المخلص

في هذه الأطروحة، أجرينا دراسة متعمقة للخصائص الفيزيائية للمواد ثنائية الأبعاد من عائلة ثلاثي هالوجينات المعادن الانتقالية (MX_3) المطعمة بالمعادن الانتقالية. يعتمد منهج البحث المستخدم على طريقة الأمواج المستوية المعززة (PAW)، المطبقة في كود VASP، في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، باستخدام تقديرات GGA + U و GGA لمراعاة تأثيرات الترابط.

تم تخصيص القسم الأول من دراستنا لتحليل خصائص أحادي الطبقة MoI_3 المطعمة بمعادن انتقالية مختلفة، وهي Sc و Ti و V و Cr و Mn. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن تطعيم MoI_3 بالسكانديوم (Sc) والتيتانيوم (Ti) يحول الطبقة الواحدة من نصف موصل مغناطيسي ثنائي القطب إلى نصف موصل مغناطيسي. بينما تطعيمها بالفاناديوم (V) والكروم (Cr) يمنح خصائصاً شبه نصف موصلة. التطعيم بالمنغنيز (Mn) يؤدي إلى خصائص نصف معدنية مع تعزيز في التمغنط حتى في وجود اقترن مغزلي مداري (SOC). أخيراً، جميع الأنظمة المطعمة تظهر مغناطيسية حديدية قوية، خاصةً MoI_3 أحادي الطبقة المطعم بالفاناديوم (V)، مع درجات حرارة كيوري مرتفعة ضمن تقدير الميدان المتوسط.

في القسم الثاني من الدراسة، تم تطعيم أحادي الطبقة VCl_3 بمعادن انتقالية مختلفة وكشفت عن خصائص مثيرة للاهتمام. أدى التطعيم باستخدام Sc و Ti إلى إنتاج أشباه موصلات مغناطيسية حديدية ذات فجوات طاقة غير مباشرة، في حين أن التطعيم باستخدام Cr أنتج نصف موصل مغناطيسي مع فجوة طاقة مباشرة. كما أدى التطعيم باستخدام Mn و Fe إلى إنتاج نصف موصلات سبينية بدون فجوة (SGS) ونصف موصلات مغناطيسية ثنائية القطب (BFMS) مما أثار اهتماماً كبيراً في مجال تقنية الإلكترونيات الدورانية. هذه الأنظمة المطعمة عرضت عزوماً مغناطيسية معتبرة، بما في ذلك $4,75 \mu_B$ لكل وحدة خلية للحديد (Fe)، وزيادة في استقرار الحالة المغناطيسية الحديدية. هذه المواد أحادية الطبقة ثلاثي هالوجينات المعادن الانتقالية تعد واعدة لتطبيقات تقنية الإلكترونيات الدورانية نظراً لخصائصها الفريدة.

الكلمات المفتاحية: المواد ثنائية الأبعاد، الإلكترونيات الدورانية، الخواص الإلكترونية، الخواص المغناطيسية، حسابات المبادئ الأولى، التطعيم.

Introduction générale

Durant les années 60, le domaine de la nanoscience n'existait pas encore malgré les progrès réalisés par la mécanique quantique concernant les principaux outils théoriques qui permettaient de comprendre le comportement de la matière à l'échelle microscopique. En 1959, le célèbre physicien Richard Feynman, lors de sa conférence visionnaire intitulée « Il y a beaucoup de place en bas », mettait en lumière les possibilités passionnantes offertes par la réduction de la taille de la matière à l'échelle nanométrique et prédisait que les gens en l'an 2000 se demanderaient pourquoi des efforts sérieux dans cette direction n'avaient pas commencé avant 1960 [1]. Bien qu'il soit difficile d'évaluer dans quelle mesure il a influencé la communauté scientifique, il est indéniable qu'en l'an 2000, il n'y avait plus aucune raison de s'étonner. Des progrès importants avaient été réalisés en suivant les idées de Feynman, jetant ainsi les bases de ce que nous connaissons aujourd'hui sous le nom de nanoscience et de nanotechnologie.

Dans ses débuts, la nanoscience a jeté les bases du développement de diverses nanostructures, catégorisées en fonction du nombre de dimensions restantes au-dessus de 100 nm : les nanoparticules (0 Dimension, 0D), les nanofils (1 Dimension, 1D), les films minces (bidimensionnels, 2D) et les polycristaux massifs ainsi que les nanocomposites (tridimensionnels, 3D). Cette exploration des phénomènes quantiques à l'échelle nanométrique a conduit à des percées fondamentales dans les domaines de la nanoélectronique et de la spintronique, illustrées par la découverte de la Magnéto-Résistance Géante (GMR) [2,3] et de la Magnéto-Résistance par Effet Tunnel (TMR) [4] dans les films minces multicouches, révolutionnant ainsi les technologies de détection magnétique et de stockage de données.

Ces avancées en nanoscience ont ouvert la voie au domaine florissant des matériaux en deux dimensions. Le graphène monocouche, en particulier, a déclenché une renaissance de la recherche grâce à ses propriétés électroniques extraordinaires et à son potentiel pour conduire la prochaine génération de dispositifs électroniques [5,6]. Au sein de cette sphère diversifiée, des matériaux en 2D, les aimants en 2D sont devenus récemment un point central de la recherche scientifique [7,8]. Il est intrigant de noter que le théorème de Mermin-Wagner prévoit théoriquement l'absence de magnétisation spontanée à longue portée dans les systèmes

bidimensionnels à des températures finies [9], cependant, ce théorème repose sur l'hypothèse du modèle de Heisenberg isotrope à deux dimensions. L'introduction de l'anisotropie magnétique au sein des matériaux bidimensionnels brise cette barrière théorique, ouvrant ainsi la voie à la réalisation de matériaux ferromagnétiques bidimensionnels.

Dans le domaine des matériaux bidimensionnels, plusieurs familles de matériaux distinctes ont émergé. "Le graphène fonctionnalisé" englobe des matériaux tels que "le graphane", formé par une hydrogénation complète du graphène, et "le fluorographène", résultant d'une fluoruration totale, chacun présentant des propriétés uniques [10,11]. Une autre catégorie comprend les matériaux 2D du groupe IVA, tels que le silicène, le germanène et le stanène, composés respectivement de silicium (Si), de germanium (Ge) et d'étain (Sn), bien qu'ils soient confrontés à des défis en ce qui concerne leur stabilité sous forme autonome [12]. En revanche, la deuxième classe englobe les matériaux 2D dotés de structures en couches maintenues ensemble par de faibles forces de Van der Waals, notamment "le nitrure de bore hexagonal (h-BN)", connu pour sa stabilité, et "les dichalcogénures de métaux de transition (TMD)", offrant des propriétés électroniques réglables en monocouches et trouvant des applications en optoélectronique, en vallétronique et en spintronique [13,14]. Ces diverses familles de matériaux continuent de stimuler les avancées dans le domaine de la science des matériaux et de la physique de la matière condensée. D'autre part, la famille des trihalogénures de métaux de transition MX_3 (M : métaux de transition, X : atome halogène) [15,16] se démarque de manière significative grâce à son magnétisme intrinsèque [17-24]. En effet, l'une des premières réalisations expérimentales de matériaux ferromagnétiques intrinsèques en deux dimensions a été la monocouche de CrI_3 , qui est un membre de cette famille [25]. Cependant, la température de Curie de CrI_3 , qui est de 45 K, est bien inférieure à la température ambiante de 300 K, ce qui limite son application en spintronique [25]. Par conséquent, les chercheurs se sont orientés vers la modulation et l'amélioration des propriétés des membres de la famille MX_3 pour les applications spintroniques, car le matériau doit avoir certaines propriétés telles qu'une température de Curie élevée, un comportement semi-métallique, une polarisation élevée, etc [26-33].

La réussite de la commercialisation des matériaux bidimensionnels dépend non seulement de leur efficacité, mais aussi de la capacité du laboratoire à produire de manière rentable des dispositifs électroniques et spintroniques à grande échelle. De plus, des études théoriques approfondies sont essentielles avant de considérer ces systèmes pour des applications pratiques, permettant ainsi une compréhension complète et une optimisation de leurs propriétés. Les calculs ab-initio représentent le fondement même de la physique computationnelle, car ils résolvent l'équation de Schrödinger sans recourir à des données expérimentales, fournissant ainsi une prédiction d'une précision inégalée concernant la structure électronique et les propriétés des molécules et des matériaux. Ces calculs, basés sur la mécanique quantique, offrent des aperçus indispensables sur les géométries moléculaires, les énergies, les propriétés spectroscopiques et les mécanismes de réaction. Ils constituent des outils indispensables pour la compréhension approfondie et la conception de divers phénomènes chimiques et physiques, jouant ainsi un rôle central dans la recherche scientifique et le développement de nouveaux matériaux. Pour cela, nous avons utilisé des calculs de premiers principes sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des monocouches MoI_3 et VCl_3 dans le cas pur et dopé avec des métaux de transition 3d.

Le manuscrit de cette thèse est organisé comme suit :

Le premier chapitre propose une revue bibliographique approfondie des matériaux bidimensionnels dans un contexte plus large, mettant particulièrement l'accent sur la structure cristalline ainsi que sur les propriétés électroniques, magnétiques de la famille des trihalogénures de métaux de transition (MX_3).

Le deuxième chapitre aborde la base théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ainsi que les approximations employées dans cette étude.

Le troisième et quatrième chapitre présentent les résultats des calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des monocouches MoI_3 et VCl_3 , à la fois dans leur forme pure et lorsqu'elles sont dopées avec des métaux de transition 3d.

Bibliographie

- [1] R. P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom [data storage],” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 1, no. 1, pp. 60–66, Mar. 1992, doi: 10.1109/84.128057.
- [2] M. N. Baibich *et al.*, “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, Nov. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
- [3] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828–4830, Mar. 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.39.4828.
- [4] M. Julliere, “Tunneling between ferromagnetic films,” *Phys. Lett. A*, vol. 54, no. 3, pp. 225–226, Sep. 1975, doi: 10.1016/0375-9601(75)90174-7.
- [5] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science* (80-.), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [6] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, “Spintronics: Fundamentals and applications,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, no. 2, pp. 323–410, Apr. 2004, doi: 10.1103/RevModPhys.76.323.
- [7] M. Gibertini, M. Koperski, A. F. Morpurgo, and K. S. Novoselov, “Magnetic 2D materials and heterostructures,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 5, pp. 408–419, May 2019, doi: 10.1038/s41565-019-0438-6.
- [8] K. F. Mak, J. Shan, and D. C. Ralph, “Probing and controlling magnetic states in 2D

- layered magnetic materials,” *Nat. Rev. Phys.*, vol. 1, no. 11, pp. 646–661, Sep. 2019, doi: 10.1038/s42254-019-0110-y.
- [9] 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.
- [10] E. Muñoz, A. K. Singh, M. A. Ribas, E. S. Penev, and B. I. Yakobson, “The ultimate diamond slab: GraphAne versus graphEne,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, no. 5–6, pp. 368–373, May 2010, doi: 10.1016/j.diamond.2010.01.007.
- [11] R. R. Nair *et al.*, “Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon,” *Small*, vol. 6, no. 24, pp. 2877–2884, Dec. 2010, doi: 10.1002/sml.201001555.
- [12] L. Matthes, O. Pulci, and F. Bechstedt, “Massive Dirac quasiparticles in the optical absorbance of graphene, silicene, germanene, and tinene,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 39, p. 395305, Oct. 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/39/395305.
- [13] A. Laturia, M. L. Van de Put, and W. G. Vandenberghe, “Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk,” *npj 2D Mater. Appl.*, vol. 2, no. 1, p. 6, Mar. 2018, doi: 10.1038/s41699-018-0050-x.
- [14] H. Li, S. Ruan, and Y. Zeng, “Intrinsic Van Der Waals Magnetic Materials from Bulk to the 2D Limit: New Frontiers of Spintronics,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 27, pp. 1–34, Jul. 2019, doi: 10.1002/adma.201900065.
- [15] Q. Sun and N. Kioussis, “Prediction of manganese trihalides as two-dimensional Dirac half-metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 9, p. 094408, Mar. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.094408.

- [16] Y. Li, Y. Liu, C. Wang, J. Wang, Y. Xu, and W. Duan, “Electrically tunable valleytronics in quantum anomalous Hall insulating transition metal trihalides,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 20, p. 201407, Nov. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.201407.
- [17] J. Sun *et al.*, “The intrinsic magnetism, quantum anomalous Hall effect and Curie temperature in 2D transition metal trihalides,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 4, pp. 2429–2436, 2020, doi: 10.1039/C9CP05084A.
- [18] J. Yang *et al.*, “Enhancement of ferromagnetism for VI_3 monolayer,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 524, no. November 2019, p. 146490, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146490.
- [19] Y. Feng, X. Wu, and G. Gao, “High tunnel magnetoresistance based on 2D Dirac spin gapless semiconductor VCl_3 ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, no. 2, p. 022402, Jan. 2020, doi: 10.1063/1.5128204.
- [20] C. Bacaksiz, D. Šabani, R. M. Menezes, and M. V. Milošević, “Distinctive magnetic properties of CrI_3 and CrBr_3 monolayers caused by spin-orbit coupling,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, no. 12, p. 125418, Mar. 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.103.125418.
- [21] J. Wang *et al.*, “Physical Vapor Transport Growth of Antiferromagnetic CrCl_3 Flakes Down to Monolayer Thickness,” *Adv. Sci.*, vol. 10, no. 3, p. 2203548, Jan. 2023, doi: 10.1002/advs.202203548.
- [22] 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, no. 23, p. 233001, Jun. 2023, doi: 10.1088/1361-648X/acbffb.
- [23] D. Matrippolito *et al.*, “Polaronic and Mott insulating phase of layered magnetic vanadium trihalide VCl_3 ,” 2023, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.06501>.
- [24] J. Wang *et al.*, “Physical Vapor Transport Growth of Antiferromagnetic CrCl_3 Flakes Down to Monolayer Thickness,” *Adv. Sci.*, vol. 10, no. 3, p. 2203548, Jan. 2023, doi: 10.1002/advs.202203548.

- [25] B. Huang *et al.*, “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.
- [26] J. Zhang, B. Zhao, C. Ma, and Z. Yang, “Bipolar ferromagnetic semiconductors and doping-tuned room-temperature half-metallicity in monolayer MoX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$): An HSE06 study,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, no. 7, p. 075433, Feb. 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.103.075433.
- [27] 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, no. 15, p. 155104, Apr. 2021, doi: 10.1063/5.0045893.
- [28] Y. Xu, H. Zhang, X. Mao, L. Ding, L. Wang, and Y. Li, “Defect stability and intriguing magnetic properties in Janus chromium trihalides monolayer,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 569, no. August, p. 150995, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150995.
- [29] Y. Yang, P. Li, W. Wang, and X. Zhang, “First-principles study on the electronic properties and enhanced ferromagnetism of alkali metals adsorbed monolayer CrI_3 ,” *Vacuum*, vol. 194, no. July, p. 110561, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110561.
- [30] Q. Yang, X. Hu, X. Shen, A. V. Krasheninnikov, Z. Chen, and L. Sun, “Enhancing Ferromagnetism and Tuning Electronic Properties of CrI_3 Monolayers by Adsorption of Transition-Metal Atoms,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 18, pp. 21593–21601, May 2021, doi: 10.1021/acsami.1c01701.
- [31] C. Sun and 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, no. August 2021, p. 151208, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151208.
- [32] C. Sun and 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, no. August 2021, p. 151208, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151208.

- [33] 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. Mater.*, vol. 551, no. November 2021, p. 169163, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169163.

Chapitre I :

Matériaux bidimensionnels :

un aperçu

Chapitre I :

Matériaux bidimensionnels : un aperçu

I.1. Introduction

Les matériaux bidimensionnels (2D) sont des matériaux cristallins constitués d'une seule couche d'atomes, où les électrons peuvent se déplacer librement dans le plan 2D, tandis que leur mouvement dans la troisième direction est limité et soumis à la mécanique quantique. Ces matériaux sont souvent classés comme des allotropes de différents éléments, principalement ceux qui possèdent deux liaisons covalentes [1]. Lorsqu'ils se présentent sous leur forme élémentaire ou composée, ces matériaux portent souvent dans leurs noms des suffixes tels que -ene, -ane ou -ide. Les matériaux 2D présentent des propriétés optiques fascinantes [2], une grande mobilité [3] et une large gamme de propriétés électroniques telles que la semi-métallicité [4], la semi-conductivité [5] et les propriétés supraconductrices [6]. Ces caractéristiques ont largement contribué à leur popularité croissante auprès de la communauté scientifique.

I.2. Graphène

Le graphène est l'un des matériaux 2D les plus étudiés en raison de sa grande popularité. Il se compose uniquement d'atomes de carbone et possède une structure simple. C'est un matériau allotrope du carbone, tout comme le diamant, le graphite et le fullerène et sa configuration électronique est $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. Il est constitué d'une seule couche atomique de

carbone arrangée en une structure en nid d'abeille. Cette structure a été découverte pour la première fois par Novoselov et Geim en utilisant une technique d'exfoliation mécanique à base de ruban adhésif, qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010. Cependant, cette méthode d'exfoliation mécanique est laborieuse et ne permet d'obtenir qu'une très faible quantité de graphène [7].

Depuis la découverte des premiers flocons de graphène, la production de cette substance s'est considérablement améliorée de manière exponentielle. Une alternative viable pour la synthèse de grandes surfaces de graphène est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [8-10]. Cependant, la qualité du graphène obtenu par CVD était inférieure à celle obtenue par exfoliation mécanique [8-11]. Actuellement, la communauté scientifique s'efforce d'obtenir du graphène de haute qualité comparable à celui produit par exfoliation mécanique.

Les électroniques basées sur le graphène offrent des perspectives prometteuses pour la recherche fondamentale et les applications pratiques et même des entreprises de renommée mondiale telles qu'Intel et IBM s'intéressent à cette technologie, car le silicium, qui a longtemps dominé le domaine de l'électronique, atteint ses limites et que le graphène s'avère être une alternative plus performante [12]. La mobilité élevée des porteurs de charge du graphène est l'un de ses principaux atouts pour une utilisation en électronique. Cette mobilité reste élevée même à des champs électriques élevés, ce qui est une caractéristique remarquable du graphène [12]. Cependant, il y a encore des défis à relever pour la communauté scientifique. Tout d'abord, la croissance de graphène de haute qualité à l'échelle industrielle reste difficile, malgré des progrès significatifs dans la croissance épitaxiale réussie [13,14]. Deuxièmement, les dispositifs électroniques basés sur le graphène doivent être capables de reproduire leurs propriétés pendant une longue période, afin de pouvoir servir le monde dans la vie quotidienne. Néanmoins, on peut s'attendre à de nombreuses applications du graphène dans un avenir proche, car l'utilisation du graphène dans les matériaux composites est une attente immédiate. Il convient de noter que la production de masse de poudre de graphène a déjà été réalisée dans une expérience, ce qui ouvre la voie à la préparation de matériaux composites à base de graphène à faible coût pour une variété d'applications [15]. Enfin, le graphène avec ses défauts a également suscité de l'intérêt dans une variété d'applications et avec de nombreuses propriétés intéressantes qui sont déjà connues et de nombreuses autres qui

sont attendues dans un avenir proche, il a le potentiel de révolutionner de nombreux domaines technologiques.

Au fil des dernières décennies, l'intérêt s'est principalement porté sur le graphène, en raison de ses propriétés électroniques, optiques et mécaniques très prometteuses [12,16], cependant, l'absence de bande interdite dans le graphène limite son application dans de nombreux cas pratiques tels que la production de transistors [17].

I.2.1. Structure du graphène

Le graphène possède une structure en nid d'abeille constituée d'atomes de carbone avec une symétrie de groupe ponctuel D_{6h} . Cette structure présente une distance interatomique plus courte (1,42 Å) que celle du diamant (1,54 Å), grâce à la présence de liaisons sp^2 dans le graphène au lieu de liaisons sp^3 dans le diamant. La cellule unitaire du graphène est constituée de deux atomes de carbone, notés A et B, tels que présentés dans la figure I.1, sachant que a_0 représente la distance interatomique et les vecteurs de réseau direct et réciproque sont définis respectivement comme suit:

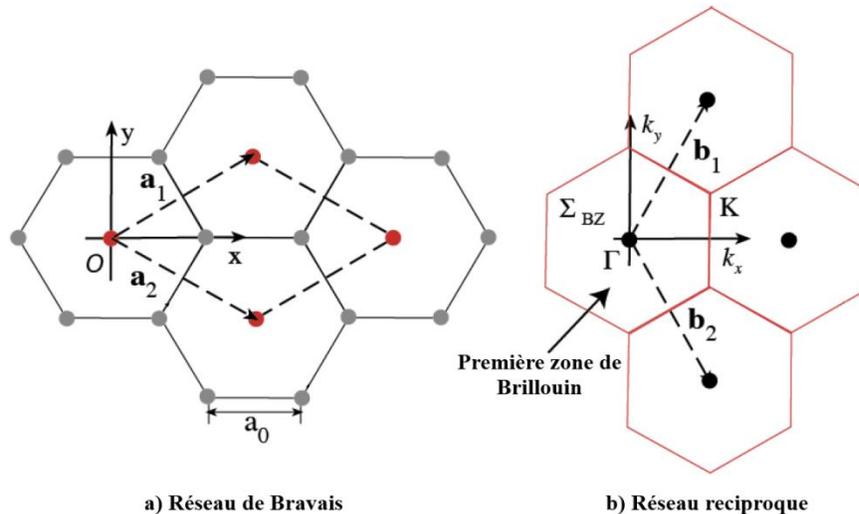


Figure I.1 : Structure cristalline du graphène [18].

$$a_1 = \frac{a_0}{2} (3, \sqrt{3}) \quad (\text{I.1})$$

$$a_2 = \frac{a_0}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (\text{I.2})$$

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a_0} (1, \sqrt{3}) \quad (\text{I.3})$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{3a_0} (1, -\sqrt{3}) \quad (\text{I.4})$$

I.2.2. Structure de bandes du graphène

Dans les années 1920, les scientifiques pensaient que la synthèse des matériaux 2D comme le graphène était impossible. Cependant, il a été démontré que le graphène se comporte comme un semi-conducteur, avec une bande interdite qui disparaît au point K de la zone de Brillouin, indiquant sa nature de semi-conducteur à gap nul (Figure I.2).

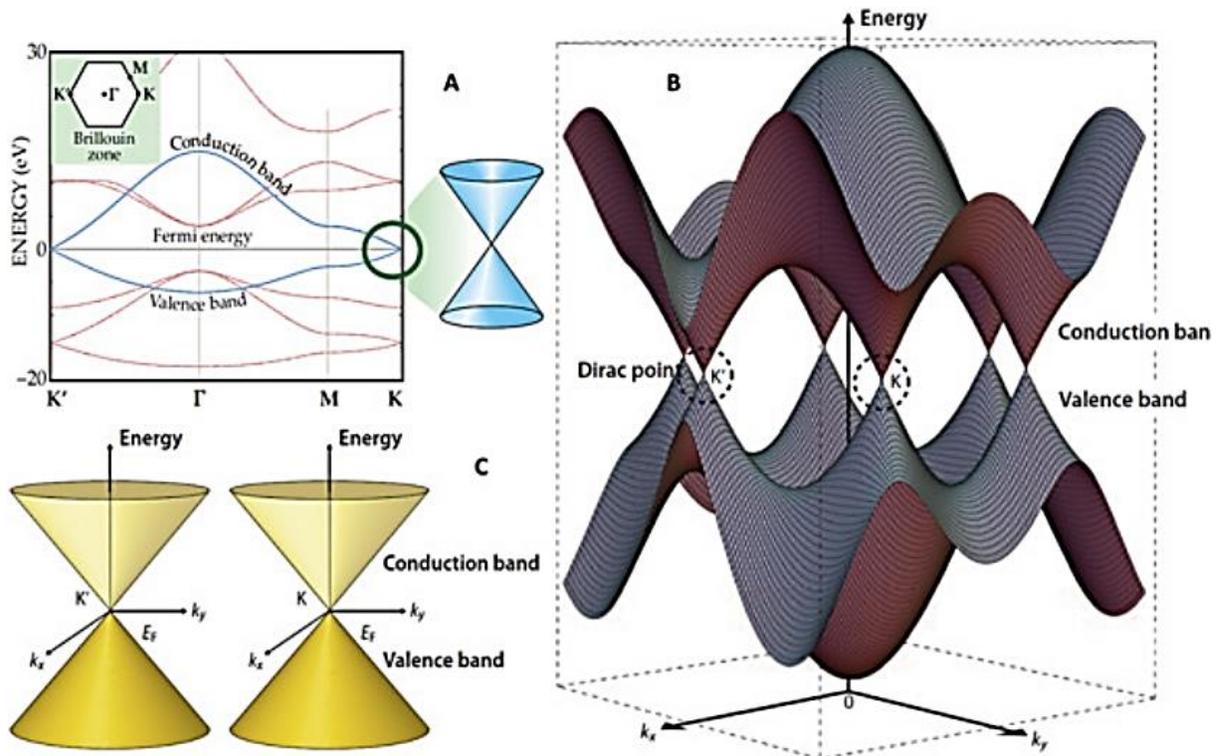


Figure I.2 : Structure de bandes du graphène près du niveau de Fermi. Un diagramme schématique en (A) 2D, (B) 3D et (C) cône de Dirac de K et K' , qui correspondent au niveau de Fermi de (B) [19].

