

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes
Département de physique
Laboratoire de Physique Théorique

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine: Science de la Matière Filière: Physique
Spécialité: Matériaux et Nano-composites

Présentée par
MAHROUCHE Fayssal

Thème

Étude ab-initio des propriétés électroniques, magnétiques et vibrationnelles des hétérostructures de van der Waals.

Soutenue le samedi 19/02/2021 Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr Azeddine Chelouche	Prof	Univ. de Bejaia	Président
Mr Rezouali Karim	MCA	Univ. de Bejaia	Rapporteur
Mr Mahtout Sofiane	Prof	Univ. de Bejaia	Co-Rapporteur
Mr Bouzar Hamid	Prof	Univ. de Tizi Ouzou	Examineur
Mr Bentabet Abdelouahab	Prof	Univ. de B.B.A.	Examineur
Mr Belabbas Imad	Prof	Univ. de Bejaia	Examineur
Mr A. Molina-Sánchez	Prof	Univ. Valencia (Espagne)	Invitée

Année Universitaire: 2021/2022

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu Allah, le tout puissant et le tout miséricordieux de m'avoir donné la volonté et la force de mener ma thèse à terme. Cette dernière représente le fruit de plusieurs années d'études.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont rendu possible l'aboutissement de cette thèse.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, Docteur Karim Rezouali, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacré à diriger cette thèse. Je me sens très chanceux d'être un de ses étudiants. J'admire, non seulement, sa vaste connaissance, mais aussi son humilité remarquable. Je le remercie aussi pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour mener ma thèse à terme. Bref, un GRAND MERCI.

Je remercie vivement mon co-directeur de thèse, Professeur Sofiane Mahtout pour ses encouragements, son soutien et ses orientations. Son soutien a contribué à me garder motivé dans les moments de doute et de frustration.

Je remercie également Professeur J Fernández-Rossier, Chef du groupe de théorie des nanostructures quantiques à l'INL (Braga, Portugal) et Professeur associé au Département de Physique Appliquée (DAP), Université d'Alicante (UA), (Espagne), qui a été d'un support incroyable depuis que j'ai rejoint le groupe. Je vous remercie pour votre patience et votre aide. Je vous suis reconnaissant pour tout le temps que vous avez passé à m'aider et à répondre à mes questions. Vous m'avez beaucoup appris sur la physique, mais aussi sur la recherche et le travail.

Je tiens à remercier vivement le Docteur A Molina-Sánchez du Laboratoire Institut des sciences des matériaux (ICMUV), Université de Valence, Catedrático Beltrán en Espagne, pour l'aide qu'il m'a apporté. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je suis très reconnaissante au Professeur Azeddine Chelouche de l'Université de Béjaia, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse.

J'exprime aussi de chaleureux remerciements au Professeur Imad BELABBAS, de l'Université de Béjaia, de m'avoir fait l'honneur de juger de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aux Professeurs Hamid Bouzar, de l'Université de Tizi-Ouzou et Abdelouahab Bentabet, de l'Université de Bordj Bou Arreridj pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury avec la tâche ingrate d'examineurs.

Je remercie également tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Finalement, je tiens à remercier ma famille qui m'ont soutenu tout au long de mon doctorat, comme je tiens aussi à exprimer ma sincère gratitude à tous mes amis qui m'ont encouragé et qui m'ont aidé à réaliser ce travail, en particulier Wahib Aggoune ,Fares, Rbiha, Hamza, Mohamed Akli, Habib, Mustaph, Koceila ...

Un grand merci à Abdelghani Mehdaoui et Yahia Djemmada pour leurs encouragements et pour m'avoir appris plusieurs outils scientifiques.

Je n'oublierai pas de remercier ZAABAR foudil, qui m'a apporté son soutien et ses encouragements.

TABLE DES MATIÈRES

1	Etat de l'art	5
1.1	Introduction	7
1.1.1	Propriétés structurales	8
1.1.2	Propriétés électroniques	9
1.1.3	Propriétés optiques	10
1.2	Synthèse des matériaux 2D	12
1.2.1	Exfoliation mécanique	12
1.2.2	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	12
1.2.3	Épitaxie par faisceau moléculaire	13
1.3	Domaines d'applications	14
1.3.1	Electronique	14
1.3.2	Optoélectronique	14
1.3.3	Photovoltaïque (cellules solaires)	14
1.4	Introduction	16
1.4.1	Propriétés structurales	17
1.5	Structure de bandes	17
1.6	Applications technologiques	18
1.7	Synthèse des matériaux FeOCl et VOCl	19
1.8	Empilement de matériaux 2D	22
1.9	Hétérostructures de van der Waals	22
2	Notions sur les phonons et Théorie des groupes	25
2.1	Introduction	25
2.2	Théorie de la dynamique du réseau	25
2.2.1	Notion de phonon	25
2.2.2	Définition du phonon	26
2.2.3	Propriétés des phonons	26

2.3	Classement des modes de vibration du réseau	27
2.4	Étude théorique	28
2.4.1	Phonons dans un système unidimensionnel	28
2.4.2	Vitesses des phonons	29
2.4.3	Phonons dans un système tridimensionnel	30
2.5	Théorie des groupes	30
2.6	Groupes ponctuels	30
2.7	Règles pour traiter les représentations irréductibles et leur caractères . . .	31
2.7.1	Théorèmes de Wigner	31
2.8	Table des caractères et nomenclature des représentations irréductibles . .	33
3	Notions sur le magnétisme	36
3.1	Introduction	36
3.2	Moment magnétique associé à un électron	36
3.2.1	Moment magnétique orbital et moment magnétique de spin (intrin- sèque à l'électron)	36
3.3	Classification des matériaux magnétiques	38
3.3.1	Ferromagnétisme	38
3.3.2	Antiferromagnétisme	38
3.3.3	Ferrimagnétisme	38
3.4	Anisotropie magnétique	39
3.4.1	Anisotropie magnétocristalline	39
3.4.2	Anisotropie de surface	39
3.4.3	Anisotropie de forme	40
3.4.4	Anisotropie magnétoélastique	40
3.5	Température de Curie	40
3.6	Interaction spin-orbite	40
3.7	Champ cristallin	40
3.7.1	Champ octaédrique	41
3.7.2	Champ tétraédrique	42
3.8	Mécanismes d'échange	42
3.9	Modèles magnétiques	44
3.9.1	Modèle de Heisenberg - Interaction d'échange direct	44
3.9.2	Modèle d'Ising	44
3.9.3	Modèle XY	45
3.10	Magnétisme à l'échelle du nanomètre	45
3.11	Isolants de Mott et transition de Mott	45

3.11.1	Origine d'isolant de Mott	46
4	Approches numériques	47
4.1	Introduction	47
4.2	Équation de Schrödinger	48
4.3	Approximation de Born-Oppenheimer	48
4.4	Approximation de Hartree	50
4.5	Approximation de Hartree-Fock	50
4.6	Approximation de Thomas-Fermi	51
4.7	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	52
4.8	Approche de Kohn et Sham	53
4.9	Approximation locale de la densité (LDA)	55
4.10	Approximation du gradient généralisé (GGA)	57
4.11	DFT+U	57
4.11.1	Modèle de Hubbard	57
4.11.2	Modèle de Hubbard simplifié	58
4.12	Pseudopotentiels	60
4.12.1	Pseudopotentiels à norme conservée	60
4.12.2	Pseudopotentiels de Vanderbilt	61
4.12.3	Pseudopotentiels d'ondes planes augmentées de projecteurs (PAW)	62
4.13	Théorie des Perturbations de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT)	63
4.13.1	Approximation adiabatique	63
4.13.2	Approximation harmonique	64
4.13.3	Équations de la DFPT	66
4.14	Outils numériques	68
5	Résultats et discussions	69
I	Phonons dans les hétérobicouches de van der Waals WSe₂/MoSe₂	70
5.1	Introduction	71
5.2	Méthode de calcul et structure cristalline	72
5.3	Dispersion des phonons	75
5.3.1	Dynamique du réseau des couches individuelles	75
5.3.2	Analyse de la symétrie des modes de phonons des monocouches de WSe ₂ et de MoSe ₂	76
5.3.3	Dynamique du réseau des hétérobicouches WSe ₂ /MoSe ₂	79

5.3.4	Analyse de la symétrie des modes phonon des hétérobicouches MoSe ₂ /WSe ₂	80
5.4	Conclusions	84
II	Propriétés électroniques et magnétiques des hétérostructures antiferro- magnétiques VOCl/FeOCl	85
5.5	Introduction	86
5.6	Méthode de calcul	87
5.7	Propriétés structurales	87
5.8	Propriétés électroniques et magnétiques des monocouches	88
5.8.1	Anisotropie magnétique	90
5.8.2	Concept de modèle de spin	90
5.8.3	Détermination des paramètres du modèle de spin	90
5.8.4	Estimation de la température de Curie	93
5.8.5	Effet de la déformation biaxiale sur VOCl	94
5.9	Propriétés électroniques et magnétiques des hétérostructures	95
5.10	Conclusions	97
A	Script Python	102
A.1	Convergence des paramètres de calculs	105
A.1.1	Variation de l' énergie totale en fonction de l' énergie de coupure	105
A.1.2	Echantillonnage de la zone de Brillouin et estimation de l'énergie de coupure	105
A.2	Propriétés structurales et électroniques de FeOCl et VOCl à l'état massif	109
A.3	Propriétés magnétiques	111

