
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou
Faculté des Sciences
Département de Physique



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

FILIÈRE: Physique

OPTION: Nanophysique

Présenté par:

ABDERRAHIM Massinissa

Étude des propriétés électroniques d'un système
Métal/TMD

Soutenu devant le jury composé de:

ZIANE	Abdelhamid	Professeur	UMMTO	Président
LOUNIS	Amel	Maître de Conférences A	UMMTO	Examinatrice
MESSAOUDI	Omar	Maître de Conférences B	UMMTO	Encadreur

Résumé

Il est bien connu que les TMDCs possèdent plusieurs propriétés dont les potentiels d'applications sont énormes. Notre étude consiste à effectuer des simulations dans un cadre DFT concernant les couches minces de $PtSe_2$. En premier lieu, en utilisant la correction "grimme-d3", nous avons confirmé la transition du $PtSe_2$ (Bulk) d'un semi-conducteur à un semi-métal. En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés aux monolayers ($PtSe_2$ et $PtSSe$) et montrer ainsi qu'ils présentent un gap indirecte et directe respectivement. Ensuite on a déposé une couche de Fe sur les deux monolayer ($Fe@PtSe_2$ et $Fe@PtSSe$). Les résultats obtenus montrent qu'on pourrait présager une importante conductivité électrique et la possibilité d'avoir un système complètement Demi-métallique.

Mot clés:TMDCs,DFT,Semiconducteur,Demi-Métallique,Semi-métallique

Abstract

It is well known that TMDCs have several properties with huge potential applications. Our study consists in performing simulations in a DFT framework with the Quantum ESPRESSO software for $PtSe_2$ thin films. Firstly, using the "grimme-d3" correction, we have confirmed the transition of $PtSe_2$ (Bulk) from a semiconductor to a semimetal. Secondly, we focused on the monolayers ($PtSe_2$ and $PtSSe$) and showed that they present an indirect and direct gap respectively. Then we deposited a layer of Fe on the two monolayers ($Fe@PtSe_2$ and $Fe@PtSSe$). The results obtained show that an important electrical conductivity could be expected and the possibility of having a complete half-metallic system.

Key Words:TMDCs,DFT,Semiconductor,Half-metallic, Semimetal.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'université de Tizi-Ouzou, sous la direction du Professeur H.BOUZAR que je tiens personnellement à remercier pour sa patience et sa disponibilité et de nous avoir rendu notre passage agréable et instructif. Je tiens aussi à le remercier en sa qualité d'enseignant pour ses cours dont j'ai eu la chance d'y assister. De même pour le Professeur D.DEGHICHE en tant que chef de département, a assuré le bon déroulement de nos années universitaire.

Je tiens aussi à remercier le Professeur A.ZIANE, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance et ses conseils avisés, même plus encore, pour tout le savoir qu'il nous a transmis durant notre cursus.

Je n'oublierais pas d'exprimer mes sincères remerciements à Mme A.LOUNIS Maître de conférences A, pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail, en sa qualité de membre du jury en tant qu'examinatrice.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous les enseignants pour avoir contribué à mon éducation scientifique. Je vous suis très reconnaissant autant que vous êtes.

Je tiens aussi à préciser à Mr Omar MESSAOUDI que Les mots ne suffiront pas pour vous exprimer toute ma gratitude, vous m'avez tellement appris en une aussi courte période de temps avec patience et avec le cœur. Ce fut pour moi un grand honneur de vous avoir eu en tant que promoteur durant ce mémoire. Je vous suis d'une reconnaissance sans pareil Monsieur.

Et comment puis-je oublier de remercier le Doctorant Lyes MESBAHI, Je suis éternellement reconnaissant pour tout ce que vous m'avez appris, vous étiez à mes côtés tout au long de ce travail. Votre présence et disponibilité à n'importe quel moment de la journée était d'une importance énorme pour moi. Merci infiniment.

Mes remerciements vont aussi, à l'ensemble des membres du LPCQ qui ont été un modèle d'entraide, plus spécialement les doctorants qui nous ont guidé et orienté tout au long de notre stage

C'est avec une joie immense et le cœur ému que je dédie ce mémoire à mes grands parents, ma très chère maman, mon père, mon frère, mes sœurs pour leurs affections inépuisables et leurs précieux conseils, sans qui je ne serais la personne que je suis aujourd'hui.

Je le dédie ainsi à B.Mohammed qui vient de nous quitter, mes proches C.Ali et mes oncles, mes tantes et mes amis T.Ghiles en particulier, pour leur aide et leur soutien inconditionnel et tous ceux avec qui j'ai passés de très bons moments au master.

Contents

1	INTRODUCTION	1
2	Cadre théorique	3
2.1	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	3
2.1.1	L'équation de Schrödinger :	3
2.1.2	L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer:	3
2.1.3	Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock:	4
2.2	Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	4
2.2.1	Introduction:	4
2.2.2	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn:	4
2.2.3	Les équations de Kohn-Sham:	5
2.3	Les pseudopotentiels :	6
2.4	L'approximation des Gradients Généralisés (GGA) :	6
2.5	BoltzTraP :	7
2.6	Code de calcul: Quantum ESPRESSO	7
3	Calculs et Résultats	9
3.1	Optimisation de l'environnement de calcul:	9
3.1.1	Optimisation des K-points:	9
3.1.2	Paramètres de mailles:	10
3.1.3	Energie de coupure:	11
3.1.4	Distance Interlayer:	13
3.2	Etude du $PtSe_2$ et $PtSSe$:	14
3.2.1	étude des structures électronique $PtSe_2$:	14
3.2.2	Etude du Monolayer $PtSe_2$ et $PtSSe$:	16
3.2.3	Etude des structures de bande avec Couplage Spin-Orbit du $PtSe_2$ et $PtSSe$:	18
3.2.4	Étude du Monolayer $Fe@PtSe_2$ et $Fe@PtSSe$	20
3.2.5	Etude des densité d'états projetées du $FePtSe_2$ et $FePtSSe$:	22
3.2.6	Etude des structures de bande avec Couplage Spin-Orbit du $FePtSe_2$ et $FePtSSe$:	24
3.2.7	Structure de bandes avec projection des spins:	26
3.2.8	Etude de la conductivité électrique du $FePtSe_2$ et $FePtSSe$:	27
3.2.9	Conclusion générale:	30

List of Figures

1.1	Schéma illustrant les principales méthodes utilisée pour la génération de courants polarisé en spin [5], [6]	2
1.2	représentation (3D) de la structure MoS_2 [1]	2
2.1	Jacob's Ladder [15]	6
2.2	Processus itératif "Self consistant"	8
3.1	Energie totale en fonction du nombre de K-points	10
3.2	Energie totale en fonction du nombre de K-points	10
3.3	Energie totale en fonction du paramètre de maille $a(\text{Å})$	11
3.4	Énergie totale en fonction du paramètre de maille $C(\text{Å})$	11
3.5	Énergie du système (eV) en fonction du paramètre $E_{cut}(\text{Ry})$	12
3.6	Énergie du système (eV) en fonction du paramètre $E_{cutrho}(\text{Ry})$	12
3.7	Représentation de la maille primitive d'un monolayer de $PtSe_2$	13
3.8	Energie du système (eV) en fonction de la Distance interlayer(Å)	13
3.9	Première zone de Brillouin dans l'espace réciproque du $PtSe_2$ (noir), chemin choisi pour l'étude de la structure de bande (vert).	14
3.10	Structure de bande $PtSe_2$ en Bulk (a) sans la correction van der Waals (vdW) (b) avec vdW	15
3.11	Structure de bande $PtSe_2$ en Bulk avec vdW+SOC	16
3.12	Structure de bande du monolayer $PtSe_2$	17
3.13	Structure de bande du monolayer $PtSSe$	18
3.14	Structure de bande $PtSe_2 + \text{SOC}$	19
3.15	Structure de bande $PtSSe + \text{SOC}$	19
3.16	Représentation de la maille primitive d'un monolayer de $Fe@PtSe_2$	20
3.17	Structure de bande du monolayer $Fe@PtSe_2$	21
3.18	Structure de bande du monolayer $Fe@PtSe_2$	22
3.19	Les densités d'états projetées $Fe@PtSe_2$ (a), $Fe@PtSSe$ (b)	23
3.20	Structure de bande des monolayers $FePtSe_2$ (a), $FePtSSe$ (b) avec Spin-Orbit Coupling	25
3.21	Structure de bandes avec projection des spins $FePtSe_2$	26
3.22	conductivité électrique du $FePtSe_2$, Spin-up (a), Spin-down (b)	28
3.23	conductivité électrique du $FePtSSe$, Spin-up (a), Spin-down (b)	29

List of Tables

3.1	Paramètre de maille du PtSe ₂ Bulk.	11
3.2	Paramètre de maille du PtSe ₂ Bulk avec et sans vdW	16
3.3	Paramètre de maille du PtSe ₂ Bulk.	20

Chapter 1

INTRODUCTION

Dès les années soixante, un groupe de matériaux s'est vu accordé un intérêt grandissant et sont aujourd'hui au coeur de la recherche sur les matériaux à 2 dimensions. Appelés Transition Métal Dichalcogenides (TMDCs), ils se présentent sous la structure (MX_2 , M étant le métal de transition, et X les Chalcogènes). L'intérêt principal vient du faible couplage qu'ils présentent entre deux couches successives "X-M-X" et des fortes liaisons à l'intérieur de chaque couche. Ils possèdent une interaction interlayer¹ remarquablement faible qui est la force de Van Der Waals dues à l'interaction entre dipôles. C'est l'une des familles des nanomatériaux les plus étudiées après les nanofils et les quantum dots [1].

Les TMDCs couvrent divers types de matériaux et de propriétés. On trouve, ainsi, des isolants (HfS_2), des semi-conducteur (MoS_2), des semi-métaux (WTe_2, TeS_2) et aussi des supraconducteurs (NbX_2, TaX_2) [2].

Leur structure se décline, principalement, sous trois types de polymorphes notés 1T, 2H, 3R. Les chiffres(1,2,3) représentent le nombre de layer dans la cellule primitive tandis que la lettre indique la symétrie (T trigonal, H hexagonal, R rhomboédrique). Ces monolayer peuvent être obtenus par plusieurs méthodes expérimentales. Que sa soit par exfoliation mécanique, par dépôt chimique en phase vapeur ou bien par irradiation laser femtoseconde [3]. un schéma illustrant la structure en (3D) de l'un des flagship des TMDCs est présenté dans la figure[1.2].

Les potentiels d'applications sont énormes, on peut citer les monolayer possédant un band gap directe ($MoS_2, WS_2, MoTe_2$) qui sont utilisés en électronique comme transistors, des détecteurs (en Optique). D'autres peuvent aussi être utilisés en vallétronique permettant ainsi un degré de liberté de plus grâce à sa structure cristalline qui exclut un centre d'inversion, donc si on on éclaire une vallée avec une lumière circulairement polarisée, on peut créer des excitons dans l'un des deux états de vallée. Ces excitons pourraient jouer le rôle de zéros et de uns dans les dispositifs optoélectroniques et de traitement de l'information [4]. Cela est aussi l'une des conséquence de leurs propriétés Topologique.

Les TMDCs jouent aussi un rôle central en spintronique, l'un des domaines émergent pour la prochaine génération des dispositifs nano-électronique. Ils permettent de réduire la consommation en énergie et d'accroître les capacités de stockage et de traitement. Cela est rendu possible grâce à l'utilisation d'un degré de liberté supplémentaire (Le Spin des électrons et/ou des trous) qui peuvent aussi interagir avec leurs moments orbitaux [5] [6]. Dans ces dispositifs, la polarisation de spin peut-être obtenue à l'aide de plusieurs méthodes, comme le montre la

¹Intéraction entre deux couches successives "X-M-X"

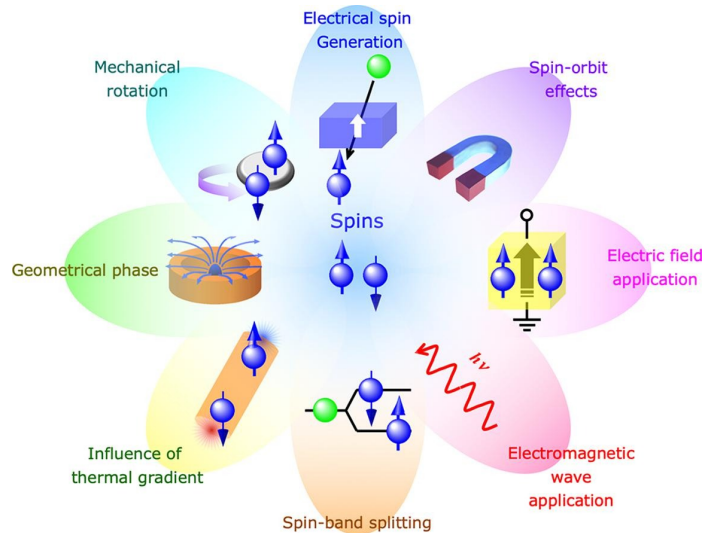


Figure 1.1: Schéma illustrant les principales méthodes utilisées pour la génération de courants polarisé en spin [5], [6]

figure 1.1 suivante:

L'objet de ce mémoire est l'étude de couches minces de $PtSe_2$ réalisé dans le formalisme DFT à l'aide du logiciel de simulation Quantum Espresso. Le chapitre suivant porte sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité ainsi que le formalisme de Boltzmann pour les phénomènes de transport. Le dernier chapitre, présente les calculs et résultats, à commencer par l'optimisation de l'environnement de calculs (K-Points, Paramètre de maille, Energie de coupure, Distance interlayer). Ensuite l'étude du $PtSe_2$ et du Janus $PtSSe$ en (2D). Le but du Janus est de créer une asymétrie structurale $M - X - Y$ qui va causer une asymétrie de la fonction d'onde électronique entre les Chalcogènes pour ensuite le comparer avec le $PtSe_2$ et constater l'influence du Sélénium sur les propriétés du TMDCs.

En second lieu, on a simulé la déposition d'une couche de Fe sur le monolayer du $PtSe_2$ et $PtSSe$ tout en testant plusieurs positions du Fe au-dessus du $PtSe_2$.

Ensuite, on passe à l'étude des structures électroniques avec et sans Couplage Spin-Orbit ainsi que les densités d'états projetées. Après cela, nous avons fait l'étude de la conductivité électrique pour l'évaluer (En Spin Up et Down) avec BoltzTraP et finir par une conclusion générale et perspective.