Contrairement aux semi-conducteurs conventionnels, la bande interdite du graphène devient linéairement nulle et forme une forme conique, connue sous le nom de cône de Dirac. En fait, les électrons dans le graphène suivent l'équation relativiste de Dirac avec une masse nulle, contrairement au mouvement non relativiste des électrons dans la matière condensée gouverné par l'équation de Schrödinger avec une masse normalisée.

Lorsque des électrons de faible énergie dans le graphène interagissent avec le potentiel périodique du réseau de graphène, de nouvelles quasi-particules émergentes peuvent être parfaitement décrites par des formulations de Dirac unidimensionnelles et bidimensionnelles avec une vitesse effective d'environ 10⁶ m/s. Ces quasi-particules nouvellement apparues sont connues sous le nom de fermions de Dirac sans masse. Par conséquent, le graphène offre un moyen d'étudier les interactions fondamentales de la matière sans nécessiter d'accélérateurs de particules. En raison de ces phénomènes, le graphène pourrait être un candidat potentiel pour développer divers dispositifs électroniques. Cependant, le manque de bande interdite dans le graphène limite son utilisation en optoélectronique.

La modification de la bande interdite du graphène est considérée comme une solution appropriée pour son utilisation dans les dispositifs optoélectroniques. Cependant, cette modification peut s'avérer difficile. Par conséquent, les chercheurs se sont tournés vers d'autres matériaux semi-conducteurs 2D pour résoudre le problème du gap nul du graphène. Dans les sections suivantes, l'une des familles de ces matériaux 2D couramment utilisés est brièvement décrite.

I.3. Trihalogénures de métaux de transition

Les trihalogénures de métaux de transition MX₃ (M : un métal de transition, X : un halogène) ont suscité un intérêt considérable tant du point de vue théorique qu'expérimental. Ces matériaux présentent une grande anisotropie ainsi qu'un ferromagnétisme intrinsèque à l'échelle nanométrique, ce qui les distingue clairement des autres systèmes à faible dimensionnalité. De plus, leur couplage spin-orbite est particulièrement important pour ajuster les spectres de bandes électroniques [20].

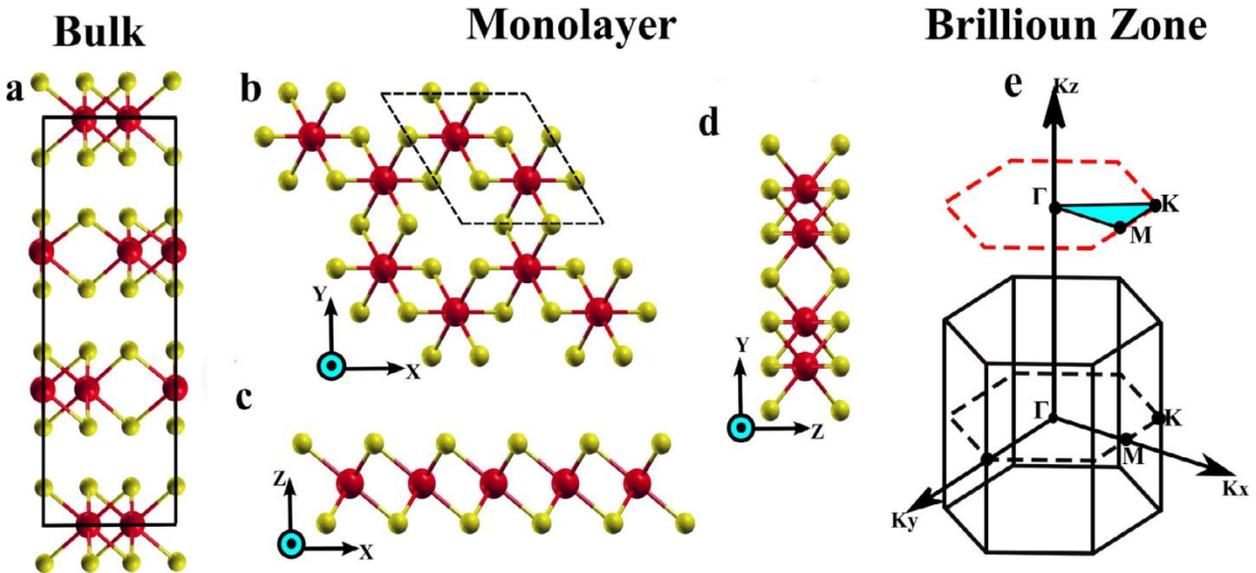


Figure I.3 : Structure cristalline et zone de Brillouin du MX_3 massif et monocouche. (a) Cellule unitaire rhomboédrique de type BiI_3 du MX_3 massif. (b) Vue de dessus de la monocouche MX_3 , avec la cellule unitaire hexagonale marquée par la ligne pointillée. (c) et (d) différentes vues latérales de monocouches MX_3 . (e) Zones de Brillouin du MX_3 massif (ligne continue) et monocouche (ligne pointillée), correspondant aux cellules unitaires illustrées en (a) et (b) [19].

En 2017, le premier aimant 2D, CrI_3 , a été synthétisé avec succès au laboratoire [21]. Des calculs théoriques ont confirmé l'ordre ferromagnétique dans CrI_3 , ce qui a suscité l'intérêt pour de nombreux autres matériaux magnétiques 2D, tels que CrBr_3 , CrCl_3 , VF_3 , MnF_3 et NiCl_3 [22,19]. La plupart des trihalogénures de métaux de transition adoptent une structure en couches stabilisée par des forces de van der Waals (vdW) faibles. Cette faible liaison inter-couches facilite l'exfoliation d'échantillons minces, telles que des monocouches et des bicouches, à partir de leur équivalent massif [23,24]. Sous forme de monocouche, toutes les structures de MX_3 partagent la même configuration atomique, où les atomes métalliques centraux (M) sont pris en sandwich entre deux plans d'atomes de X, créant un réseau hexagonal avec une coordination octaédrique partagée sur les bords. Cela signifie qu'il y a six atomes de ligands (X) les plus proches voisins entourant les atomes de M centraux [19,23-25]. Afin de voir la structure optimale, la cellule unitaire des structures de monocouches MX_3 (X = F, Cl, Br, I) a été présentée dans la figure I.3, comprenant des vues de dessus et de côté. La cellule unitaire en phase massif et en monocouche est formée de deux unités, chacune contenant un atome M et trois atomes d'halogénure.

I.3.1. Synthèse des matériaux MX_3 en monocouches

Dans le domaine des matériaux 2D, un aspect crucial réside dans la synthèse et la caractérisation de ces structures remarquables. Plusieurs méthodes expérimentales ont été développées pour la synthèse de ces matériaux, tels que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et les méthodes basées sur des solutions [26-28]. Ces approches permettent une croissance contrôlée des monocouches tout en offrant une grande flexibilité dans le choix des précurseurs et des conditions de croissance, ouvrant ainsi la voie à leur exploration et à leur utilisation dans une variété d'applications [29,30]. Une fois synthétisés, ces matériaux nécessitent une caractérisation approfondie afin de comprendre leurs propriétés et leur comportement. Des techniques de caractérisation telles que la microscopie, la spectroscopie et l'analyse par diffraction fournissent des informations précieuses sur la structure, la morphologie et les propriétés électroniques de ces matériaux [31,32]. Cependant, avant de se plonger dans ces techniques, il est important de considérer la faisabilité expérimentale de la synthèse et de la manipulation de monocouches. La faisabilité de la synthèse de monocouches, à partir de leurs structures massives, est déterminée en évaluant leur énergie de clivage [23]. Cette énergie est définie comme l'énergie nécessaire pour séparer ou fendre un matériau le long de plans ou d'interfaces spécifiques. En analysant la différence d'énergie entre les états massif et fracturé à des séparations intercouches croissantes, on peut évaluer l'énergie de clivage. Le tableau I.1 présente quelques valeurs d'énergie de clivage de différentes monocouches MX_3 . Les valeurs d'énergie de clivage inférieures à celle du graphite ($0,37 \text{ J/m}^2$) suggèrent leur faisabilité expérimentale.

En 2017, la synthèse des trihalogénures de métaux de transition a abouti à l'obtention de flocons de CrI_3 atomiquement minces par exfoliation mécanique sur substrats de silicium oxydé [21]. Après ça, la méthode de transport chimique en phase vapeur a permis la croissance de cristaux monocouches de VI_3 , mettant en évidence son potentiel pour de futures explorations et applications [34]. En s'appuyant sur ces avancées, en 2022, une percée a été réalisée avec la croissance directe de grandes écailles de CrCl_3 jusqu'à une épaisseur monomoléculaire grâce à la technique de transport physique en phase vapeur (PVT) [35]. Cette méthode a permis un contrôle précis de l'épaisseur des écailles, ouvrant ainsi des possibilités pour l'étude et l'exploitation des propriétés uniques des matériaux

antiferromagnétiques. Très récemment, Mastrippolito *et al.* ont réussi l'exfoliation mécanique in-situ de flocons minces de VCl_3 , permettant ainsi l'étude de leurs propriétés magnétiques en couches [36]. Ces avancées significatives dans la synthèse et la caractérisation des monocouches des trihalogénures de métaux de transition ont ouvert des perspectives prometteuses pour la recherche future et les applications pratiques ce qui offre de nouvelles opportunités pour explorer les propriétés uniques de cette famille de matériaux.

Tableau I.I : Energie de clivage de quelques monocouches MX_3 [33].

Matériau	Energie de clivage (j/m^2)	
	Rhomboédrique	Monoclinique
CrCl_3	0,10	0,13
CrBr_3	0,14	0,14
CrI_3	0,16	0,16
VCl_3	0,11	-
VBr_3	0,28	-
VI_3	0,18	-
NiBr_3	0,14	-
FeBr_3	0,12	-

I.3.2. Propriétés électroniques des monocouches MX_3

La compréhension des propriétés électroniques est cruciale dans la découverte de nouveaux matériaux. Les rôles distincts des semi-conducteurs et des métaux dans les applications sont étroitement liés à leur structure électronique des bandes d'énergie. Cette structure, qui est l'un des aspects clés en science des matériaux, permet de décrire les propriétés électriques, optiques et magnétiques complexes. Les orbitales d partiellement remplies des ions de métaux de transition dans les monocouches MX_3 permettent des états d'oxydation variables ce qui conduit à des structures cristallines diverses. L'hybridation des orbitales d des métaux de transition avec les orbitales des halogènes conduit à la formation de liaisons covalentes, ce qui leurs confère des propriétés métalliques ou semi-conductrices.

Des études récentes ont révélé que les trihalogénures de Cr, Fe et Ti présentent un comportement isolant, tandis que les trihalogénures de Ni, Mn et V affichent un état électronique unique appelé demi-métal de Dirac [33]. Ce dernier se caractérise par un comportement métallique avec la présence d'un cône de Dirac dans l'un des canaux de spin [38,39]. Un exemple notable est illustré dans la figure I.4 (a)-(b) pour les structures de bandes électroniques des monocouches VX_3 ($X = I, Cl$). L'analyse de cette figure révèle que le canal de spin-up présente une importante bande interdite, tandis que le canal de spin-down affiche un cône de Dirac dans le diagramme de bandes. Ces structures présentent des caractéristiques demi-métallique de Dirac et ont un potentiel en tant que dispositifs de filtrage de spin [40,41]. De plus, le diagramme de bandes montre une relation de dispersion linéaire près du niveau de Fermi, ce qui confirme la présence de fermions de Dirac sans masse. Ces derniers jouent un rôle crucial dans l'émergence de phénomènes topologiques dans les matériaux. Ces phénomènes, tels que les isolants topologiques, les semi-métaux de Weyl et les semi-métaux de Dirac, présentent des propriétés uniques et prometteuses pour des applications en informatique quantique et en spintronique [42-44].

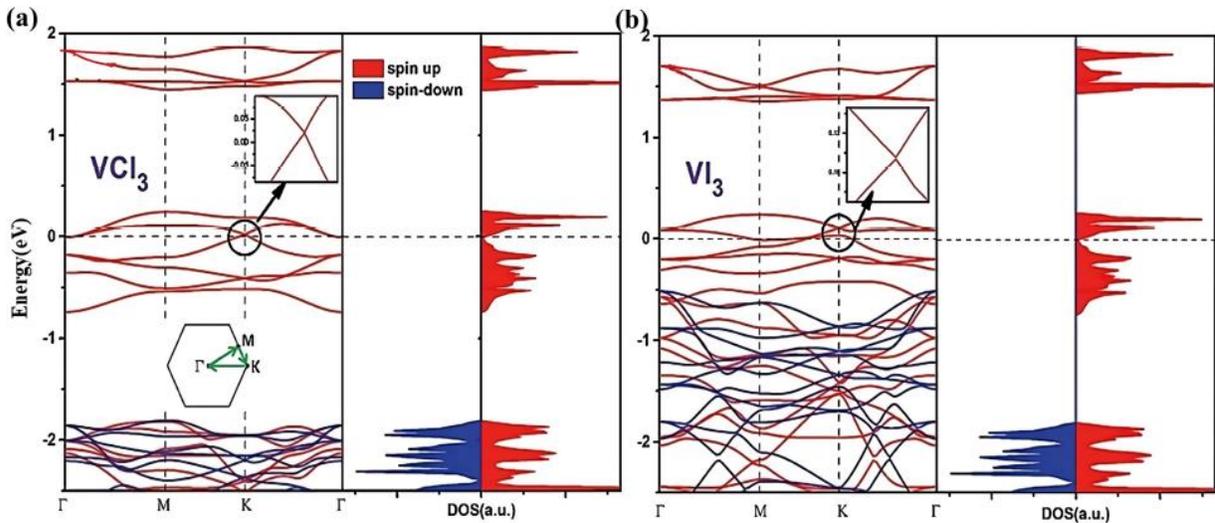


Figure I.4 : Structure de bandes électroniques polarisées en spin avec les densités d'états (DOS) des monocouches (a) VCl_3 et (b) VI_3 [37].

I.3.3. Propriétés magnétiques des monocouches MX_3

Les chercheurs ont toujours été fascinés par le magnétisme à basse dimension. En réduisant la dimension de trois à deux, les fluctuations thermiques augmentent considérablement. Avec la diminution de la dimension spatiale, il a été constaté que les phénomènes magnétiques deviennent dépendants de la dimensionnalité du spin [45,46]. Selon le théorème de Mermin-Wagner, à une température finie, l'aimantation spontanée est impossible à atteindre dans les systèmes isotropes à courte portée à deux dimensions [47]. Malgré l'induction réussie de magnétisme dans certains matériaux 2D non magnétiques grâce à des techniques telles que le dopage, l'ingénierie de contrainte, l'ingénierie des défauts et l'effet de proximité, le contrôle précis de ces méthodes en laboratoire reste un défi persistant. En conséquence, les chercheurs se sont tournés vers la recherche de nouveaux matériaux 2D qui présentent un magnétisme intrinsèque.

Les prédictions théoriques de nombreux matériaux ferromagnétiques intrinsèques, tels que CrGeTe_3 [48], 1T-TaN_2 [20] et CrX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [21], ont suscité un intérêt considérable dans ce domaine. Parmi eux, la synthèse de la monocouche de CrI_3 [22] se distingue comme une réalisation notable. Cette découverte cruciale démontre non seulement l'existence d'un ferromagnétisme intrinsèque dans les systèmes 2D, mais ouvre également des voies d'exploration pour étudier plus en profondeur les propriétés magnétiques des trihalogénures de métaux de transition.

La température de Curie T_C est l'une des caractéristiques les plus importantes des matériaux magnétiques. Elle est simplement définie comme étant la température au-dessus de laquelle certains matériaux perdent leurs propriétés magnétiques permanentes. Les valeurs de T_C , présentées dans le tableau I.2, sont estimées en utilisant l'approximation de la théorie du champ moyen, une approche qui permet d'estimer la température critique (T_C) des monocouches de MX_3 . Bien qu'elle puisse surestimer les valeurs réelles, cette méthode offre un moyen de comparaison entre les différentes monocouches de MX_3 .

De manière intéressante, nous observons que les MX_3 à base de Mn et de Ni possèdent des valeurs de T_C plus élevées par rapport aux autres monocouches MX_3 . Le tableau I.2 affiche également les valeurs de l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE), qui est définie

comme étant l'énergie requise pour modifier l'orientation du moment magnétique dans un matériau, passant de son axe préférentiel, appelé axe facile, à une direction différente, appelée axe dur. La MAE a été calculée théoriquement et expérimentalement pour quelques structures

Tableau I.2: Energie d'anisotropie magnétique (MAE) par cellule unitaire (* : MAE en erg/cm^2 , ** : MAE en meV), température de Curie T_C et moment par atome métallique de quelques monocouches MX_3 [33].

Matériau	MAE par atome métallique (μeV)	T_C (K)	Etat fondamental magnétique	Moment magnétique (μ_B)
CrF_3	119,0	41	FM	2,9
CrCl_3	24,68	29,7	FM	3,12
CrBr_3	159,54	41,3	FM	3,25
CrI_3	803	46,4	FM	3,44
MnF_3	-0,013*	450	FM	3,92
MnCl_3	-0,46*	-	FM	4,08
MnBr_3	-8,71*	-	FM	4,18
MnI_3	-11,86*	720	FM	4,27
NiCl_3	217	497	FM	1,15
NiBr_3	263	595	FM	1,18
NiI_3	-320,6	682	FM	1,23
FeF_3	0,005*	56	FM	4,35
FeCl_3	0,055*	716	FM	4,10
FeBr_3	0,252*	116	FM	4,01
FeI_3	1,145*	148	FM	3,88
VCl_3	-	80	FM	2
VBr_3	300	190	FM	1,97
VI_3	0,29*	98	FM	2
TiCl_3	-	-	-	-
TiBr_3	0,8	75	FM	0,98
TiI_3	2,5**	90	FM	1,04

monocouches MX_3 (Tableau I.2) et ces valeurs sont suffisamment élevées par rapport aux matériaux ferromagnétiques massifs tels que Fe (1,4 μeV par atome) et Ni (2,7 μeV par atome) [49], garantissant une meilleure efficacité dans le stockage des données magnétiques contre l'instabilité thermique et elles sont également comparables aux valeurs de 0,56 erg/cm^2 de l'hétérostructure Au/FeCo/MgO pour les applications de mémoire vive magnétoélectrique (MeRAM) [50].

I.3.4. Modification des propriétés électroniques et magnétiques des MX_3

Diverses méthodes et approches ont été utilisées pour ajuster et améliorer les propriétés électroniques et magnétiques des monocouches MX_3 en vue d'applications pratiques. Les structures de bandes des monocouches de CrI_3 ont été étudiées sous l'effet de contraintes uniaxiales et biaxiales de compression et de traction. Il a été démontré que CrI_3 dans son état initial est un isolant dans les deux canaux de spin-up et de spin-down. Sous une contrainte uniaxiale, la bande interdite du canal de spin-up se dégrade à 2 eV à 2 % de contrainte et reste pratiquement constante jusqu'à 12 % de contrainte, tant qu'en compression que qu'en traction. Dans le canal de spin-down, la bande interdite diminue sous une contrainte uniaxiale de compression et augmente légèrement sous une contrainte uniaxiale de traction. Ces variations des valeurs de la bande interdite s'expliquent par le chevauchement des orbitales lorsque les atomes se rapprochent ou s'éloignent. Les configurations asymétriques de contraintes biaxiales ont conduit à des bandes interdites réduites, tandis qu'un comportement oscillant a été observé dans une configuration pour le canal de spin-up. Dans l'ensemble, la manipulation de la contrainte a permis de contrôler significativement les propriétés électroniques de la monocouche de CrI_3 [51].

D'autre part, les expérimentations ont clairement démontré que la technique d'alliage est très efficace pour ajuster considérablement la bande interdite du composé monocouche $\text{Cr}_2\text{I}_{6-x}\text{Br}_x$. En effet, il a été remarqué que la bande interdite augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de Br, permettant ainsi sa variation de 0,86 eV à 1,70 eV. Pour des concentrations de Br plus faibles ($x \leq 2$), les composés alliés se comportent comme des semi-conducteurs à bande interdite directe. En revanche, pour des concentrations plus élevées, une transition vers un semi-conducteur à bande interdite indirecte est observée [52].

D'un point de vue structural, on peut en conclure que l'application d'une contrainte modifie la longueur et les angles de liaisons, ce qui affecte de manière positive la température critique de transition correspondante (T_C). Il a été également observé qu'une augmentation de la contrainte améliore T_C , et qu'en appliquant une contrainte de traction biaxiale de 10%, il est possible d'atteindre une valeur de T_C de 130K pour CrI_3 [24]. De plus, il était remarqué que

l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) de CrI_3 augmente sous contrainte de compression biaxiale, tandis qu'une tendance inverse a été observée pour CrCl_3 et CrBr_3 [53].

De plus, le dopage avec les porteurs de charges est une autre méthode efficace pour moduler ou ajuster les propriétés magnétiques. On a observé que les paramètres d'interaction d'échange se sont améliorés par le dopage en trous (jusqu'à 0,75 trou par électron par maille unitaire) et le dopage en électrons (jusqu'à 0,75 électron par trou par maille unitaire) pour VCl_3 et VI_3 , respectivement, ce qui a permis de démontrer une amélioration supplémentaire de la température critique de transition jusqu'à la température ambiante (353K et 346K pour VCl_3 et VI_3 , respectivement) [37]. En revanche, l'effet combiné de l'ingénierie de contrainte et de l'alliage sur monocouches alliées $\text{Cr}_2\text{I}_{6-x}\text{Br}_x$ a été étudié et le moment magnétique total trouvé n'était pas très sensible à la variation de la concentration x en Br et à l'application de contraintes de traction et de compression. De plus, T_C augmente légèrement avec la contrainte de traction [52].

Bibliographie

- [1] J. C. Garcia, D. B. de Lima, L. V. C. Assali, and J. F. Justo, “Group IV Graphene- and Graphane-Like Nanosheets,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 27, pp. 13242–13246, Jul. 2011, doi: 10.1021/jp203657w.
- [2] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 13, p. 136805, Sep. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.105.136805.
- [3] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS₂ transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, Mar. 2011, doi: 10.1038/nnano.2010.279.
- [4] T. Shishidou, A. J. Freeman, and R. Asahi, “Effect of GGA on the half-metallicity of the itinerant ferromagnet CoS₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 18, p. 180401, Oct. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.180401.
- [5] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, “Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1102–1120, Feb. 2014, doi: 10.1021/nn500064s.
- [6] J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita, and Y. Iwasa, “Superconducting Dome in a Gate-Tuned Band Insulator,” *Science (80-.)*, vol. 338, no. 6111, pp. 1193–1196, Nov. 2012, doi: 10.1126/science.1228006.
- [7] I. Vlassiouk *et al.*, “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.
- [8] Z. Yan *et al.*, “Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 9110–9117, Oct. 2012, doi: 10.1021/nn303352k.

- [9] 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.
- [10] X. Li *et al.*, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils,” *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, Jun. 2009, doi: 10.1126/science.1171245.
- [11] Z. R. Robinson, P. Tyagi, T. R. Mowll, C. A. Ventrice, and J. B. Hannon, “Argon-assisted growth of epitaxial graphene on Cu(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 23, p. 235413, Dec. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.235413.
- [12] 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.
- [13] C. Berger *et al.*, “Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene,” *Science (80-.)*, vol. 312, no. 5777, pp. 1191–1196, May 2006, doi: 10.1126/science.1125925.
- [14] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, “Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene,” *Science (80-.)*, vol. 313, no. 5789, pp. 951–954, Aug. 2006, doi: 10.1126/science.1130681.
- [15] S. Stankovich *et al.*, “Graphene-based composite materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, Jul. 2006, doi: 10.1038/nature04969.
- [16] X. Huang *et al.*, “Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications,” *Small*, vol. 7, no. 14, pp. 1876–1902, Jul. 2011, doi: 10.1002/sml.201002009.
- [17] S. Y. Zhou *et al.*, “First direct observation of Dirac fermions in graphite,” *Nat. Phys.*, vol. 2, no. 9, pp. 595–599, Sep. 2006, doi: 10.1038/nphys393.
- [18] A. Maffucci and G. Miano, “Electrical Properties of Graphene for Interconnect Applications,” *Appl. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 305–317, May 2014, doi:

10.3390/app4020305.

- [19] S. Tomar *et al.*, “Intrinsic magnetism in monolayer transition metal trihalides: A comparative study,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 489, no. March, p. 165384, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165384.
- [20] C. Bacaksiz, D. Šabani, R. M. Menezes, and M. V. Milošević, “Distinctive magnetic properties of CrI₃ and CrBr₃ monolayers caused by spin-orbit coupling,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, no. 12, p. 125418, Mar. 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.103.125418.
- [21] B. Huang *et al.*, “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.
- [22] H. Li, Y.-K. Xu, Z.-P. Cheng, B.-G. He, and W.-B. Zhang, “Spin-dependent Schottky barriers and vacancy-induced spin-selective ohmic contacts in magnetic vdW heterostructures,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 17, pp. 9460–9466, 2020, doi: 10.1039/D0CP01014F.
- [23] 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: <https://doi.org/10.1039/C5CP04835D>.
- [24] W.-B. Zhang, Q. Qu, P. Zhu, and C.-H. Lam, “Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 48, pp. 12457–12468, 2015, doi: 10.1039/C5TC02840J.
- [25] X. Jiang *et al.*, “Recent progress on 2D magnets: Fundamental mechanism, structural design and modification,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 8, no. 3, p. 031305, Sep. 2021, doi: 10.1063/5.0039979.
- [26] 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.