TABLE DES FIGURES

1	Exemples de quelques cristaux bidimensionnels de van der Waals. Pour chaque matériau, nous montrons la structure d'une monocouche	2
2	Prototypes de structures cristallines 2D de van der Waals avec leur diverses propriétés [26]	3
3	Construction des hétérostructures de van der Waals à partir de monocouches exfoliées. [1]	4
1.1	Les métaux de transition et les trois éléments chalcogènes cristallisant principalement dans les structures en couches sont mis en évidence dans le tableau périodique. [2]	8
1.2	Structures atomiques de dichalcogénures de métaux de transition.	9
1.3	Structures cristallographiques des différents polytypes de dichalcogénures de métaux de transitions A) 1T symétrie tétragonale, une monocouche par motif de répétition. B) 2H symétrie hexagonale, 2 monocouches par motif de répétition. C) 3R symétrie rhomboédrique, 3 monocouches par motif de répétition. [3]	10
1.4	Evolution du gap électronique avec l'épaisseur de l'échantillon [4]	11
1.5	Effet du couplage spin-orbite sur la structure de bande. [5]	11
1.6	(a) Schéma illustratif de la réduction de l'écrantage diélectrique dans les matériaux 2D par rapport l'état massif. (b) schéma montre la séparation spin-orbite de la bande de valence et de la bande de conduction et les flèches à double pointe indiquent les transitions interbandes.(c) schéma montre l'identification des transitions d'excitons A et B .[6]	12
1.7	a) Image optique d'une monocouche de MoSe ₂ et WSe ₂ obtenue par exfoliation mécanique, tirée de la référence [7]. b) Image optique d'un feuillet de MoSe ₂ obtenu par la technique de dépôt chimique en phase vapeur. C) Image optique en champ clair montrant des feuillets de MoSe ₂ élaborés par dépôt chimique en phase vapeur. [8]	13
1.8	Structures cristallines des cristaux MOX (M = Ti, V, Cr, Fe; X = Cl, Br). . .	17
1.9	Structure de bande de FeOCl pour un ordre ferromagnétique (à gauche) et antiferromagnétique (à droite). [9]	18
1.10	Illustration du processus de synthèse de VOCl. [10]	19

1.11 Énergie d'exfoliation de certains oxyhalogénures de métaux de transition et du graphène. [11]	20
1.12 Comparaison de la photoréponse des excitons intercouche et intracouche. a et b , montrent la photoréponse en fonction de l'énergie d'excitation laser pour les gammes d'énergie intracouche et intercouche, respectivement. c et d , représentent le recouvrement de la fonction d'onde entre les électrons et les trous pour les excitons intracouche et intercouche, respectivement. L'exciton intercouche a un recouvrement faible de la fonction d'onde électron-trou, et donc un élément de matrice dipolaire et une force d'oscillateur plus petits comparé à l'exciton intracouche. [12]	24
2.1 Représentation des différents modes de vibration.	27
2.2 Représentation de la chaîne unidimensionnelle monoatomique avec la modélisation par une chaîne masses-ressorts.	28
2.3 Relation de dispersion d'un réseau unidimensionnel avec un couplage entre premiers voisins. [13]	29
2.4 Notation SCHÖNFLIES et notation HERMANN-MAUGUIN des éléments de groupes ponctuels. [14]	31
2.5 Procédure dichotomique d'identification du groupe de symétrie d'une molécule. A chaque question (?) la réponse « oui » correspond à une flèche bleue, la réponse « non » à une flèche rouge pointillée	32
3.1 Moment magnétique atomique.	37
3.2 Différents états magnétiques de la matière.	38
3.3 a) Environnement octaédrique b) Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales <i>d</i> . [15]	41
3.4 a) Environnement tétraédrique b) Dédoublement des orbitales <i>d</i> dans un champ tétraédrique. [15]	42
3.5 Schéma Illustratif des interactions d'échange.	43
4.1 Volume infinitésimal $d\mathbf{r}$ en un point <i>M</i>	52
4.2 Illustration du premier théorème de Hohenberg-Kohn	52
4.3 Minimisation de la densité électronique.	53
4.4 Schéma représentant la relation entre le vrai système et le système "fictif" correspondant.	53
4.5 Schéma de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham.	56
4.6 Illustration des différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.	59
4.7 Schéma illustratif du potentiel tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes.	61
5.1 Structures atomiques des monocouches de (a) MoSe ₂ et (b) WSe ₂ et (c) de leur hétérobicouche MoSe ₂ /WSe ₂	72

5.2	Représentation graphique des trois types d'empilements des hétérobicouches $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$	73
5.3	Courbe de dispersion et PDOS des phonons pour les monocouches de MoSe_2 et WSe_2	77
5.4	Schéma de déplacements atomiques pour les modes de phonons optiques des monocouches MoSe_2 (a) et WSe_2 (b).	78
5.5	Courbe de dispersion et DOS totale des phonons de l'hétérobicouche dans la configuration AA'.	80
5.6	Densité partielle des phonons de l'hétérobicouche dans la configuration AA'.	81
5.7	Déplacement atomiques associées aux modes optiques hybrides de l'hétérobicouche $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$	83
5.8	(a) Vue du haut et (b) de côté de la structure des monocouches FeOCl et VOCl, montrant les distances interatomiques. (c) Vue latérale de la structure de l'hétérobicouche FeOCl/VOCl. Les lignes pointillées marquent les limites des cellules unitaires utilisées dans nos calculs DFT.	88
5.9	Structure de bande des monocouches FeOCl-AF et VOCl-FM calculées avec PBE+U. La PDOS est représentées en utilisant le code couleur atomique de la figure. 5.8.	89
5.10	Orientation du moment magnétique de l'hétérobicouche.	96
5.11	Structure de bande de l'hétérobicouche FeOCl(AFM)/VOCl(FM).	97
A.1	Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.	106
A.2	Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points $\mathbf{k}$	107
A.3	Structures de bandes avec et sans couplage spin-orbite (SOC) des monocouches MoSe_2 et WSe_2 et de leur hétérocouches $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$	108
A.4	Structures du FeOCl et du VOCl à l'état massif.	110
A.5	Structure de bande électronique de FeOCl (gauche) et celle de VOCl (droite) dans l'état massif, obtenues par la méthode PBE. L'ordre FM (en haut) et l'ordre AFM sont montrés.	111
A.6	Structure de bande électronique de FeOCl (gauche) et de VOCl (droite) à l'état massif, obtenue par la méthode PBE+U. L'ordre FM (en haut) et l'ordre AFM (en bas) sont montrées.	112
A.7	Évolution de la bande interdite de la monocouche FeOCl en fonction du paramètre Hubbard U.	113
A.8	Évolution de la bande interdite de la monocouche VOCl en fonction du paramètre Hubbard U.	114

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Représentation d'une table des caractères.	34
2.2	Symboles de Mulliken pour les représentations irréductibles où X peut être A , B , E ou T	35
3.1	Augmentation du moment magnétique/atome [16]	45
5.1	Paramètres structuraux optimisés des monocouches MoSe_2 , WSe_2 , et des hétérobicouches avec des configurations d'empilement AA , AA' et AB , constantes de réseau, a , longueurs de liaison, $d_{\text{Mo-Se}}$, $d_{\text{W-Se}}$, distance, $d_{\text{Se-Se}}$ en angström ($\text{\AA}$), et angles de liaison en degré.	74
5.2	Modes des phonons au point Γ des monocouches MoSe_2 et WSe_2	76
5.3	Fréquences des phonons au point Γ et représentations de la symétrie des phonons de l'hétérobicouche $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ (groupe ponctuel C_{3v}). La direction $//$ ($\perp$) est parallèle (perpendiculaire) au vecteur c de la cellule unitaire, respectivement.	82
5.4	Fréquences des phonons au centre de la zone de Brillouin des empilements AA , AA' et AB	84
5.5	Energies totales des ordres FM et AFM pour les différentes directions. L'état fondamental (de plus basse énergie) est indiqué en gras dans la direction $[010]$	92
5.6	Energies d'anisotropie magnétocristalline $E_{[100]} - E_{[010]}$, $E_{[001]} - E_{[010]}$ et $E_{[110]} - E_{[010]}$ (meV/ cellule unité). Le référence est l'énergie totale de la direction $[010]$, $E_{[010]}$, qui dans tous les cas se trouve être l'état fondamental. Pour l'hétérobicouche $\text{AF(Fe)}/\text{FM(V)-p}$, se réfère à la polarisation de spin parallèle des atomes voisins de Fe et de V et $\text{AF(Fe)}/\text{FM(V)-ap}$ se réfère à la polarisation de spin antiparallèle.	92
5.7	Paramètres du modèle de spin des monocouches FeOCl et VOCl , exprimés en meV. La différence d'énergie $\epsilon_{110} - \epsilon_{010}$ obtenue à partir du modèle est le cas AF pour FeOCl et le cas FM pour VOCl . L'écart est $\Delta = (\Delta_{\text{model}}\Delta_{\text{DFT}})/(\Delta_{\text{model}} + \Delta_{\text{DFT}}) \times 100$	92
5.8	Énergie totale en fonction de la déformation biaxiale de VOCl	94
5.9	Calcul de l'énergie totale en fonction du distance verticale	95