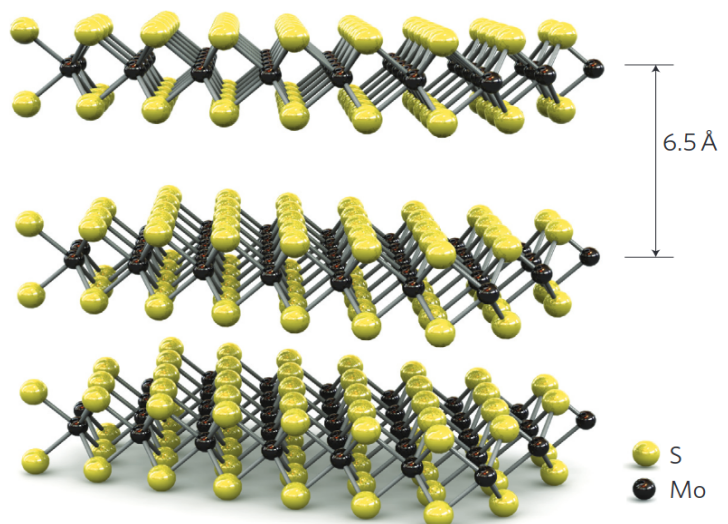


Figure 1.2: représentation (3D) de la structure MoS_2 [1]

Chapter 2

Cadre théorique

2.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

2.1.1 L'équation de Schrödinger :

L'état fondamental d'un système quantique est déterminé par la résolution de l'équation de Schrödinger : [7]

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) = E\Psi \quad (2.1)$$

avec Ψ la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E et \hat{H} représentant l'Hamiltonien non-relativiste qui s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.2)$$

Les deux premiers termes de l'Hamiltonien \hat{T}_n , \hat{T}_e représentent les énergies cinétiques des noyaux et des électrons respectivement. \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{n-n} , \hat{V}_{e-e} , sont les potentiels d'interaction noyaux-électron, noyaux-noyaux, électron-électron.

L'hamiltonien s'écrit en développant chaque terme de l'équation 2.2 comme suit:

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_i^{n_N} \frac{\Delta_{\mathbf{R}_i}^2}{M_n} + \sum_i^{n_e} \frac{\Delta_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_N} \sum_{j>i}^{n_N} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \sum_{i=1}^{n_M} \sum_{j=1}^{n_N} \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^{n_M} \sum_{\alpha>i}^{n_M} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \right) \quad (2.3)$$

La complexité du terme d'interaction électron-électron \hat{V}_{e-e} rend la résolution de l'équation 2.3 quasi-impossible. En d'autres termes, cette contribution signifie que la fonction d'onde individuelle de l'électron ne peut être trouvée sans prendre en considération la fonction d'onde associée à tous les autres électrons. Ceci fait que l'équation de Schrödinger est un problème à N corps [8], d'où la nécessité de certaines approximations pour traiter ce problème.

2.1.2 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer:

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier l'un des termes de l'Hamiltonien total mentionné précédemment. Elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, ceci en considérant que le mouvement des électrons soit beaucoup plus rapide, à

cause du rapport des masses électron-nucléons. Cela permet de découpler la fonction d'onde comme suit :

$$\psi_R(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\psi_R(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Le terme représentant l'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n est nul, car les noyaux sont fixes. Le potentiel d'interaction coulombienne noyaux-noyaux est donc constant " $\hat{V}_{n-n} = C^{ste}$ " ce qui nous conduit donc à écrire l'Hamiltonien comme suit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + C^{ste} \quad (2.5)$$

en développant :

Comme on peut le constater, l'approximation de Born-Oppenheimer nous a permis de simplifier l'Hamiltonien de manière très significative bien que sa résolution reste encore impossible.

2.1.3 Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock:

Toujours dans le chemin de la résolution de l'équation de Schrödinger [9]. Douglas Hartree a introduit l'hypothèse du champ moyen, en d'autres termes dans un système à N corps, l'électron est soumis à la moyenne des potentiels de tous les corps environnants. L'approximation de Hartree sur les fonctions d'ondes s'écrit comme suit:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.6)$$

On peut constater que la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des N fonctions d'onde de chaque électron. Néanmoins, le principe d'exclusion de Pauli qui affirme que deux électrons de même nature ne peuvent pas se trouver dans le même état physique est enfreint, car elle ne prend pas en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Pour corriger cela, Vladimir Fock a proposé une méthode qui consiste à écrire la fonction d'onde à N électrons comme un déterminant de Slater de la manière suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.7)$$

2.2 Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2.2.1 Introduction:

La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps de sorte à pouvoir déterminer le niveau fondamental par la densité électronique $\rho(r)$ à l'inverse des travaux précédents qui consistent à calculer les fonctions d'onde. [7]. Comme mentionné précédemment, les théorèmes constituant la théorie de base de la DFT ont été formulés par Hohenberg, Kohn, et Sham [10,11], inspiré des travaux de Slater, Thomas et Fermi [12,13]

2.2.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn:

Les deux théorèmes émis par Hohenberg et Kohn sont les suivants :

Premier théorème de Hohenberg-Kohn:

Le premier théorème spécifie que l'énergie d'un système atomique ainsi que toutes les autres observables, sont déterminées par la densité électronique du système $\rho(r)$ [14], autrement dit l'énergie est une fonctionnelle unique de $\rho(r)$ qui s'écrit de la manière suivante :

$$E[\rho, V_{ext}] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F(\rho) \quad (2.8)$$

avec $F(\rho) = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$. Où $T[\rho]$ représente la fonctionnelle d'énergie cinétique et V_{ee} le terme d'interaction électron-électron.

Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn:

Le deuxième théorème est basé sur le principe variationnel, de sorte que la fonctionnelle de l'énergie totale d'un système à N corps contient un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité électronique de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E_\rho = Min(E_\rho)$$

Malgré les simplifications apportées par les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn $F(\rho)$ reste encore impossible à déterminer. La solution à ce problème a été proposée par Kohn-Sham une année plus tard.

2.2.3 Les équations de Kohn-Sham:

Afin de parvenir à résoudre le problème lié à $F(\rho)$ Kohn-Sham proposent de remplacer le système de particules en interaction par un système de particules fictives indépendantes de densité $\rho(r)$ évoluant dans un potentiel effectif V_s . Cela conduit donc à avoir un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\mathbf{r})\right]\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

avec:

$$V_s = V_{noy} + V_H[\rho_s(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho_s(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^M |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.11)$$

- Où V_s le champs effectif où les électrons évoluent

- et V_H le potentiel d'Hartree

- V_{noy} le potentiel généré par les noyaux

- V_{XC} le potentiel d'échange et corrélation

- ρ_s la densité électronique du système

- Φ_i et ε_i respectivement, la fonction d'onde monoélectronique et son énergie propre

2.3 Les pseudopotentiels :

Le principe des pseudopotentiels repose sur le fait que la plupart des propriétés physiques des matériaux se manifestent que dans la bande de valence par conséquent les électrons de coeur sont donc considérés comme étant gelé dans leurs configuration atomique.

Ils ont la particularité d'introduire des erreurs négligeables par comparaison au erreurs introduite par la fonctionnelle d'échange et corrélation.

La génération des pseudopotentiels peut se faire en deux approches : l'une empirique (en se basant sur des paramètres expérimentaux), où bien une autre approche qui consiste à ajouter des corrections sur la fonction d'onde électronique.

Plusieurs sortes de pseudopotentiels y existe. On cite parmi(Projector-Augmented Wave(PAW), UltraSoft(US) Norm-Conserving(NC). Ils sont classés dans une échelle d'approximation appelées " l'échelle de Jacob " proposée par John P.Perdew comme suit :

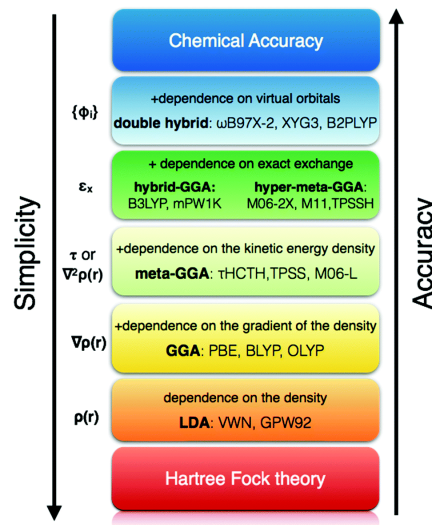


Figure 2.1: Jacob's Ladder [15]

2.4 L'approximation des Gradients Généralisés (GGA) :

La GGA est classée dans la 2^{eme} marche dans l'échelle d'approximation pour l'énergie d'échange et corrélation de Jacob. elle consiste à corriger les défaut de la **LDA**¹ (qui est basée sur le modèle du gaz d'électrons uniforme) en tenant compte de la variation spatiale de la densité électronique. l'énergie d'échange et corrélation en GGA s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

avec ε_{XC} étant l'énergie d'échange et corrélation par électron évoluant dans un gaz de densité uniforme ρ .

¹Local Density Approximation

2.5 BoltzTraP :

BOLTZmann TRANsport Properties est un programme de calcul implémenté par Georg K.H. Madsen et David J. Singh. [16] qui ont testé une méthode pour obtenir une représentation analytique des structures de bandes afin d'obtenir la conductivité électrique d'un système. L'équation 2.13 montre la conductivité électrique sans l'approximation :

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, k) = e^3 \tau_{i,k}^2 \epsilon_{\gamma uv} v_\alpha(i, \mathbf{k}) v_\nu(i, \mathbf{k}) M_{\beta u}^{-1} \quad (2.13)$$

Le temps de relaxation τ en principe dépend du vecteur de direction k . Pour une meilleure approximation des études [17], ont montré qu'il vaut mieux considérer le système isotrope et donc considérer τ comme une constante tout en ayant des résultats assez bon. La conductivité électrique sera donc :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i, k) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i,k})}{d\epsilon} \quad (2.14)$$

Son implémentation dans Quantum espresso nous permet non seulement de calculer la conductivité électrique, mais aussi la représentation à 3D des surfaces de Fermi.

2.6 Code de calcul: Quantum ESPRESSO

Quantum **opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization.** est un pack de codes open source utilisée dans le calcul des structure électronique et de modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique. Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, les ondes planes (PW²) et supporte plusieurs types de pseudopotentiels. Parmi l'ensemble des codes, on retrouve PWscf qui est le programme qui résous les équations de kohn-Sham self-consistent de manière itérative comme le montre la figure ci-dessous :

²Plane Waves

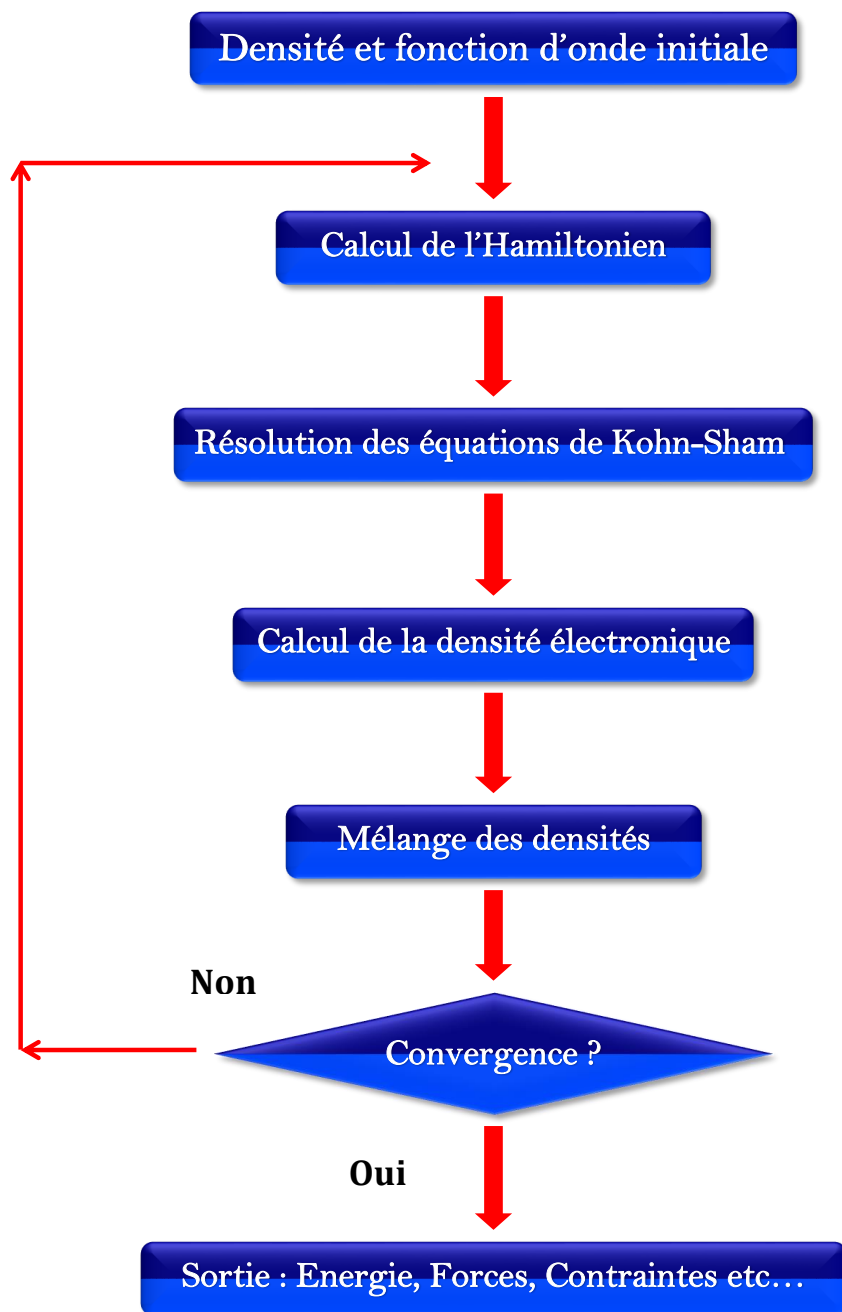


Figure 2.2: Processus itératif "Self consistant"

Chapter 3

Calculs et Résultats

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus. Il est subdivisé en trois parties principales; La première partie est consacrée à l'optimisation de l'environnement de calcul et la détermination des propriétés électroniques du monolayer¹ PtSe₂ et janus monolayer PtSeS. Dans la seconde partie on s'intéresse aux propriétés électronique des systèmes composés Fe@PtSe₂ et Fe@PtSSe, il s'agit d'évaluer l'impact de la modification de l'environnement chimique sur les propriétés du matériau. Dans la troisième et dernière partie, nous évaluons la conductivité électrique du Fe@PtSe₂ et aussi le Janus Fe@PtSSe à l'aide de BoltzTraP.