- [27] S. Nakhaie *et al.*, “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.
- [28] L. Huang *et al.*, “Salt-Assisted Synthesis of 2D Materials,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 19, p. 1908486, May 2020, doi: 10.1002/adfm.201908486.
- [29] A. Jayakumar, A. Surendranath, and M. PV, “2D materials for next generation healthcare applications,” *Int. J. Pharm.*, vol. 551, no. 1–2, pp. 309–321, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.ijpharm.2018.09.041.
- [30] N. R. Glavin *et al.*, “Emerging Applications of Elemental 2D Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 7, p. 1904302, Feb. 2020, doi: 10.1002/adma.201904302.
- [31] Y. Xian, P. Zhang, S. Zhai, P. Yuan, and D. Yang, “Experimental characterization methods for thermal contact resistance: A review,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 130, pp. 1530–1548, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.10.163.
- [32] M. Saedi *et al.*, “Development of a reactor for the in situ monitoring of 2D materials growth on liquid metal catalysts, using synchrotron x-ray scattering, Raman spectroscopy, and optical microscopy,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 91, no. 1, p. 013907, Jan. 2020, doi: 10.1063/1.5110656.
- [33] 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, no. 23, p. 233001, Jun. 2023, doi: 10.1088/1361-648X/acbffb.
- [34] S. Tian *et al.*, “Ferromagnetic van der Waals Crystal VI₃,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 13, pp. 5326–5333, Apr. 2019, doi: 10.1021/jacs.8b13584.
- [35] J. Wang *et al.*, “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.

- [36] D. Mastrippolito *et al.*, “Polaronic and Mott insulating phase of layered magnetic vanadium trihalide VCl₃,” 2023, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.06501>.
- [37] 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, no. 13, pp. 2518–2526, 2016, doi: 10.1039/C6TC00409A.
- [38] H. Ishizuka, *Magnetism and Transport Phenomena in Spin-Charge Coupled Systems on Frustrated Lattices*. Tokyo: Springer Japan, 2015.
- [39] Y. Li, D. West, H. Huang, J. Li, S. B. Zhang, and W. Duan, “Theory of the Dirac half metal and quantum anomalous Hall effect in Mn-intercalated epitaxial graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 20, p. 201403, Nov. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.201403.
- [40] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, “First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO₂,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 21, pp. 4063–4066, May 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.4063.
- [41] A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, “First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 13, p. 134106, Oct. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.134106.
- [42] M. Z. Hasan and C. L. Kane, “Colloquium : Topological insulators,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 3045–3067, Nov. 2010, doi: 10.1103/RevModPhys.82.3045.
- [43] S.-Y. Xu *et al.*, “Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs,” *Science* (80-.), vol. 349, no. 6248, pp. 613–617, Aug. 2015, doi: 10.1126/science.aaa9297.
- [44] Y. Lei *et al.*, “Graphene and Beyond: Recent Advances in Two-Dimensional Materials Synthesis, Properties, and Devices,” *ACS Nanosci. Au*, vol. 2, no. 6, pp. 450–485, Dec. 2022, doi: 10.1021/acsnanoscienceau.2c00017.
- [45] M. Gibertini, M. Koperski, A. F. Morpurgo, and K. S. Novoselov, “Magnetic 2D

- materials and heterostructures,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 5, pp. 408–419, May 2019, doi: 10.1038/s41565-019-0438-6.
- [46] D. L. Cortie, G. L. Causer, K. C. Rule, H. Fritzsche, W. Kreuzpaintner, and F. Klose, “Two-Dimensional Magnets: Forgotten History and Recent Progress towards Spintronic Applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 18, p. 1901414, May 2020, doi: 10.1002/adfm.201901414.
- [47] 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.
- [48] A. F. May *et al.*, “Ferromagnetism Near Room Temperature in the Cleavable van der Waals Crystal Fe₅GeTe₂,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 4, pp. 4436–4442, Apr. 2019, doi: 10.1021/acsnano.8b09660.
- [49] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans, “First-principles calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of iron, cobalt, and nickel,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 17, pp. 11919–11937, Jun. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.11919.
- [50] P. V. Ong, N. Kioussis, P. K. Amiri, and K. L. Wang, “Electric-field-driven magnetization switching and nonlinear magnetoelasticity in Au/FeCo/MgO heterostructures,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 29815, Jul. 2016, doi: 10.1038/srep29815.
- [51] T. Mukherjee, S. Chowdhury, D. Jana, and L. C. L. Y. Voon, “Strain induced electronic and magnetic properties of 2D magnet CrI₃: a DFT approach,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 31, no. 33, p. 335802, Aug. 2019, doi: 10.1088/1361-648X/ab1fcf.
- [52] 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, no. 15, p. 155104, Apr. 2021, doi: 10.1063/5.0045893.
- [53] L. Webster and J.-A. Yan, “Strain-tunable magnetic anisotropy in monolayer CrCl₃, CrBr₃, and CrI₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 14, p. 144411, Oct. 2018, doi:

10.1103/PhysRevB.98.144411.

Chapitre II :
Méthode de calcul

Chapitre II :

Méthode de calcul

II.1. Introduction

L'électron et le noyau sont les constituants de base d'un matériau et sont responsables de sa nature physique et chimique ainsi que de ses différentes caractéristiques atomiques et moléculaires, telles que : les propriétés optiques, magnétiques, de transport et les structures cristallines qui dépendent essentiellement de la structure électronique. Par conséquent, l'étude des structures électroniques a toujours attiré l'attention de la communauté des sciences des matériaux, notamment en physique et en chimie. Cependant, les solutions de la structure électronique peuvent ne pas être si simples, car les interactions électroniques sont de nature de mécanique quantique dans la matière et leur description devient plus complexe en raison du nombre croissant d'électrons. Ce problème conduit à la physique à plusieurs corps, qui est considérée comme une branche importante de la physique des matériaux.

II.2. Problème à plusieurs corps

Le système à plusieurs particules est exprimé par des fonctions d'onde tout-électron $\psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\}, t)$, qui dépendent généralement de la position et du temps. L'équation (II.1) de Schrödinger contrôle la dynamique des systèmes non relativistes;

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (\text{II.1})$$

Ici, l'hamiltonien (\hat{H}) représente l'opérateur d'énergie totale ayant la forme suivante pour le système à plusieurs corps en interaction, qui comprend un certain nombre d'électrons et de noyaux en interaction,

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

où la masse de l'électron et du noyau est représentée par m_e et M_α , respectivement, et la position respective du $i^{\text{ème}}$ électron et du $\alpha^{\text{ème}}$ noyau est représentée par \vec{r}_i et \vec{R}_α , respectivement. Le numéro atomique du noyau correspondant est représenté par Z_α . Dans l'équation (II.2), la première et la deuxième partie montrent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, respectivement. Le reste des termes indique l'énergie potentielle, issue des interactions entre électron-électron, électron-noyau, et noyau-noyau, respectivement. Il n'y a pas de terme explicite dépendant du temps dans l'hamiltonien ci-dessus. Par conséquent, la fonction d'onde peut être simplement écrite comme un produit des termes spatiaux et temporels, $\psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\}, t) = \phi_E(\{\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha\})e^{-iEt}$, ce qui conduit l'équation (II.1) à une forme simple indépendante du temps :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.3})$$

où E représente l'énergie totale du système. Cependant, la solution de l'équation de Schrödinger se limite à un nombre restreint de systèmes. Il est donc nécessaire d'intégrer des approximations pour appliquer l'équation de Schrödinger à tous les types de systèmes.

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] indique que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons en raison de la nature des noyaux qui sont $\sim 10^3$

plus lourds que les électrons. Ainsi, il est probable que les électrons puissent adopter la position instantanée des noyaux très rapidement sur le temps de déplacement des noyaux. Par conséquent, les fonctions d'onde des noyaux seront indépendantes des coordonnées électroniques et se divisent en deux termes, à savoir le terme des noyaux et les termes électroniques. Ainsi, la partie séparée des noyaux et la partie électronique de l'hamiltonien est obtenue comme suit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.4})$$

La méthode d'Ewald [2] est utilisée pour traiter l'interaction entre les noyaux, le dernier terme de l'équation (II.2) est ajouté à cette interaction pour estimer l'énergie totale du système. Même après avoir considéré l'approximation ci-dessus, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est pas une tâche facile pour les raisons suivantes :

- Il y a $\sim 10^{23}$ nombre d'électrons, donc un total de $4N$ variables est nécessaire pour estimer la fonction d'onde du système à plusieurs corps,
- La présence d'électrons dans les solides, qui affectent le mouvement des autres électrons via le terme de corrélation (électron-électron), le troisième terme de l'équation (II.4).

Par conséquent, pour trouver une solution possible, différentes approches ont été proposées pour résoudre le problème à plusieurs corps. Parmi lesquelles, on trouve celui de Hartree [3] qui a introduit la toute première approche pour résoudre le problème ci-dessus en considérant la fonction d'onde à plusieurs électrons comme un produit de fonctions d'onde à un seul électron. Les équations hamiltoniennes à une seule particule peuvent être estimées en utilisant le principe variationnel. Les équations obtenues sont les mêmes que celles de l'équation de Schrödinger avec un terme supplémentaire de potentiel "Hartree". Cependant, il manque la description de la fonction d'onde fermionique.

Hartree et Fock [3] ont résolu ce problème en considérant la fonction d'onde électronique à plusieurs corps sous la forme du déterminant de Slater. Des équations hamiltoniennes similaires sont obtenues en utilisant la méthode variationnelle. Dans ce formalisme, un nouveau terme, appelé potentiel d'échange, a été introduit avec le potentiel de Hartree. Cette approche est utilisée avec succès pour un système fini. Cependant, aucun effet de corrélation électronique n'a été pris en compte dans ce formalisme et il reste donc imprécis. Les formalismes mentionnés ci-dessus (Hartree et Fock) sont basés sur la fonction d'onde des électrons à plusieurs corps. Par conséquent, on s'attend à ce qu'ils soient très coûteux en termes de calcul pour les systèmes de grande taille. La fonction d'onde ne peut être mesurée expérimentalement en raison de sa nature complexe, car elle dépend de $4N$ variables ; trois variables spatiales et une variable de spin pour chaque N électrons. Le degré de liberté a été réduit par la densité électronique (si elle est utilisée comme variable), ce qui permet de réduire considérablement le temps de calcul.

Résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps en utilisant la densité électronique comme variable a donné naissance à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), considérée comme l'approche la plus répandue et la plus polyvalente utilisée dans l'ère moderne de la matière condensée computationnelle.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans cette théorie, la densité électronique $n(\vec{r})$ est utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger qui est considérée comme la base de la DFT. En 1927, Thomas et Fermi [4,5] ont fait la première tentative d'utiliser la densité électronique pour obtenir plus d'informations sur les systèmes atomiques et moléculaires. Dans cette tentative, le modèle statistique quantique des électrons a été utilisé, car il ne considère que l'énergie cinétique des électrons. La contribution du noyau-électron et de l'électron-électron a été traitée classiquement. Dans ce modèle, ils ont déduit une expression simple pour obtenir l'énergie cinétique pour une densité de gaz d'électrons uniforme sans interaction, mais ont exclu l'échange et la corrélation des électrons.

En se basant sur un gaz d'électrons uniforme, Dirac [6] a étendu ce modèle en considérant le terme d'interaction d'échange et a modifié l'équation d'énergie cinétique. Cependant, les approximations ci-dessus (Thomas-Fermi et Dirac) ne décrivaient pas précisément l'électron dans le problème à plusieurs corps, ce qui a conduit à son échec.

II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La base solide de la DFT est apparue en 1964 sous la forme du formalisme de Hohenberg-Kohn [7], qui ont introduit leurs deux théorèmes suivants [8] :

Théorème I : Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, ce dernier peut être déterminé de façon unique par la densité de particules de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$ (en d'autres termes, le potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité).

Théorème II : On peut définir une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n]$ en fonction de la densité $n(\vec{r})$, valable pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, de sorte que l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimale globale de cette fonctionnelle et la densité $n(\vec{r})$, qui minimise la fonctionnelle, est la densité exacte de l'état fondamental $n_0(\vec{r})$.

En suivant ces deux théorèmes, l'énergie totale du système peut être écrite comme suit :

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

alors que la fonctionnelle $F[n(\vec{r})]$ a la forme suivante :

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{ncl}[n(\vec{r})] \quad (\text{II.6})$$

Les termes $T[n(\vec{r})]$, $J[n(\vec{r})]$, et $E_{ncl}[n(\vec{r})]$ représentent l'énergie cinétique du système en interaction, le terme de Hartree (interaction classique entre les électrons) et la contribution

électrostatique (non-classique) provenant respectivement de l'auto-interaction (échange, c'est-à-dire la nature antisymétrique de l'électron) et des effets de corrélation des électrons, respectivement.

Puisque le terme $F[n(\vec{r})]$ ne dépend pas du $V_{ext}(\vec{r})$, il reste le même pour tout système. Si $F[n(\vec{r})]$ et $n(\vec{r})$ étaient connus exactement, alors on peut facilement obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité dans un potentiel externe en minimisant la fonctionnelle, qui est une fonction de la densité tridimensionnelle. Cependant, les complications du système avec de nombreux électrons ne permettent pas d'obtenir la fonctionnelle $F[n(\vec{r})]$ avec précision. Ainsi, les deux théorèmes cités ci-dessus ne fournissent pas avec précision la forme exacte de la fonctionnelle universelle. Heureusement, environ un an après l'article de Hohenberg-Kohn, Kohn et Sham [9] présentent une méthode simple pour effectuer des calculs DFT, qui conserve la nature exacte de la DFT.

II.3.2. Formalisme de Kohn-Sham

L'année suivante, en 1965, Kohn et Sham [9] ont introduit une approche pratique pour trouver la fonctionnelle inconnue en utilisant l'énergie cinétique d'un système sans interaction (T_S), construit à partir d'un ensemble d'orbitales, au lieu de l'énergie cinétique du système à plusieurs corps en interaction (T) et en gardant la même densité de l'état fondamental. Alors, pour un système sans interaction, le T_S est défini comme suit :

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{occ} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{II.7})$$

Kohn-Sham ont aussi défini la fonctionnelle d'énergie totale comme suit :

$$E[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + T_S[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}d\vec{r}_2 + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (\text{II.8})$$

où $V_{ext}(\vec{r})$ et T_S sont les termes de potentiel externe et d'énergie cinétique, respectivement. Le troisième terme de l'équation (II.8) est l'énergie électrostatique classique des électrons, connue sous le nom de terme de Hartree. E_{xc} est le terme d'énergie d'échange-corrélation, et peut être défini comme suit :

$$E_{xc} = (T[n(\vec{r})] - T_S[n(\vec{r})]) + E_{ncl}[n(\vec{r})] = T_C[n(\vec{r})] + E_{ncl}[n(\vec{r})] \quad (\text{II.9})$$

Ainsi, le terme E_{xc} contient la véritable d'énergie cinétique, T_C , et les contributions électrostatiques non classiques, E_{ncl} . La fonction d'énergie de Kohn-Sham définie dans l'équation (II.8) conduit à une équation de type Schrödinger, connue sous le nom d'équation de Kohn-Sham.

$$H_{KS}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

L'équation (II.10) montre que les corps non-interagissant se déplacent dans un potentiel effectif (V_{KS}), et est défini comme suit :

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

où V_{ext} , V_H et V_{xc} sont respectivement le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, respectivement. Ils sont donnés par les relations suivantes :

$$V_H = \int \frac{n(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (\text{II.12})$$

$$\text{et } V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (\text{II.13})$$

Si les fonctions propres et leurs valeurs propres correspondantes sont ψ_i et ε_i , la densité de l'électron de l'état fondamental peut être estimée comme suit :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.14})$$

Maintenant, la densité électronique calculée dans l'équation (II.14) peut être utilisée pour estimer le nouveau potentiel effectif de manière cohérente. A partir des équations (II.7) et (II.10), l'énergie cinétique d'un système sans interaction, peut être écrite comme suit ;

$$T_S[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i - \int V_{KS}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.15})$$

et l'énergie totale peut être estimée en mettant l'équation (II.15) dans l'équation (II.8), soit :

$$E[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}d\vec{r}_2 - \int V_{XC}(\vec{r})n(\vec{r})d(\vec{r}) + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

Cette équation (II.16) montre que la fonctionnelle d'énergie totale $E[n(\vec{r})]$ est indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.

II.4. Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Dans la section précédente, nous avons discuté de l'exactitude du formalisme de Kohn-Sham. Si le terme E_{xc} est connue, alors on peut calculer exactement l'énergie de l'état fondamental du système des particules en interaction. Bien que, la forme exacte de E_{xc} est inconnue, on peut introduire une certaine approximation de E_{xc} . Ainsi, la précision des calculs DFT dépend uniquement de l'approximation choisie pour E_{xc} . Différentes E_{xc} ont été

introduites afin d'obtenir les énergies exactes de l'état fondamental et seront brièvement expliquées dans les sous-sections suivantes.

II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

La toute première forme de l'énergie de corrélation et d'échange a été proposée par Hohenberg et Kohn [7]. Dans cette proposition, ils ont considéré que la densité d'énergie d'échange-corrélation, $\varepsilon_{xc}^{uni}[n(\vec{r})]$, d'un système est identique à celui d'un gaz d'électrons uniforme de densité $n(\vec{r})$. La fonctionnelle d'échange-corrélation pour LDA peut être définie comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{uni}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

où $\varepsilon_{xc}^{uni}[n(\vec{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme avec une densité calculée localement, $n(\vec{r})$, au point \vec{r} . C'est le mode le plus basique et fondamental de la fonctionnelle d'échange-corrélation, qui fonctionne de manière impressionnante pour de nombreux systèmes à l'état solide. ε_{xc} est la contribution de deux termes ; le premier terme est l'échange (ε_x) et le deuxième est la corrélation (ε_c). Le terme ε_x peut être obtenu à partir de l'échange Hartree-Fock et dérivé par Dirac [6] :

$$\varepsilon_x[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.18})$$

Cependant, le mode précis du terme de corrélation est encore inconnu. Des valeurs très précises pour ε_c ont été obtenues par Ceperley et Alder avec des simulations Monte-Carlo quantiques du gaz d'électrons homogène [10]. Sur la base des valeurs obtenues par Ceperley et Alder, un certain nombre d'expressions pour ε_c ont été proposées par différents auteurs utilisant des techniques plus avancées [11,12].

La LDA semble bien fonctionner pour prédire les structures d'équilibre, les fréquences harmoniques et les propriétés magnétiques des systèmes moléculaires [13], cependant, elle sous-estime les paramètres du réseau [14] et a tendance à produire des énergies de liaison plus élevées (sur-liaison).

II.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation a été introduite pour surmonter certaines limites de la LDA. Dans cette approximation, la densité électronique, $n(\vec{r})$, et le gradient de la densité, $\nabla(\vec{r})$, ont été considérées pour approximer la densité d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation de la GGA peut être estimée à partir de la densité d'énergie LDA, soit :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{uni}[n(\vec{r})] F_{xc}[n(\vec{r}), \nabla(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

ici $F_{xc}[n(\vec{r}), \nabla(\vec{r})]$ est un terme supplémentaire, qui est connu comme la fonction d'amélioration. En 1992, Perdew et Wang ont approximé une forme d'énergie d'échange-corrélation, qui était libre du facteur d'amélioration [12,15]. Quelques années plus tard, cette forme a été simplifiée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). L'approximation GGA peut également être construite en utilisant le cadre de l'énergie de corrélation du gaz d'électrons et le terme dépendant du gradient [16]. La GGA a surmonté le problème de la sur-liaison de la LDA et a amélioré de nombreux aspects du matériau tels que les propriétés structurales, la transition de phase, la stabilité de phase et les énergies cohésives, etc. De plus, elle a considérablement amélioré les propriétés magnétiques itinérantes [13].

La LDA et la GGA décrivent avec succès certaines propriétés, comme mentionné ci-dessus, mais elles sous-estiment la bande interdite des semi-conducteurs et des isolants. Pour surmonter le problème des bandes interdites, d'autres approximations ont été introduites pour les estimer correctement.

II.4.3. Fonctionnelles hybrides

La fonctionnelle hybride [17] est une classe intéressante de fonctionnelles, qui inclut l'échange Hartree-Fock avec la GGA, dont la forme généralisée est :

$$E_{XC}^{hyb} = \alpha(E_X^{HF} - E_X^{GGA}) + E_{XC}^{GGA}, \quad (\text{II.20})$$

où E_X^{HF} est l'énergie d'échange de Hartree-Fock. Le coefficient α indique la quantité de mélange d'échange exact, et ne peut être déduit à partir des méthodes de premiers principes. Donc, il est ajusté de manière semi-empirique.

La méthode de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [17] a utilisé un potentiel de Coulomb blindé et une fonction d'erreur pour modifier la fonctionnelle d'échange-corrélation, afin d'estimer une partie de l'énergie d'échange, ce qui a permis d'améliorer l'efficacité des calculs, en particulier pour les systèmes métalliques.

$$E_{XC}^{HSE} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}(\omega), \quad (\text{II.21})$$

où a , et ω sont le mélange et le paramètre ajustable qui peut contrôler la gamme courte de l'interaction, respectivement. Les valeurs normalisées $a = 0.25$ et $\omega = 0.20$ se réfèrent à une méthode connue sous le nom de HSE06, qui s'est avérée donner des résultats raisonnables pour un certain nombre de systèmes. On peut obtenir la fonctionnelle hybride PBE0 à partir de la fonctionnelle HSE avec $\omega = 0$. $E_X^{HF,SR}(\omega)$ représente la gamme courte de la fonctionnelle de Hartree-Fock, $E_X^{PBE,SR}(\omega)$, $E_X^{PBE,LR}(\omega)$, et $E_C^{PBE}(\omega)$ sont les composantes de gamme courte, longue de la fonctionnelle d'échange PBE, et les fonctionnelles de corrélation PBE, respectivement [16].

II.4.4. DFT polarisée en spin

Nous n'avons pas encore abordé la question de savoir comment la densité électronique dépend des électrons de spins différents et quel sera le formalisme DFT dans ce cas. Pour les systèmes avec des électrons non appariés, une extension de la DFT a été développée de la même manière que pour Hartree-Fock. Dans cette théorie, les densités d'électrons et les densités de spin sont les entités de base avec une densité de spin totale étant la différence entre les électrons de spin-up (spin majoritaire) et de spin-down (spin minoritaire) : $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$. Par conséquent, la fonctionnelle d'échange-corrélation pour un système contenant des électrons de spins différents peut s'écrire comme suit :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \rho(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}, \rho) \right] \psi_i^{\rho}(\vec{r}) = E^{\rho} \psi_i^{\rho}(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

ici $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})$, et conduit le système à deux ensembles de fonction d'onde pour chaque état de spin.

II.5. Solides périodiques

Les calculs de structure électronique des systèmes solides sont confrontés à des problèmes de convergence en raison de la disponibilité d'un nombre infini d'électrons. Pour surmonter ce problème, on peut considérer la périodicité des solides. Dans un système à une seule particule, les électrons ont un potentiel, V_{KS} , comme le montre l'équation de V_{KS} (voir équation (II.10)), où $V_{KS}(\vec{r} + \vec{R})$, suit la périodicité du réseau. \vec{R} représente la périodicité du réseau, similaire à celle du réseau de Bravais. Selon le théorème de Bloch [18], dans tout système périodique, la quantité $\hbar\vec{k}$ est appelée moment cristallin du système, et le vecteur \vec{k} est considéré comme un excellent nombre quantique qui administre la condition aux limites de la fonction d'onde ($\psi_{\vec{k}}$), soit :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

où $\psi_{\vec{k}}$ représente la fonction d'onde de Bloch :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \mu_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

où $\mu_{\vec{k}}(\vec{r})$ montre la fonction périodique du réseau ($\mu_{\vec{k}}(\vec{r}) = \mu_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$). Afin de satisfaire le critère de Bloch de la condition aux limites, la fonction d'onde de la particule unique peut être étendue à un ensemble de base complet comme $\phi_{i,\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\psi_{n,\vec{k}} = \sum_i c_{j,n\vec{k}} \phi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

où $c_{j,n\vec{k}}$ sont les coefficients de l'expansion de Fourier. Maintenant, l'équation suivante peut être obtenue, en incluant l'équation (II.25) dans l'équation (II.10) et en multipliant par $\langle \phi_{i,\vec{k}} |$:

$$\sum_j \left[\langle \phi_{i,\vec{k}} | H_{KS} | \phi_{j,\vec{k}} \rangle - \varepsilon_{n,\vec{k}} \langle \phi_{i,\vec{k}} | \phi_{j,\vec{k}} \rangle \right] c_{j,n\vec{k}} = 0 \quad (\text{II.26})$$

où les deux premiers termes représentent les éléments de la matrice hamiltonienne effective et de la matrice de chevauchement, respectivement. Les valeurs propres/coefficients d'expansion peuvent être obtenues en résolvant l'équation suivante :

$$\det[\langle \phi_{i,\vec{k}} | H | \phi_{j,\vec{k}} \rangle - \varepsilon_{n,\vec{k}} \langle \phi_{i,\vec{k}} | \phi_{j,\vec{k}} \rangle] c_{j,n\vec{k}} = 0 \quad (\text{II.27})$$

II.6. Ensembles de base : Ondes planes

Un nombre considérable de difficultés numériques affectent encore la mise en œuvre de l'équation KS d'une seule particule en raison du comportement différent de la fonction d'onde dans différentes régions de l'espace, c'est-à-dire dans les régions du noyau et de la valence. Par conséquent, un ensemble de base complet est nécessaire pour décrire la fonction d'onde dans toutes les régions de l'espace.