5.10	Table des caractères associée au groupe ponctuel D_{3d}	100
5.11	Table des caractères associée au groupe ponctuel C_{3v}	101
A.1	Paramètres structuraux, bandes interdites électroniques E_g et moment magnétique μ_{Tot} de FeOCl et de VOCl à l'état massif. $G.S$ indique l'ordre magnétique.	109
A.2	Moment magnétique par atome de la monocouche FeOCl pour les cas FM et AFM.	111
A.3	Moment magnétique par atome de la monocouche VOCl pour les cas FM et AFM.	112

INTRODUCTION ET MOTIVATIONS

L'émérgence des nanosciences et des nanotechnologies amorce des changements profonds du paysage scientifique et du tissu industriel induisant un bouleversement des modes de vie. La nanotechnologie crée des produits et des services innovants dans le domaine de la science de la vie et de la science des matériaux ainsi contribuant à promouvoir un mode de vie plus sain et plus durable. Par exemple l'intégration des matériaux bidimensionnels (2D) et de leur hétérostructures de van der Waals (vdW) dans l'industrie électronique et en spintronique basée sur le silicium a révolutionné le secteur de l'industrie des TIC (Technologies de l'information et de la communication) en trouvant des solutions alternatives de traitement et de stockage de l'information allant au-delà des limites des technologies CMOS (Complementary metal-oxide-semiconductor) sur substrat silicium existantes. Actuellement, le répertoire des matériaux bidimensionnels disponibles couvre les semi-conducteurs, les ferromagnétiques, les supraconducteurs et les isolants topologiques, qui présentent déjà une physique très intéressante. Il est remarquable que l'on puisse manipuler les propriétés d'un matériau bidimensionnel par des effets de proximité, tout en préservant un grand degré d'autonomie. La capacité de contrôler et de modifier les propriétés électroniques, de spin et optiques des matériaux bidimensionnels est extrêmement précieuse pour l'étude de nouveaux phénomènes physiques mais aussi pour des applications technologiques.

Récemment, le graphène [17] et autres matériaux 2D ont suscité un grand intérêt scientifique et technologique en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques, de nouveaux phénomènes physiques des matériaux 2D sont continuellement révélés dans un large éventail de domaines [18, 19]. Une autre classe importante de matériaux 2D est celle des matériaux magnétiques [20, 21], qui sont indispensables pour les dispositifs nécessitant du magnétisme, comme les effets de magnétorésistance géante (GMR) et de magnétorésistance à effet tunnel (TMR). Les exemples de cristaux magnétiques en couches vdW sont les suivants : les trihalogénures de métaux de transition (TMTH) CrI_3 et CrBr_3 , ainsi que les trichalcogénures de métaux de transition (TMTC) [22], tels que le $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (CGT) [23], dans lesquels l'ordre ferromagnétique est présent dans la limite de la monocouche (ordre magnétique intrinsèque)[24, 25].

A la figure 2, nous donnons quelques exemples de matériaux 2D avec leurs propriétés correspondantes. Heureusement que pour chaque classe de matériaux 3D, nous avons maintenant au moins un analogue 2D disponible, qu'il s'agisse de métal, isolant,

supraconducteur, ferromagnet, antiferromagnet, semi-conducteur ou isolant topologique

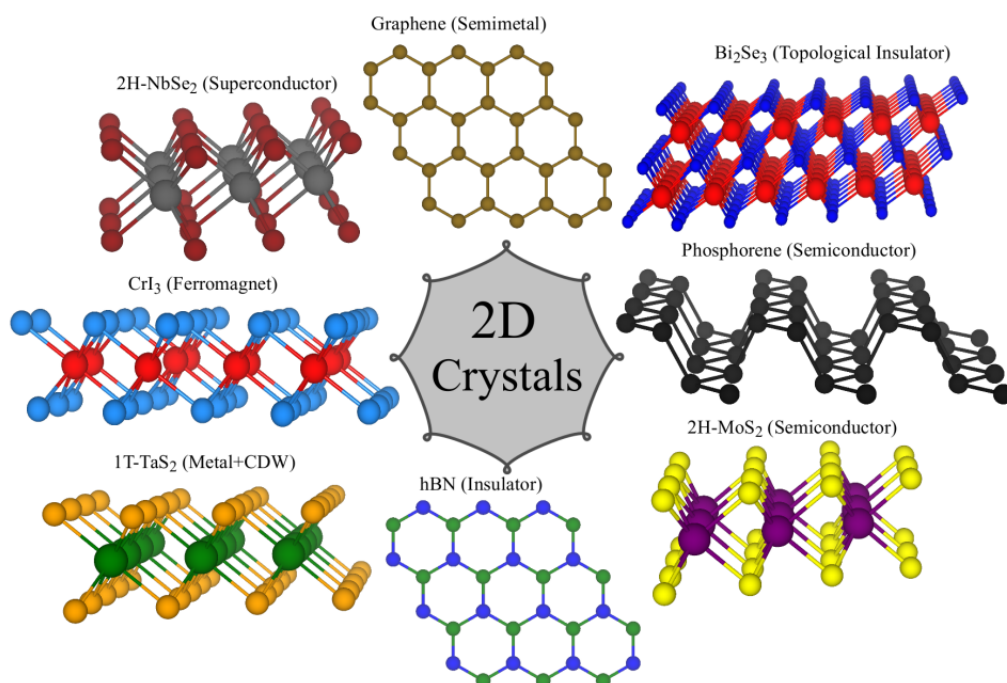


FIGURE 1 – Exemples de quelques cristaux bidimensionnels de van der Waals. Pour chaque matériau, nous montrons la structure d’une monocouche

De plus, l’isolation de divers matériaux bidimensionnels (2D) et la possibilité de les empiler verticalement pour former une nouvelle classe de matériaux appelée hétérostructures de van der Waals a ouvert la voie à la réalisation de véritables dispositifs aux architectures 2D. [1]. Ces matériaux sont constitués de couches d’atomes liés entre eux de manière covalente et maintenues ensemble par les forces faibles de vdW. La technologie actuelle repose sur les hétérostructures de van der Waals pour réaliser les diverses fonctionnalités et applications dont l’Homme a besoin, qu’il s’agisse de l’informatique à grande échelle, du stockage de données ou autres dispositifs à faible consommation d’énergie. Ces matériaux couvrent actuellement une vaste gamme de propriétés. Comme le montre la figure 3, on peut concevoir une infinité de combinaisons d’hétérostructures de vdW en modifiant l’ordre des couches, la séquence d’empilement et le type de composants. Pour ces raisons, il est nécessaire de comprendre et de contrôler les principaux paramètres et les conditions pouvant avoir un impact sur les propriétés physiques de ces matériaux.

De plus, l’isolation de divers matériaux bidimensionnels (2D) et la possibilité de les empiler verticalement pour former une nouvelle classe de matériaux appelée hétérostructures de van der Waals a ouvert la voie à la réalisation de véritables dispositifs aux architectures 2D. [1]. Ces matériaux sont constitués de couches d’atomes liés entre eux de manière covalente et maintenues ensemble par les forces faibles de vdW. La technologie actuelle repose sur les hétérostructures de van der Waals pour réaliser les diverses fonctionnalités et applications dont l’Homme a besoin, qu’il s’agisse de l’informatique

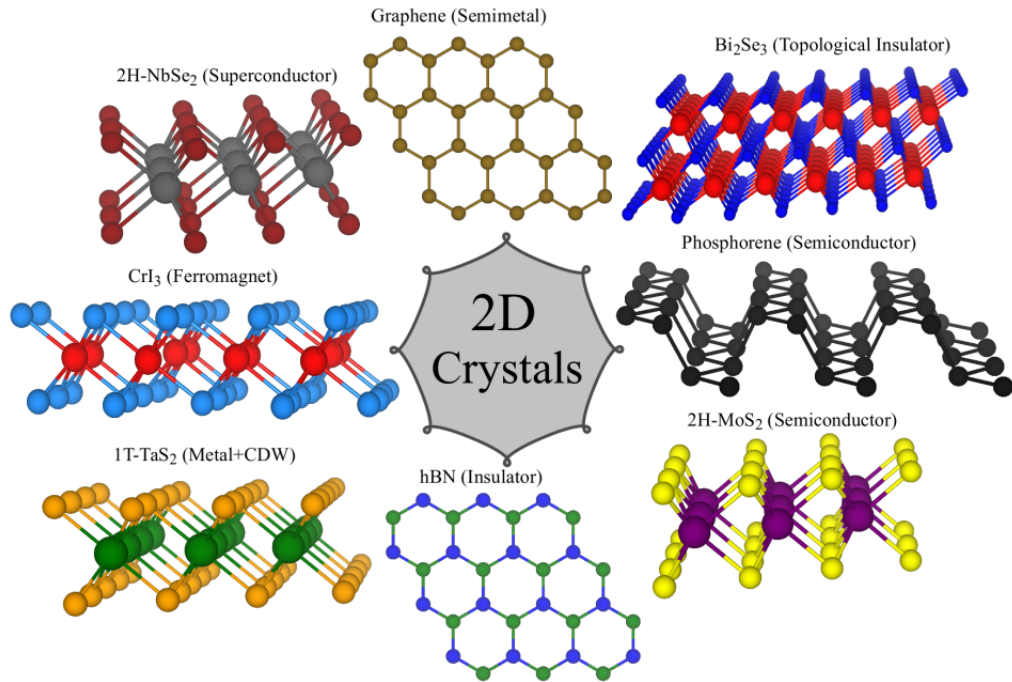


FIGURE 2 – Prototypes de structures cristallines 2D de van der Waals avec leur diverses propriétés [26]

à grande échelle, du stockage de données ou autres dispositifs à faible consommation d'énergie. Ces matériaux couvrent actuellement une vaste gamme de propriétés. Comme le montre la figure 3, on peut concevoir une infinité de combinaisons d'hétérostructures de vdW en modifiant l'ordre des couches, la séquence d'empilement et le type de composants. Pour ces raisons, il est nécessaire de comprendre et de contrôler les principaux paramètres et les conditions pouvant avoir un impact sur les propriétés physiques de ces matériaux.