3.1 Optimisation de l'environnement de calcul:

L'optimisation est une étape importante avant une simulation, elle nous permet d'approcher le meilleur compromis entre temps de calcul et précision. Dans notre cas, nous avons optimisé tous nos paramètres en bulk. Pour pouvoir simuler la surface, nous avons construit une supercell dont le paramètre c a été optimisé afin d'éliminer les interactions entre deux cellules successives. Tous nos calculs ont été effectués en utilisant le pseudopotentiel ONCVPS (Optimized Norm-Conserving Vanderbilt) [18].

3.1.1 Optimisation des K-points:

Dans Quantum Espresso, pour parvenir à simuler un matériaux on se place dans l'approximation du cristal parfait infini, cela nous permet de simplifier drastiquement l'équation de Schrödinger par l'application du théorème de Bloch . Ainsi toutes les propriétés physique de notre matériau sont contenues dans la première zone de Brillouin. Pour ce faire, on devrait discrétiser la zone en plusieurs points. La figure 3.1 nous décrit la variation de l'énergie totale en fonction des K-points tel que $K_x=K_y=K_z=K$. On voit bien que l'énergie totale converge rapidement à partir de $K = 4$. On décide, en nous référant à la figure 3.1, de fixer K à 7. Dans l'espace direct, notre maille primitive est plus grande dans la direction z par rapport aux deux autres directions ($C > A, B$) ce qui fait qu'elle est plus petite dans l'espace réciproque. Un petit nombre de points K_z suffit donc à décrire notre structure. Dans la figure 3.2 on remarque que l'énergie totale varie très peu à partir de $K_z = 4$ (de l'ordre de $10 - 4eV$), on a ainsi choisi de fixer notre maillage à $K = (7, 7, 4)$.

¹monocouche

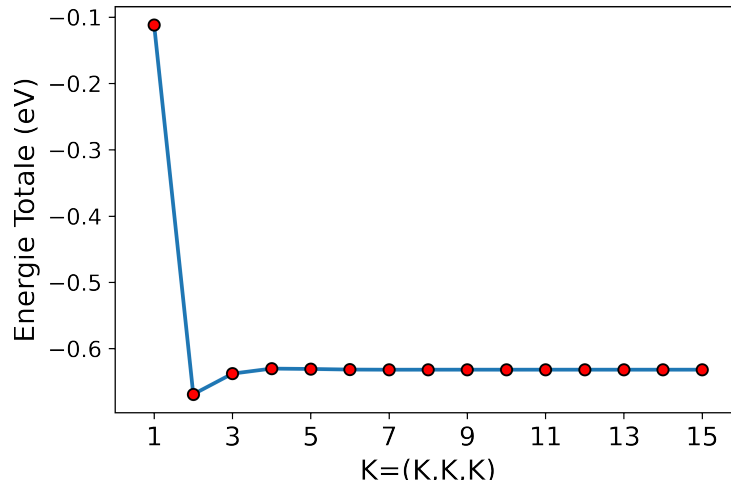


Figure 3.1: Energie totale en fonction du nombre de K-points

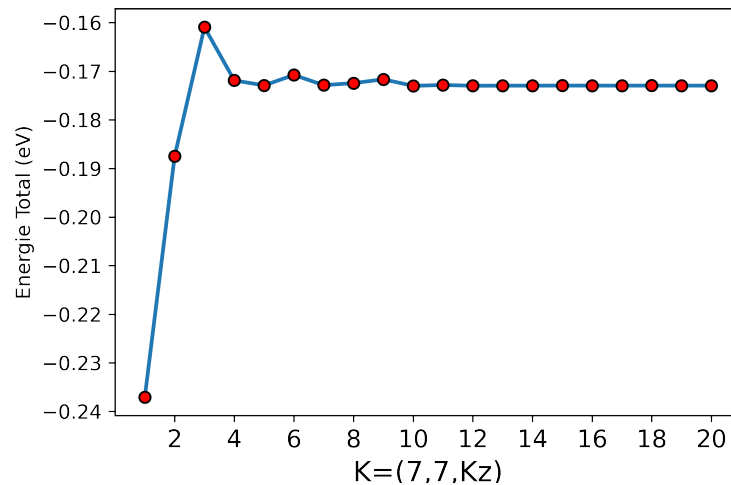
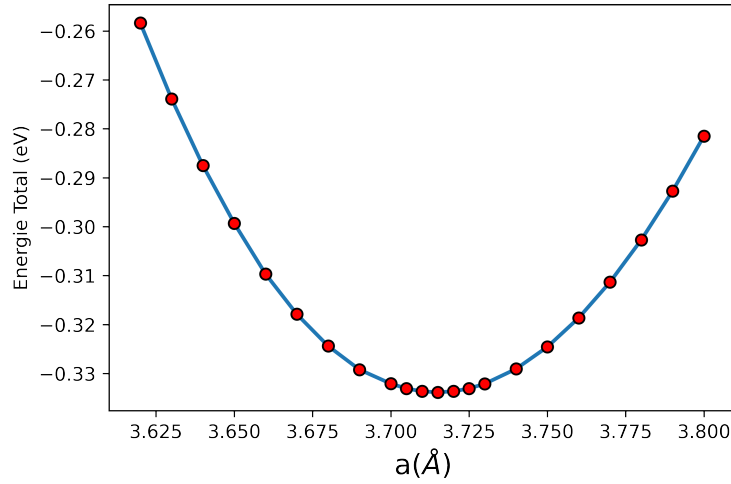
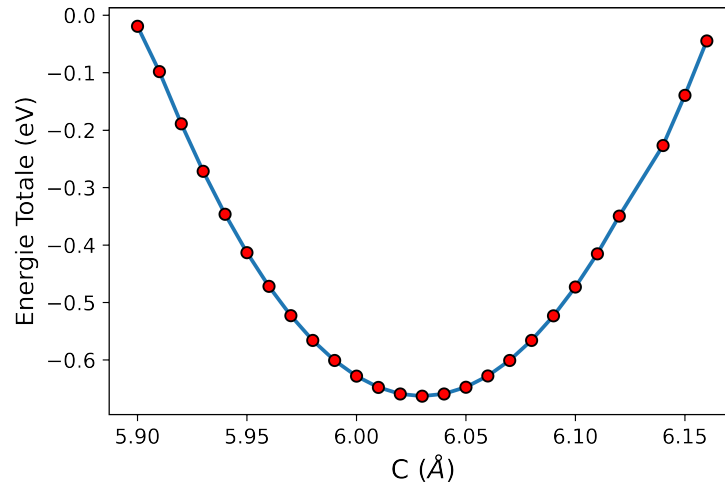


Figure 3.2: Energie totale en fonction du nombre de K-points

3.1.2 Paramètres de mailles:

Afin d'optimiser les paramètres de maille de notre structure, on calcul de manière auto-cohérente (self consistent) son énergie en le faisant varier autour de sa valeur expérimentale. Notre structure étant hexagonale, on a deux paramètres à optimiser $a = b$ et c . Le paramètre de maille $a(\text{Å})$ est affiné autour de la valeur de 3.728 Å . La figure 3.3 représente l'évolution de l'énergie totale de la structure en fonction de ' a ', le minimum d'énergie correspond à l'état le plus stable pour une valeur de $a = 3.715$. Pour le paramètre ' c ' on fixe le paramètre $a(\text{Å})$ optimisé et on fait varier c autour de sa valeur expérimentale qui est de 6.118 Å 3.4. Le minimum d'énergie correspond à l'état le plus stable pour une valeur de $a = 3.715$ [19]. Comme on peut le voir dans le tableau 3.1 nos valeurs sont en adéquation avec les valeurs expérimentales.


 Figure 3.3: Energie totale en fonction du paramètre de maille $a(\text{Å})$

 Figure 3.4: Énergie totale en fonction du paramètre de maille $C(\text{Å})$

Paramètre de maille	GGA (Å)	Expérimental (Å) [19]
c	6.03	5.07 ± 0.01
a	3.715	3.727

 Table 3.1: Paramètre de maille du PtSe₂ Bulk.

3.1.3 Energie de coupure:

L'énergie de coupure nous renseigne sur la limite du nombre de fonctions d'ondes planes utilisées comme fonctions de base pour représenter la fonction d'onde. Théoriquement, un nombre infini de fonctions de base est nécessaire pour obtenir une réponse exacte, ainsi plus l'énergie de coupure est grande plus on décrit bien notre système. Cependant, cela n'est pas réalisable sur le plan informatique et une limite doit être introduite à cause du coût de calcul qui devient important quand on augmente significativement E_{cut} .

La fonction d'onde contient aussi une partie autour de chaque atome qui aura besoin d'une meilleure description. Il est donc aussi important d'optimiser le paramètre E_{cutrho} qui représente

l'énergie de coupure de la densité de charge.

Pour le calcul de E_{cut} on fixe $E_{cutrho} = 960(Ry)$ car prendre des valeurs importantes pour le paramètre non étudié nous assure que les variations sur l'énergie sont causées par le paramètre étudié. Pour E_{cutrho} on prend la valeur optimale qu'on a trouvé pour E_{cut} qui est égale à $50Ry$. Comme on peut le voir dans les figures 3.5 et 3.6 la variation de l'énergie totale devient très faible que ça soit pour E_{cut} ou E_{cutrho} . Dans le cas de E_{cut} la courbe converge à partir de $30Ry$, alors que l'énergie totale pour E_{cutrho} devient stable à partir de $300Ry$. Pour le reste de nos calculs on a décidé de fixer E_{cut} à $50Ry$ et E_{cutrho} à $400Ry$.

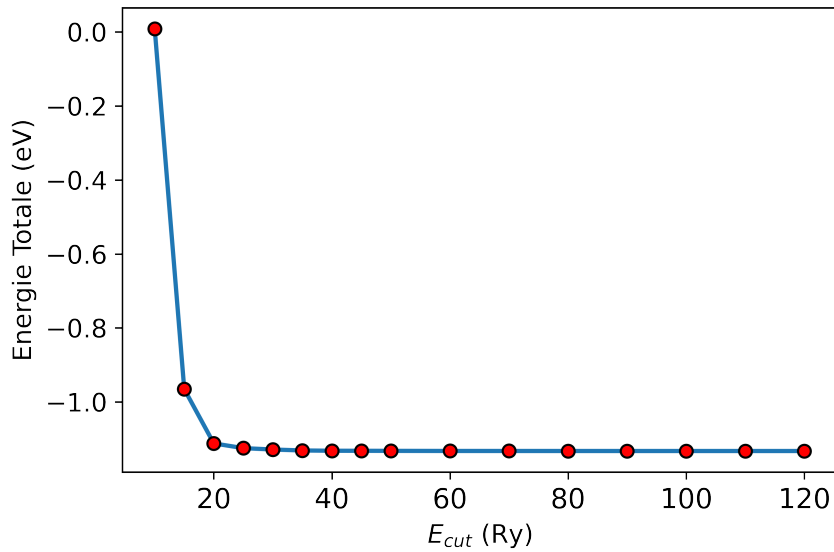


Figure 3.5: Énergie du système (eV) en fonction du paramètre $E_{cut}(Ry)$

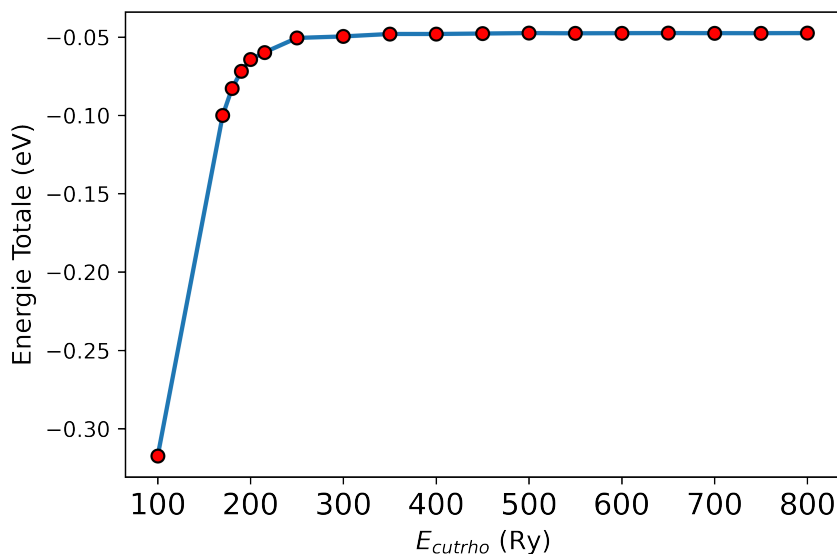
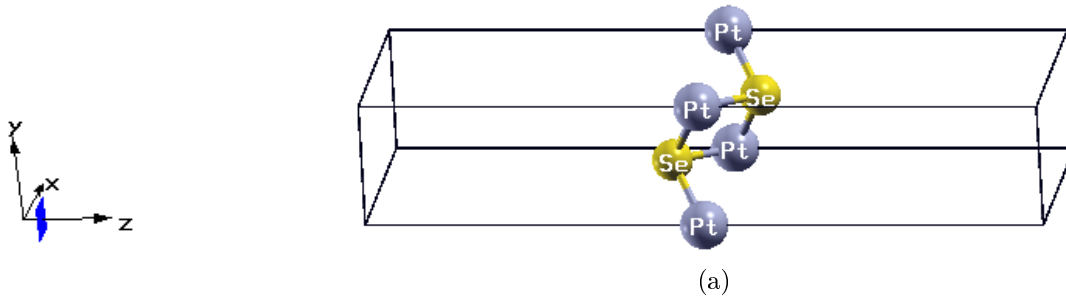


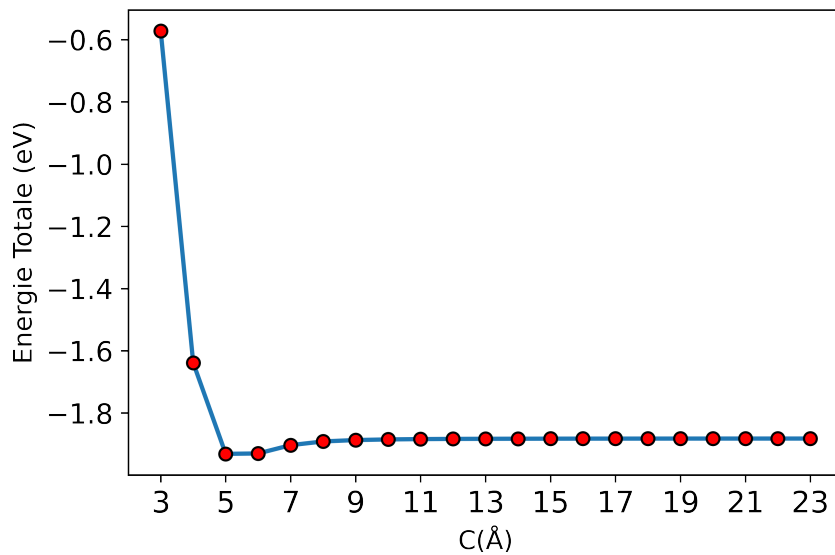
Figure 3.6: Énergie du système (eV) en fonction du paramètre $E_{cutrho}(Ry)$

3.1.4 Distance Interlayer:

Figure 3.7: Représentation de la maille primitive d'un monolayer de $PtSe_2$

Pour simuler un monolayer de $PtSe_2$ on a utilisé la technique de la supercell (figure 3.7a) qui consiste à augmenter la distance selon z entre le monolayer et les autres, de sorte que la portée des interactions causés par les atomes de Platine et du Sélénium soient inférieurs à la distance qui les séparent. Pour y parvenir, on a réalisé plusieurs tests sur la distance interlayer.