Il existe plusieurs choix possibles pour les ensembles de base en fonction du système étudié et de la précision requise comme : les ondes planes (PW), les ondes planes linéarisées augmentées (LAPW), les orbitales atomiques localisées (par exemple, LMTO : les orbitales linéaires Muffin-Tin), la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO), etc. Ici, nous allons mettre en lumière les ensembles de base des ondes planes, car la plupart des résultats de la thèse actuelle sont obtenus en utilisant des méthodes basées sur les ondes planes.

La fonction périodique du réseau, $\mu_{j\vec{k}}(\vec{r})$, peut être exprimée dans une série de Fourier de la forme suivante :

$$\mu_{j\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.28})$$

où $c_{j,\vec{G}}$ et \vec{G} sont les coefficients d'expansion d'onde plane et le vecteur de réseau réciproque, respectivement, et $\vec{G} \cdot \vec{r} = 2\pi m$ (m et \vec{r} indiquent un entier et un vecteur de réseau cristallin, respectivement). A partir des résultats ci-dessus, la fonction d'onde de l'électron peut être développée sous la forme de combinaison linéaire d'ondes planes comme suit :

$$\psi_{j\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{k}}(\vec{G}) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.29})$$

où $c_{j,\vec{k}}$ et \vec{G} sont les coefficient d'expansion de la fonction d'onde dans l'ensemble de base d'onde plane ($e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$) et les vecteurs réciproques du réseau, respectivement. Il est commode que les états soient normalisés et obéissent à une condition limite périodique dans un grand volume Ω , que l'on laisse aller à l'infini. Par conséquent, le pré-facteur, $\frac{1}{\Omega}$, sert de facteur de normalisation, et le vecteur d'onde de Bloch est représenté par \vec{k} . Par conséquent, l'équation KS dans la notation de l'état de Bloch s'écrit comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right) \psi_{j\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{j\vec{k}} \psi_{j\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

En incluant l'équation (II.29) dans l'équation (II.30), et en multipliant à gauche par $e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$ et en intégrant sur \vec{r} , nous obtenons l'équation aux valeurs propres de la matrice comme suit :

$$\sum_{\vec{G}} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}| \delta_{\vec{G}\vec{G}} + V_{KS}(\vec{G} + \vec{G}) \right) c_{j,\vec{k}}(\vec{G}) = \varepsilon_{j\vec{k}} c_{j\vec{k}}(\vec{G}) \quad (\text{II.31})$$

Dans la forme actuelle, l'énergie cinétique (premier terme) est diagonale, et V_{KS} est décrit sous la forme de ses transformés de Fourier. La solution de l'équation (II.31) peut être obtenue en diagonalisant la matrice hamiltonienne ($H_{\vec{k}+\vec{G};\vec{k}+\vec{G}}$) avec les éléments donnés dans les parenthèses du côté gauche. La taille de la matrice (somme sur \vec{G}) est déterminée par une énergie de coupure appropriée, $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}_{max}|^2$, et pourrait être plus grande pour les systèmes ayant à la fois les électrons de valence et de noyau. On pense que c'est un problème grave, mais il pourrait être surmonté en utilisant l'approximation du pseudopotentiel, discuté dans la section suivante.

II.7. Les pseudopotentiels et les ondes augmentées projetées (PAW)

Les fonctions d'onde atomiques sont orthogonales. La fonction d'onde de l'électron de valence doit osciller rapidement pour satisfaire la condition d'orthogonalité par rapport à la région du noyau. Ces oscillations sont confinées à la région centrale, qui n'est pas très importante pour l'interaction entre les atomes et qui nécessite de nombreuses ondes planes pour une description précise. Par conséquent, il pourrait être utile d'éliminer ces oscillations. Différents schémas ont été proposés pour traiter ce problème, deux des schémas les plus fréquemment utilisés sont décrits ci-dessous.

II.7.1. Les pseudopotentiels

La méthode des pseudopotentiels est la méthode la plus utilisée. Elle comporte deux étapes : la première consiste à retirer les électrons du noyau et la seconde à remplacer les fonctions d'onde de valence par des pseudo-fonctions d'onde plus lisses. Les pseudo-fonctions d'ondes plus lisses nécessitent moins d'ondes planes pour leur description.

Les électrons du noyau sont très compacts et étroitement liés à leurs noyaux hôtes et ne sont pas affectés lorsque les atomes interagissent entre eux. Par conséquent, il n'est pas grave de considérer les états du noyau comme fixes et de les éliminer des calculs. Le potentiel du noyau peut être combiné au potentiel nucléaire et ne traiter que les électrons de valence. Il faut garder à l'esprit que les fonctions d'onde associées aux électrons de valence (avec un moment angulaire différent) auront un potentiel différent en raison des conditions d'orthogonalité par rapport aux états du noyau. Par exemple, prenons l'exemple de l'état de valence $2s$ de l'atome de carbone qui a un potentiel différent de son état de valence $2p$ car les états $2s$ doivent être orthogonaux à l'état central $1s$. Ainsi, le potentiel nouvellement obtenu est non-local (dans les coordonnées angulaires) et est connu sous le nom de pseudopotentiel.

La deuxième étape consiste à remplacer le potentiel d'interaction du noyau ionique complet par un pseudopotentiel plus doux. Ainsi, les fonctions d'onde résultantes sont plus lisses et sans nœuds. De plus, les pseudopotentiels peuvent être encadrés en gardant leurs

propriétés de diffusion (déphasages) identiques au potentiel atomique réel dans l'énergie du premier ordre [19]. Cette dernière condition est satisfaite si la partie radiale de la fonction d'onde lisse (pseudo-fonction d'onde) est considérée comme identique à celle de la fonction d'onde réelle en dehors du rayon du noyau, r_C , et si la dérivée de la pseudo-fonction d'onde est continue à r_C , et à l'intérieur de la région du noyau, la norme de la fonction d'onde reste préservée simultanément. Un pseudopotentiel réel est construit dans l'autre sens, c'est-à-dire que l'on construit une pseudo-fonction d'onde qui satisfait ces conditions, et on inverse l'équation de Schrödinger pour obtenir le pseudopotentiel.

II.7.2. les ondes augmentées projetées (PAW)

Une autre méthode souvent appliquée est la méthode de l'onde augmentée projetée (PAW) due au théorème de Bloch [20]. Par rapport à la méthode du pseudopotentiel, la méthode PAW préserve les électrons du noyau (dans un état gelé) et les fonctions d'onde de valence tout-électron. La fonction d'onde du noyau peut être prise à partir des estimations de tous les électrons des atomes considérés. La fonction d'onde lisse remplace la fonction d'onde réelle à l'intérieur du rayon du noyau (r_C), ce qui est similaire à celui de la méthode du pseudopotentiel. La méthode PAW est basée sur une transformation linéaire de la pseudo-fonction d'onde $\tilde{\psi}$ à la fonction d'onde tout-électron ψ suivante :

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n\rangle \quad (\text{II.32})$$

avec $\tilde{\psi}_n$ quantités variationnelles. L'indice i fait référence à une somme sur le site atomique, le moment angulaire et les énergies référencées. ϕ et $\tilde{\phi}$, représentant l'ensemble des ondes tout-électron et pseudo-fonctions d'onde partielles qui correspondent parfaitement au rayon du noyau. Enfin, p_i sont les fonctions de projecteur qui doivent être créées de manière à être doubles des fonctions d'onde partielles :

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{II.33})$$

Ainsi, la méthode PAW, implémentée dans VASP, fonctionne directement avec la fonction d'onde de valence de tout-électron et les potentiels de valence tout-électron. Sa précision s'approche des méthodes tout-électron, et elle est plus exigeante en termes de calcul.

Bibliographie

- [1] M. Born and W. Heisenberg, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” in *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, vol. 31, no. 4, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985, pp. 216–246.
- [2] T. R. S. Prasanna, “Physical meaning of the Ewald sum method,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 92, no. 1, pp. 29–37, Jan. 2012, doi: 10.1080/09500839.2011.622725.
- [3] 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.
- [4] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 542–548, Jan. 1927, doi: 10.1017/S0305004100011683.
- [5] E. Fermi, “Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome,” *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, no. 602–607, p. 32, 1927.
- [6] P. A. M. Dirac, “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 26, no. 3, pp. 376–385, Jul. 1930, doi: 10.1017/S0305004100016108.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.

- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] J. P. Perdew *et al.*, “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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] F. Bloch, “Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 52, no. 7–8, pp. 555–600, Jul. 1929, doi: 10.1007/BF01339455.
- [19] 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.

- [20] 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.

Chapitre III :
Etude des propriétés
structurales, électroniques et
magnétiques de la monocouche
MoI₃ dopée par des métaux de
transition (TM : Sc, Ti, V, Cr
et Mn)

Chapitre III :

Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche MoI₃ dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, V, Cr et Mn)

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche MoI₃ pure et dopée par des métaux de transition (TM: Sc, Ti, V, Cr et Mn) ont été étudiées. La monocouche étudiée est dopée à une concentration de 12,5 %.

III.2. Détails de calcul

Nos calculs de premiers principes polarisés en spin ont été effectués à l'aide de la méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW) [1], telle qu'implémentée dans le code Vienna ab- initio Simulation Package (VASP) [2], basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour tenir en compte des effets de corrélation, qui sont généralement significatifs dans les composés des métaux de transition, la méthode GGA + U_{eff} introduite par Dudarev et al. [3] a été utilisée. Pour les atomes de Mo, nous avons choisi U_{eff} = 3,0 eV, car

cela conduit à des résultats qui sont en bon accord avec la méthode HSE06 [4], cependant, les valeurs de U_{eff} utilisées pour les atomes dopants des métaux de transition, elles ont été choisies selon des travaux antérieurs [5,7]. Dans tous les calculs, une énergie de coupure de 550 eV, pour l'expansion en onde plane des fonctions d'onde a été utilisée. Pour éviter les interactions entre deux images adjacentes, une supercellule $2 \times 2 \times 1$ a été construite avec un vide de 15 Å le long de la direction Z. Les constantes de réseau et les coordonnées atomiques ont été optimisées jusqu'à ce que la convergence des forces sur chaque atome soit inférieure à 0,01 eV/Å, tandis que le critère de convergence d'énergie était de 10^{-6} eV. Le schéma de Monkhorst-Pack centré en Gama [8] a été utilisé pour générer un maillage de points k permettant d'effectuer une intégration sur la première zone de Brillouin. Pour les calculs de la relaxation et de densités d'états, nous avons utilisé une grille de points k de $4 \times 4 \times 1$ et de $15 \times 15 \times 1$, respectivement.

III.3. Propriétés structurales de la monocouche MoI_3 pure et dopée

La monocouche MoI_3 est un membre de la famille des trihalogénures de métaux de transition, elle se présente sous une structure de couches en sandwich I-Mo-I, comme illustré

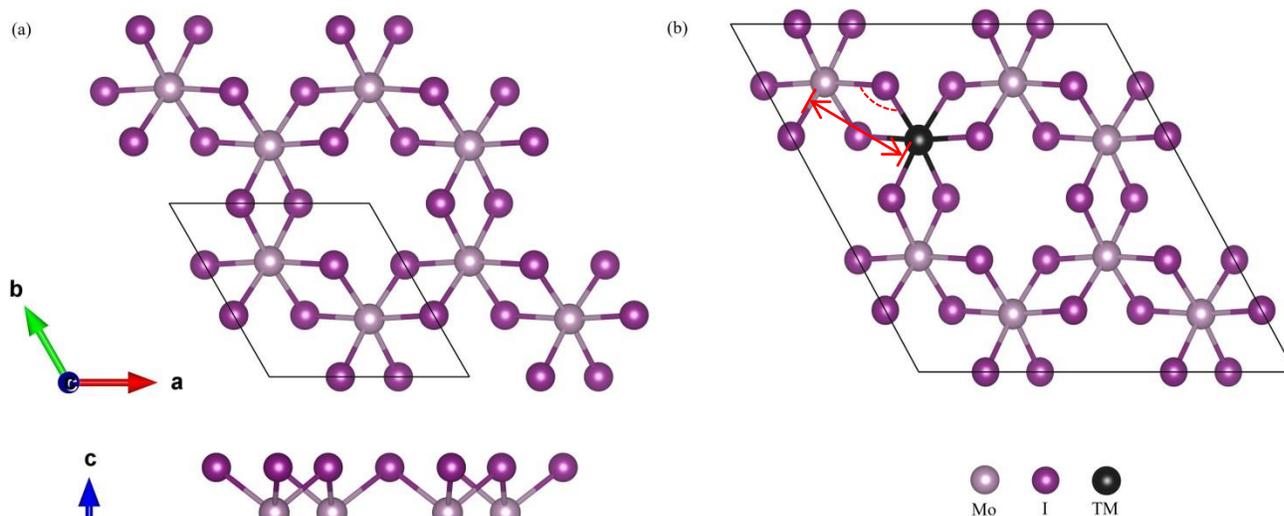


Figure III.1 : (a) La partie supérieure (inférieure) représente la vue de dessus (vue de côté) de la structure cristalline de la monocouche MoI_3 . Une cellule unitaire de la monocouche MoI_3 se trouve à l'intérieur de la ligne solide en forme de losange. (b) Vue de dessus de la supercellule $2 \times 2 \times 1$ de la monocouche MoI_3 dopée.

dans la figure III.1(a). Les ions magnétiques Mo³⁺ sont entourés dans la cellule unitaire par six ions I les plus proches voisins; chacun d'eux est lié à deux ions Mo³⁺ et organisé dans une coordination octaédrique, similaire à la monocouche CrI₃ synthétisée expérimentalement [9]. La monocouche MoI₃ dopée par les TM (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn) est obtenue à partir d'une supercellule 2×2×1 qui contient 32 atomes (7 atomes de molybdène, 24 atomes d'iode et 1 atome de TM), comme le montre la figure III.1(b).

D'après le tableau III.1, après une optimisation géométrique, la constante de réseau obtenue a pour la monocouche MoI₃ non dopée est de 7,241 Å, ce qui est cohérent avec la valeur rapportée dans [4]. De plus, les constantes de réseau optimisées a , les longueurs de liaison d et les angles θ des systèmes MoI₃ dopés par les TM sont comparables à ceux de la monocouche MoI₃ non dopée. Malgré les petites déformations trouvées, la structure cristalline des systèmes dopés est maintenue par rapport à la MoI₃ non dopée. Ensuite, nous avons étudié la stabilité relative des monocouches de MoI₃ non dopée et dopées par des TM en calculant l'énergie de formation E_{form} . Pour la cellule unitaire de MoI₃ non dopée, nous avons obtenu une valeur de - 4,21 eV, calculée comme suit :

Tableau III.1: Constante de réseau optimisée a , longueur de liaison TM-Mo d , angles de liaison TM-I-Mo θ et énergie de formation E_{form} dans les conditions riches en Mo et riches en I de la monocouche MoI₃ non dopée et dopée par les TM (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn).

Système	a (Å)	d (Å)	θ (°)	E_{form} (eV)	
				<i>Mo-riche</i>	<i>I-riche</i>
Pur	7,241	4,180 (d_{Mo-Mo})	94,269 ($\theta_{Mo-I-Mo}$)	–	–
Sc-dopé	7,254	4,205	93,507	- 3,020	- 5,128
Ti-dopé	7,242	4,186	94,33	- 1,498	- 3,605
V-dopé	7,234	4,185	95,236	- 1,498	- 3,605
Cr-dopé	7,227	4,146	94,72	- 0,463	- 2,570
Mn-dopé	7,237	4,156	93,083	- 0,278	- 2,385

$$E_{form} = E(MoI_3) - E(Mo) - 3E(I_2) \quad (III.1)$$

où $E(MoI_3)$ représente l'énergie totale de la monocouche MoI₃, $E(Mo)$ est l'énergie totale du Mo en état massif dans une cellule cubique centrée avec deux atomes de Mo, et $E(I_2)$ représente l'énergie totale de la molécule I₂. Cette grande valeur négative de E_{form} indique la haute stabilité de la monocouche MoI₃ et correspond bien à la valeur de $-4,35$ eV obtenue par la méthode HSE06 [5].

Concernant les systèmes MoI₃ dopés par des métaux de transition (TM), les énergies de formation ont été calculées en utilisant la formule suivante [10] :

$$E_{form} = E_{(doped)} - E_{(pristine)} + n(\mu_{Mo} - \mu_{TM}) \quad (III.2)$$

où les termes $E_{(doped)}$ et $E_{(pristine)}$ font référence aux énergies totales de la monocouche MoI₃ avec et sans dopant, respectivement. Dans notre cas, $n = 1$ car un atome de Mo est remplacé par un atome de TM. μ_{Mo} et μ_{TM} représentent les potentiels chimiques des atomes hôtes de Mo et des dopants TM, respectivement. μ_{Mo} est défini comme un ensemble de valeurs correspondant aux conditions de croissance riches en Mo ou riches en I. Ici, nous nous sommes uniquement concentrés sur deux conditions extrêmes, à savoir les conditions riches en Mo et les conditions riches en I. Pour une condition riche en Mo, μ_{Mo} est défini comme l'énergie d'un atome de Mo à l'intérieur de son réseau cubique centré stable, mais pour une condition riche en I, il est donné par la relation : $\mu_{Mo} = \frac{E(MoI_3) - 3E(I_2)}{2}$. La valeur de μ_{TM} de chaque dopant TM a été déterminée à partir de sa phase correspondante magnétique stable dans l'état massif. Les résultats présentés dans le tableau III.1 révèlent que tous les systèmes MoI₃ dopés par des TM ont des énergies de formation négatives, ce qui indique que les processus de composition à partir des formes élémentaires sont des réactions exothermiques et que ces systèmes sont thermodynamiquement stables et ne se décomposent pas facilement une fois formés. Nos résultats montrent également que E_{form} est plus faible dans les conditions riches en I, ce qui indique qu'il est plus énergétiquement efficace et plus facile d'incorporer des

atomes de TM dans MoI₃ dans des conditions expérimentales riches en I. De plus, le MoI₃ dopé par Sc dans les conditions riches en I est le plus stable, avec une énergie de formation minimale de $-5,128$ eV.

III.4. Propriétés électroniques et magnétiques de la monocouche MoI₃ pure

Afin de voir l'effet du dopage sur la monocouche MoI₃, nous avons d'abord calculé ses propriétés électroniques et magnétiques à l'état pur. Les densités d'états (DOS) des spin-up et des spin-down représentées dans la figure III.2(b) sont asymétriques, indiquant ainsi la nature magnétique de la monocouche MoI₃ avec un moment magnétique total de $6,0 \mu_B$ par maille unitaire (voir Tableau III.2). De plus, nous avons confirmé la stabilité ferromagnétique de la monocouche MoI₃ en calculant la différence d'énergie magnétique entre les configurations ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), $\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$, et nous avons trouvé une valeur négative de $-34,9$ meV qui est en accord avec la valeur de $-36,5$ meV obtenue par HSE06 [5].

Tableau III.2 : Moment magnétique total de la supercellule M_{tot} , moment magnétique local des atomes de Molybdène M_{Mo} et d'Iode M_I , **gaps de spin-up E_{gap}^\uparrow et gaps de spin-down E_{gap}^\downarrow , gaps de charge E_g et E_{gap}^{SOC}** sans et avec couplage spin-orbite, respectivement, de la monocouche MoI₃ pure.

Système	$M_{tot} (\mu_B)$	$M_{Mo} (\mu_B)$	$M_I (\mu_B)$	$E_{gap}^\uparrow (eV)$	$E_{gap}^\downarrow (eV)$	$E_g (eV)$	$E_{gap}^{SOC} (eV)$
Pur	24,0	2,711	-0,024	2,642	2,783	2,356	2,290

De plus, nous remarquons d'après ces courbes que le maximum de la bande de valence (VBM) est principalement constitué des états de spin-up, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est principalement constitué des états de spin-down, ce qui fait de ce matériau un semi-conducteur ferromagnétique bipolaire (BFMS). En outre, les densités d'états partielles (PDOS) représentées dans la figure III.2(b) montrent que les états de VBM et CBM sont principalement constitués des orbitales Mo-4d et I-5p, ce qui indique l'existence

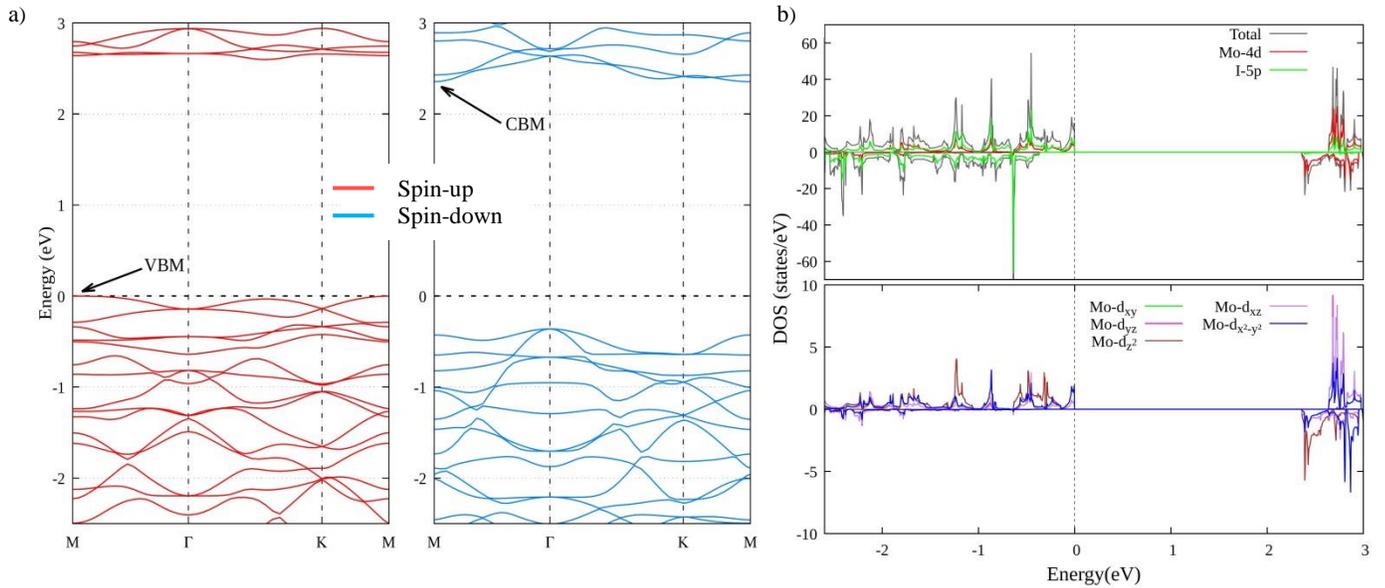


Figure III.2 : (a) Structures de bandes polarisées en spin ; (b) Densités d'états totale et partielle (TDOS/PDOS) de la monocouche MoI₃ pure.

d'une hybridation entre eux. D'autre part, la monocouche MoI₃ possède une symétrie ponctuelle C_{3v} , ce qui conduit à la division des orbitales Mo-4d en trois groupes : d_{z^2} , (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$), et (d_{xz} , d_{yz}), comme le montre clairement la figure III.2(b). Aussi, les structures de bandes d'énergie représentées dans la figure III.2(a) révèlent que la monocouche MoI₃ à l'état initial possède une bande interdite directe de 2,356 eV située au point de symétrie M. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode HSE06 [4].

III.5. Propriétés électroniques de la monocouche MoI₃ dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, V, Cr et Mn)

Les propriétés électroniques des systèmes MoI₃ dopés par des métaux de transition (TM) ont été étudiées en calculant les structures de bandes d'énergie polarisées en spin (Figure III.3), les densités d'états totales (TDOS), les densités d'états partielles (PDOS) et l'effet SOC (couplage spin-orbite). Il ressort clairement des courbes PDOS illustrées aux figures III.4, III.5 et III.6 que les orbitales 3d de tous les dopants coexistent en un seul état a_1 (d_{z^2}) et deux états e_1 ($d_{xy}/d_{x^2-y^2}$) et e_2 (d_{xz}/d_{yz}) doublement dégénérés, car les atomes dopants sous le

champ cristallin présentent une symétrie C_{3v} . Dans les paragraphes suivants, nous discuterons plus en détail les résultats obtenus.