Notre travail de thèse est divisé en cinq chapitres en plus une introduction et motivation une conclusion et perspectives. Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une présentation bibliographique sur les matériaux 2D et les hétérostructures hybrides en général et en particulier chalcogénures de métaux de transition TMDs et Oxyhalogénures de métaux de transition MOX.

Le second chapitre présente un rappel sur les notions des phonons et la théorie du groupe. Le troisième chapitre présente un rappel sur le magnétisme d'une manière générale une brève description des propriétés électroniques des matériaux et de certains phénomènes importants comme Isolants de Mott et la transition de Mott.

Le quatrième chapitre est consacré aux méthodes *ab-initio* ayant permis l'étude des structures électroniques des matériaux ciblés ici. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les différentes approximations utilisées dans cette thèse sont décrites. Dans ce chapitre, nous donnerons aussi une description détaillée de la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Ces deux théories constituent la base théorique sur laquelle reposent nos calculs numériques. Une présentation assez brève des codes de calcul utilisés est incluse dans ce chapitre. Le cinquième chapitre est consacré à la pré-

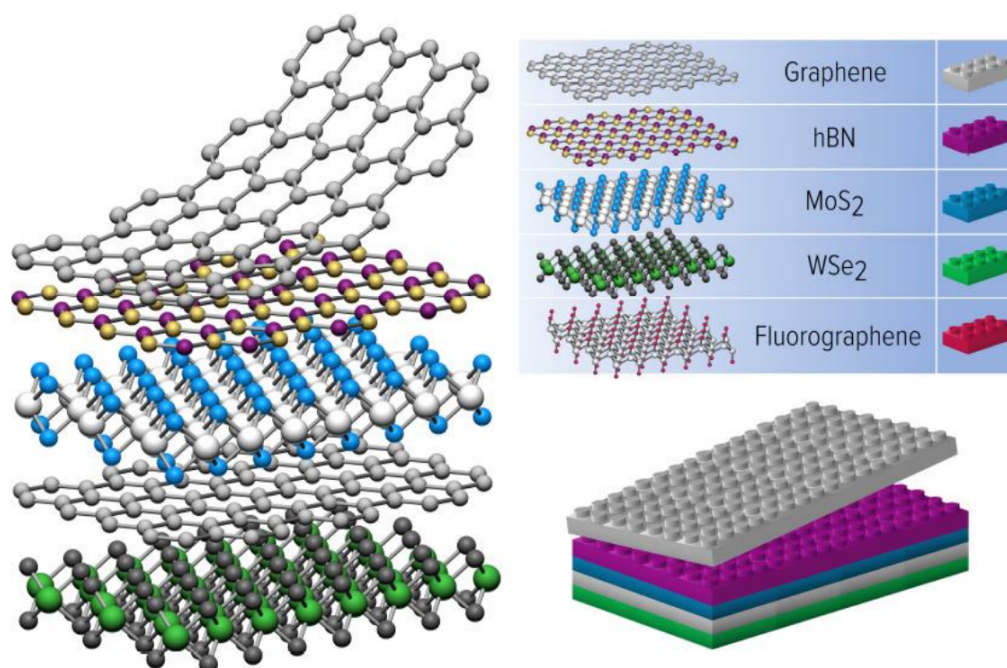


FIGURE 3 – Construction des hétérostructures de van der Waals à partir de monocouches exfoliées. [1]

sensation, à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus. Dans la première partie du chapitre 5 nous présentons les résultats de notre étude sur la structure, la stabilité et les propriétés vibrationnelles des monocouches de MoSe₂ et de WSe₂ et de leurs hétérobicouches de van der Waals MoSe₂/WSe₂. Dans la seconde partie du chapitre 5 nous présentons les résultats de calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des structures 2D de VOCl et de FeOCl et de leurs hétérobicouches antiferromagnétiques VOCl/FeOCl. En dernier lieu, une conclusion générale suivie des perspectives sont présentés pour résumer l'essentiel des points abordés et énumérer les résultats les plus intéressants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

ÉTAT DE L'ART

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux bidimensionnels (2D). Un état de l'art des connaissances sur ces matériaux et leurs différentes applications potentielles. Dans notre étude nous nous sommes intéressé à deux grandes familles de matériaux bidimensionnels, les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) MX_2 où ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) et les oxyhalogénures de métaux de transition MOX ($\text{M} = \text{Fe}, \text{V}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Les TMDs sont des semiconducteurs et les MOX ($\text{M} = \text{Fe}, \text{V}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sont des isolateurs de Mott.

Les matériaux à deux dimensions (2D) sont des matériaux composés d'un ou de plusieurs plans atomiques ou moléculaires. Le premier matériau 2D a été isolé par l'équipe d'André Geim et Konstantin Novoselov en 2004 [17]. Il s'agit du graphène, un seul feuillet atomique de carbone de structure hexagonale. Depuis cette découverte, beaucoup de recherches ont été conduites afin d'améliorer le processus de synthèse des matériaux bidimensionnels (2D).

DICHALCOGÉNURES DE MÉTAUX DE TRANSITION

1.1 Introduction

La possibilité de produire et de concevoir des systèmes à l'échelle nanométrique a élargi l'horizon de la science des matériaux. Parmi les candidats les plus prometteurs pour une nouvelle génération de dispositifs optoélectroniques et photoniques, le graphène et autres matériaux monocouches jouent un rôle clé, en raison de leurs propriétés électroniques uniques et ajustables.

La dispersion électronique linéaire aux points K du graphène donne lieu à de nouveaux phénomènes, tels que l'effet Hall quantique¹ anormal à température ambiante. En outre, le graphène est un bon conducteur électrique et thermique, et les matériaux à base de graphène ont été proposés pour une multitude d'applications, allant des dispositifs électroniques et optiques à grandes vitesses à la production et au stockage d'énergie, en passant par les matériaux hybrides et les capteurs chimiques, voire le séquençage de l'ADN, etc. L'apparition du graphène a ouvert d'autres perspectives pour la fabrication d'autres matériaux bidimensionnels, notamment le phosphorène, le nitrure de bore hexagonale (hBN), le silicène, le stanène et les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs), etc. Des perspectives encore plus passionnantes se sont ouvertes en combinant ces systèmes en hétérostructures, ainsi exploitant et mettant en valeur les caractéristiques des composants individuels.

Parmi ces nouveaux matériaux bidimensionnels candidats, les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) ont récemment fait l'objet d'une grande attention en raison de leurs propriétés uniques, telles qu'une bande interdite importante qui garantit un rapport marche/arrêt (on/off) élevé dans les transistors à effet de champ (FET)[27]. La bande interdite directe fait également des monocouches de TMDs de bons candidats pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Les TMDs sont une classe de matériaux de formule MX_2 , où M est un métal de transition (groupe IV à groupe VI) et X est un chalcogène (S, Se ou Te). La structure de l'un des matériaux TMDs les plus étudiés, le MoS_2 , a été déterminée en 1923 [28]. Il était principalement utilisé comme lubrifiant sec en raison de ses structures en couches similaires à celles du graphite. Les couches atomiquement fines sont maintenues ensemble par de faibles interactions de van der Waals, mais à l'intérieur de la couche, de fortes liaisons covalentes sont établies entre les atomes de métal (M) et de chalcogène (X) formant une structure sandwich X-M-X pour chaque couche de MX_2 . Selon la séquence d'empilement des couches de MX_2 et leur coordination métallique, il existe plusieurs polymorphes dans les TMDs, notamment 1T, 2H et 3R [29]. Comme les différentes phases ont des propriétés électriques différentes, une transition métal-semiconducteur peut être induite par ingénierie de phase, ce qui peut être utilisé pour réduire la résistance de contact, dans la fabrication de dispositifs de stockage d'informations et de dispositifs à forte pente (steep-slope)².

En raison de la faible interaction de van der Waals entre les couches, TMDs peuvent être facilement exfoliés en quelques couches ou même en monocouches. Il y a une transition de la bande interdite (gap) indirecte à la bande interdite directe dans de nombreuses

1. L'effet Hall quantique est une version quantifiée de l'effet Hall qui est observée dans des systèmes électroniques bidimensionnels soumis à de basses températures et à de forts champs magnétiques, dans lesquels la résistance de Hall R_{xy} présente des niveaux qui prennent les valeurs quantifiées.