La figure 3.8 présente une faible variation de l'énergie totale à partir de 10\AA signe que les monolayer n'interagissent plus entre eux. Ce qui nous permet de dire que le monolayer est isolé à partir de cette distance.

Figure 3.8: Énergie du système (eV) en fonction de la Distance interlayer(\AA)

3.2 Etude du $PtSe_2$ et $PtSSe$:

Le calcul des densités d'états d'une structure de bande se fait de manière NSCF ² (One Shot Calculation), ce qui nous permet d'augmenter le nombre de points K . Les calculs NSCF en volume ont été effectués avec un maillage de $K(15, 15, 11)$ tandis que tous les calculs en surface NSCF effectués lors de ce mémoire ont été fait avec $K = (20, 20, 1)$ et ce dans le but d'avoir la meilleure précision possible pour nos résultats tout en prenant en compte les capacités de calcul mis à notre disposition. Concernant les calculs de structure de bande on a décidé d'étudier nos matériaux suivant le chemin: Γ, K, M, K', Γ (Figure 3.9). On a préféré ce chemin au chemin Γ, K, M, Γ car on s'attend à ce que nos points de haute symétrie K et K' ne soient plus équivalents comme pour ce qui a été trouvé pour le $Fe@WSe_2$.

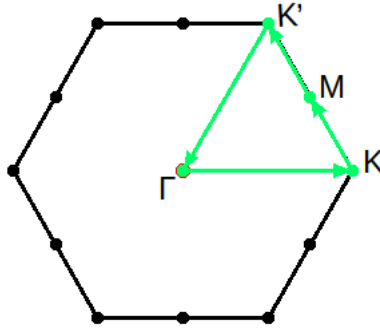


Figure 3.9: Première zone de Brillouin dans l'espace réciproque du $PtSe_2$ (noir), chemin choisi pour l'étude de la structure de bande (vert).

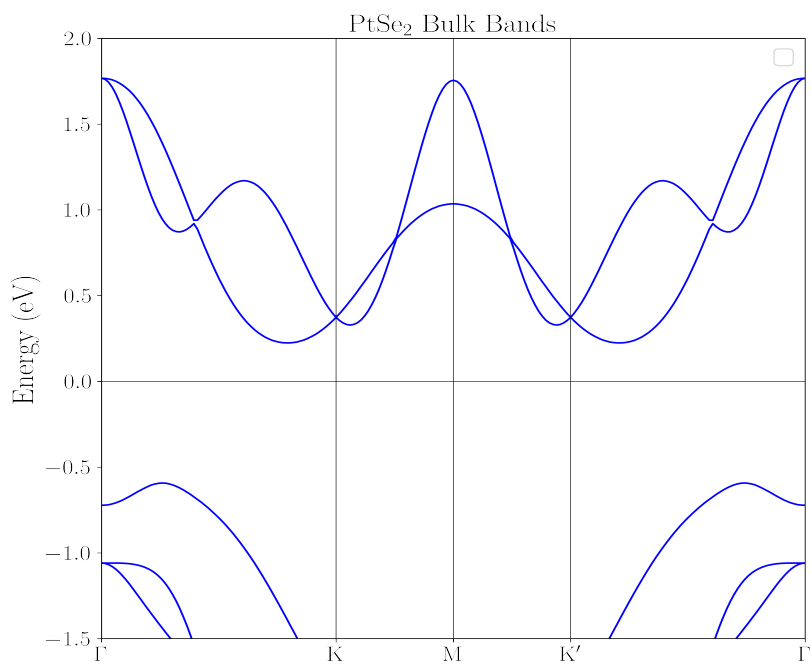
3.2.1 étude des structures électronique $PtSe_2$:

Des études récentes ont montré que le fort couplage interlayer peut induire une transition du semi-métal $PtSe_2$ (en Bulk) vers un semi-conducteur (en Monolayer). [20] Dans le but de valider notre environnement de calcul, on commence notre travail en étudiant le $PtSe_2$ en Bulk et en monolayer. Les TMDCs sont des matériaux lamellaires, seule l'interaction de van der Waals (vdW) lie les différentes couches du $PtSe_2$ entre elles. D'un point de vue pratique, ceci constitue un avantage pour la production de monocouches (monolayer) manière aisée [21, 22]. Néanmoins, cette interaction est très mal décrite lors de calcul DFT "ab-initio".

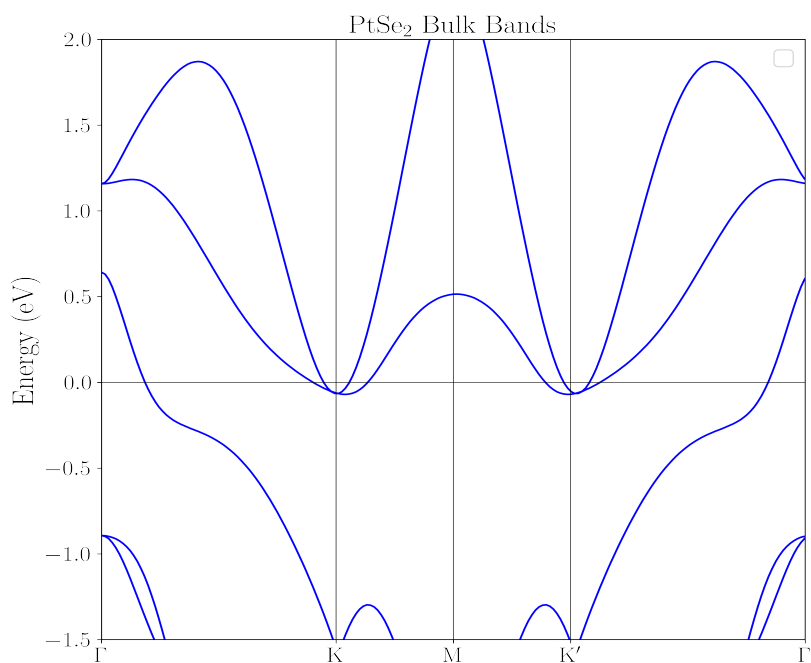
Les figures 3.10a et 3.10b présentent les structures de bandes pour le bulk $PtSe_2$, la figure 3.10a est calculée en DFT sans introduction de termes correcteurs, tandis que la figure 3.10b inclue un terme semi-empirique implémenté dans quantum espresso (*grimme - d3*) pour approximer la valeur de l'interaction van der Waals. La première figure présente un bandgap indirecte d'une valeur de 0.750 eV, alors que la seconde est semi-métallique, comme décrit dans la littérature [23]. La structure de bandes de la figure 3.10b présente des poches d'électrons (aux points K et K') et des poches de trous au point Γ séparées par une énergie $\approx 0.4eV$ [23].

Le changement drastique observé dans la structure de bandes après l'introduction du terme correcteur *grimme - d3*, qui induit une transition d'un état semi-conducteur à semi-métallique, souligne l'importance de ce type d'interactions lors de l'analyse de ce type de matériaux en

²Non Self Consistant



(a)



(b)

Figure 3.10: Structure de bande $PtSe_2$ en Bulk (a) sans la correction van der Waals (vdW) (b) avec vdW

3.2. ETUDE DU $PtSe_2$ ET $PtSse$:

DFT. Ce changement est illustré par les effets sur la structure relaxée³. Le paramètre de maille c de la structure relaxée avec van der Waals (*grimme - d3*) est de 4.9\AA alors qu'il est de 6.11\AA pour un calcul DFT simple.

$PtSe_2$ Bulk	vdw=True	vdw=True [24]	Expérimentale [24]
a(\AA)	3.761	3.777	3.7278
c(\AA)	4.9	4.901	5.0313

Table 3.2: Paramètre de maille du $PtSe_2$ Bulk avec et sans vdW

Pour mieux caractériser notre système, il est nécessaire d'introduire l'interaction spin-orbit. La figure 3.11 présente la structure de bandes en volume + SOC. Les effets les plus flagrants s'observent autour des points K et K' où on remarque une levée de dégénérescence des bandes autour du niveau de Fermi. Ce splitting est de l'ordre de $\approx 100meV$, ce fort effet a été induit par l'atome de Pt.

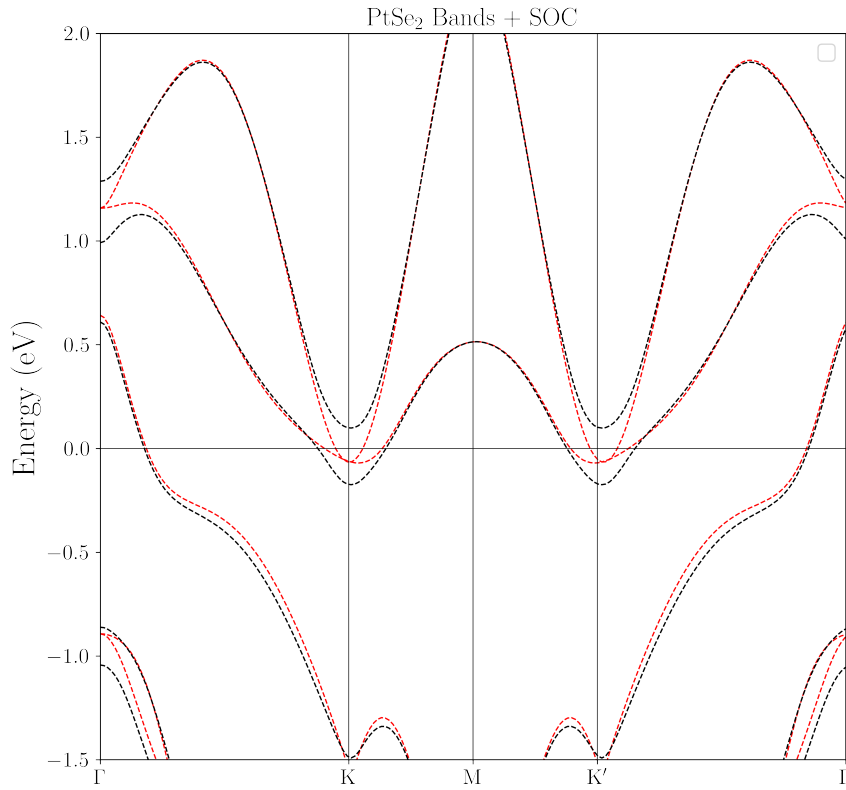


Figure 3.11: Structure de bande $PtSe_2$ en Bulk avec vdW+SOC

3.2.2 Etude du Monolayer $PtSe_2$ et $PtSse$:

La figure 3.12 montre la structure de bandes du monolayer $PtSe_2$ pour (a). Et Janus pour la (b) $PtSse$. On constate que la figure (a) présente un bande gap de $1.55eV$ suivant le

³Il est à noter que dans quantum espresso la relaxation doit se faire à l'aide du flag vc-relax

chemin $\Gamma-K$. le plus haut point de la bande de valence et le plus bas point de la bande de conduction n'apparaissent pas dans un seul point, cela nous amène à dire que le monolayer du $PtSe_2$ possède un gap indirecte. Contrairement au chemin $K-M-K'$ possédant des gap directe avec ces valeurs respective: $K = 2.53eV$, $M = 3.67eV$, $K' = 2.53$, on remarque que le plus important est celui séparant la bande de conduction de celle de valence au point de haute symétrie M .

Par contre, le $PtSse$ dispose d'un band gap directe d'une valeur de $1.52eV$ et présentant aussi trois autres gaps directe qui sont K, M, K' , avec ces valeurs respectives: $K = 2.42eV$, $M = 3.42eV$, $K' = 2.42$. bien que les deux structures différent du type de leur band gap, elles présentent toutes les deux une symétrie par rapport à l'axe verticale passant par le point de haute symétrie M qui est dû à la présence d'une T symétrie entre K et K'

Tandis que pour la structure de bande représentant le monolayer du $PtSe_2$ le plus haut point de la bande de valence et le plus bas point de la bande de conduction sont légèrement décalé cela nous permet de conclure que notre système est un semi-conducteur présentant un gap indirect d'une valeur de $1.5eV$.