Dans la monocouche MoI_3 dopée au scandium (Sc), un comportement semi-conducteur est observé dans les deux canaux de spin, avec un gap d'énergie de 2,267 eV le long du spin-up et 2,645 eV le long du spin-down situé au point de haute symétrie Γ , comme le montre la figure III.3(a). De même, un comportement semi-conducteur est également observé dans la monocouche MoI_3 dopée au titane (Ti), avec un gap d'énergie de 1,392 eV le long du spin-up et 2,4 eV le long du spin-down situé au point de symétrie Γ , comme le montre la figure III.3(b). Cette diminution des valeurs de gap d'énergie dans les deux canaux de spin est probablement due à la présence de nouveaux états d'impuretés fortement localisés résultant initialement de l'hybridation entre les orbitales du dopant Ti et les atomes hôtes. En comparaison avec d'autres travaux, un comportement demi-métallique a également été observé en adsorbant des atomes de Sc ou de Ti sur une monocouche de CrI_3 [5], tandis que le dopage interstitiel de la monocouche VI_3 a conduit à un comportement métallique ferromagnétique (FM) dans la monocouche dopée au Sc et à un comportement demi-métallique dans la monocouche dopée au Ti [11].

Le système MoI_3 dopé au vanadium (V) présente un comportement intéressant, avec une faible bande interdite d'énergie indirecte de 0,960 eV le long du canal de spin-up et une large bande interdite d'énergie directe de 2,497 eV le long du canal de spin-down, comme le montre la figure III.3(c). En conséquence, la monocouche de MoI_3 dopée au V peut être classée comme un half semi-conducteur (HSC). Un comportement similaire a été observé dans une étude ultérieure sur le dopage interstitiel de VI_3 par des atomes de vanadium (V) [11]. Par contre, il a été démontré que l'adsorption d'atomes de vanadium (V) sur la monocouche CrI_3 entraîne un comportement demi-métallique [5].

Les structures de bandes d'énergie polarisées en spin de la monocouche de MoI_3 dopée au chrome (Cr), illustrées dans la figure III.3(d), révèlent l'existence d'une bande interdite d'énergie indirecte relativement étroite de 1,096 eV le long du canal de spin-up et d'une large bande d'énergie directe de 2,729 eV le long du canal de spin-down. Ainsi, la monocouche

Chapitre III : Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche MoI_3 dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, V, Cr et Mn)

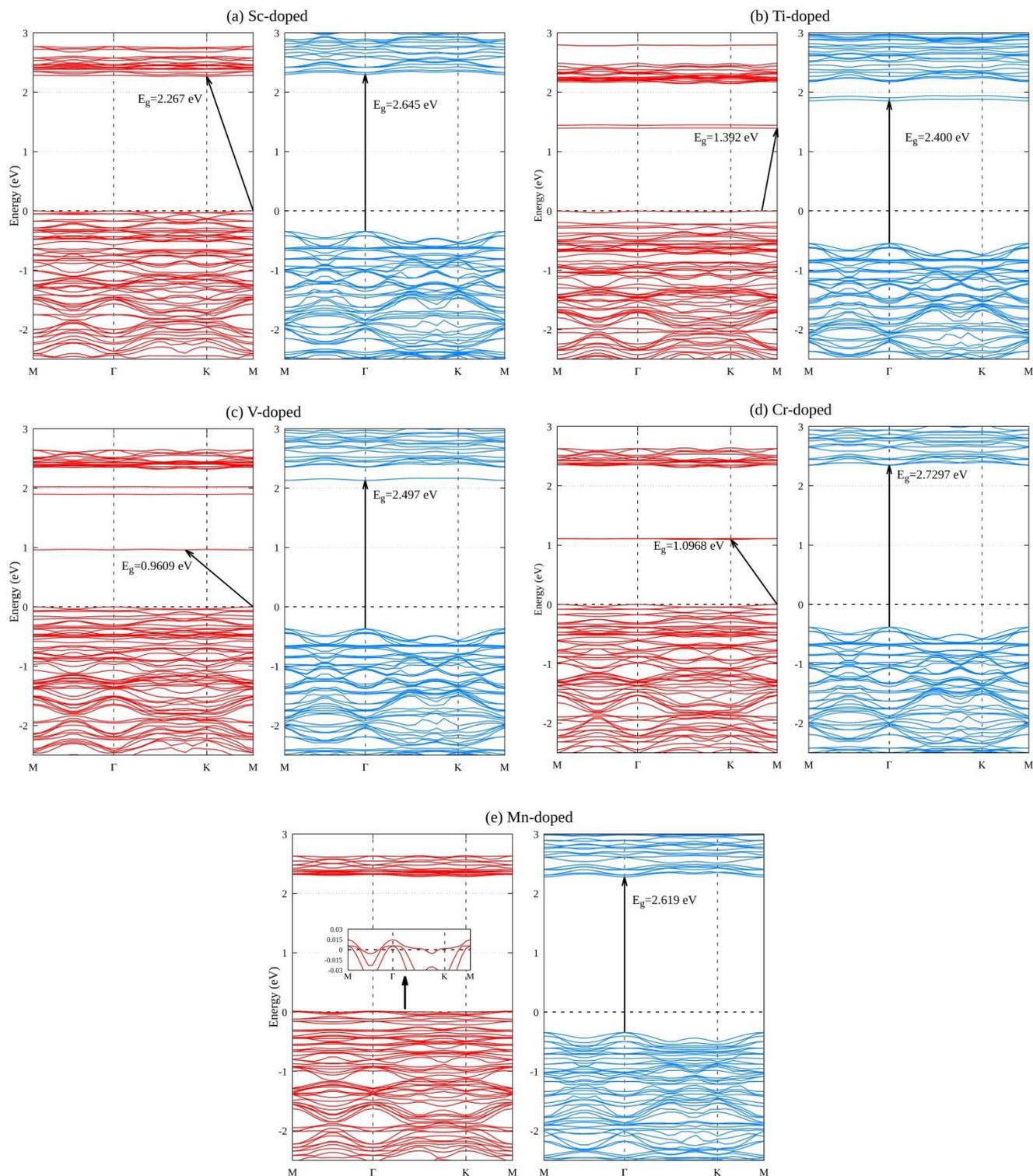


Figure III.3 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des monocouches MoI_3 dopées par les métaux de transition (TM : Sc, Ti, V, Cr et Mn), où les lignes rouges (bleues) représentent les canaux de spin-up (spin-down). Le niveau de Fermi E_F , réglé à zéro énergie, est indiqué par des horizontales en pointillés noirs.

dopée au Cr présente le même comportement HSC que celle dopée au V, cependant, d'autres études ont montré que le dopage interstitiel de la monocouche VI_3 conduit à un comportement métallique [11], tandis que l'adsorption d'atomes de chrome (Cr) sur la monocouche CrI_3 entraîne un comportement demi-métallique [5].

On constate en particulier, que dans la monocouche MoI_3 dopée au Mn, les états d'impureté traversent le niveau de Fermi dans le canal de spin-up, alors qu'il existe un gap d'énergie appréciable de 2,619 eV dans le canal de spin-down, comme le montre la figure III.3(e). Par conséquent, cette monocouche dopée présente un comportement demi-métallique et peut fournir un courant polarisé en spin de 100 % et peut ainsi être utilisée pour des applications de dispositifs de filtrage de spin. D'autre part, des études ont montré que le dopage interstitiel de la monocouche VI_3 avec du manganèse (Mn) présente des propriétés d'un semi-conducteur ferromagnétique bipolaire (BFMS) [11], tandis que l'adsorption d'atomes de manganèse (Mn) sur la monocouche CrI_3 conduit à des propriétés d'un semi-conducteur spin-gapless (SGS) qui se caractérise par un comportement semi-conducteur dans un canal de spin, tandis que dans le canal opposé, le VBM et le CBM se touchent au niveau de Fermi [5].

Pour donner plus de détails sur la contribution des orbitales des atomes aux gaps d'énergie créés et aux états d'impureté dans les structures dopées, nous avons tracé les courbes TDOS et PDOS pour chaque cas dopé. La figure III.4 révèle que le VBM est principalement due aux orbitales Mo-4d avec une faible contribution des états I-5p, tandis que dans le CBM, il y a des états d'impureté attribués principalement à l'hybridation entre les orbitales 3d de l'atome Sc et les orbitales 4d des atomes Mo les plus proches, avec une faible contribution des états 5p des atomes I les plus proches. Étant donné que le VBM et le CBM sont constituées par le même canal de spin, la monocouche MoI_3 dopée au Sc devient un semi-conducteur ferromagnétique plutôt que le BFMS qu'elle était dans son état pur. En revanche, dans le cas de la monocouche de MoI_3 dopée au Ti, on observe à partir des TDOS/PDOS dans la figure III.4 que la principale contribution au VBM et au CBM provient des orbitales Ti-3d, tandis qu'une faible contribution est due aux orbitales Mo-4d et I-5p.

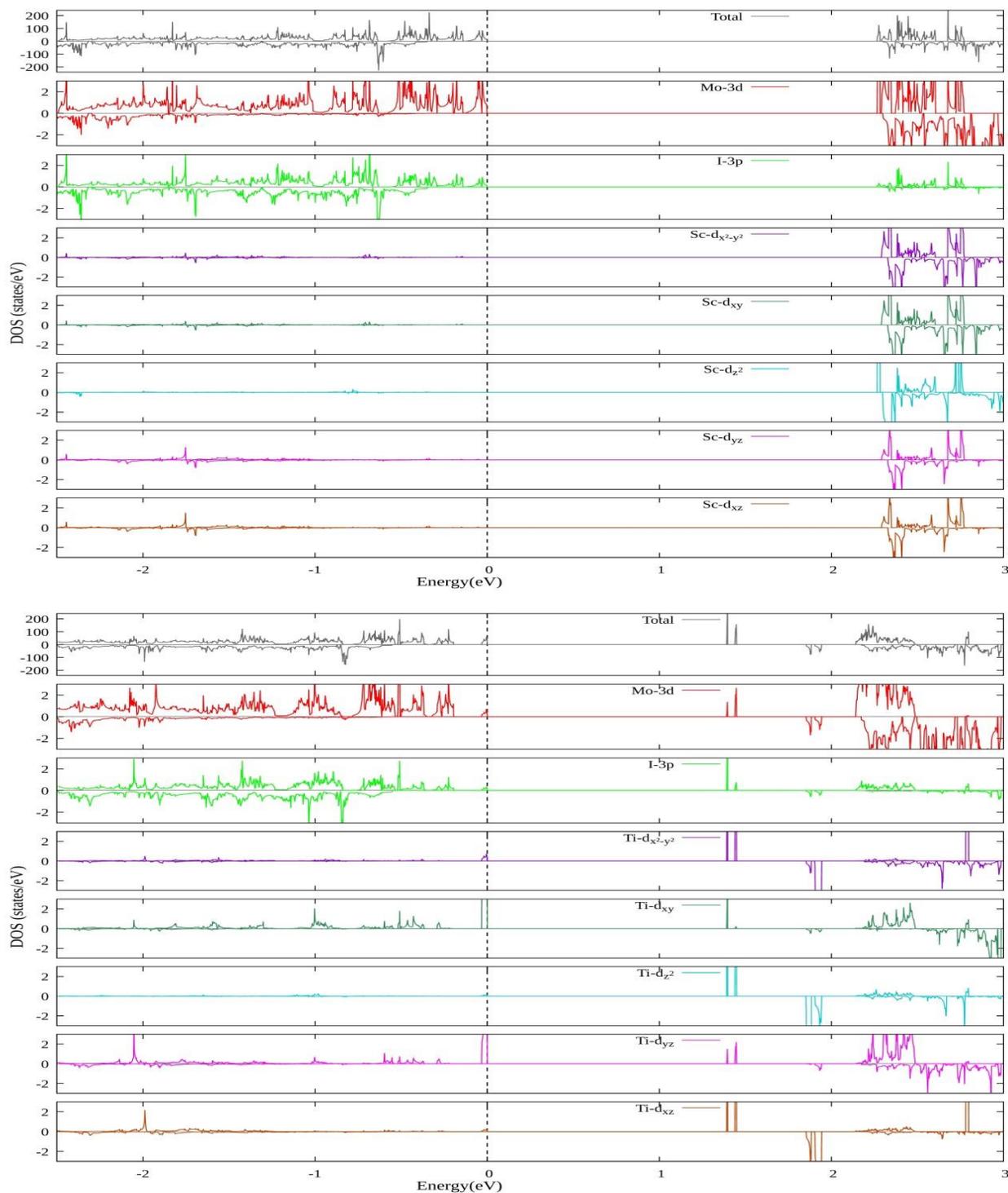


Figure III.4 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches MoI_3 dopées au Sc et au Ti.

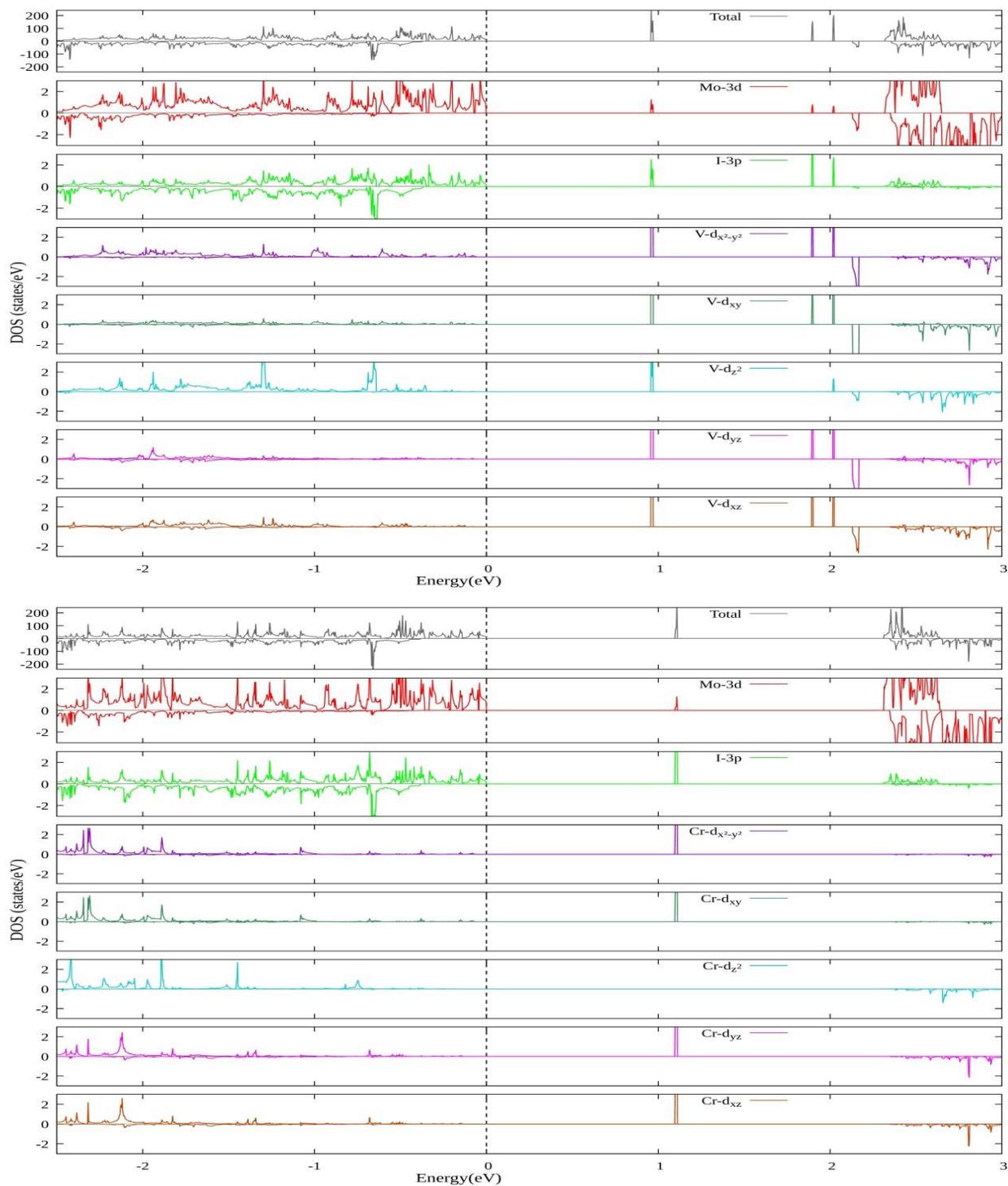


Figure III.5 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches MoI_3 dopées au V et au Cr.

Concernant le cas du dopage au V, comme le montre la figure III.5, le VBM est principalement due aux orbitales Mo-4d et I-5p, tandis que le CBM est principalement due aux orbitales V-3d. De plus, le gap d'énergie de spin-up a été réduit en raison de la formation de nouveaux états d'impureté hautement localisés dans la bande de conduction. Ces états d'impureté sont formés par le couplage des orbitales V-3d et Mo-4d ainsi que des orbitales 5p des atomes I, ce qui confirme l'existence d'une hybridation entre elles. Les PDOS du cas dopé au Cr dans la montrent que le VBM est formé par les orbitales Mo-4d et I-5p, tandis que le CBM provient de la contribution des orbitales Cr-3d et des orbitales I-5p, ce qui indique également l'hybridation entre elles.

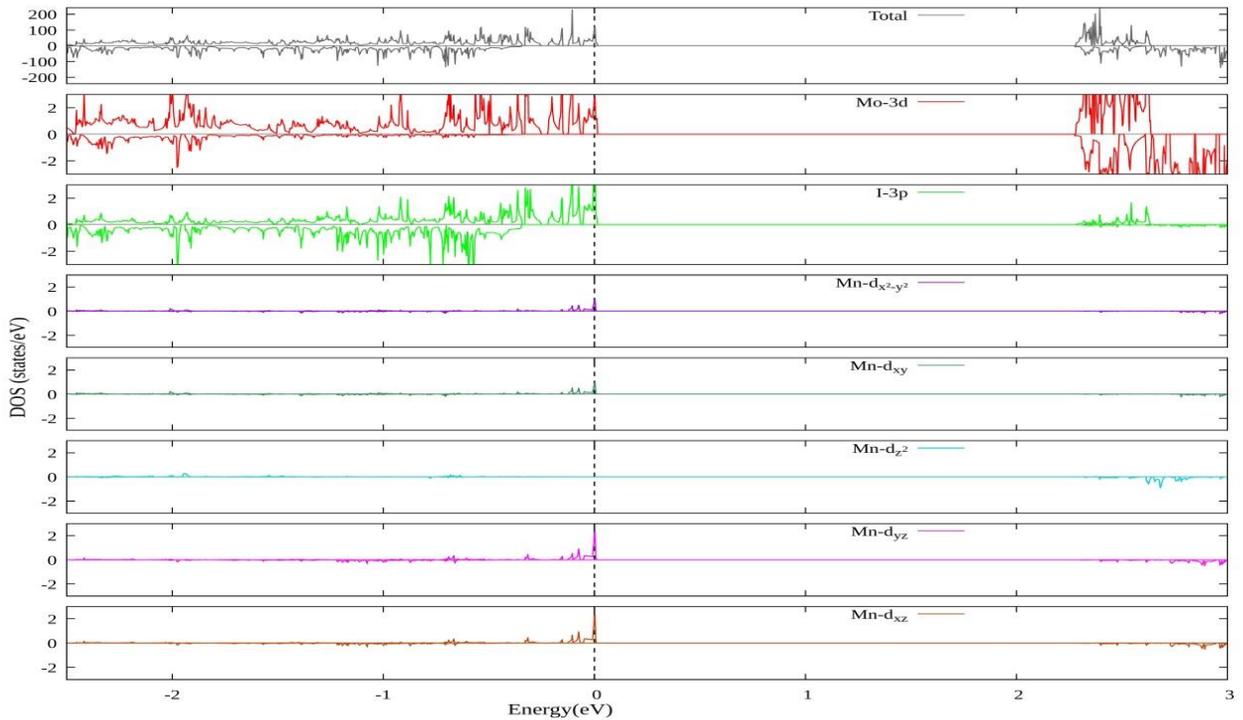


Figure III.6 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche MoI_3 dopée au Mn.

Pour le cas dopé au Mn, représentée dans la figure III.6, les PDOS montrent que les états d'impureté mentionné qui traversent le niveau de Fermi résultent de l'hybridation des orbitales Mo-4d, I-5p et Mn-3d. De plus, le canal de spin-up des deux orbitales e_1 ($d_{xy}/d_{x^2-y^2}$) et e_2 (d_{xz}/d_{yz}) doublement dégénéré est occupé, tandis que l'orbitale a_1 (d_{z^2}) est partiellement

occupé. Cela explique bien la valeur du moment magnétique local ($4,544 \mu_B$) du Mn présentée dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Moment magnétique total de la supercellule M_{tot} , moment magnétique local du dopant M_{TM} ainsi que de ses atomes les plus proches voisins M_{Mo} et M_I , **gaps de spin-up** E_{gap}^\uparrow et **gaps de spin-down** E_{gap}^\downarrow , **gaps de charge** E_g et E_{gap}^{SOC} sans et avec couplage spin-orbite, respectivement, des monocouches MoI_3 dopées par TM (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn).

Système	$M_{tot} (\mu_B)$	$M_{TM} (\mu_B)$	$M_{Mo} (\mu_B)$	$M_I (\mu_B)$	$E_{gap}^\uparrow (eV)$	$E_{gap}^\downarrow (eV)$	$E_g (eV)$	$E_{gap}^{SOC} (eV)$
Sc-dopé	21,0	0,026	2,706	- 0,020	2,267	2,645	2,267	2,005
Ti-dopé	22,0	0,957	2,703	- 0,029	1,392	2,400	1,392	2,256
V-dopé	23,0	2,098	2,705	- 0,028	0,960	2,497	0,960	1,587
Cr-dopé	24,0	3,421	2,700	- 0,078	1,096	2,729	1,096	2,005
Mn-dopé	25,0	4,544	2,674	- 0,034	0,000	2,619	0,000	0,000

D'autre part, le couplage spin-orbite (SOC), considéré comme une forme du champ magnétique effectif "aperçu" par le spin de l'électron dans le référentiel du repos, est important dans la plupart des matériaux de la famille des trihalogénures de métaux de transition. Cela entraîne différents phénomènes, en particulier une réduction [5,12] et une ouverture (élargissement) des gaps d'énergie [13,14]. En plus, L'effet du SOC est étroitement liés au nombre d'électrons non-appariés et de la masse des atomes en question. Par conséquent, nous avons pris en compte le SOC pour étudier son effet sur les valeurs des gaps d'énergie, et il est possible de voir d'après le tableau III.3 qu'il y a une légère réduction des gaps d'énergie des monocouches MoI_3 non dopée et dopée au scandium et par conséquent, l'effet du SOC n'est pas très important dans ces deux systèmes. Cependant, dans les monocouches dopées au titane, au vanadium et au chrome, le SOC joue un rôle important dans l'élargissement des gaps d'énergie, tandis que dans le cas des monocouches dopées au manganèse, même avec l'effet du SOC, le système conserve son caractère demi-métallique.

III.6. Propriétés magnétiques de la monocouche MoI₃ dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, V, Cr et Mn)

Il est évident que le dopage substitutionnel par des métaux de transition 3d peut influencer les propriétés magnétiques de la monocouche MoI₃. Les cinq systèmes dopés présentent un comportement magnétique, comme l'indique la différence entre les canaux de spin-up et spin-down des structures de bandes dans la figure III.3. Le moment magnétique total de la supercellule contenant un atome TM remplaçant un atome Mo est d'environ 21,0 μ_B , 22,0 μ_B , 23,0 μ_B , 24,0 μ_B et 25,0 μ_B , respectivement pour les monocouches MoI₃ dopées au Sc, Ti, V, Cr et Mn, respectivement. Exceptionnellement, comme indiqué dans le tableau III.3, le dopant Sc ne contribue à aucun moment magnétique, tandis que les dopants Ti, V, Cr et Mn ont des moments magnétiques locaux de 0,957 μ_B , 2,098 μ_B , 3,421 μ_B et 4,544 μ_B , respectivement. Parmi les cinq dopants TM, le dopant Mn a donc la plus grande contribution au moment magnétique total. De plus, les moments magnétiques négatifs des atomes d'iode (I) voisins indiquent l'existence d'un couplage antiferromagnétique entre eux, ainsi qu'entre les dopants et les atomes de molybdène (Mo). Il est également à noter que la valeur négative la plus élevée se trouve dans la monocouche MoI₃ dopée au chrome (Cr).

Pour obtenir une vue détaillée sur la distribution des moments magnétiques des systèmes MoI₃ dopés aux TM, nous avons tracé les isosurfaces de densités de spin telles qu'illustrées dans la figure III.7. Dans tous les systèmes dopés, la densité de spin est dominée par les électrons de spin "up" et elle se trouve principalement localisée autour des atomes de Mo et des dopants TM, à l'exception du dopant Sc qui ne présente aucune contribution à la densité de spin. De plus, on remarque que les atomes d'iode voisins sont couplés de manière antiferromagnétique aux atomes de Mo et aux dopants TM et ce couplage est plus important dans le cas du dopant Cr. En particulier, les dopants Cr et Mn ont une distribution de densité de spin "up" quasi-sphérique autour d'eux, et ils induisent une densité de spin plus élevée sur les atomes voisins par rapport aux autres dopants. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été discuté précédemment.