2. Les transistors à forte pente permettent de réduire la tension d'alimentation et l'énergie par bit d'information calculé par rapport aux transistors à effet de champ (FET) classiques

couches semiconductrices de TMDs lorsque l'épaisseur est réduite à celle de la monocouche. Par exemple, le MoS₂ massif a une bande interdite indirecte de 1.3 eV alors que la monocouche de MoS₂ montre une bande interdite directe de 1.8 eV [30]. La bande interdite directe peut améliorer considérablement l'efficacité de la recombinaison radiative des électrons et des trous, ce qui peut augmenter l'efficacité quantique de la photoluminescence des excitons [31, 32]. En raison de leur sensibilité aux photons, les TMDs bidimensionnels sont des candidats prometteurs pour la conception et la fabrication des futurs dispositifs optoélectroniques, notamment les diodes électroluminescentes (LED), les photodétecteurs, et les phototransistors. De plus, les bandes interdites directes autour de 1-2 eV (domaine de la lumière visible) font des TMDs bidimensionnels des matériaux attrayants pour l'absorption la lumière dans les cellules solaires à couches minces.

Dans cette section, nous allons présenter brièvement les propriétés structurales, électroniques et optiques des TMDs.

1.1.1 Propriétés structurales

Les TMDs sont des cristaux composés d'un métal de transition M et d'un chalcogène nommé ici X (S, Se et Te) (voir la figure 1.1). Ainsi, on représente un TMD avec la formule chimique MX_2 . Ils sont caractérisés par une structure en multi-feuillets (bidimensionnels) empilés suivant la direction de l'axe-c. La nature des liaisons M-X à l'intérieur des feuillets (intrafeuillets) est covalente alors que les liaisons faibles de type van der Waals lient les feuillets (X-X) entre eux (interfeuillets). Chaque feuillet est composé d'un plan d'atomes métalliques pris en sandwich entre deux plans de chalcogène (voir figure 1.2). Les TMDs existent à la fois sous forme de monocouches (2D) et sous forme massive (bulk ou multicouches). Cette dernière peut être vue comme un empilement de monocouches. Les cristaux massifs possèdent une symétrie d'inversion laquelle est brisée dans le cas des monocouches.

H	MX_2 M = Transition metal X = Chalcogen																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

FIGURE 1.1 – Les métaux de transition et les trois éléments chalcogènes cristallisant principalement dans les structures en couches sont mis en évidence dans le tableau périodique. [2]

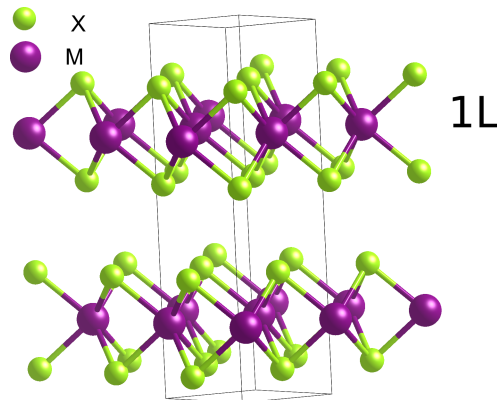


FIGURE 1.2 – Structures atomiques de dichalcogénures de métaux de transition.

Polymorphes de dichalcogénures de métaux de transition

Les TMDs à l'état massif existent dans trois polymorphes différents.

Les différents types d'empilements possibles des monocouches donnent naissance à trois polytypes distincts 1T, 2H, et 3R. [29] Le nombre se réfère aux nombres de monocouches dans la maille de Wigner-Seitz et la lettre à sa symétrie : trigonal (T), hexagonale (H) et rhomboédrique (R) (figure 1.3).

1.1.2 Propriétés électroniques

La propriété la plus importante d'un semiconducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet d'accéder à d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses effectives des électrons et des trous. Elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques et beaucoup d'autres phénomènes.

Les TMDs sont des semiconducteurs. Ils possèdent des bandes interdites dont la largeur dépend du nombre de couches. De nombreuses études des propriétés physiques de ces matériaux ont été conduites et il apparaît que la nature du gap électronique dépend du nombre de couches dû à l'effet du confinement quantique : il est direct pour la monocouche et devient indirecte à partir de deux couches (Figure 1.5).

Lorsque le couplage spin-orbite (SO) est inclus, les bandes de valence des monocouches éclatent autour du point K (voir figure 1.4). Ce phénomène est également dans le cas des cristaux massifs. La séparation Δ_{SO} augmente avec le numéro atomique du métal de transition ou de l'atome de chalcogène. Par exemple, en raison de la plus grande masse de l'atome de tungstène, on a $\Delta_{SO}(\text{WSe}_2) \gg \Delta_{SO}(\text{MoSe}_2)$. En présence du couplage SO, la largeur de gap est diminuée à cause de l'absence de symétrie d'inversion [33]³.

3. la rupture de la symétrie d'inversion. En conséquence, les règles de sélection pour les transitions optiques à travers le gap ont un caractère chirale. Les états de spin opposés dans les bandes de valence et de conduction sont significativement clivés en énergie du fait de l'interaction spin-orbite

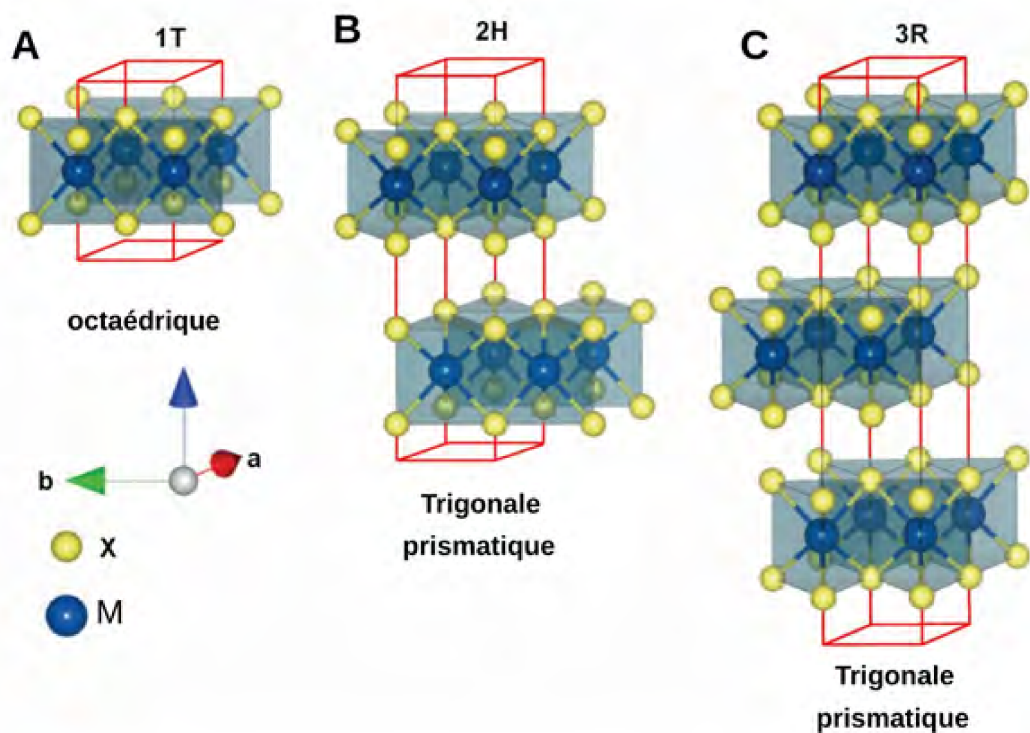


FIGURE 1.3 – Structures cristallographiques des différents polytypes de dichalcogénures de métaux de transitions A) 1T symétrie tétragonale, une monocouche par motif de répétition. B) 2H symétrie hexagonale, 2 monocouches par motif de répétition. C) 3R symétrie rhomboédrique, 3 monocouches par motif de répétition. [3]

1.1.3 Propriétés optiques

La réponse optique⁴ des monocouches de TMDs est dominée par les effets excitoniques. Lorsqu'un photon d'énergie suffisante est absorbé, un électron de la bande de valence peut être excité dans un état de la bande de conduction laissant une absence d'électron ou « trou » dans la bande de valence. Le couple électron-trou est alors protégé par l'interaction coulombienne qui les lie ensemble. On appelle cet état un exciton (X).

La paire électron-trou liée peut également capturer un électron ou un trou supplémentaire pour former un exciton chargé négativement (X^-) ou positivement (X^+), également appelé trion [34]. Des résultats expérimentaux de la photoluminescence montre la présence de deux pics excitoniques A et B (voir la figure 1.6). Dans les monocouches de TMDs, les excitons sont fortement confinés dans le plan et subissent en outre une réduction de l'écrantage en raison du changement de l'environnement diélectrique à l'extérieur de la couche. Chernikov et ses collaborateurs [6] ont proposé que l'écrantage diélectrique soit réduit car les lignes de champ électrique joignant l'électron et le trou commencent à

4. Les propriétés optiques des TMDs sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitants dus à l'interaction de coulomb. Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent les processus d'absorption et d'émission.