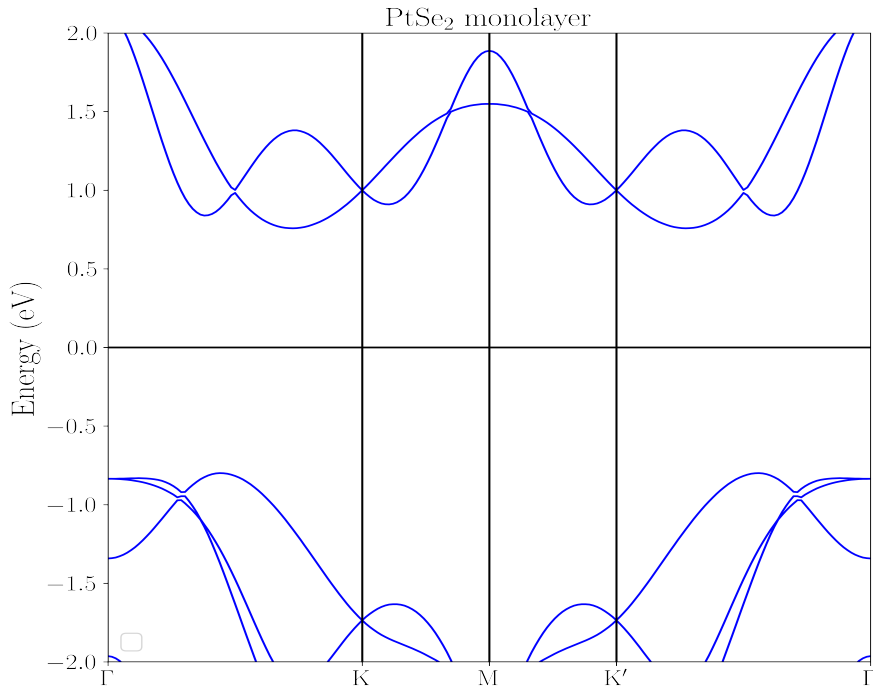
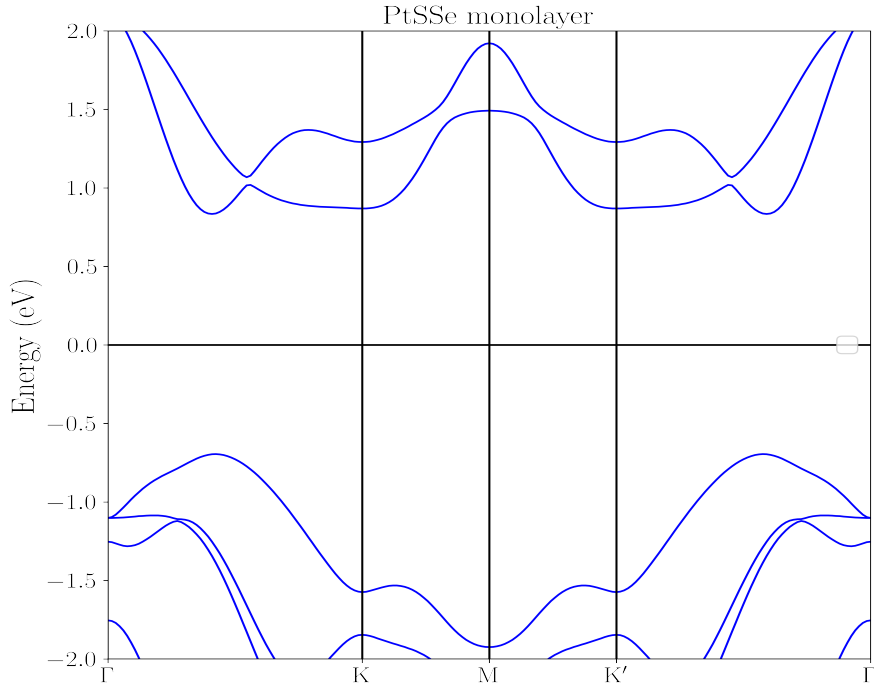


Figure 3.12: Structure de bande du monolayer $PtSe_2$


 Figure 3.13: Structure de bande du monolayer $PtSSe$

3.2.3 Etude des structures de bande avec Couplage Spin-Orbit du $PtSe_2$ et $PtSSe$:

Contrairement aux structures de bandes précédentes qui exclue le couplage spin-orbit (S.O.C), les figures 3.14,3.15 représentent les structures électroniques qui inclue le S.O.C. Bien que l'atome du Pt est un élément relativement lourds, les résultats n'ont pas montré un changement aussi important dans les deux structures.

dans la figure 3.14, la nature du matériaux reste semi-conductrice (vu qu'il y en a aucune bande qui coupe le niveau de fermi), et d'un gap indirect d'environ $\approx 1.5eV$ puis-que selon le chemin $\Gamma - K$ et $K' - \Gamma$ le plus haut point de la bande de valence et le plus bas point de la bande de conduction ne sont pas sur le même axe passant sur un point du chemin représentant la symétrie de la zone de brillouin.

Comme on peut le constater, l'influence du soc est quasi équivalente pour la B.V et B.C. On voit bien un splitting des deux bandes qui se croisent dans les points de haute symétrie K et K' d'une valeur $\approx 20meV$. Malgré cela, les deux bandes situant l'une au point K et l'autre au point K' sont sur un même niveau énergétique. Ce qui explique l'équivalence de K et K' dans ce cas, et donc une conservation de la symétrie par rapport à l'axe verticale d'ordre 2 qui passe par le point M .

Et c'est aussi valable pour le Janus $PtSSe$ représenté dans 3.15 car le Sélénium et le Soufre ont une influence quasi équivalente en terme d'interaction spin orbit coupling.

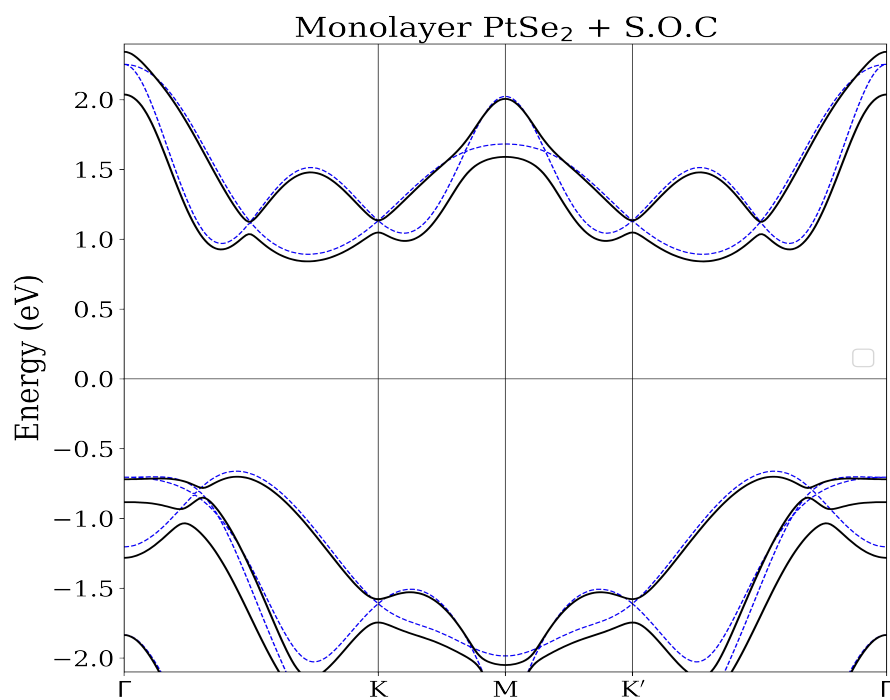


Figure 3.14: Structure de bande $PtSe_2 + SOC$

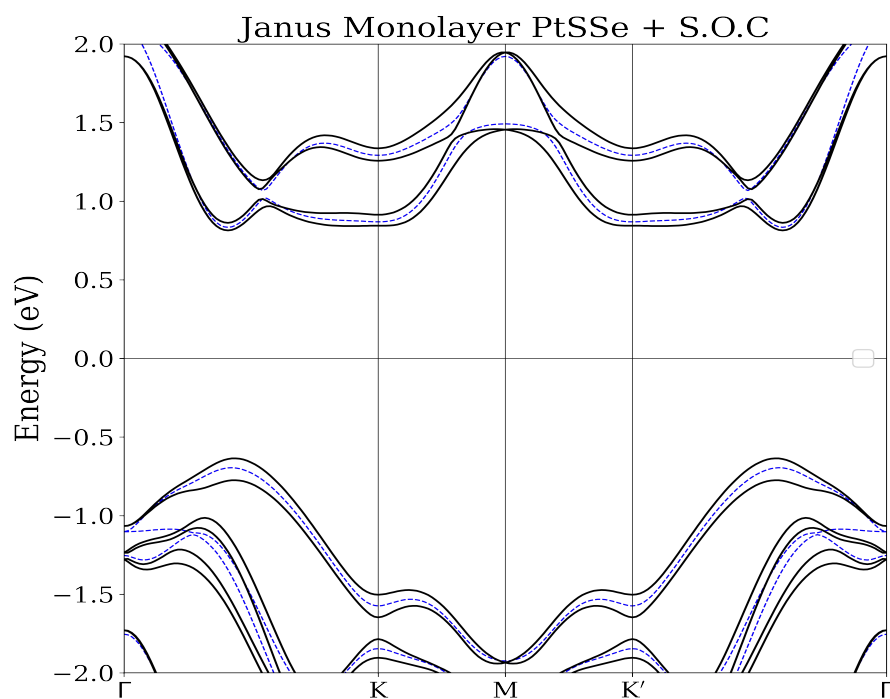
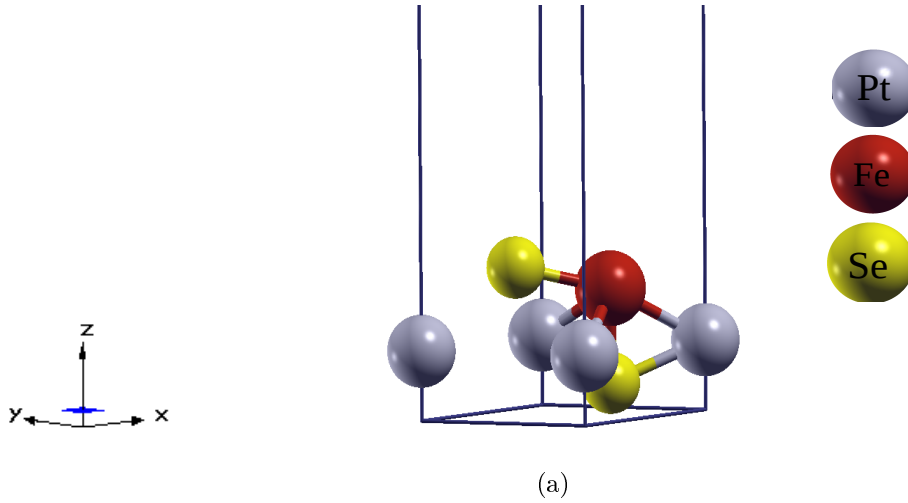


Figure 3.15: Structure de bande $PtSSe + SOC$

3.2.4 Étude du Monolayer $Fe@PtSe_2$ et $Fe@PtSSe$

Après avoir confirmé nos calculs concernant le monolayer de $PtSe_2$, on passe à l'étude des deux systèmes consistant en une couche de Fer déposée sur les deux monolayer précédents ($Fe@PtSe_2, Fe@PtSSe$) La structure la plus stable est retrouvée en positionnant le Fer au niveau de l'interstice formé par les atomes de 'Se' (S dans le cas du $Fe@PtSSe$) que ce soit dans le cas du Janus ou du $PtSe_2$ provoquant ainsi l'agrandissement de la distance entre le platine et le sélénium à proximité du fer noté Se_m ⁴, tandis que la distance entre le Se et Pt reste la même, ceci montre la portée de l'influence du Fe dans les propriétés structurales des matériaux étudiés. Les deux systèmes sont ferromagnétiques avec un moment magnétique de $2.77 \mu_B$ pour le $Fe@PtSe_2$ et de $2.83 \mu_B$ pour le $Fe@PtSSe$.

	$Fe@PtSSe$ (Å)	$Fe@PtSe_2$ (Å)	$PtSe_2$ (Å) [25]
Pt-Fe	2.6118	2.6524	//
$Pt - Se_m(S_m)$	5.0224	4.9314	2.53
Pt-Se	2.4476	2.4456	2.53
Se-Se	4.2703	4.0898	3.40

Table 3.3: Paramètre de maille du $PtSe_2$ Bulk.Figure 3.16: Représentation de la maille primitive d'un monolayer de $Fe@PtSe_2$

Les figures 3.17,3.18 représentent les structures de bandes des monolayer $Fe@PtSe_2$ (a), $Fe@PtSSe$ (b). Comme on peut le voir sur (a) et (b), les deux systèmes sont métalliques, des bandes des deux sortes de spin traversent le niveau de Fermi sur les deux chemins $\Gamma-K$, et $K'-\Gamma$. Néanmoins, on voit que la densité des porteurs de charges est trois fois plus élevée dans le cas des spin majoritaires avec trois bandes spin up (en rouge) et une seule spin Down. La dispersion quasi-linéaire de ces bandes au niveau de fermi et leur pente élevée laisse présager une vitesse de groupe, $v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$, élevée pour ces électrons. Cette vitesse de groupe élevée dans

⁴Cette notation est conservée pour le cas du Janus avec un atome de soufre en contact avec le métal, noté S_m

une région spécifique de la zone de Brillouin correspond à de grandes mobilités électroniques ce qui laisse penser que la conductivité électrique serait élevée dans nos matériaux. La densité des porteurs de charges étant majoritaire de spin up on peut imaginer des applications en spintronique, où idéalement une nature de spin est sélectionnée pour la conduction.

Sur le chemin $K-M-K'$ aucune bande ne coupe le niveau de Fermi, les deux systèmes présentent donc un comportement semi-conducteur. Les transitions les plus probables sont celles qui conservent le spin, le $Fe@PtSe_2$ et le $Fe@PtSSe$ possèdent dans cette région de la zone de Brillouin des bandgaps directs en K et K' pour le spin up de l'ordre d' $1.2meV$ pour le $PtSe_2$ et de $1meV$ pour le $PtSSe$. Pour le spin down le bandgap est indirect ($K-M$ et $K'-M$ pour le $Fe@PtSe_2$), il est d' $1meV$ pour le $Fe@PtSe_2$ et de $1.1meV$ pour le Janus. En ne considérant maintenant que les transitions impliquant un spin flip (renversement de spin) le gap est de $0.5meV$ pour le $Fe@PtSSe$ et de $0.75meV$ pour $Fe@PtSe_2$. Contrairement à ce qui se produit au milieu du chemin entre γ et k où la vélocité des électrons semble grande, on remarque aux alentours des points de hautes symétries K, M et K' des bandes plates (flat-bands) qui correspondent à des porteurs de charges massifs et très peu mobiles. Ces états correspondraient à des électrons très localisés dans l'espace réel. Cette différence entre les deux régions $K-M-K'$ et $\Gamma-K$ nous laisse penser que la conductivité électrique posséderait une direction préférentielle de propagation.