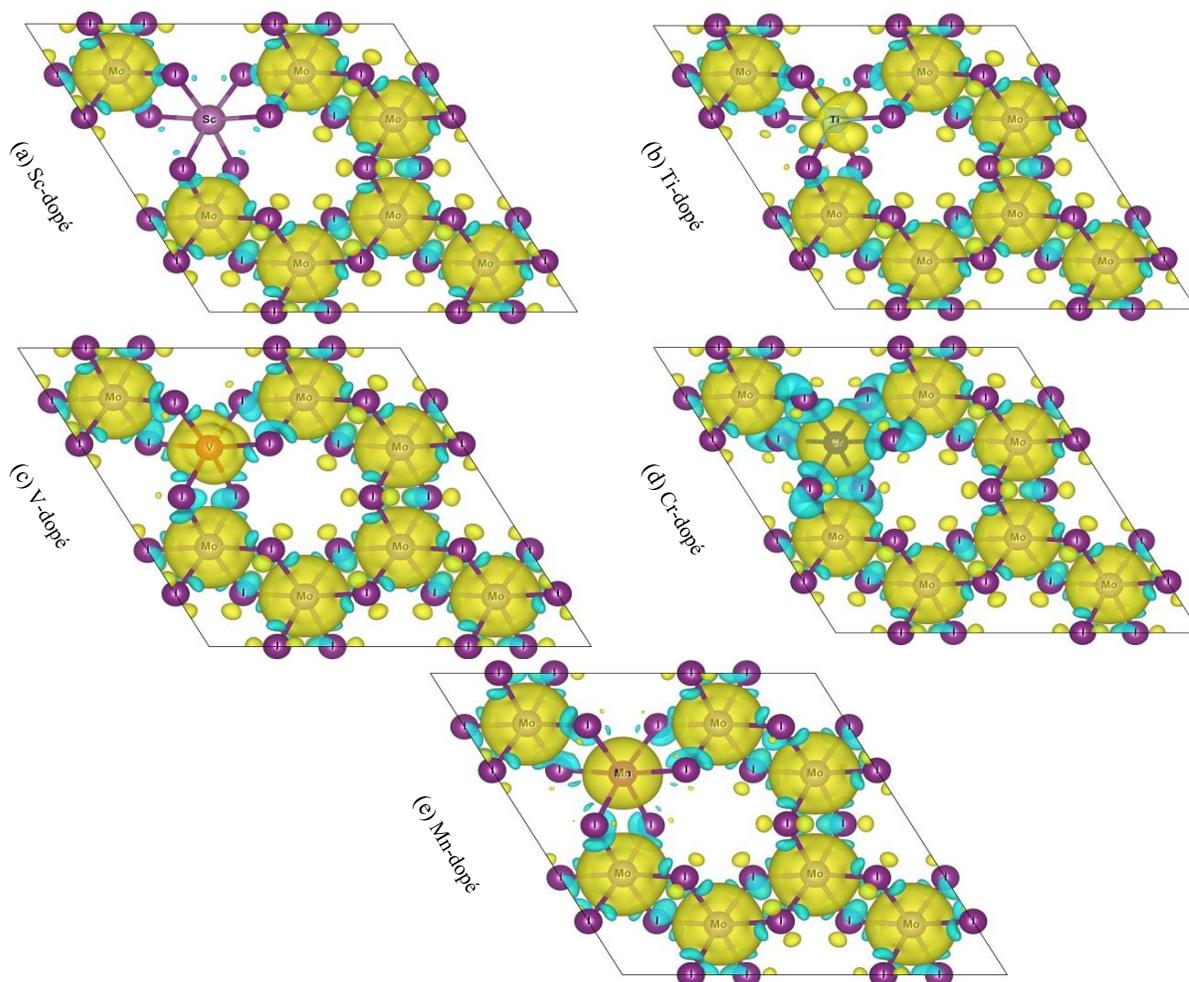


Figure III.7 : Densités de spin des monocouches MoI_3 dopées au a) Sc, b) Ti, c) V, d) Cr et e) Mn, où les isosurfaces jaunes (cyan) représentent le spin-up (spin-down) densité ($\pm 0,0022 \text{ e}/\text{\AA}^3$).

Comme le robuste ferromagnétisme et la haute température de Curie sont essentiels pour les applications spintroniques du monde réel, nous avons calculé la différence d'énergie magnétique (ΔE) entre les configurations FM et AFM, ainsi que la température de Curie dans l'approximation de champ moyen (T_c^{MFA}). Nous pouvons observer à partir des valeurs résumées dans le tableau III.4 qu'à l'exception du cas dopé au scandium, tous les dopants présentent des valeurs négatives de ΔE plus élevées que le cas d'origine, indiquant un renforcement de la stabilité ferromagnétique. Bien que l'approximation du champ moyen a tendance à surestimer la température de Curie, elle peut donner une estimation de l'augmentation de la température de Curie due au dopage et fournir ainsi une base théorique

pour de futures études expérimentales. Nous avons donc estimé T_c^{MFA} en utilisant la relation suivante [15-18] : $k_B T_c^{MFA} = \frac{2}{3} \Delta E$, où k_B est la constante de Boltzmann. On peut constater que les valeurs rapportées dans le tableau III.4 sont supérieures à celles obtenues pour la monocouche MoI₃ d'origine et bien supérieures à celles obtenues dans certains matériaux bidimensionnels purs et dopés avec des métaux de transition tels que le MoS₂ [19], le silicane [16], le SnS [20] et le CrI₃ [5]. De manière encore plus intéressante, les valeurs élevées de T_c^{MFA} observées dans les cas dopés au titane et au manganèse, dépassant 600 K, prédisant ainsi qu'ils pourraient avoir une température de Curie élevée même dans la réalité, ce qui en fait des candidats très prometteurs pour les applications de dispositifs bidimensionnels de stockage de données.

Tableau III.4 : La différence d'énergie magnétique entre les configurations FM et AFM, ΔE , ainsi que la température de Curie dans l'approximation du champ moyen T_c^{MFA} des monocouches MoI₃ pure et dopées par des métaux de transition (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn).

Système	ΔE (eV)	T_c^{MFA} (K)
Pur	- 0,03498	270,617
Sc-dopé	- 0,03465	268,064
Ti-dopé	- 0,07818	604,827
V-dopé	- 0,03773	291,892
Cr-dopé	- 0,04145	320,671
Mn-dopé	- 0,08336	644,901

III.7. Conclusion

En résumé, nous avons utilisé des calculs de premiers principes basés sur l'approche GGA+U_{eff} pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des monocouches MoI₃, à la fois pure et dopées avec des métaux de transition (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn). Nos résultats montrent que le dopage substitutionnel avec des métaux de transition 3d est une technique efficace pour améliorer les propriétés spintroniques de la monocouche MoI₃.

Les monocouches dopées avec Sc et Ti présentent des propriétés semi-conductrices ferromagnétiques (FM), tandis que les monocouches dopées avec V et Cr présentent des propriétés half semi-conductrices. Ces quatre systèmes possèdent différents gaps d'énergie qui sont sujettes à l'effet du couplage spin-orbite (SOC), à l'exception de la monocouche dopée avec Mn, qui présente un comportement demi-métallique avec une polarisation de spin complète et un magnétisme renforcé.

De plus, la stabilité ferromagnétique et la température de Curie dans l'approximation du champ moyen T_c^{MFA} ont été considérablement améliorées grâce au dopage substitutionnel, en particulier dans le cas de la monocouche dopée avec Ti et Mn. Par conséquent, les monocouches dopées avec Sc, Ti, V, Cr et Mn présentent un énorme potentiel pour les applications spintroniques de semi-conducteurs de nouvelle génération avec différentes propriétés électroniques et magnétiques.

Bibliographie

- [1] 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.
- [2] J. Hafner, “Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond,” *J. Comput. Chem.*, vol. 29, no. 13, pp. 2044–2078, Oct. 2008, doi: 10.1002/jcc.21057.
- [3] 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, no. 3, pp. 1505–1509, Jan. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
- [4] J. Zhang, B. Zhao, C. Ma, and Z. Yang, “Bipolar ferromagnetic semiconductors and doping-tuned room-temperature half-metallicity in monolayer MoX_3 (X=Cl, Br, I): An HSE06 study,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, no. 7, p. 075433, Feb. 2021, doi: 10.1103/PhysRevB.103.075433.
- [5] Q. Yang, X. Hu, X. Shen, A. V. Krashennnikov, Z. Chen, and L. Sun, “Enhancing Ferromagnetism and Tuning Electronic Properties of CrI_3 Monolayers by Adsorption of Transition-Metal Atoms,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 18, pp. 21593–21601, May 2021, doi: 10.1021/acsami.1c01701.
- [6] W. Wang, B. Jiang, L. Hu, Z. Lin, J. Hou, and S. Jiao, “Single crystalline VO_2 nanosheets: A cathode material for sodium-ion batteries with high rate cycling performance,” *J. Power Sources*, vol. 250, pp. 181–187, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.016.
- [7] W. Akbar, I. Elahi, and S. Nazir, “Development of ferromagnetism and formation energetics in 3d TM-doped SnO_2 : GGA and GGA + U calculations,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 511, no. January, p. 166948, Oct. 2020, doi: 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, Jun. 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [9] B. Huang *et al.*, “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.
- [10] X. Zhao, C. Xia, T. Wang, and X. Dai, “Electronic and magnetic properties of X-doped (X = Ti, Zr, Hf) tungsten disulphide monolayer,” *J. Alloys Compd.*, vol. 654, pp. 574–579, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.160.
- [11] C. Sun and 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, no. August 2021, p. 151208, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151208.
- [12] Y. Xu, H. Zhang, X. Mao, L. Ding, L. Wang, and Y. Li, “Defect stability and intriguing magnetic properties in Janus chromium trihalides monolayer,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 569, no. August, p. 150995, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150995.
- [13] 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, no. 13, pp. 2518–2526, 2016, doi: 10.1039/C6TC00409A.
- [14] J. Sun *et al.*, “The intrinsic magnetism, quantum anomalous Hall effect and Curie temperature in 2D transition metal trihalides,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 4, pp. 2429–2436, 2020, doi: 10.1039/C9CP05084A.
- [15] 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.
- [16] S. Wang and J. Yu, “Magnetic Behaviors of 3d Transition Metal-Doped Silicane: a First-Principle Study,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, no. 9, pp. 2789–2795, Sep. 2018, doi: 10.1007/s10948-017-4532-4.

- [17] S. Mekonnen and P. Singh, “Electronic structure and nearly room-temperature ferromagnetism in V-doped monolayer and bilayer MoS_2 ,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 32, no. 21, p. 1850231, Aug. 2018, doi: 10.1142/S0217979218502314.
- [18] 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.
- [19] Y. C. Cheng, Z. Y. Zhu, W. B. Mi, Z. B. Guo, and U. Schwingenschlögl, “Prediction of two-dimensional diluted magnetic semiconductors: Doped monolayer MoS_2 systems,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 10, pp. 2–5, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.100401.
- [20] H. Ullah, M. Noor-A-Alam, H. J. Kim, and Y.-H. Shin, “Influences of vacancy and doping on electronic and magnetic properties of monolayer SnS ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 6, p. 065102, Aug. 2018, doi: 10.1063/1.5022151.

Chapitre IV :

Etude des propriétés

structurales, électroniques et

magnétiques de la monocouche

VCl₃ dopée par des métaux de

transition (TM : Sc, Ti, Cr, Mn

et Fe)

Chapitre IV :

Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche VCl_3 dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, Cr, Mn et Fe)

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la monocouche VCl_3 , à la fois pure et dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, Cr, Mn et Fe) avec la même concentration indiquée précédemment.

IV.2. Détails de calcul

Comme indiqué dans le chapitre précédent, nous avons utilisé l'approche des ondes augmentées par projecteur (PAW) [1], implémentée dans le code Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [2] et les calculs de premiers principes polarisés en spin ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour décrire les effets de corrélation, qui sont souvent considérables dans les systèmes contenant des métaux de transition 3d, nous avons appliqué la correction Hubbard " U " dans la méthode GGA + U_{eff}

invariante par rotation, développée par Dudarrev *et al.* [3]. Dans cette approche, la valeur $U_{eff} = U - J$ est d'une importance particulière par rapport aux paramètres individuels U et J . Concernant les atomes V, nous avons adopté la valeur $U_{eff} = 3,35$ eV, déterminée de manière auto-cohérente par [4]. Quant aux valeurs de U_{eff} utilisées pour les dopants, elles ont été sélectionnées en accord avec des publications antérieures [5-7]. De plus, nous avons employé une énergie de coupure de 550 eV pour la base d'ondes planes dans tous les calculs. Pour éviter les interactions entre les couches adjacentes, nous avons construit une supercellule de dimensions $2 \times 2 \times 1$ avec un vide de 15 Å le long de la direction Z. Les constantes de réseau et les positions atomiques ont été optimisées jusqu'à ce que les forces de Hellmann-Feynman sur chaque atome soient inférieures à 0,01 eV/Å, tandis que le critère de convergence énergétique a été fixé à 10^{-5} eV. Pour l'optimisation structurale et les calculs électroniques, nous avons utilisé respectivement une grille de points k de $4 \times 4 \times 1$ et de $15 \times 15 \times 1$, centrée sur Gamma selon la méthode de Monkhorst-Pack [8].

IV.3. Propriétés structurales de la monocouche VCl_3 pure et dopée

La monocouche VCl_3 appartient à la famille des trihalogénures de métaux de transition. Elle présente une structure en couches similaire à celle du MoI_3 , comme illustré dans la figure IV.1. Nous avons appliqué la même procédure d'étude précédente du MoI_3 pour l'étude des

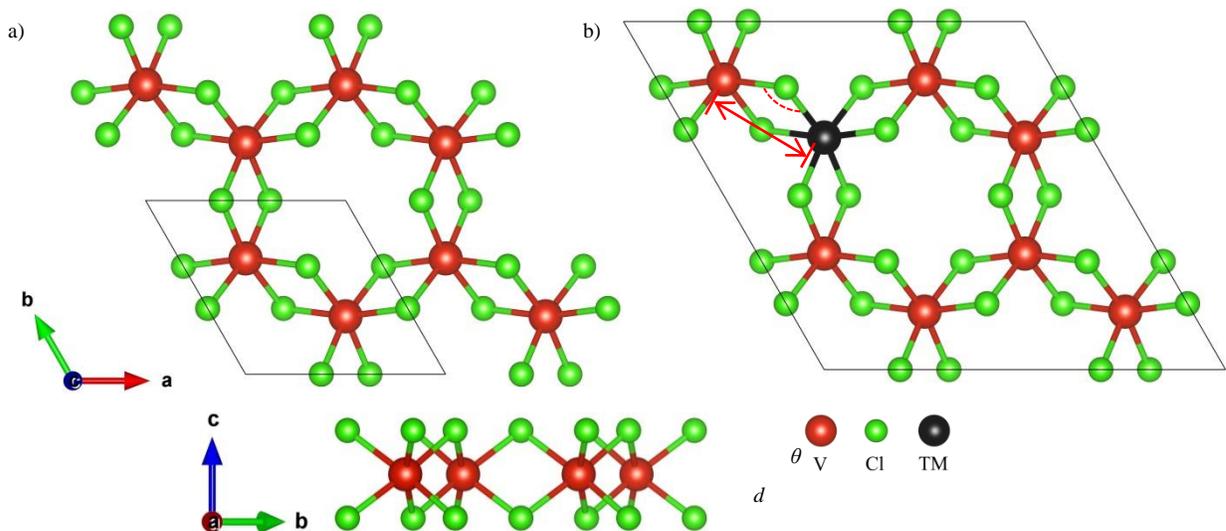


Figure IV.1 : Vues de dessus et de côté de la monocouche VCl_3 (a) pure et (b) dopée par des éléments de transition (TM).

propriétés structurales de la monocouche VCl_3 et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.1. La valeur trouvée de la constante de réseau optimisé est de 6,325 Å, ce qui est en bon accord avec les résultats antérieurs de 6,28 Å [4] et 6,25 Å [9]. De plus, nous remarquons d'après les valeurs rapportées dans ce tableau, que l'énergie de formation E_{form} est négative et a une valeur de $-12,27$ eV par maille unitaire et de $-1,53$ eV par atome, confirmant ainsi la stabilité thermodynamique de la monocouche VCl_3 , tel que trouvé par la méthode HSE06 ($-1,37$ eV/atom) [10].

Tableau IV.1 : Constante de réseau optimisée, a , longueur de liaison TM-V, d , angles de liaison TM-Cl-V, θ et énergie de formation E_{form} dans des conditions riches en V et riches en Cl des monocouches VCl_3 pure et dopées aux éléments de transition (TM = Sc, Ti, Cr, Mn et Fe).

Système	a (Å)	d (Å)	θ (°)	E_{form} (eV)	
				<i>V-riche</i>	<i>Cl-riche</i>
Pur	6,325	3,651 (d_{V-V})	98,244 (θ_{V-Cl-V})	–	–
Sc-dopé	6,301	3,698	96,68	$-5,049$	$-11,186$
Ti-dopé	6,281	3,610	96,54	$-3,198$	$-9,335$
Cr-dopé	6,245	3,554	95,37	$-1,702$	$-7,839$
Mn-dopé	6,289	3,579	93,56	$-0,834$	$-6,971$
Fe-dopé	6,257	3,628	97,18	$-0,698$	$-6,835$

Pour le dopage substitutionnel de la monocouche VCl_3 , cinq éléments de transition (Sc, Ti, Cr, Mn et Fe) ont été choisis. Toutes les énergies de formation des systèmes dopés aux éléments de transition sont négatives, ce qui confirme leur stabilité thermodynamique. Il est à noter que la plus faible énergie de formation est observée dans des conditions riches en chlore que celles riches en vanadium, suggérant que l'insertion des éléments de transition dans la monocouche VCl_3 est énergétiquement plus favorable dans de telles conditions expérimentales. Plus encore, Le dopage avec le Sc se révèle être le plus stable sous ces conditions, avec une énergie de formation minimale de $-11,186$ eV.

IV.4. Propriétés électroniques et magnétique de la monocouche VCl_3 pure

Dans un premier temps, afin de comprendre l'influence du dopage substitutionnel sur la monocouche VCl_3 , nous avons calculé les propriétés électroniques et magnétiques de celle-ci dans son état pur. La différence observée dans la distribution de la densité d'états (DOS) entre les deux canaux de spin, illustrée dans la figure IV.2(a), indique que la monocouche VCl_3 est magnétique avec un moment magnétique total de $4,0 \mu_B$ par maille unitaire (voir tableau IV.2). Il en découle que la contribution prédominante au moment magnétique total provient des deux atomes de vanadium, avec $2 \mu_B$ par chacun, tandis que la contribution des atomes de chlore environnants est négligeable. De plus, nous avons calculé la différence d'énergie magnétique ΔE et l'avons trouvée égale à $-34,6 \text{ meV}$, confirmant la stabilité de la monocouche VCl_3 dans son état ferromagnétique, comme indiqué par He *et al.* [4]. Selon les structures de bandes polarisées en spin, illustrées dans la figure IV.2(b), la monocouche VCl_3 pure présente un gap d'énergie nul le long du canal de spin-up, et un large gap d'énergie indirect de $4,635 \text{ eV}$ le

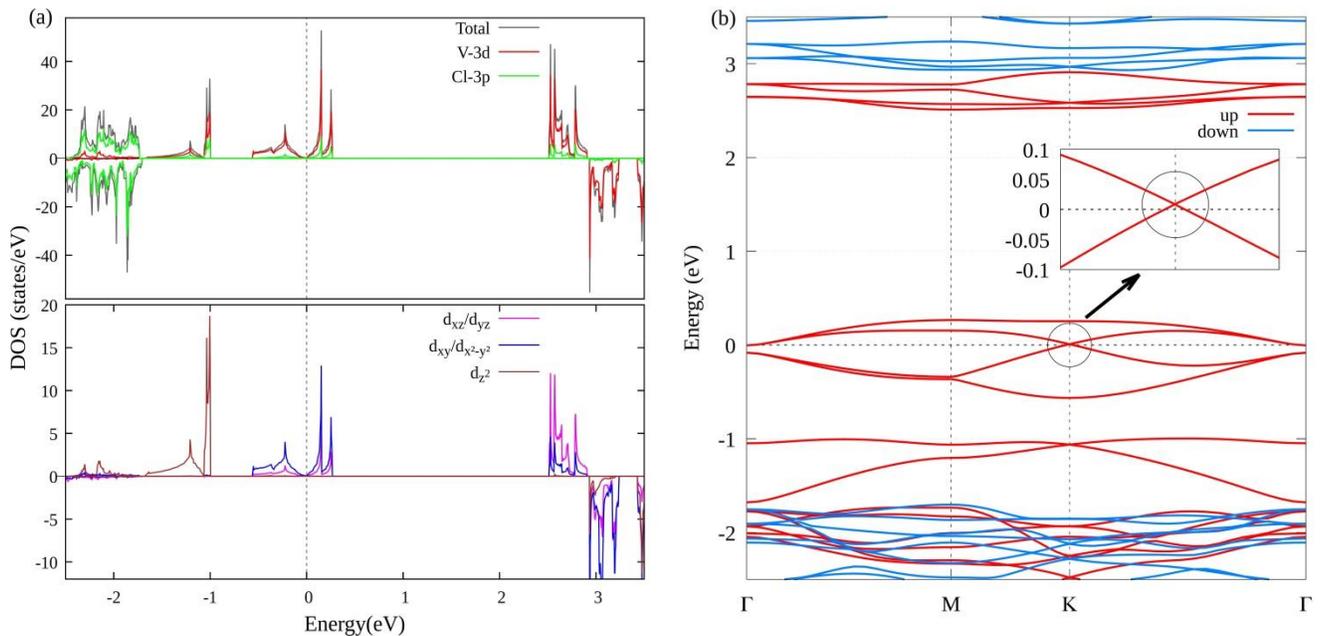


Figure IV.2 : (a) TDOS et PDOS ; (b) Structures de bandes de la monocouche VCl_3 pure. Le niveau de Fermi E_F , placé à zéro énergie, est indiqué par des lignes en pointillés noirs.

long du canal de spin-down. De plus, l'existence d'un cône de Dirac dans le canal de spin-up permet de classer la monocouche VCl_3 d'origine comme un demi-métal de Dirac, comme a été suggéré par [4].

Tableau IV.2 : Moment magnétique total de la supercellule M_{tot} , moment magnétique local des atomes de Vanadium M_V et de Chlore et M_{Cl} , **gaps de spin-up E_{gap}^\uparrow et gaps de spin-down E_{gap}^\downarrow** , respectivement, de la monocouche VCl_3 pure.

Système	M_{tot} (μ_B)	M_V (μ_B)	M_{Cl} (μ_B)	E_{gap} (eV)	
				E_{gap}^\uparrow (eV)	E_{gap}^\downarrow (eV)
Pur	16,0	2,060	- 0,072	0	4,635

En général, étant donné que la monocouche VCl_3 est placée dans un champ cristallin octaédrique, les orbitales V-3d se sépareraient en un triplé inférieur t_{2g} (d_{xz} , d_{yz} et d_{xy}) et un doublet supérieur e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$). Selon Yang et al. [11], dans la symétrie $P\bar{3}1M$, le triplet t_{2g} se diviserait ensuite en un singlet a et un doublet e'_g et en raison de la rotation du cristal, le sous-état a le plus bas est d_{z^2} et le doublet e'_g est d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$. Cela correspond bien aux DOS/PDOS représentés dans la figure IV.2(a) et il est également clair que les orbitales 3d dans le plan ($d_{x^2-y^2}$ et d_{xy}) contribuent principalement aux états autour du niveau de Fermi dans le canal de spin-up (Figure IV.2(a)). De plus, le maximum de la bande de valence (VBM) est constitué par les états Cl-3p, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est formé par les états V-3d le long du canal de spin-down. Ces résultats concordent assez bien avec des études antérieures [4, 12, 13].

IV.5. Propriétés électroniques de la monocouche VCl_3 dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, Cr, Mn et Fe)

Les propriétés électroniques de tous les systèmes VCl_3 dopés par des métaux de transition (TM) ont été explorées en procédant au calcul des structures de bandes polarisées en spin (Figure IV.3), ainsi qu'en évaluant les TDOS et PDOS. Veuillez noter que les PDOS des dopants sont tracées avec des échelles différentes afin de révéler les détails de chaque DOS

projetée. Il est possible de voir, à partir de la figure IV.3, que les propriétés électroniques de la monocouche VCl_3 dopée par des métaux de transition dépendent fortement du type du dopant introduit. Cela est certainement en étroite relation avec la différence entre les électrons de valence du dopant et de l'atome de vanadium substitué comme l'augmentation ou la diminution du nombre d'électrons de valence qui s'accompagne d'un déplacement du niveau de Fermi et de la création de bandes d'impuretés provenant de l'hybridation entre les états des atomes hôtes et du dopant. Il est également possible de remarquer, à partir de la figure IV.3, que l'effet du dopant Fe est significatif sur les deux canaux de spin par rapport au reste des dopants, où l'effet sur le canal de spin-down est très faible. Cela peut s'expliquer par la grande différence de nombre d'électrons de valence entre le dopant Fe et les atomes V [14].