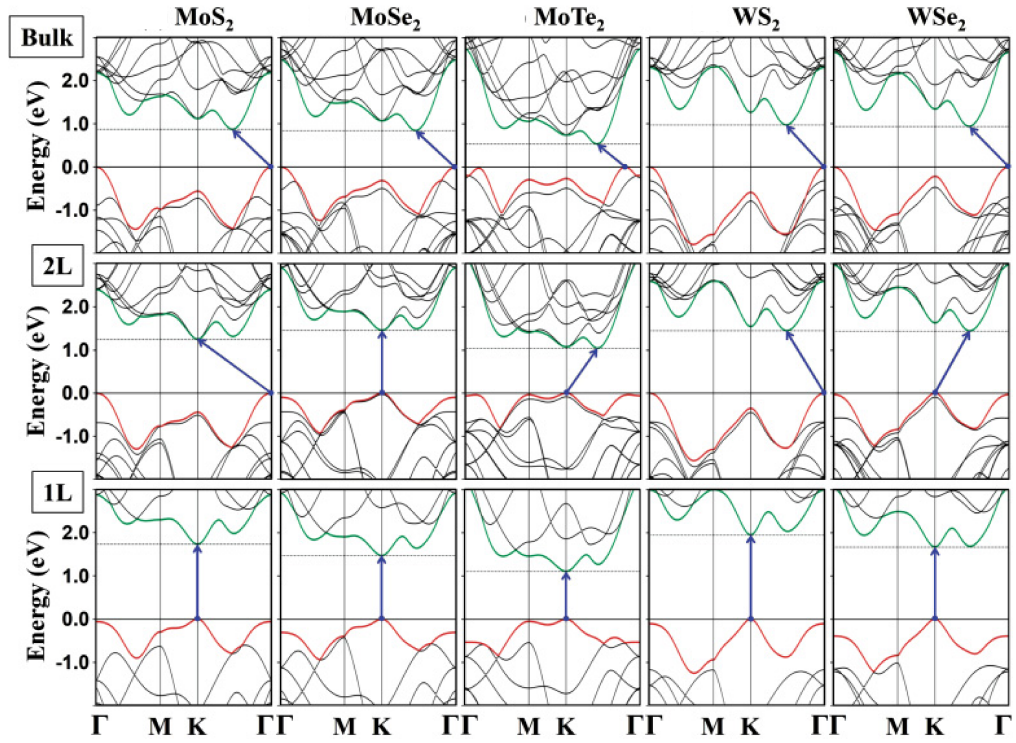


FIGURE 1.4 – Evolution du gap électronique avec l'épaisseur de l'échantillon [4]

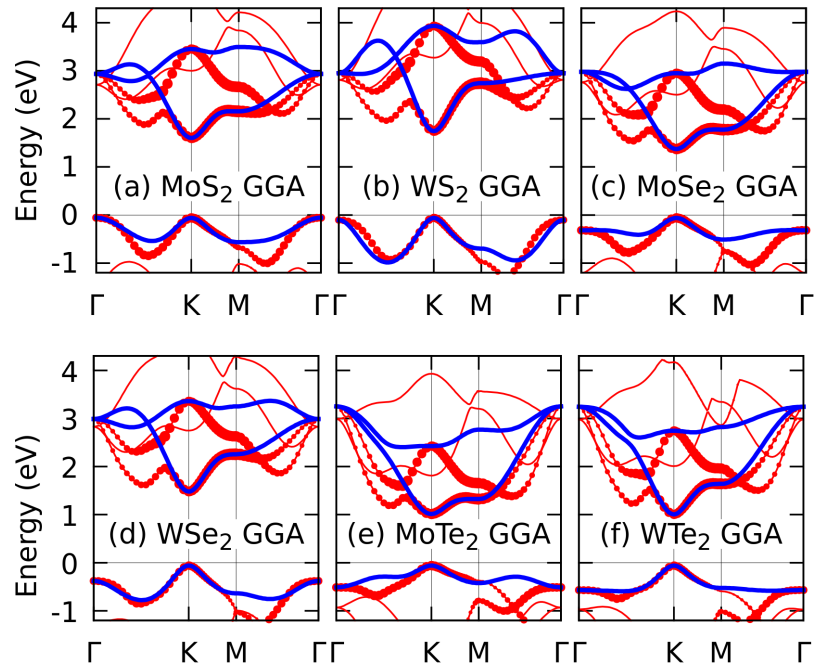


FIGURE 1.5 – Effet du couplage spin-orbite sur la structure de bande. [5]

s'étendre à l'extérieur de l'échantillon, comme le montre la figure 1.6.

Les monocouches de TMDs se distinguent du graphène par leur absence de symétrie d'inversion du réseau cristallin. Pour cette raison, ces matériaux présentent une non-linéarité optique de second ordre susceptible de produire un doublage de fréquence en permettant que l'absorption simultanée de deux photons soit suivie de la rémission d'un seul photon dont l'énergie est la somme des énergies des deux photons absorbés.

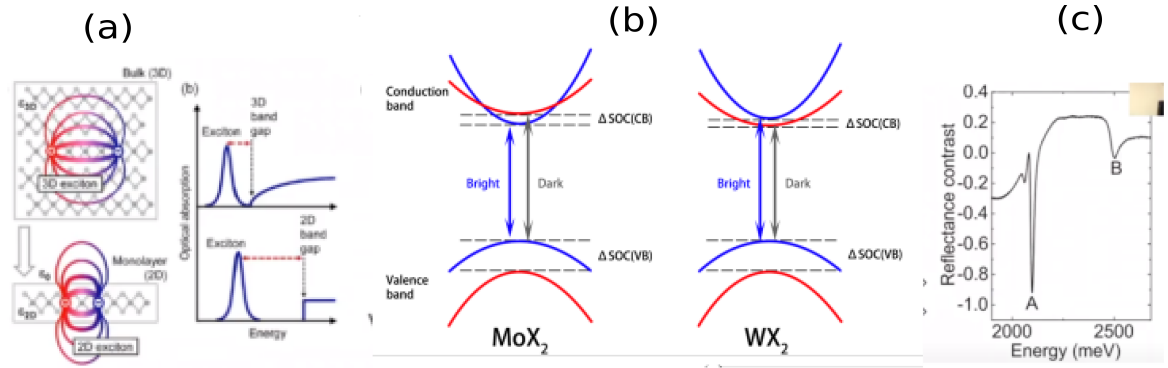


FIGURE 1.6 – (a) Schéma illustratif de la réduction de l'écrantage diélectrique dans les matériaux 2D par rapport à l'état massif. (b) schéma montre la séparation spin-orbite de la bande de valence et de la bande de conduction et les flèches à double pointe indiquent les transitions interbandes. (c) schéma montre l'identification des transitions d'excitons A et B. [6]

1.2 Synthèse des matériaux 2D

Différentes techniques permettent d'obtenir des couches minces de dichalcogénures de métaux de transition : le dépôt par voie électrochimique, chimique, les réactions à l'état solide, par épitaxie de van der Waals ou par pulvérisation. Ces méthodes vont être exposées brièvement dans ce paragraphe.

1.2.1 Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique, qui est également connue sous le nom de méthode du "scotch-tape", consiste à détacher, du matériau massif, des feuillets d'épaisseur variable allant de la monocouche atomique jusqu'à plusieurs dizaines de monocouches, en utilisant un adhésif. Cette méthode a été utilisée pour isoler un feuillet de graphène à partir du graphite en 2004 [17]. La simplicité de cette technique permet d'exfolier de nombreux autres matériaux graphitiques comme h-BN et les TMDs. De plus, la qualité des matériaux exfoliés est généralement élevée et dépend de celle des matériaux de départ.

1.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les dépôts chimiques en phase vapeur consistent à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres

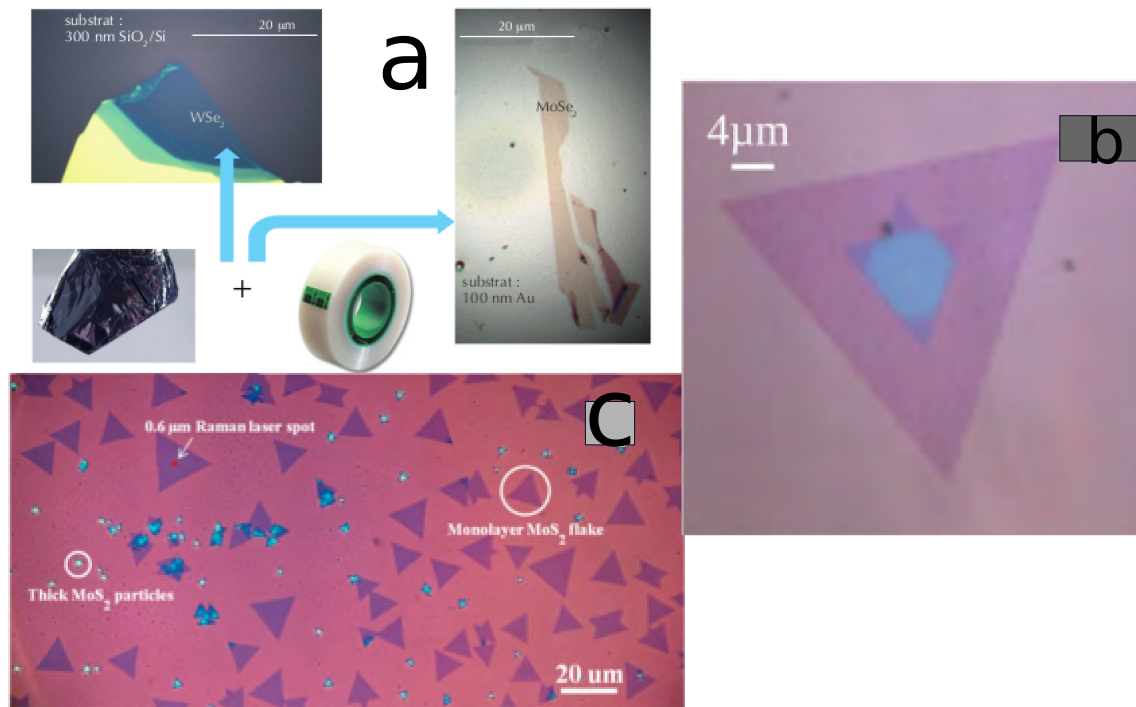


FIGURE 1.7 – a) Image optique d’une monocouche de MoSe₂ et WSe₂ obtenue par exfoliation mécanique, tirée de la référence [7]. b) Image optique d’un feuillet de MoSe₂ obtenu par la technique de dépôt chimique en phase vapeur. c) Image optique en champ clair montrant des feuillets de MoSe₂ élaborés par dépôt chimique en phase vapeur. [8]

gaz. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d’être éliminés hors du réacteur. Récemment, des couches de TMDs de large surface et de haute cristallinité ont été obtenues par des techniques de dépôt chimique en phase vapeur [35, 36, 37]. Récemment, de nombreux efforts ont été faits pour appliquer le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) aux hétérostructures 2D telles que MoS₂/graphene [38], WS₂/MoS₂ [39], et n-MoS₂/p-WSe₂ [40], MoSe₂-WSe₂ [41].