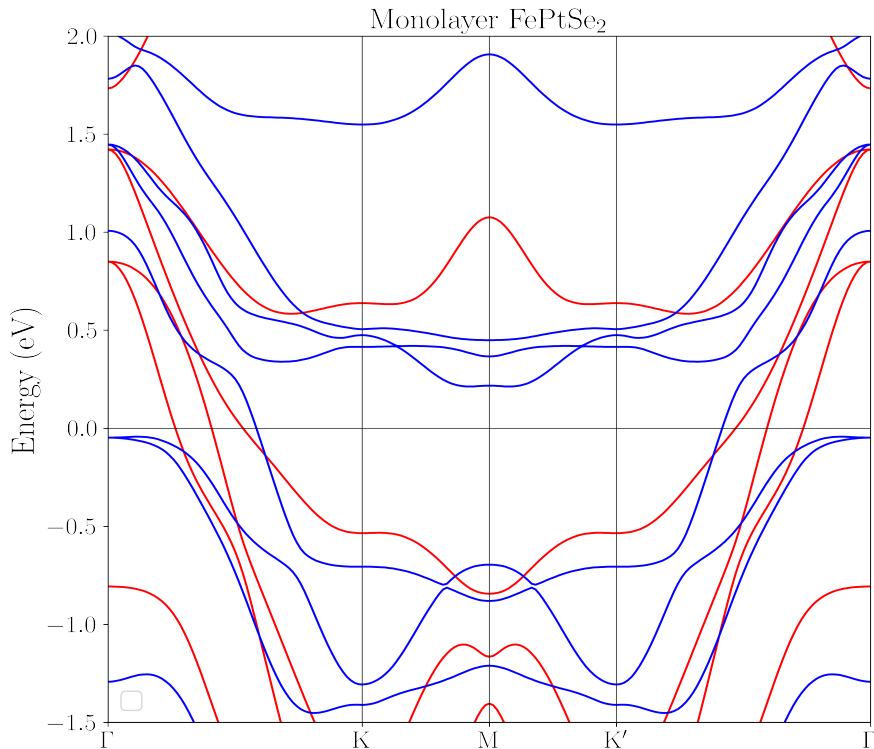


Figure 3.17: Structure de bande du monolayer $Fe@PtSe_2$

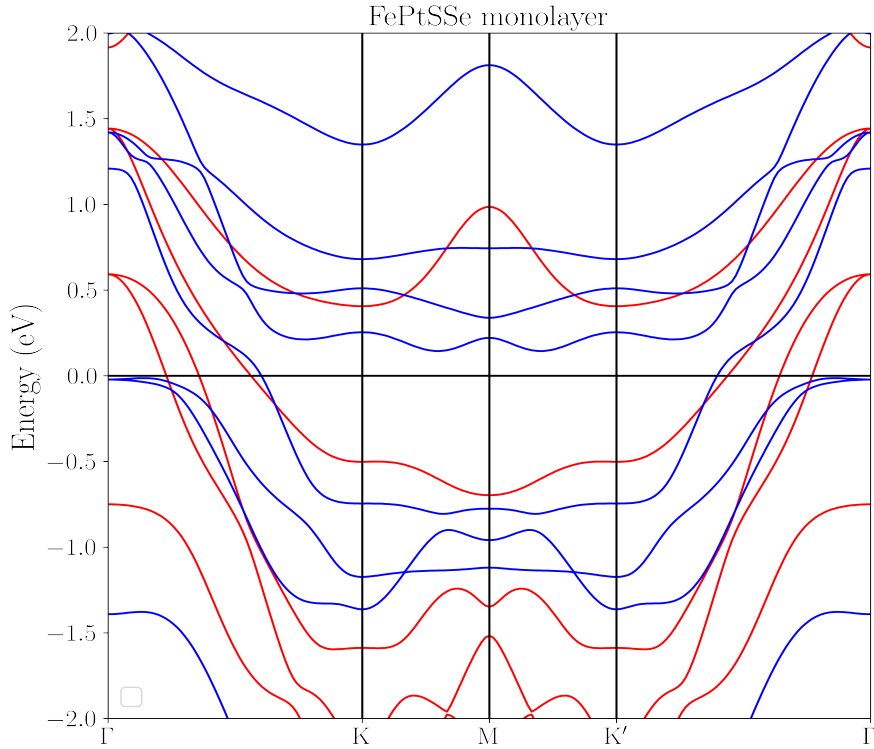


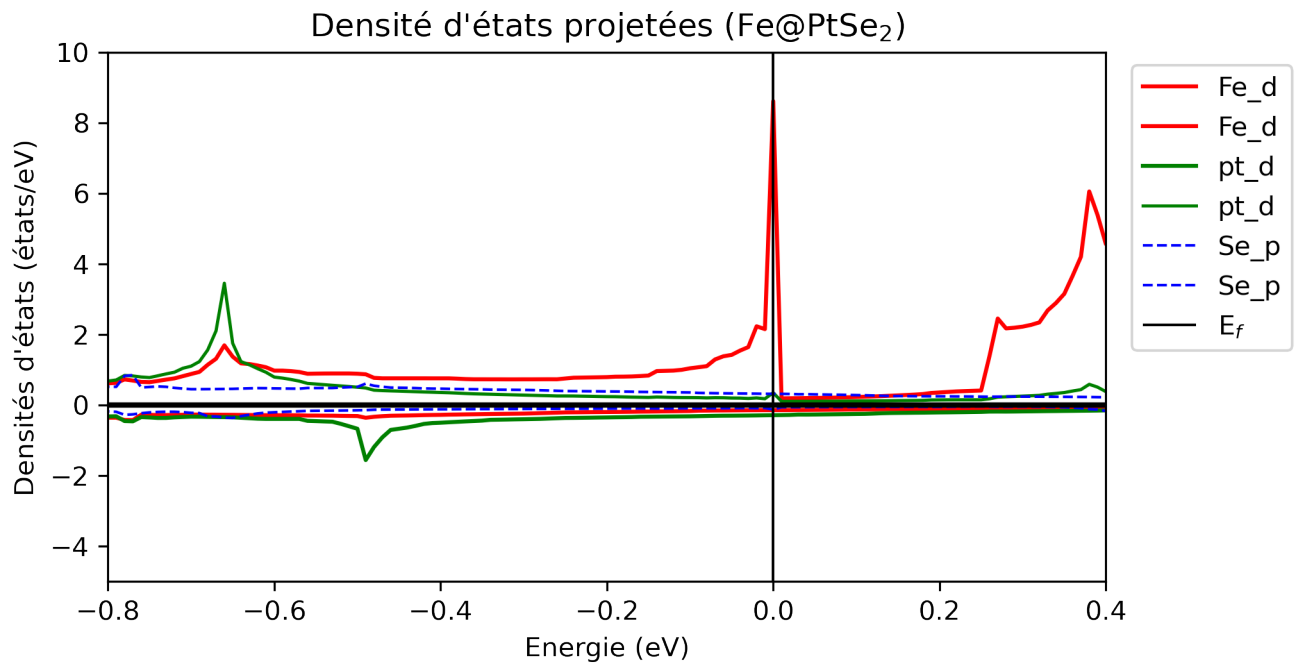
Figure 3.18: Structure de bande du monolayer $Fe@PtSe_2$

3.2.5 Etude des densité d'états projetées du $FePtSe_2$ et $FePtSSe$:

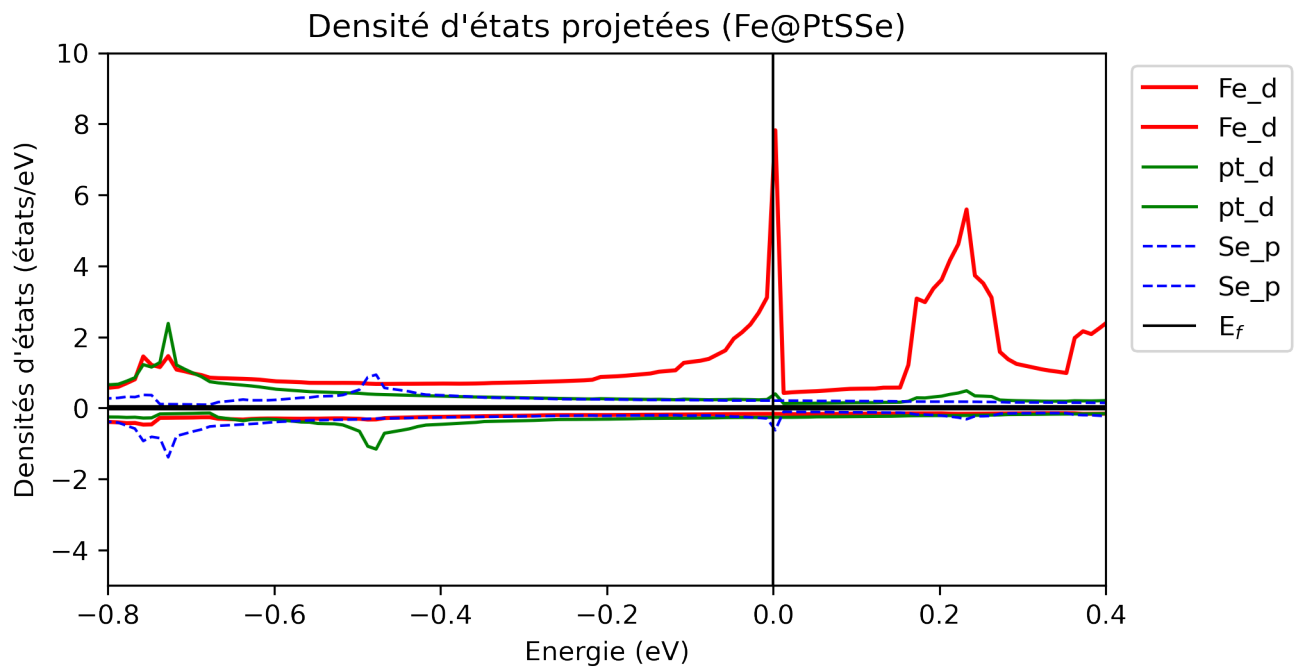
On présente sur les figures, 3.19a, 3.19b les densités d'états projetées par atomes (Fe, Pt, Se, S) et par orbitales (principalement p et d). On cherche à illustrer la contribution de chaque orbitale aux propriétés du matériau. La figure 3.19b montre un pic de contribution au niveau de Fermi de la couche d du Fer, tandis que les autres contributions sont quasi nulles. Ce dernier vérifie le "Critère de Stoner" qui est une condition indispensable pour que l'ordre ferromagnétique apparaisse dans un solide.

comme on peut aussi voir la contribution de la couche (d) du Platine sous forme de pic verts en $-0.5eV$ et $-0.7eV$, ces derniers explique la nature des bandes dans le chemin $K - M - K'$.

On observe le même comportement pour le $FePtSSe$. La figure 3.19b montre un pic au niveau de Fermi, qui justifie le magnétisme élevé observé pour ce matériau.



(a)



(b)

Figure 3.19: Les densités d'états projetées $Fe@PtSe_2$ (a), $Fe@PtSSe$ (b)

3.2.6 Etude des structures de bande avec Couplage Spin-Orbit du $FePtSe_2$ et $FePtSSe$:

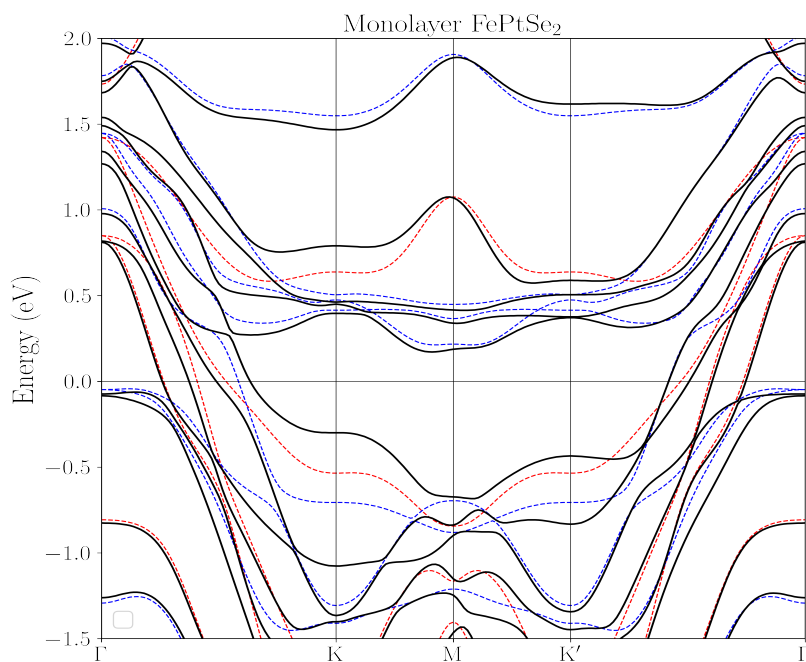
Les structures de bandes précédentes ont été tracées en ignorant l'interaction spin-orbit (SOC) qui ne peuvent être négligées en réalité à cause du Pt qui est un atome lourd, sa configuration électronique étant $[Xe] 4f14 5d9 6s1$, il est important d'inclure la SOC dans nos calculs.

La figure 3.20a montre l'effet du SOC dans la structure de bandes, ceci se traduit par des levées de dégénérescences (splitting) et des élévations (abaissements) en énergie. Ces décalages sont beaucoup plus notables autour des points K et K' et à moindre mesure autour du point M . Autours de Γ on observe une contribution quasi nulle. La SOC est donc beaucoup plus influente au bordure de notre zone de Brillouin.