Comme indiqué dans les trois premiers graphes de structure de bandes polarisées en spin, le dopage de la monocouche VCl_3 avec les atomes Sc, Ti ou Cr entraîne la création de bandes interdites avec différents gaps d'énergie dans le canal de spin-up et donc un changement de la structure électronique de la monocouche VCl_3 du demi-métal de Dirac, qui était dans le cas pur, à un semi-conducteur ferromagnétique à l'état dopé. On peut également voir sur la figure IV.3(a) et la figure IV.3(b) que les cas dopés avec Sc et Ti sont des semi-conducteurs avec des gaps d'énergie indirects le long du canal de spin-up et sont égaux à 1,863 eV et à 0,811 eV, respectivement. En ce qui concerne le canal de spin-down, la monocouche VCl_3 dopée avec Sc possède un gap d'énergie indirect égal à 3,602 eV, tandis que dans le cas dopé Ti, il existe une bande interdite directe de 3,568 eV située au point de haute symétrie M.

D'autre part, la monocouche VCl_3 dopée au Cr présente des bandes interdites directes situées au point de haute symétrie M pour les deux canaux de spin, où la valeur de la bande

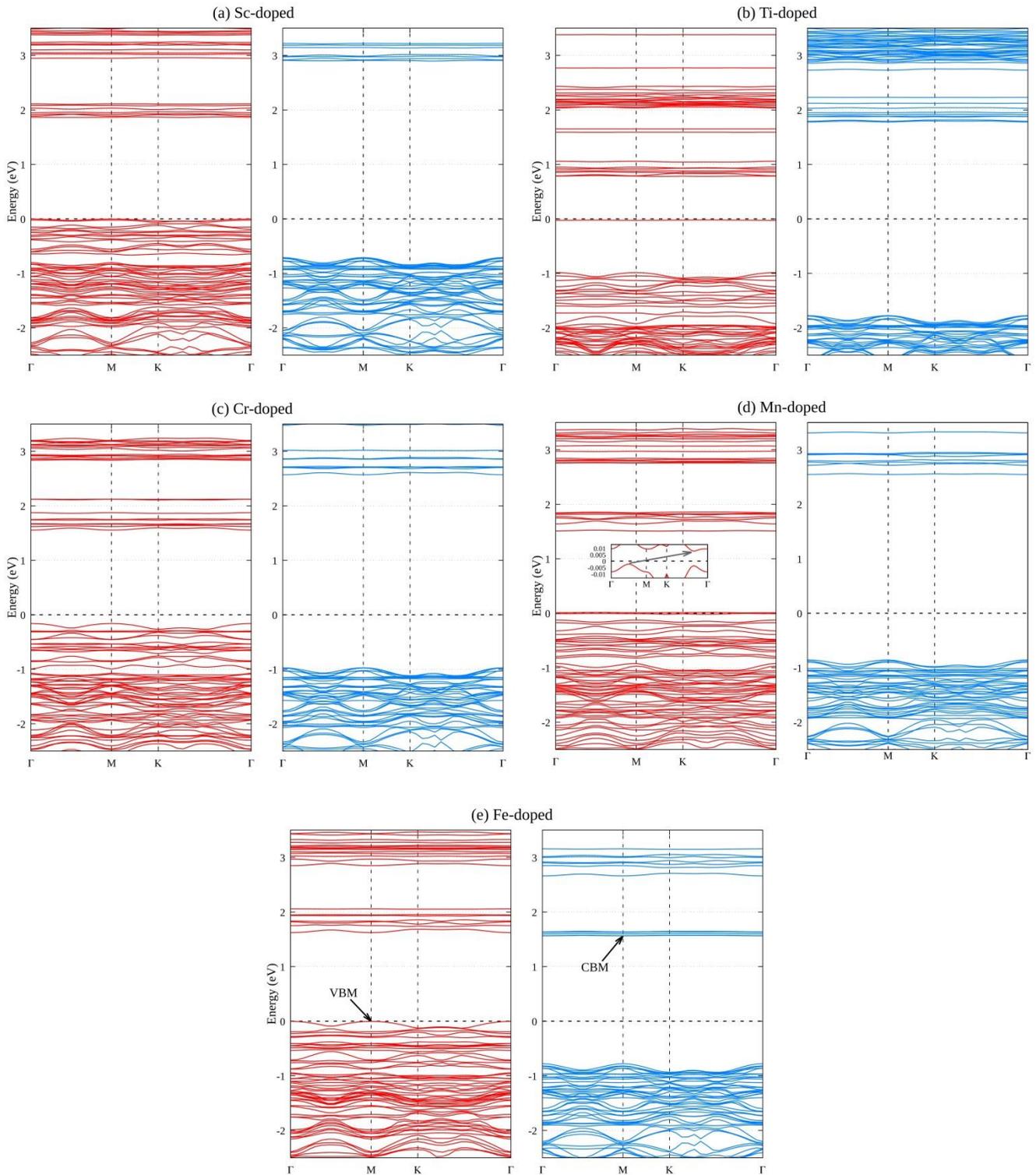


Figure IV.3 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin des monocouches VCl_3 dopées par les métaux de transition (TM = Sc, Ti, Cr, Mn et Fe), où les lignes rouges (bleues) représentent les canaux de spin-up (spin-down). Le niveau de Fermi E_F , réglé à zéro énergie, est indiqué par des lignes horizontales en pointillés noirs.

interdite du canal de spin-up est égale à 1,721 eV et celle du canal de spin-down est égale à 3,540 eV, comme illustré dans la figure IV.3(c).

Pour connaître la contribution des orbitales atomiques aux gaps d'énergie dans les systèmes monocouches VCl_3 dopés aux métaux de transition (TM), nous avons tracé les figures PDOS (Figures IV.4-IV.6) pour chaque cas de dopage. Nous constatons, d'après ces figures, que la dégénérescence des orbitales 3d, qui était présente dans l'état pur de la monocouche VCl_3 , est levée après le dopage. Ceci est probablement attribué à la rupture de symétrie de la structure causée par la présence du dopant, qui a créé des dislocations et des déformations dans le réseau (Tableau IV.1). Un comportement similaire a été rapporté dans des études antérieures où la présence de dopants a provoqué une levée de dégénérescence des orbitales d [15, 10]. Comme le montre la figure IV.4, les VBM et CBM sont principalement formés par les états V-3d dans les deux cas de monocouches VCl_3 dopées au Sc et au Cr. En revanche, dans le cas dopé au Ti, la plus grande contribution au VBM provient des états Ti-3d (d_{xy} , d_{yz}) du dopant, tandis que le CBM est principalement contribué par les états V-3d, comme illustré dans la figure IV.5.

D'autre part, les TDOS/PDOS du cas dopé au Mn, représentées dans la figure IV.5, révèlent que les VBM et CBM sont dominés par les états Cl-3p et Mn-3d ($d_{x^2-y^2}$, d_{xz}), impliquant une forte hybridation p-d autour du niveau de Fermi. En plus de la fourniture d'un courant polarisé en spin, la nature semiconductrice spin-gapless (SGS) de la monocouche dopée au Mn peut être ajustée par le champ magnétique et la contrainte pour diverses applications en spintronique, optique et capteurs [16].

En ce qui concerne la structure semiconductrice ferromagnétique bipolaire (BFMS) du cas dopé au Fe, les TDOS/PDOS présentées dans la figure IV.6, montrent que le VBM est constitué uniquement par les états V-3d, tandis que le CBM est dominé par les états Fe-3d du dopant et les états Cl-3p. Ainsi, le couplage des états Fe-3d et des états 3p des atomes de chlore environnants conduit à la formation de nouveaux états d'impuretés hautement localisés dans la bande de conduction, indiquant une hybridation p-d significative entre eux. La nature BFMS de VCl_3 dopé au Fe offre la possibilité de contrôler électriquement l'orientation du spin

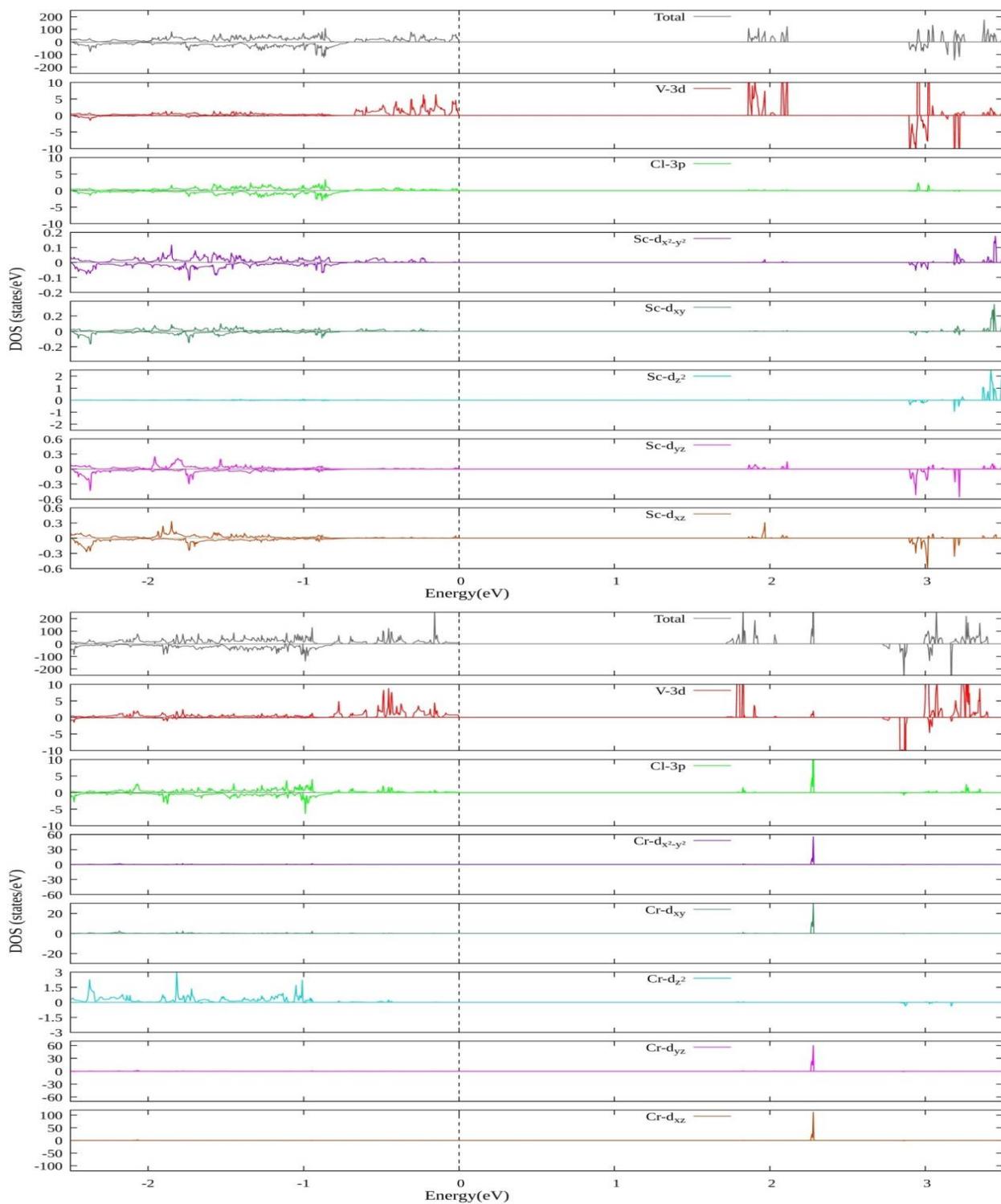


Figure IV.4 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches VCl_3 dopées au Sc et Cr.

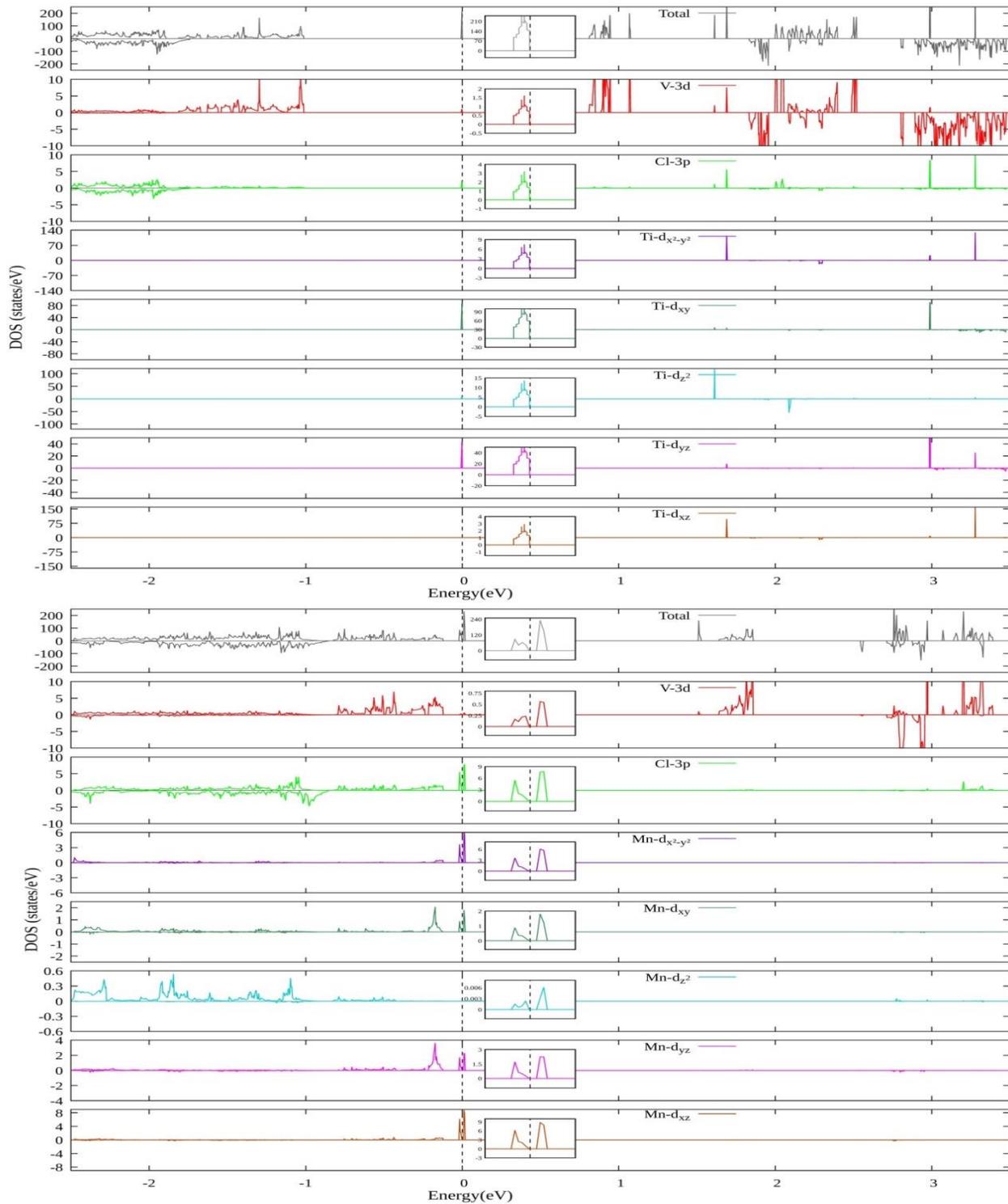


Figure IV.5 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) des monocouches VCl_3 dopées au Ti et Mn.

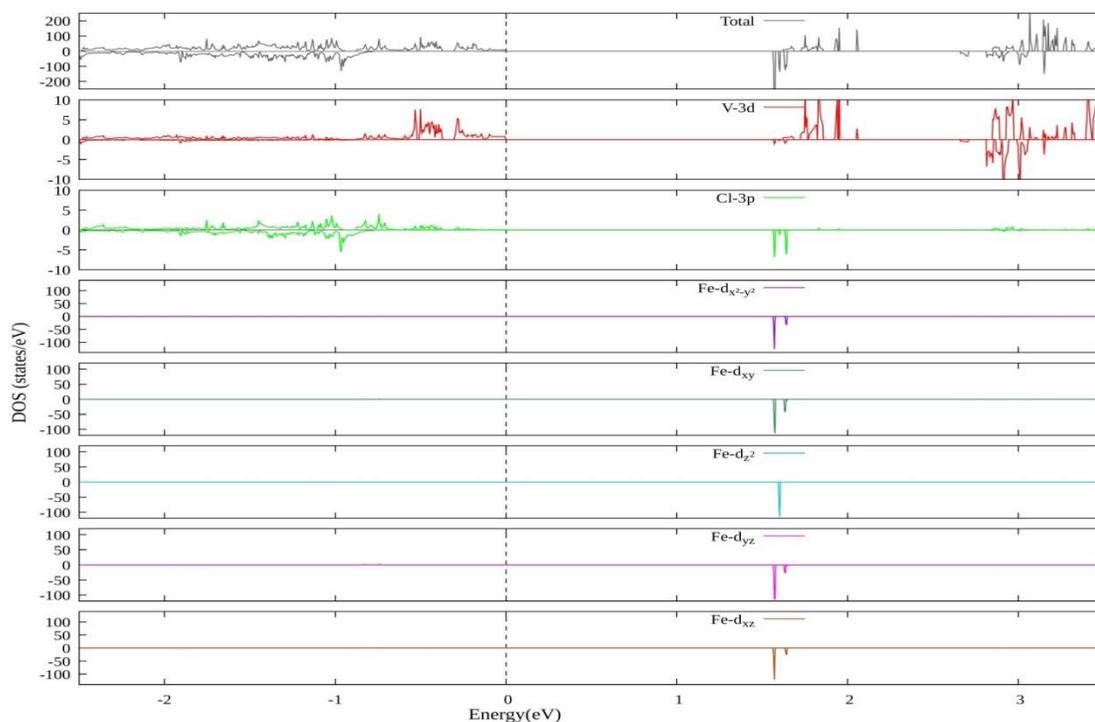


Figure IV.6 : Densités d'états totales et partielles (TDOS/PDOS) de la monocouche VCl_3 dopée au Fe.

des porteurs par application de tension, ce qui permet à cette monocouche dopée d'être utilisée pour la fabrication de plusieurs dispositifs de spintronique tels que des vannes de spin à effet de champ et des filtres de spin à effet de champ bipolaires [17].

IV.6. Propriétés magnétiques de la monocouche VCl_3 dopée par des métaux de transition (TM : Sc, Ti, Cr, Mn et Fe)

Nous avons étudié l'influence des dopants TM sur les propriétés magnétiques de la monocouche VCl_3 et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.3 précédent pour l'état pur et chaque état dopé. Comme le montre les valeurs rapportées dans tableau IV.3, lorsqu'un atome de V est substitué par un atome de TM, le moment magnétique total de la supercellule devient égal à $14,0 \mu_B$, $15,0 \mu_B$, $17,0 \mu_B$, $18,0 \mu_B$ et $19,0 \mu_B$ pour les monocouches dopées au Sc, Ti, Cr, Mn et Fe, respectivement. Le dopant Sc ne contribue à aucun moment

magnétique local, tandis que le dopant Ti contribue à un moment magnétique local de 0,892 μ_B , réduisant ainsi le moment magnétique total de la supercellule qui était de 16,0 μ_B à l'état

Tableau IV.3 : Moment magnétique total de la supercellule M_{tot} , moment magnétique local du dopant M_{TM} ainsi que de ses atomes voisins les plus proches M_V et M_{Cl} , **gaps de spin-up E_{gap}^\uparrow et gaps de spin-down E_{gap}^\downarrow** , respectivement, des monocouches VCl_3 dopées par (TM = Sc, Ti, Cr, Mn et Fe).

Système	$M_{tot} (\mu_B)$	$M_{TM} (\mu_B)$	$M_V (\mu_B)$	$M_{Cl} (\mu_B)$	$E_{gap} (eV)$	
					$E_{gap}^\uparrow (eV)$	$E_{gap}^\downarrow (eV)$
Sc-dopé	14,0	0,004	1,941	- 0,013	1,863	3,606
Ti-dopé	15,0	0,892	1,935	- 0,022	0,811	3,568
Cr-dopé	17,0	3,068	1,938	- 0,043	1,721	3,540
Mn-dopé	18,0	4,495	1,937	- 0,033	0,009	3,401
Fe-dopé	19,0	4,106	1,938	0,095	1,624	2,343

pur. Cependant, les dopants restants entraînent une augmentation du moment magnétique de la supercellule. Le dopant Mn contribue le plus avec un moment magnétique local de 4,495 μ_B , tandis que le plus grand moment magnétique total est trouvé dans la monocouche VCl_3 dopée au Fe. En particulier, la valeur positive du moment magnétique local de l'atome de Cl dans le cas dopé au Fe indique que les atomes de Cl voisins sont couplés ferromagnétiquement avec le dopant Fe, tandis que le couplage est antiferromagnétique dans les autres cas de dopage, comme le montre les moments magnétiques locaux négatifs des atomes de Cl.

Afin d'obtenir une vue détaillée de la distribution des moments magnétiques dans les systèmes VCl_3 dopés en TM, les isosurfaces de densité de spin sont représentées dans la figure IV.7, et il est possible de constater que ce sont les électrons de spin-up qui dominent la densité de spin de tous les systèmes dopés. De plus, on constate que la densité de spin est principalement localisée autour des atomes de V et des dopants TM, à l'exception du dopant Sc qui ne contribue à aucune densité de spin. De manière exceptionnelle, les atomes de Cl voisins sont découverts comme étant couplés ferromagnétiquement au dopant Fe, renforçant ainsi le ferromagnétisme de la monocouche VCl_3 et augmentant son moment magnétique total.

En revanche, les atomes de Cl voisins dans les autres systèmes dopés sont couplés antiferromagnétiquement aux atomes de V et aux autres dopants TM restants. Ces résultats sont cohérents avec ce qui a été discuté précédemment.

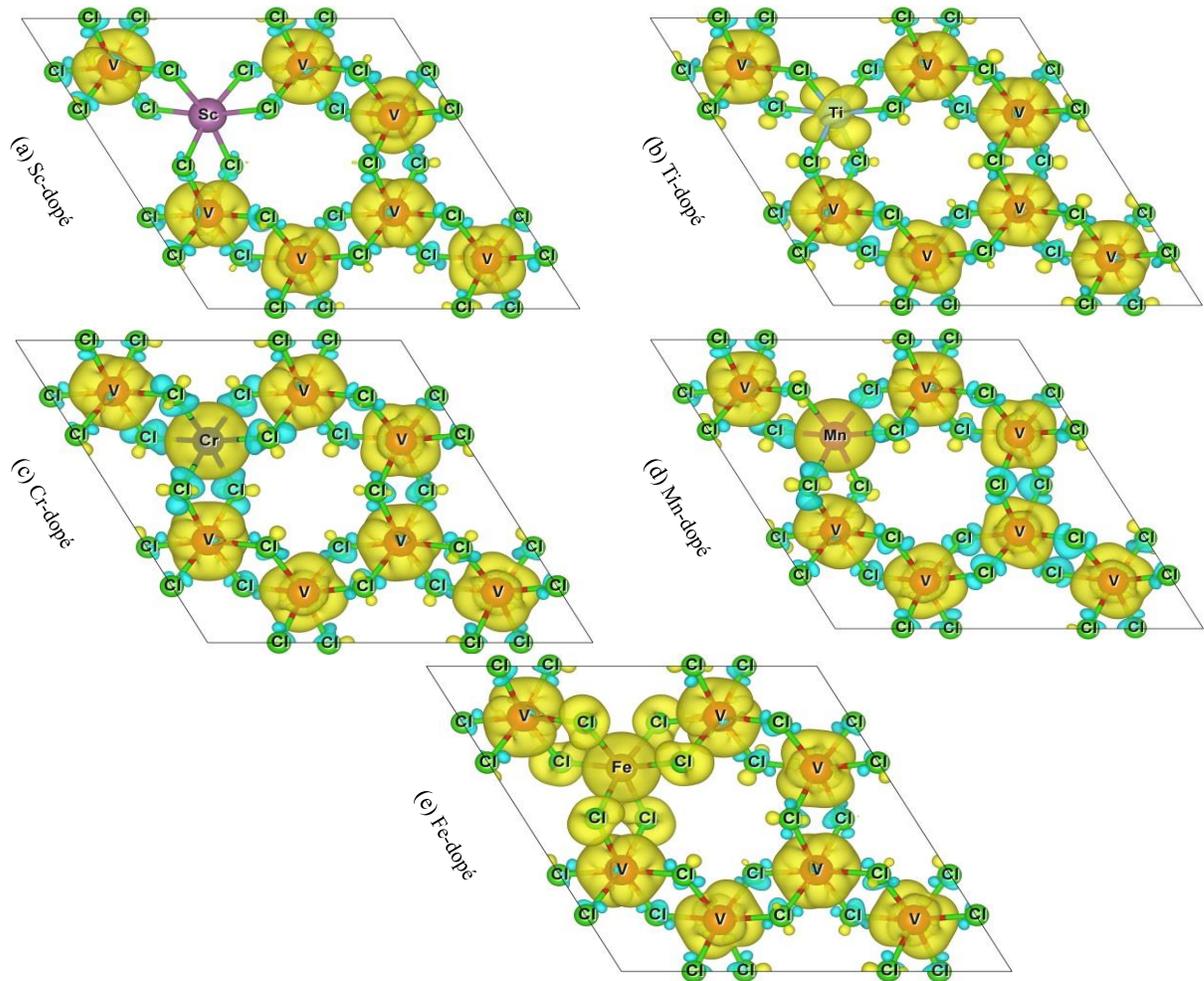


Figure IV.7 : Densités de spin des monocouches VCl_3 dopées aux métaux de transition, où les isosurfaces jaunes (cyan) représentent le spin-up (spin-down) densité ($\pm 0,003 \text{ e}/\text{\AA}^3$).