1.2.3 Épitaxie par faisceau moléculaire

L’épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) est une autre technique de l’approche ascendante réalisée dans l’ultravide. Elle permet le contrôle précis du dépôt du nombre de couches avec une haute qualité. Cette technique permet de contrôler une plus grande croissance de TMDs tels que MoSe₂ [42], WSe₂ [43]. Grâce au contrôle précis de la composition chimique des couches et de la température de croissance relativement basse, cette technique s’avère être très prometteuse pour la synthèse d’hétérostructures de van der Waals [44]. En effet, la diversité et le caractère structurale de ces matériaux 2D permet le dépôt de matériaux 2D les uns sur les autres, indépendamment de l’étendue du décalage de réseau (mismatch) grâce à la présence de couplages inter-couches de vdW.

1.3 Domaines d'applications

L'intérêt scientifique pour les TMDs à deux dimensions a considérablement augmenté à partir de 2010 grâce à la découverte de Andrea Splendiani *et al* [31], lorsqu'ils ont isolé une monocouche de MoS₂. La structure cristalline et les caractéristiques électroniques et mécaniques particulières de ces semiconducteurs sont employés en couches minces dans divers dispositifs. Ils sont également utilisés dans l'industrie électronique (transistors à effet de champ), dans le domaine de l'optoélectronique (diodes luminescentes, détecteurs optiques, filtres optiques, fibres optiques, cellules photoélectriques).

1.3.1 Electronique

Les TMDs ont attiré beaucoup d'attention pour leur utilisation possible dans des applications électroniques, en particulier les transistors à effet de champ (FET), avec un grand potentiel pour les dispositifs flexibles et transparents. L'un des premiers transistors à effet de champ (FET) à base de TMDs, un FET à base de WSe₂, a été réalisé en 2004 [45] tandis que le premier transistor à base de MoSe₂ est fabriqué en 2012 [46]. La largeur de bande de valence d'anion du transistors à effet de champ(FET) à base de WSe₂ présente une mobilité des électrons inférieure à $500 \text{ cm}^{-2}\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ à température ambiante, un ration on/off $\approx 10^8$. Par comparaison au FET à base de silicium qui a une mobilité d'environ $1000 \text{ cm}^{-2}\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$, on peut dire que le FET à base de dichalcogénure de métaux de transitions se chauffe moins que celui de silicium (Si).

1.3.2 Optoélectronique

La structure de bandes des monocouches de TMDs s'avère très intéressante pour des applications en optoélectronique. En effet, les monocouches de TMDs possèdent une énergie de bande interdite directe. Par conséquent, elles peuvent absorber ou émettre des photons sans avoir à émettre ou absorber des phonons. Cela augmente de manière considérable le rendement d'émission. L'un des premiers photodétecteurs basé sur MoS₂ [47] a atteint une photo-réponse extrêmement élevée de 880 A W^{-1} , qui est supérieure à celle des photodétecteurs commerciaux de silicium dans la gamme 400-680 nm. En plus du MoS₂, d'autres TMDs, y compris MoSe₂ [48] et WSe₂ [49], ont été utilisés dans la fabrication des phototransistors.

1.3.3 Photovoltaïque (cellules solaires)

La fabrication de cellules solaires à l'aide de TMDs a été accomplie par de nombreux groupes[50, 51] puisque ces matériaux sont des semiconducteurs à gap direct associé à un fort coefficient d'absorption de la lumière visible.

OXYHALOGÉNURES DE MÉTAUX DE TRANSITION

1.4 Introduction

Les oxyhalogénures de métaux de transition MOX ($M = \text{Ti, V, Cr, Fe}$; $X = \text{Cl, Br}$) ont été largement étudiés depuis les années 1970 [52], qui sont connus pour être des systèmes de matériaux quasi- 2D avec des plans atomiques empilés le long de l'axe c et reliés par la force de van der Waals. Le plan basal est constitué de couches atomiques doubles de MO ondulées prises en sandwich entre deux couches d'atomes d'halogène. Dans les systèmes susmentionnés, les atomes de métaux de transition sont disposés en un réseau triangulaires ou en nid d'abeilles tandis que des arrangements rectangulaires apparaissent dans cette famille de matériaux (figure 1.8).

Avec un nombre différent d'électrons $3d$ dans les métaux de transition, ces composés isostructuraux montrent des comportements de transition de phase et des structures magnétiques dans la forme massive. TiOCl connaît deux transitions de phase à 91 et le 48 K, d'une phase paramagnétique normale à une phase incompatible, puis à une phase spin Peierls [53]. Des comportements de transition de phases similaires existent dans TiOBr avec des températures de transition d'environ 67 et 28 K, respectivement [54]. Les deux phases montrent un magnétisme quasi-1D à basse température [53, 54]. Un couplage magnétoélastique fort est observé dans le VOCl (CrOCl) à la température de Neel (T_N) de 80.5 K (13.5 K) [55, 56]. A des température inférieure à T_N , le VOCl possède une superstructure magnétique double avec un plan de facile aimantation, tandis que le CrOCl possède une superstructure magnétique quadruple avec un axe de facile aimantation dirigé le long de l'axe c .

Une transition de phase dont l'origine n'est pas claire, à environ 27.2 K, se produit dans le CrOCl [55]. Le FeOCl possède un état fondamental antiferromagnétique modulé (AFM) avec un T_N de 92 K, et un fort couplage magnétoélastique⁵ est également présent dans ce composé [57]. Récemment, la prédiction théorique de l'état fondamental ferromagnétique (FM) pour la monocouche de CrOCl a réintroduit cette famille de matériaux dans le magnétisme de vdW [11]. Un fort couplage spin-phonon dans les multicouches de CrOCl est révélé par l'anomalie de phonon à environ 27 K à partir des spectres Raman dépendant de la température.

En outre, le CrOCl présente le dichroïsme linéaire optique et une stabilité ambiante à l'échelle atomique. De plus, la température de Curie (T_C) du CrOCl monocouche est largement augmentée par la substitution atomique isoélectronique comme montrées par les calculs théoriques [58, 59]. Par exemple, la T_C des monocouches de CrScl et de CrSeBr prédite théoriquement est d'environ 500 K, soit beaucoup plus élevée que celle des monocouches de CrOCl (160 K) [60]. Comme pour FeOCl , peu d'échantillons monocouches sont obtenus par exfoliation chimique, qui présentent un AFM intrinsèque comme ses contreparties à l'état massif avec une diminution de la T_N de 92 K à 14 K [61].

La réponse magnétique des matériaux ultra-minces a été explorée pendant des décennies. Très récemment et grâce à l'essor que connaît les cristaux magnétiques exfoliables, l'intérêt pour l'étude du magnétisme à 2D a ressurgi. Les oxychlorures de métaux de transition MOCl ($M = \text{Ti, V, Cr et Fe}$) constituent une nouvelle famille de matériaux magnétiques de type van der Waals. Ils sont des isolants magnétiques de Mott en raison des corrélations électroniques dont l'état fondamental possède des températures de Néel re-

5. Un matériau magnétoélastiques qui consiste une transition par l'action d'une déformation.

lativement élevées. Ils se caractérisent par des couches empilées en sandwichs $X-M_2O_2-X$ qui sont reliées entre elles par la faible interaction de van der Waals. Selon une étude récente, cette famille présente une faible énergie d'exfoliation, une grande polarisation de spin et un ordre magnétique dépendant de l'épaisseur. Les oxychlorures de métaux de transition ont récemment été étudiés en raison de leurs propriétés magnétiques de faible dimension. Le comportement magnétique particulier de ces composés isostructuraux trouve son origine dans l'ordre orbital de nombreux électrons $3d$ des ions M^{3+} .

1.4.1 Propriétés structurales

Les oxychlorures de métaux de transitions (MOCl) sont des membres de la famille des oxyhalogénures de métaux de transition avec une structure cristalline en couches de van der Waals. Il cristallise dans une structure orthorhombique (groupe spatial $Pmmn$) (voir figure 1.8 a). Les atomes M forment des pyramides alternées délimitées par quatre atomes d'oxygène et deux de chlore. La couche de MO est contenu entre les couches de chlore. Les monocouches de MOCl sont empilées le long de la direction c avec une distance intercouche d comme le montre la figure 1.8 b.