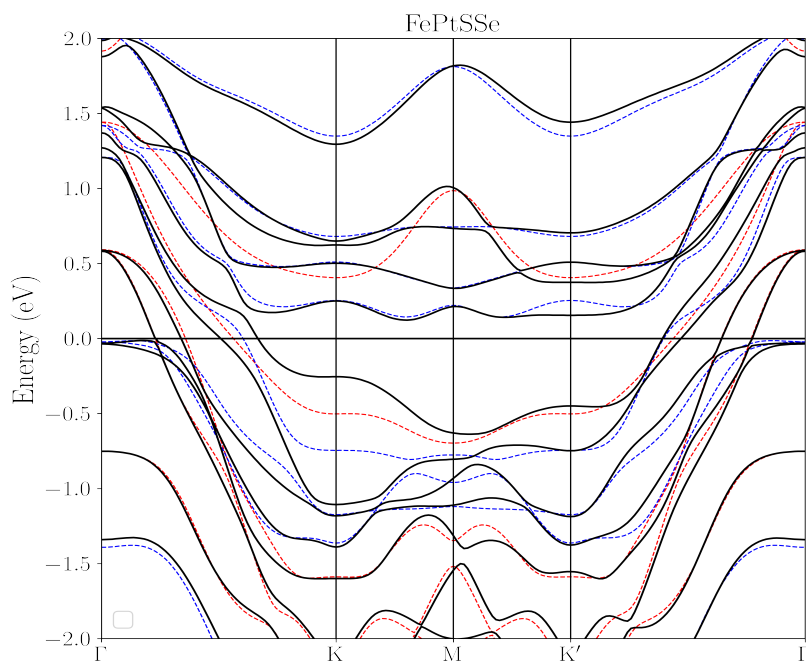
Comme on peut s'y attendre, la SOC ne change pas la nature de nos deux systèmes. Ceux-ci restent métalliques, les bandes conductrices coupant toujours la zone de Brillouin sur le chemin $\Gamma - K$, seul leur crossing au-dessus du niveau de Fermi a été levé par le spin orbit coupling. Ainsi elles gardent leurs propriétés en terme de dispersion et leur vitesse de groupe élevée qui présage une conductivité électrique importante comme on l'avait mentionné précédemment.

Contrairement à $\Gamma - K$ et $\Gamma - K'$, le chemin $K - M - K'$ ne présente toujours aucune coupure de bande au niveau de Fermi, ce qui indique un comportement semi-conducteur, nos systèmes sont donc des métaux gappés sur une partie de la zone de Brillouin. Pour nos deux systèmes, on constate que le spin orbit coupling a beaucoup plus influé sur les bandes de valence, sa valeur étant de $374meV$ pour le $Fe@PtSe_2$ et de $344meV$ pour le $Fe@PtSSe$ pour les bandes de valence tandis que son influence est de quelques dizaines de millielectronvolt pour la bande de conduction. Comme attendu ces deux valeurs sont similaires car les chalcogènes n'influencent pas beaucoup sur l'amplitude de l'interaction spin orbit coupling, elles sont aussi supérieures à celles retrouvées dans le $Fe@WS_2$ ($\approx 200meV$) et le $Fe@MoSe_2$ ($\approx 70meV$). [26]

L'un des changements majeurs apportés par l'ajout du SOC sur nos structures de bandes est la brisure de la symétrie par rapport à l'axe verticale d'ordre 2 passant par le point de haute symétrie M . La valeur observée du SOC étant beaucoup plus grande autour du point K par rapport à K' . Pour les bandes les plus élevées de la bande de valence on remarque aussi un effet inverse sur les bandes, les bandes de spin up se surélevant en terme d'énergie tandis que celle en spin down décroissent pour le $Fe@PtSe_2$. Pour le $Fe@PtSSe$ on observe le même comportement concernant les spin up, néanmoins concernant le spin down on remarque un changement notable, les bandes s'élèvent en fonction de l'énergie sur le chemin $M - K'$ tandis qu'elles s'abaissent en terme d'énergie sur le chemin $K - M$. Cette différence dans les énergies autour de K et K' suggèrent l'observation d'un signal dichroïque lors de l'excitation avec de la lumière.



(a)



(b)

Figure 3.20: Structure de bande des monolayers $FePtSe_2$ (a), $FePtSSe$ (b) avec Spin-Orbit Coupling

3.2.7 Structure de bandes avec projection des spins:

Dans la figure 3.21a on reconstruit la structure de bandes SOC avec la projection des spin sur l'axe S_z , les couleurs représentent les valeurs de ce dernier. Une bande complètement bleu correspond à $S_z = -\frac{1}{2}$ et rouge à $S_z = +\frac{1}{2}$. Le dégradé de couleurs correspond aux niveaux de non-colinéarité des spin avec le vert qui indique une orientation exclusivement planaire des spin $S_z = 0$.

Pour le $PtSe_2$, la figure indique que la plupart des bandes au niveau de Fermi conservent leur caractère de spin hérité du calcul SCF, exception faite de la seule bande à caractère spin down (bleue à l'origine) qui devient majoritairement planaire. Ce comportement nous indique que le système peut être contrôlé à l'aide d'un faible champ magnétique externe pour le rendre complètement demi-métallique ouvrant ainsi une large gamme d'applications en spintronique.

La courbe nous renseigne aussi sur le fait qu'il y ait une levée de dégénérescence entre K et K' et qu'elles favorisent une nature de spin spécifique en chacune de ces régions sur la bande de conduction. Par contre, sur la bande de valence, qui correspond à ces régions, la nature du spin reste la même. Ceci pourrait nous renseigner sur les probabilités d'existence de transitions à spin-flip localisées en K , ainsi que l'observation d'un signal dichroïc lors de l'application d'un champ électromagnétique.

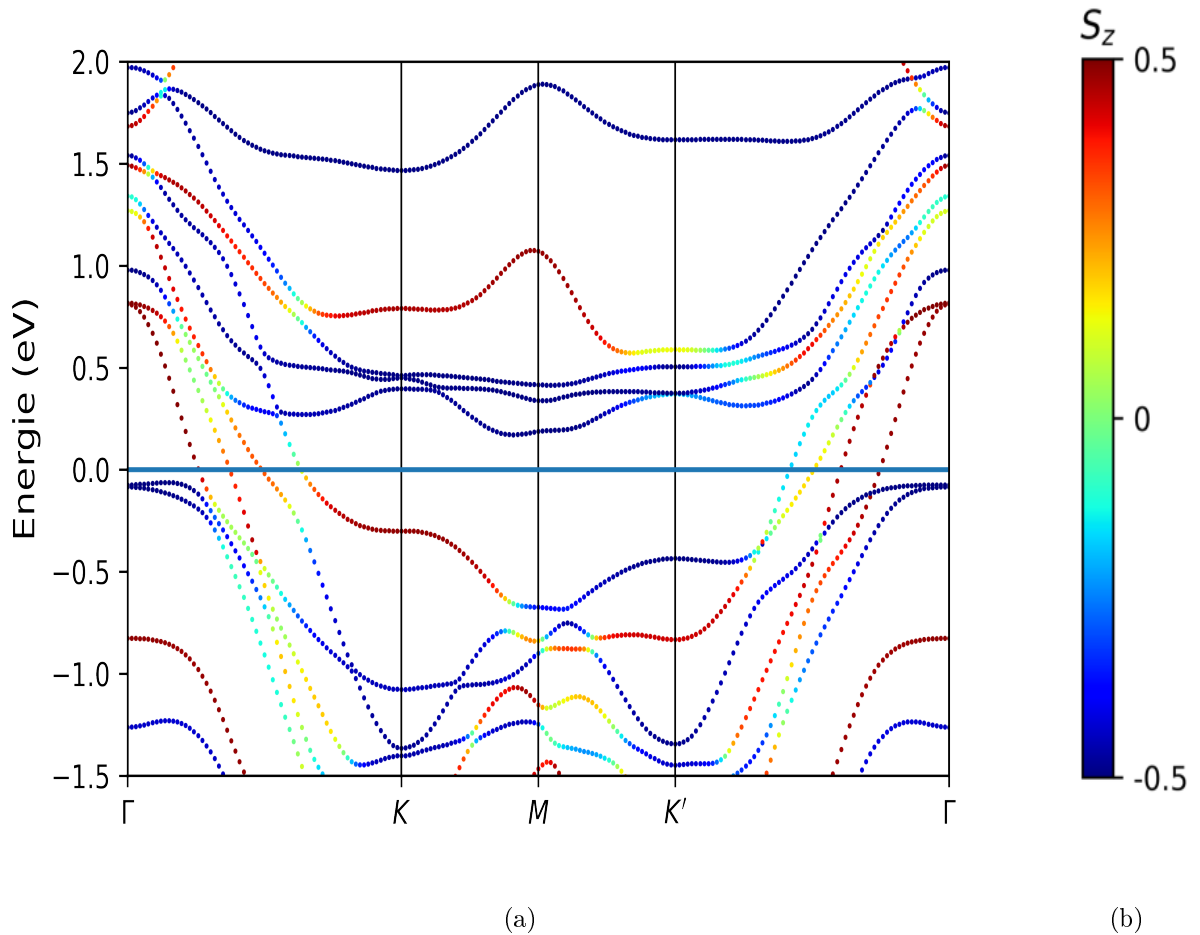


Figure 3.21: Structure de bandes avec projection des spins $FePtSe_2$

3.2.8 Etude de la conductivité électrique du $FePtSe_2$ et $FePtSSe$:

Les figures 3.22a et 3.22b représentent les conductivités des spins up et down du système $Fe@PtSe_2$ et les figures 3.23a et 3.23b les conductivités des spins up et down du $FePtSSe$, respectivement.

On observe des différences minimales entre les deux systèmes, la discussion des résultats est établie pour l'un des deux et reste valide pour l'autre.

Dans le cas du $Fe@PtSe_2$, la conductivité est tracée aux alentours du niveau de Fermi, on observe un comportement classique pour les métaux. Dans la gamme de température choisie, l'influence de T peut être considérée comme négligeable. Notre intérêt est d'estimer le rapport entre les vitesses de phases tirées de la structure de bandes et la conductivité électrique. Mais aussi il s'agit de montrer que la conductivité est plus forte dans un spin channel, un phénomène intéressant dès qu'il s'agit d'applications en spintronique.

Les pics de conductivités sont observés dans des gammes d'énergie proches du niveau de Fermi. Pour les spins up la courbe prend la forme d'une vallée avec un pic de conductivité aux alentours de $\approx 0.35eV$. Dans le cas des spin down, la courbe change de manière drastique pour prendre une forme de M avec un creux aux alentours de $\approx 0.3eV$, cette baisse soudaine de conductivité peut s'expliquer par la baisse de vitesse observée dans la structure de bande pour ces énergies, elle se manifeste par l'aplatissement de l'unique bande spin down, qui traverse le niveau de Fermi, à ces niveaux-là.

Globalement, on observe les mêmes effets pour le $Fe@PtSSe$, sauf que dans le cas des spin up la conduction est réduite.

Le rapport de conductivité au niveau de Fermi pour le $Fe@PtSe_2$ $\frac{\sigma_{up}}{\sigma_{down}} \approx 6.5$ et pour le $Fe@PtSSe$ $\frac{\sigma_{up}}{\sigma_{down}} \approx 3$.

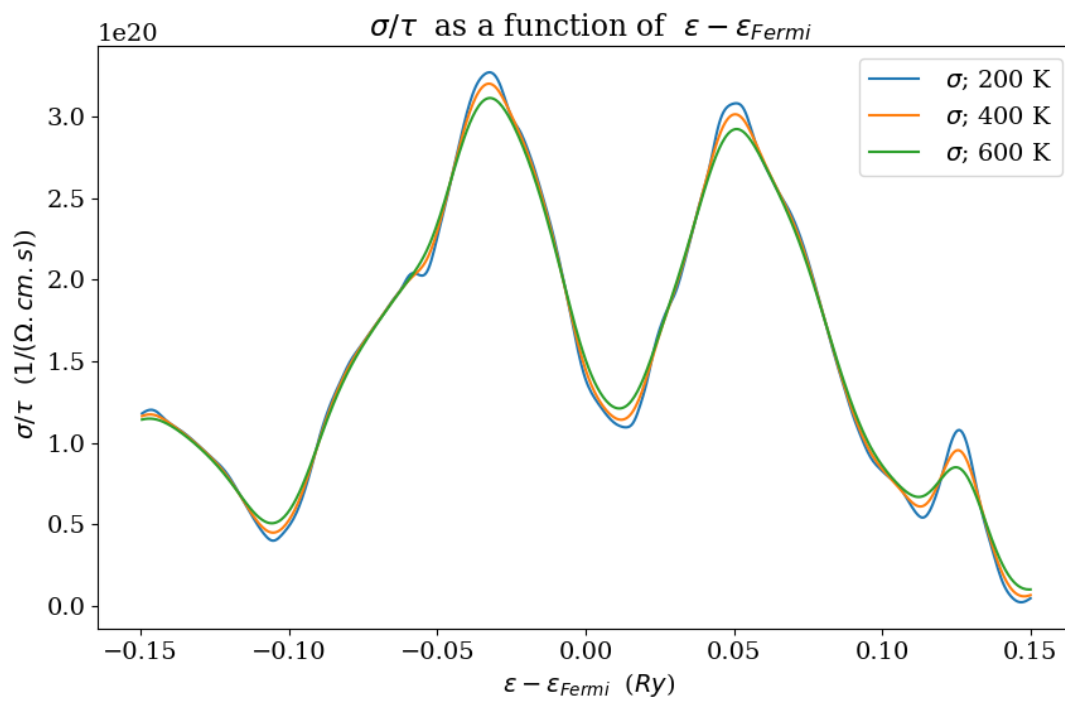
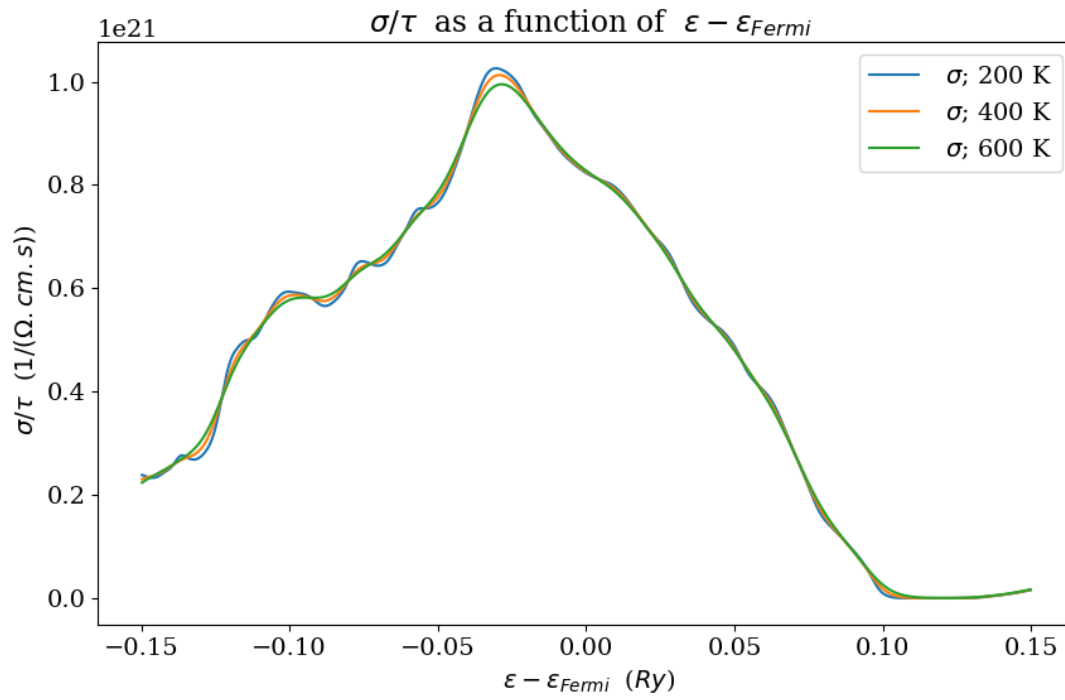