IV.7. Conclusion

En conclusion, nous avons calculé et discuté les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des systèmes monocouches VCl_3 pur et dopés avec des TM (TM = Sc, Ti, Cr, Mn et Fe). Nous avons montré clairement la possibilité d'améliorer les propriétés spintroniques de la monocouche VCl_3 en la dopant avec des métaux de transition 3d.

Les monocouches dopées au Sc et au Ti révèlent un comportement semiconducteur ferromagnétique avec des gaps d'énergie indirects dans le canal de spin-up, tandis que la monocouche dopée au Cr présente des gaps d'énergie directs dans les deux canaux de spin, conduisant à une monocouche semiconductrice ferromagnétique à gap directe. Plus intéressant encore, la monocouche VCl_3 dopée au Mn entraîne un comportement semiconducteur spin-gapless (SGS), tandis que celle dopée au Fe s'avère être un semiconducteur ferromagnétique bipolaire (BFMS).

De plus, d'importants moments magnétiques de $4,25 \mu_B$, $4,5 \mu_B$ et $4,75 \mu_B$ par maille unitaire sont observés respectivement dans les cas dopés au Cr, Mn et Fe, et de manière exceptionnelle, un couplage ferromagnétique est observé entre le dopant Fe et les atomes de Cl voisins, renforçant la stabilité ferromagnétique de la monocouche VCl_3 .

Ces résultats ouvrent une nouvelle voie pour améliorer les propriétés spintroniques des matériaux 2D à magnétisme intrinsèque. Notre étude peut être étendue à l'utilisation d'autres éléments TM 4d et 5d, et ouvre la voie au développement de dispositifs électroniques et spintroniques à haute performance.

Bibliographie

- [1] 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.
- [2] J. Hafner, “Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond,” *J. Comput. Chem.*, vol. 29, no. 13, pp. 2044–2078, Oct. 2008, doi: 10.1002/jcc.21057.
- [3] 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, no. 3, pp. 1505–1509, Jan. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
- [4] 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, no. 13, pp. 2518–2526, 2016, doi: 10.1039/C6TC00409A.
- [5] B. Huang *et al.*, “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.
- [6] C. Ouettar, H. Yahi, and H. Chibani, “Tuning the magnetic and electronic properties of MoI_3 monolayer by 3d transition metal doping: A first-principles study,” *J. Magn. Mater.*, vol. 551, no. November 2021, p. 169163, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169163.
- [7] Y. Yang, P. Li, W. Wang, and X. Zhang, “First-principles study on the electronic properties and enhanced ferromagnetism of alkali metals adsorbed monolayer CrI_3 ,” *Vacuum*, vol. 194, no. July, p. 110561, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110561.
- [8] X. Zhao, C. Xia, T. Wang, and X. Dai, “Electronic and magnetic properties of X-doped (X = Ti, Zr, Hf) tungsten disulphide monolayer,” *J. Alloys Compd.*, vol. 654, pp. 574–579, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.160.

- [9] Y. Feng, X. Wu, and G. Gao, “High tunnel magnetoresistance based on 2D Dirac spin gapless semiconductor VCl_3 ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, no. 2, p. 022402, Jan. 2020, doi: 10.1063/1.5128204.
- [10] S. Tomar *et al.*, “Intrinsic magnetism in monolayer transition metal trihalides: A comparative study,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 489, no. March, p. 165384, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.165384.
- [11] J. Yang *et al.*, “Enhancement of ferromagnetism for VI_3 monolayer,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 524, no. November 2019, p. 146490, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146490.
- [12] W.-B. Zhang, Q. Qu, P. Zhu, and C.-H. Lam, “Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 48, pp. 12457–12468, 2015, doi: 10.1039/C5TC02840J.
- [13] Q. Yang, X. Hu, X. Shen, A. V. Krasheninnikov, Z. Chen, and L. Sun, “Enhancing Ferromagnetism and Tuning Electronic Properties of CrI_3 Monolayers by Adsorption of Transition-Metal Atoms,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 18, pp. 21593–21601, May 2021, doi: 10.1021/acsami.1c01701.
- [14] J. Karthikeyan, H.-P. Komsa, M. Batzill, and A. V. Krasheninnikov, “Which Transition Metal Atoms Can Be Embedded into Two-Dimensional Molybdenum Dichalcogenides and Add Magnetism?,” *Nano Lett.*, vol. 19, no. 7, pp. 4581–4587, Jul. 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b01555.
- [15] O. Volnianska, T. Zakrzewski, and P. Boguslawski, “Point defects as a test ground for the local density approximation + U theory: Mn, Fe, and V Ga in GaN,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 11, p. 114703, Sep. 2014, doi: 10.1063/1.4895790.
- [16] X.-L. Wang, S. X. Dou, and C. Zhang, “Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics,” *NPG Asia Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 31–38, Jan. 2010, doi: 10.1038/asiamat.2010.7.

- [17] X. Li and J. Yang, “Bipolar magnetic materials for electrical manipulation of spin-polarization orientation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 38, p. 15793, 2013, doi: 10.1039/c3cp52623b.

Conclusion générale

Dans le contexte de cette thèse, nous avons mené une étude de l'effet du dopage substitutionnel sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des monocouches MoI_3 et VCl_3 qui sont des membres de la famille des trihalogénures de métaux de transition MX_3 . Pour atteindre notre objectif, nous avons utilisé une approche de calcul ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en employant la méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW) et l'approche GGA+ U_{eff} telle qu'implémentée dans le code VASP.

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales qui définissent l'état fondamental des systèmes étudiés, notamment le paramètre de réseau calculé à l'équilibre, qui correspond bien aux données expérimentales et théoriques disponibles. Ensuite, nous avons examiné la stabilité thermodynamique des monocouches MoI_3 pure et dopées en calculant leurs énergies de formation sous des conditions riches en Mo et riches en I. Les résultats obtenus ont révélé que l'introduction des métaux de transition (TM) dans les monocouches MoI_3 conduisait à des énergies de formation négatives, signifiant ainsi des réactions exothermiques et démontrant une stabilité thermodynamique de ces systèmes après leur formation, de telle sorte que l'incorporation d'atomes de TM dans le MoI_3 est plus efficace et favorable sur le plan énergétique dans des conditions expérimentales riches en I que celles riches en Mo. Parmi les différents systèmes dopés, le MoI_3 dopé au scandium a présenté la plus grande stabilité, avec la plus faible énergie de formation indiquant son potentiel d'adéquation pour diverses applications.

Concernant les propriétés électroniques et magnétiques de la monocouche MoI_3 , le dopage substitutionnel a été fait par les métaux de transition 3d (TM = Sc, Ti, V, Cr et Mn), avec une concentration de 12,5%. L'analyse des figures TDOS/PDOS a révélé la création de nouveaux états d'impureté autour du niveau de Fermi responsables de la modification des propriétés électroniques et, par conséquent, les gaps d'énergie des systèmes dopés avec des métaux de transition. Ces états d'impureté sont attribués à l'hybridation p-d entre les dopants et les atomes hôtes (Mo et I). Nos résultats montrent clairement que lorsque les monocouches sont dopées avec du Sc et du Ti, elles présentent des propriétés semi-conductrices ferromagnétiques (FM), tandis que celles dopées avec du V et du chrome Cr, elles présentent des propriétés half semi-conductrices. Ces quatre systèmes possèdent des gaps d'énergie différents qui sont influencés par le couplage spin-orbite (SOC), à l'exception de la monocouche dopée au Mn, qui se comporte de manière demi-métallique avec une polarisation de spin complète et un magnétisme renforcé. De

plus, il est à noter que le dopage substitutionnel améliore considérablement la stabilité ferromagnétique et la température de Curie dans l'approximation du champ moyen T_c^{MFA} , en particulier dans le cas de la monocouche dopée avec du Ti et du Mn. Cette amélioration de la stabilité ferromagnétique se manifeste notamment par une augmentation significative du moment magnétique, comme observé dans le cas de la monocouche MoI_3 dopée au Mn, où l'amélioration de ce paramètre est particulièrement marquée. Ainsi, le dopage substitutionnel apparaît comme une stratégie prometteuse pour améliorer les propriétés magnétiques des matériaux à base de MoI_3 , avec des implications potentiellement importantes pour les applications en électronique et en spintronique.

La même concentration a été utilisée pour le dopage de la monocouche VCl_3 avec les éléments TM 3d (TM = Sc, Ti, Cr, Mn et Fe). On a constaté que les monocouches dopées au Sc et au Ti présentent un comportement semiconducteur ferromagnétique, avec des gaps d'énergies indirectes dans le canal de spin-up, tandis que la monocouche dopée au Cr présente des gaps d'énergies directes dans les deux canaux de spin, créant ainsi une monocouche semiconductrice ferromagnétique à gaps directes. Plus remarquablement, la monocouche VCl_3 dopée au Mn présente un comportement semiconducteur spin-gapless (SGS), tandis que celle dopée au Fe se révèle être un semiconducteur ferromagnétique bipolaire (BFMS). En outre, d'importants moments magnétiques de $4,25 \mu_B$, $4,5 \mu_B$ et $4,75 \mu_B$ par maille unitaire sont respectivement observés dans les cas dopés au Cr, au Mn et au Fe. De manière exceptionnelle, un couplage ferromagnétique est également observé entre le dopant Fe et les atomes de Cl voisins, ce qui renforce la stabilité ferromagnétique de la monocouche VCl_3 .

Ces conclusions tracent un tout nouveau chemin vers l'optimisation des caractéristiques spintroniques des matériaux 2D dotés de leur propre magnétisme intégré. De plus, notre recherche offre la possibilité d'explorer l'incorporation d'autres éléments des groupes TM 4d et 5d, ouvrant ainsi la porte à la création de dispositifs électroniques et spintroniques de pointe, affichant des performances exceptionnelles.

Annexe A :
Liste des publications

Liste des publications

[P1] C. Ouettar, H. Yah, 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, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169163.

[P2] C. Ouettar, H. Yah, K. Zanat, and H. Chibani, "Tuned electronic and magnetic properties in 3d transition metal doped VCl 3 monolayer: a first-principles study," *Phys. Scr.*, vol. 98, no. 2, p. 025814, Feb. 2023, doi: 10.1088/1402-4896/acb093.

Annexe B :
Code source Gnuplot

Code source Gnuplot

Lorsque l'on effectue des calculs électroniques avec le code VASP, il génère de nombreux fichiers de sortie. L'outil VASPKIT peut aider à post-traiter ces fichiers pour les convertir en fichiers de données. Ensuite, on peut utiliser le logiciel gnuplot pour créer des graphiques de visualisation à partir de ces fichiers de données, représentant des propriétés telles que la densité des états et les diagrammes de structure de bande. Ci-dessous, on trouve deux scripts gnuplot qui permettent de dessiner facilement les diagrammes de la densité des états et de la structure de bande de la monocouche MoI_3 en entrant simplement la commande suivante dans le terminal : "gnuplot nom_du_script".

B.1. Script pour tracer la densité d'états

```
set terminal pdf enh size 8,8 font 'Times-New-Roman,20'
set output "pristine_dos.pdf"
set encoding iso_8859_1
set size 1,1
set multiplot layout 2,1 columnsfirst
# --GRAPH a (Total density of states of VC13 monolayer)
set xr [-2.5:3.5]
set yr [-58:58]
set key at 2.5,58
set key font 'Times-New-Roman, 22'
set key spacing 1.0
set label at -2.88,59 "(a)" font 'Times-New-Roman, 28'
set border lw 2
set style fill solid 1.0 noborder
set arrow from 0,-58 to 0,58 nohead dashtype '-' lw 1
set arrow from -2.6,0 to 3,0 nohead lw 1
set origin 0.0,0.5
set size 1,0.5
set tmargin 2.5
set lmargin 8
set ytics font 'Times-New-Roman, 22'
unset xtics
plot './tdos.dat' u 1:2 w l lw 2 lc rgb "grey40" title 'Total', './tdos.dat' u
1:3 w l lw 2 lc rgb "grey40" notitle,
unset label
unset key
unset ylabel
unset tmargin
unset lmargin
unset arrow
# -----GRAPH a (V-3d)
set xr [-2.5:3.5]
set yr [-58:58]
set key at 2.5,48
set key font 'Times-New-Roman, 22'
set key spacing 1.0
set origin 0.0,0.5
set size 1,0.5
```

Code source Gnuplot

```
set arrow from 0,-58 to 0,58 nohead dashtype '-' lw 1
set arrow from -2.6,0 to 3,0 nohead lw 1
set border lw 2
set ylabel 'DOS (states/eV)' font 'Times-New-Roman, 28' offset -4,-8
set tmargin 2.5
set bmargin 0.5
set lmargin 8
unset xtics
unset ytics
unset xlabel
plot './PDOS_V_UP.dat' u 1:($6+$7+$8+$9+$10) w l lw 2 lc rgb "red" title 'V-3d', './PDOS_V_DW.dat' u 1:($6+$7+$8+$9+$10) w l lw 2 lc rgb "red" notitle
unset arrow
unset label
unset tmargin
unset lmargin
# ----- GRAPH a (Cl-3p)
set xr [-2.5:3.5]
set yr [-58:58]
set key at 2.5,38
set key font 'Times-New-Roman, 22'
set key spacing 1.0
set origin 0.0,0.5
set size 1,0.5
set arrow from 0,-58 to 0,58 nohead dashtype '-' lw 1
set arrow from -2.6,0 to 3,0 nohead lw 1
set border lw 2
set tmargin 2.5
set lmargin 8
unset ytics
unset ylabel
plot './PDOS_Cl_UP.dat' u 1:($3+$4+$5) w l lw 2 lc rgb "green" title 'Cl-3p', './PDOS_Cl_DW.dat' u 1:($3+$4+$5) w l lw 2 lc rgb "green" notitle
unset arrow
unset tmargin
unset lmargin
unset label
# ----- GRAPH b (V 3d states separated)
set xlabel 'Energy (eV)' font 'Times-New-Roman, 28' offset 0,0
set xr [-2.5:3.5]
set yr [-12:20]
set key at 2.5,20
set key maxcolumns 2 maxrows 3
set key font 'Times-New-Roman, 22'
set key spacing 1.4
set origin 0.0,0.03
set size 1,0.5
set arrow from 0,-12 to 0,20 nohead dashtype '-' lw 1
set arrow from -2.6,0 to 3,0 nohead lw 1
set border lw 2
set tmargin 0.6
set lmargin 8
set ytics font 'Times-New-Roman, 22'
set xtics font 'Times-New-Roman, 22'
unset ylabel
plot './PDOS_V_UP.dat' u 1:7 w l lw 2 lc rgb "magenta" title 'd_x_z/d_y_z', './PDOS_V_DW.dat' u 1:($7+$9) w l lw 2 lc rgb "magenta"
```

Code source Gnuplot

```
notitle, './PDOS_V_UP.dat' u 1:6 w l lw 2 lc rgb "blue" title 'd_x_y/d_{x^2-  
y^2}', './PDOS_V_DW.dat' u 1:($6+$10) w l lw 2 lc rgb "blue"  
notitle, './PDOS_V_UP.dat' u 1:8 w l lw 2 lc rgb "brown" title 'd_z_^2',  
'./PDOS_V_DW.dat' u 1:8 w l lw 2 lc rgb "brown" notitle,  
unset arrow  
unset tmargin  
unset lmargin  
unset multiplot
```

B.2. Script pour tracer la structure de bande

```
set termopt enhanced # Permite pone ^super/_{sub} indices  
set autoscale # scale axes automatically  
unset log # remove any log-scaling  
unset label # remove any previous labels  
set xtic auto # set xtics automatically  
set ytic auto # set ytics automatically  
set key top right nobox  
set palette gray  
set encoding iso_8859_1 # Para poner acentos  
set grid  
set title ""  
set xlabel "Paĥ"  
set ylabel "Energy (eV)" # font  
set key at 1.56,2.55  
set key font 'Times-New-Roman, 25'  
set key spacing 0.8  
set style line 1 lt 1 lw 3.5 pt 1 ps 1.0 lc rgb "red"  
set style line 2 lt 1 lw 3.5 pt 1 ps 1.0 lc rgb "web-blue"  
set style line 3 lt 1 lw 2.0 pt 1 ps 1.0 lc rgb "black"  
set label at -0.1,3.5 "(b)" font 'Times-New-Roman, 28'  
set arrow 1 nohead from 0.573,-2.5 to 0.573,3.5 dashtype 2 lw 1  
set arrow 2 nohead from 0.905,-2.5 to 0.905,3.5 dashtype 2 lw 1  
set arrow 3 nohead from 0,0.00 to 1.567, 0.00 dashtype 2 lw 1.5  
set arrow from 0.95,0.29 to 1.1,0.75 lw 6  
# set arrow 4 from 0.0,-0.001137 to 0.0,2.355072 ls 3  
# set label at 0.05,1.9 "E_{g}=2.356 eV" font 'Times-New-Roman, 28'  
set object circle at 0.905,0 size scr 0.033 fc rgb "black"  
set xr [0.0:1.567]  
set yr [-2.5:3.5]  
set xtics font "Symbol"  
set xtics ("{/Symbol G}" 0, "{M}" 0.573, "{/Symbol K}" 0.905, "{/Symbol G}"  
1.567)  
set style data histogram  
set style histogram cluster gap 1  
set style fill solid  
set term pdf size 8,8 enhanced font "Times New Roman, 28"  
set output "pure_bs.pdf"  
set multiplot  
plot for [i=2:2] 'BAND.dat' using 1:(column (i)) title "up" with l ls 1, \  
for [i=3:3] 'BAND.dat' using 1:(column (i)) title "down" with l ls 2, \  
#=====  
# Inset zoom plot  
#=====  
unset xlabel
```

Code source Gnuplot

```
unset ylabel
unset xtics
unset arrow
unset object
set object 1 rect from graph 0, graph 0 to graph 1, graph 1 back
    set object 1 rect fc rgb 'white' fillstyle solid 1.0
xsize= 0.5      # Controls the image x size in the canvas
ysize= 0.25    # Controls the image y size in the canvas
set size xsize, ysize
set arrow 2 nohead from 0.905,-0.1 to 0.905,0.1 dashtype 2 lw 1
set arrow 3 nohead from 0.8,0.00 to 1.0, 0.00 dashtype 2 lw 1.5
set xr [0.8:1.0]
set yr [-0.1:0.1]
set origin 0.46,0.55
set object circle at 0.905,0.008 size scr 0.05
plot for [i=2:2] 'BAND.dat' using 1:(column (i)) title "" with l ls 1;

unset style line
reset
```

Annexe C :

Aperçu sur le code de calcul

C.1. Caractéristiques générales du VASP

Tous les calculs rapportés dans cette thèse ont été effectués en utilisant Vienna Ab initio Simulation Package, plus communément connu sous le nom de VASP. VASP, initialement développé par Kresse et Hafner en 1994 et ensuite amélioré par Kresse et Furthmüller en 1996, est un logiciel écrit principalement en Fortran conçu pour effectuer des calculs quantiques ab initio [1,2]. VASP utilise soit des pseudopotentiels de Vanderbilt [3], soit la méthode des ondes augmentées par projecteur [4], en combinaison avec une base d'ondes planes. Voici quelques-unes des caractéristiques clés de VASP :

- ✓ Effectue les minimisations électroniques et ioniques (relaxations ou optimisations) et calcule les propriétés de l'état fondamental (énergies totales, structures de bande, densité des états, spectres phononiques, etc.) en utilisant les orbitales KS étendues avec l'ensemble de bases d'ondes planes.
- ✓ Résout les équations KS de manière auto-cohérente avec une diagonalisation matricielle itérative et un mélange des densités de charge.
- ✓ Calcule les termes d'énergie de l'hamiltonien KS et les densités de charge dans les espaces réel et réciproque via des transformations de Fourier rapides (FFT).
- ✓ Fonctionne pour n'importe quel système, y compris les atomes, les molécules, les solides en volume, les surfaces, les amas, etc.
- ✓ Fournit la plupart des pseudopotentiels, y compris les pseudopotentiels ultra doux [3], les potentiels PAW [4], et ainsi de suite, pour tous les éléments.
- ✓ Fournit les fonctionnelles d'échange et de corrélation de LDA, PW91 [5], PBE [6], hybrides, etc.
- ✓ Fonctionne en mode parallèle (efficacement jusqu'à 32 nœuds) et peut traiter jusqu'à 4000 électrons de valence.
- ✓ Fournit des dizaines de paramètres (tags) avec des valeurs par défaut et convient donc parfaitement à la fois pour un débutant en DFT et pour un expert.

Pour exécuter VASP, plusieurs fichiers d'entrée essentiels sont nécessaires :

- **INCAR** : Ce fichier contient divers paramètres de contrôle pour le calcul, tels que les méthodes de relaxation électronique, les critères de convergence et d'autres paramètres.

Aperçu sur le code de calcul

- **POSCAR** : Ce fichier définit la structure cristalline du système à étudier, y compris les positions des atomes, les paramètres de réseau et le nombre d'atomes dans la maille unitaire.
- **POTCAR** : Le fichier POTCAR contient essentiellement le pseudopotentiel pour chaque espèce atomique utilisée dans le calcul.
- **KPOINTS** : Ce fichier détermine la grille de points k pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin dans l'espace réciproque. Il influe sur la précision et l'efficacité des calculs.
- **Fichiers d'entrée facultatifs** : Selon le calcul spécifique, vous pourriez avoir des fichiers d'entrée supplémentaires, comme WAVECAR (pour les reprises), CHGCAR (pour spécifier la densité de charge initiale) ou d'autres fichiers spécifiques à la tâche.

C.2. Déroulement de VASP

La Figure C.1 montre le déroulement général d'une exécution de VASP, comprenant à la fois les minimisations électroniques et ioniques avec les fichiers d'entrée et de sortie correspondants :

- ✓ Sélectionner un pseudopotentiel et une fonctionnelle d'échange-corrélation, puis construire une densité électronique d'essai.
- ✓ Utiliser une base d'onde plane pour l'expansion des orbitales KS, calculer l'énergie cinétique et le potentiel électrostatique externe $V_{ext}(\vec{r})$ aux positions atomiques données et à la structure cristalline.
- ✓ Calculer l'énergie d'Hartree $V_H(\vec{r})$ et l'énergie d'échange-corrélation $V_{xc}(\vec{r})$, puis construire l'hamiltonien KS, \hat{H}_{KS} .
- ✓ Résoudre les équations KS (une équation aux valeurs propres matricielle) par une diagonalisation itérative dans les espaces réel et réciproque.
- ✓ Avec les orbitales nouvellement calculées, générer une nouvelle densité électronique et répéter le processus jusqu'à l'atteinte de l'autocohérence.
- ✓ Une fois que la minimisation électronique est atteinte, calculer les forces sur les atomes et déplacer les atomes vers de nouvelles positions présentant des forces plus faibles.
- ✓ Répéter les minimisations électroniques et ioniques en série jusqu'à ce qu'un critère de convergence énergétique soit atteint.

Aperçu sur le code de calcul

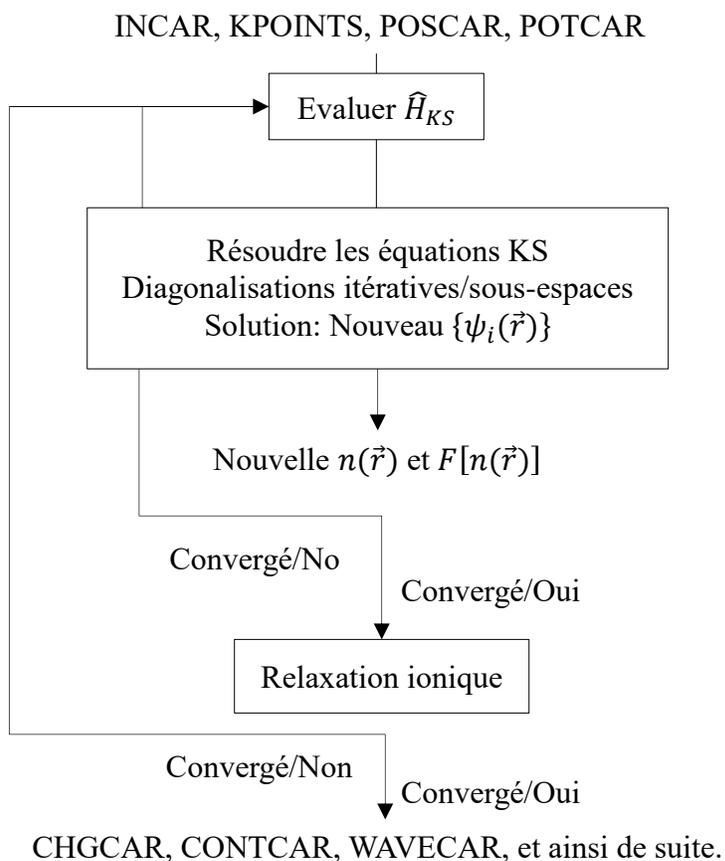


Figure C.1 : Organigramme de minimisation électronique/ionique dans le code VASP.

Bibliographie

- [1] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 20, pp. 14251–14269, May 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.14251.
- [2] 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.
- [3] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 11, pp. 7892–7895, Apr. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.