Figure 3.22: conductivité électrique du $FePtSe_2$, Spin-up (a), Spin-down (b)

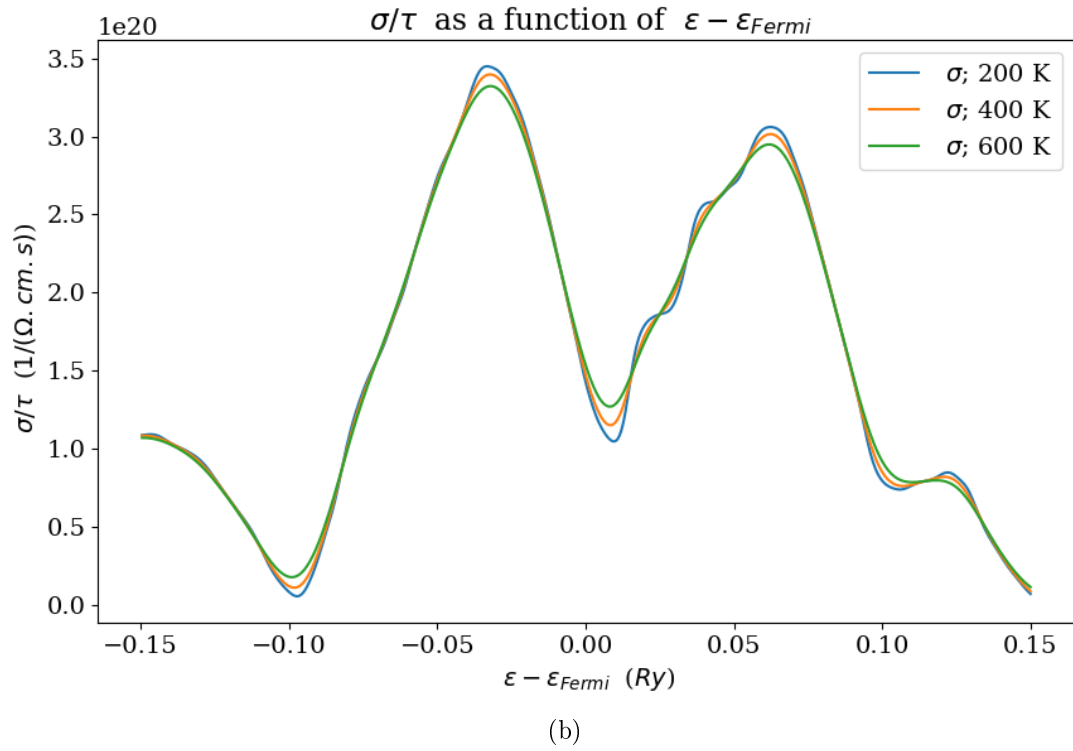
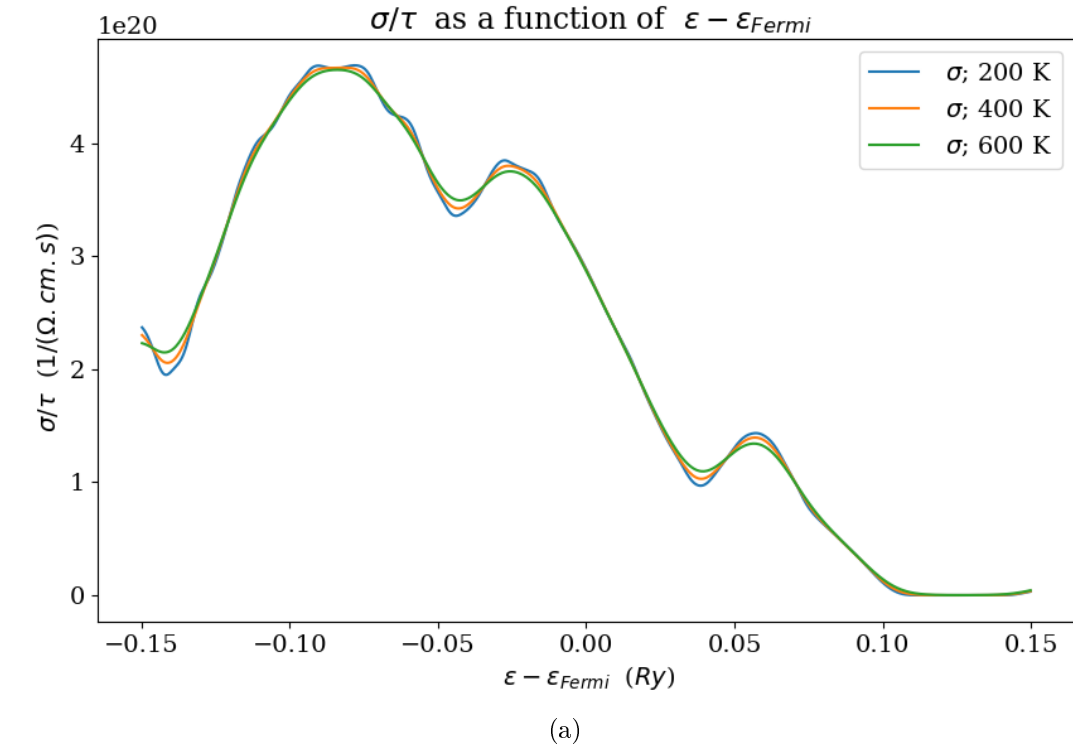


Figure 3.23: conductivité électrique du $FePtSSe$, Spin-up (a), Spin-down (b)

3.2.9 Conclusion générale:

Durant ce mémoire, on a utilisé la DFT pour calculer les propriétés électroniques et structurales du $PtSe_2$. D'abord, en Bulk puis en monolayer. On a aussi exploré les propriétés des mêmes structures en changeant l'environnement chimique avec le remplacement d'un atome de Se par un atome de S (structure Janus). En dernier lieu, on a déposé une couche de Fe sur le e monolayer $PtSe_2$ [26], afin d'investiguer les propriétés qui peuvent émerger avec l'association de ces matériaux (Magnétisme, couplage spin-orbite, propriétés topologiques de TMD, ...etc.).

L'optimisation des paramètres de maille a donné des résultats très proches des valeurs expérimentales. Dans le cas du Bulk $PtSe_2$; Sans l'inclusion de la correction DFT-D3, pour rendre compte de l'interaction de van der Waals, le paramètre de maille a est estimé à 0.3% de la valeur expérimentale et le paramètre c est surestimé d'environ $\approx 20\%$. L'inclusion de la correction semi-empirique DFT-D3 à permis de réduire l'erreur sur l'estimation du paramètre c à environ $\approx 2\%$. Ce qui montre la puissance de cette nouvelle implémentation dans les codes DFT et qui permet de mieux étudier les systèmes qui présentent ce type d'interactions tels les TMDs, les hétéro-structures graphène, ...etc.

Afin d'illustrer l'importance de la correction vdW, On observe dans le cas du bulk $PtSe_2$ que la structure électronique change de manière drastique, selon que l'on prenne en compte les forces de van der Waals ou non. Cette différence peut être expliquée par la distance c estimée dans les deux cas. Un calcul DFT sans correction prédit la structure électronique d'un semi-conducteur. Tandis qu'un calcul DFT+vdW prédit un semi-métal, ce qui est en adéquation avec l'expérience.

Lors du passage au monolayer ($PtSe_2$ et $PtSSe$), on constate que le $PtSe_2$ est un semi-conducteur à gap indirect (environ $\approx 1.55eV$) tandis que le Janus $PtSSe$ est un semi-conducteur disposant d'un band-gap direct d'une valeur de $\approx 1.52eV$.

Le dépôt d'une couche de Fe sur le $PtSe_2$ et le Janus, résulte en un agrandissement de la distance entre le Pt et le Se causée par l'insertion du Fe au niveau de l'interstice formé par les atomes de Se . Le système devient métallique avec une occupation favorisée pour un caractère de spin. De plus, les allures observées pour structure de bandes, révèlent des vitesses de groupe élevées. Ceci laisse présager de grandes mobilités électroniques, qui favorisent une conductivité électrique importante.

L'inclusion de l'interaction spin-orbit, introduit une grande non collinéarité sur la bande de spin minoritaire au niveau de Fermi (initialement complètement bleu). Ceci suggère la possibilité de contrôler la nature du matériau à l'aide d'un faible champ magnétique. On peut ainsi passer d'un métal à un demi-métal.

Perspectives

L'exploration des propriétés électroniques des systèmes à deux dimensions (TMDs), et leurs associations avec des métaux de transition, permet de mettre en évidence une large panoplie de propriétés intéressantes. Tant au niveau fondamental qu'applications technologiques. Cette étude peut être complétée en investiguant l'influence de divers éléments du tableau périodique, tout en tenant compte de la faisabilité expérimentale de ces constructions. Au niveau fondamental, il s'agit d'explorer les propriétés qui résultent de la topologie, le confinement quantique, le magnétisme, le couplage spin-orbite, etc. Et en technologie, on peut essayer de construire de nouveaux matériaux selon les propriétés recherchées et à des niveaux de miniaturisations jusque-là non égalés.

Bibliography

- [1] Branimir Radisavljevic, Aleksandra Radenovic, Jacopo Brivio, Valentina Giacometti, and Andras Kis. Single-layer mos2 transistors. *Nature nanotechnology*, 6(3):147–150, 2011.
- [2] R. M. A. Lieth and J. C. J. M. Terhell. *Transition Metal Dichalcogenides*, pages 141–223. Springer Netherlands, Dordrecht, 1977.
- [3] Sung-Jin An, Yong Hwan Kim, Chanwoo Lee, Dae Young Park, and Mun Seok Jeong. Exfoliation of transition metal dichalcogenides by a high-power femtosecond laser. *Scientific reports*, 8(1):1–6, 2018.
- [4] Giulia Pacchioni. Valleytronics with a twist. *Nature Reviews Materials*, 5(7):480, 2020.
- [5] Atsufumi Hirohata, Keisuke Yamada, Yoshinobu Nakatani, Ioan-Lucian Prejbeanu, Bernard Diény, Philipp Pirro, and Burkard Hillebrands. Review on spintronics: Principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 509:166711, 2020.
- [6] Atsufumi Hirohata and Koki Takanashi. Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(19):193001, apr 2014.
- [7] George Bernard Shaw. A mes Parents ne r é sout jamais un probl è me sans cr é er dix autres . 2010.
- [8] Carlos Fernando Zinola. Quantum and theoretical electrocatalysis. *Electrocatalysis: Computational, Experimental, and Industrial Aspects*, pages 77–98, 2010.
- [9] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1):89–110, 1928.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [12] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5):542–548, 1927.
- [13] Enrico Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1):73–79, 1928.
- [14] Junlei Zhao and Flyura Djurabekova. Computational modeling of nanoparticles in inert environment. *Frontiers of Nanoscience*, 17:5–26, 2020.

- [15] Qian Peng, Fernanda Duarte, and Robert S. Paton. Computing organic stereoselectivity – from concepts to quantitative calculations and predictions. *Chem. Soc. Rev.*, 45:6093–6107, 2016.
- [16] Georg KH Madsen and David J Singh. Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1):67–71, 2006.
- [17] Werner W. Schulz, Philip B. Allen, and Nandini Trivedi. Hall coefficient of cubic metals. *Phys. Rev. B*, 45:10886–10890, May 1992.
- [18] D. R. Hamann. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 88:085117, Aug 2013.
- [19] Kenan Zhang, Mingzhe Yan, Haoxiong Zhang, Huaqing Huang, Masashi Arita, Zhe Sun, Wenhui Duan, Yang Wu, and Shuyun Zhou. Experimental evidence for type-II Dirac semimetal in PtSe₂. *Physical Review B*, 96(12):1–6, 2017.
- [20] Pengfei Li, Lei Li, and Xiao Cheng Zeng. Tuning the electronic properties of monolayer and bilayer ptse₂ via strain engineering. *J. Mater. Chem. C*, 4:3106–3112, 2016.
- [21] Liangzhu Zhang, Cheng Chen, Jiadong Zhou, Guoliang Yang, Jiemin Wang, Dan Liu, Zhiqiang Chen, and Weiwei Lei. Solid phase exfoliation for producing dispersible transition metal dichalcogenides nanosheets. *Advanced Functional Materials*, 30(45):2004139, 2020.
- [22] Sung-Jin An, Yong Hwan Kim, Chanwoo Lee, Dae Young Park, and Mun Seok Jeong. Exfoliation of transition metal dichalcogenides by a high-power femtosecond laser. *Scientific reports*, 8(1):1–6, 2018.
- [23] F Ghasemi, R Taghavimendi, and A Bakhshayeshi. Electronic and optical properties of monolayer and bulk of ptse₂. *Optical and Quantum Electronics*, 52(11):1–14, 2020.
- [24] F. Ghasemi, R. Taghavimendi, and A. Bakhshayeshi. Electronic and optical properties of monolayer and bulk of ptse₂. *Optical and Quantum Electronics*, 52(11):492, Oct 2020.
- [25] Houlong L. Zhuang and Richard G. Hennig. Computational search for single-layer transition-metal dichalcogenide photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(40):20440–20445, 2013.
- [26] Omar Messaoudi, Julen Ibañez Azpiroz, Hamid Bouzar, and Samir Lounis. Nondegenerate valleys in the half-metallic ferromagnet fe/ws₂. *Phys. Rev. B*, 97:035404, Jan 2018.