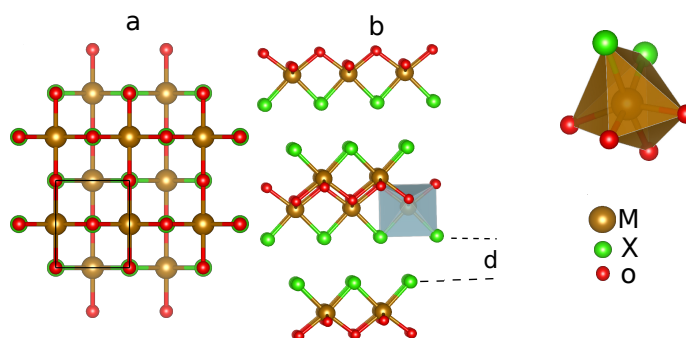


FIGURE 1.8 – Structures cristallines des cristaux MOX ($M = \text{Ti, V, Cr, Fe}$; $X = \text{Cl, Br}$).

1.5 Structure de bandes

Il existe plusieurs études des structures de bandes des oxychlorures de métaux de transitions (MOCl) montrant le caractère métallique de ces matériaux. Cependant, d'autres études montrent que ces matériaux sont des semiconducteurs[62]. Une étude plus récente a montré que ces matériaux sont des isolants Mott-Hubbard [63]. Dans le cas des système $d5$ tel que FeOCl , la situation n'est pas si simple. Plusieurs informations quantitatives telles que l'énergie de transfert de charge, l'interaction de Coulomb $d-d$, la largeur de bande de valence, la largeur de la bande d et l'interaction d'hybridation sont nécessaires pour expliquer le comportement électronique de ces systèmes.

Les calculs DFT+HSE06 (hybride) [9] de la structure électronique de la monocouche de FeOCl [Fig.1.9] indiquent que les états ferromagnétiques et antiferromagnétiques sont pratiquement dégénérés avec des intervalles de bande indirects de 2.70 et 2.50 eV, respectivement.

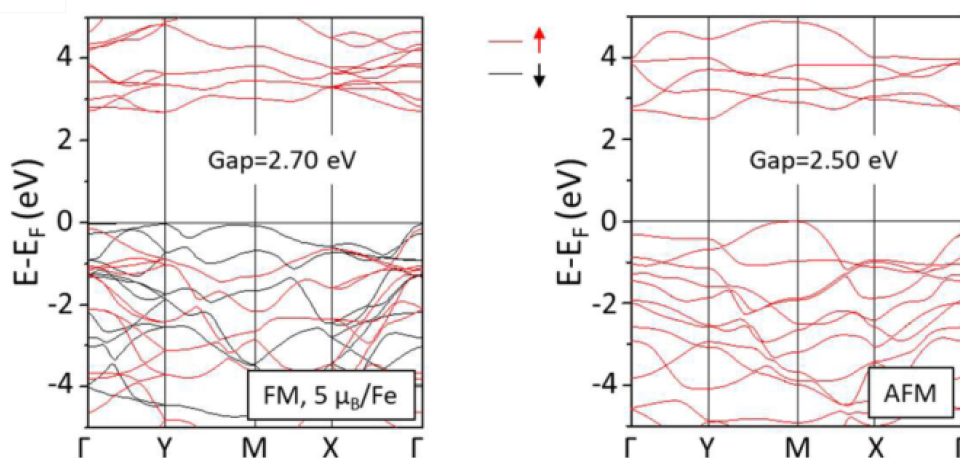


FIGURE 1.9 – Structure de bande de FeOCl pour un ordre ferromagnétique (à gauche) et antiferromagnétique (à droite). [9]

1.6 Applications technologiques

Un couplage magnétoélastique puissant dans VOCl [56] peut être utilisé pour le développement de capteurs et d'actionneurs magnétoélastiques. Avec la structure en couches, le VOCl présente une excellente propriété de diffusion d'ions et a été proposé comme l'un des meilleurs matériaux cathodiques⁶ [64, 65]. La dimensionnalité peut affecter les propriétés physiques du MOCl. Comme la dimensionnalité du VOCl peut être réduite à 2D, de nouvelles propriétés physiques peuvent émerger ouvrant des perspectives pour d'applications en électronique. Par exemple, une étude théorique récente a prédit que CrOCl en monocouches pourrait présenter un ferromagnétisme intrinsèque avec une température de Curie élevée de l'ordre de 160 K [11], suggérant des applications dans des dispositifs à faible consommation d'énergie. Avec sa structure en couches et ses propriétés électriquement isolantes, le VOCl pourrait servir de couches actives pour des dispositifs de mémoires, et s'avère être très prometteur pour réduire la consommation d'énergie et améliorer la fiabilité des dispositifs [10]. Les mesures magnétiques et les résultats de la diffraction des neutrons sur poudre ont montré que le VOCl sous forme de cristal possède une phase antiferromagnétique AFM en dessous de 80 K [66, 56] alors que les mesures magnétiques révèlent que la monocouche de VOCl a une phase ferrimagnétique de type N à 150 K.

Le FeOCl est un excellent hôte inorganique pour l'intercalation de diverses espèces atomiques afin de former des systèmes hybrides à cause des interactions vdW faibles entre les couches. Par exemple, les nanofeuillets hybrides FeOCl/hydroxyde de fer montrent une performance catalytique supérieure par rapport aux plans de FeOCl purs dans la dégradation des molécules de colorant dans l'eau [67]. Ce composé a également été utilisé [68, 69, 70] comme matériau cathodique pour les batteries au lithium rechargeables. La

6. Les matériaux cathodiques sont généralement le facteur limitant pour la fabrication de batteries lithium-ion fiables.

substitution topochimique des couches Cl dans FeOCl avec des couches OH ont été utilisées pour stabiliser les ions Li intercalés et ainsi améliorer la performance de la cathode. Plusieurs études récentes ont montré que les monocouches FeOX peuvent constituer une excellente plateforme pour la construction de nouveaux dispositifs spintroniques à l'échelle nanométrique [71].

1.7 Synthèse des matériaux FeOCl et VOCl

Des couches minces de FeOCl ont été précédemment synthétisées et explorées d'un point de vu scientifique fondamental mais aussi au vue du grand nombre d'applications possibles [72]. La première tentative d'exfoliation d'un composé FeOCl intercalé dans du benzoate de sodium a été rapportée en 2013 [73]. De nombreux autres groupes ont tenté de synthétiser des nanoplaquettes de monocouches de FeOCl par diverses méthodes. En outre, les propriétés magnétiques des échantillons de FeOCl exfoliés n'ont pas encore été étudiées, mais la probabilité que le FeOCl exfolié s'avère être une source pour un nouveau matériau magnétique 2D justifie une enquête plus approfondie. Les multicouches nanométriques de FeOCl, dont les propriétés magnétiques diffèrent de celles du FeOCl à l'état massif, indiquent également la présence d'un magnétisme frustré⁷. Ces résultats suggèrent que les nanofeuillets de FeOCl exfoliés chimiquement sont une source pour un nouveau matériau magnétique bidimensionnel. [61].

Les monocristaux VOCl ont été préparé selon la méthode de transport chimique en phase vapeur (CVT). La configuration expérimentale de la synthèse de VOCl à 2D est illustrée à la figure 1.10. Les monocristaux de VOCl en couches carrées de dimensions latérales allant jusqu'à plusieurs millimètres ont été obtenues [10].

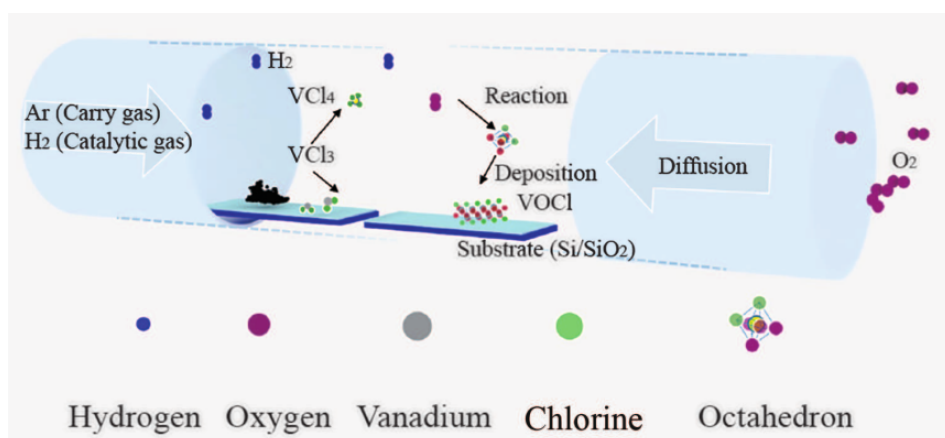


FIGURE 1.10 – Illustration du processus de synthèse de VOCl. [10]

Une étude a récemment montré que pour les oxyhalogénures de métaux de transition, l'énergie d'exfoliation calculée est beaucoup plus petite que celle du graphite, ce qui indique que les monocouches de MOX peuvent être facilement préparées à partir

7. Les interactions magnétiques sont frustrées, si un spin ne peut pas arranger son orientation de manière à profiter de l'interaction avec ses voisins.

de leurs structures massives [11] à l'aide d'approches expérimentales semblables à celles utilisées pour isoler le graphène à partir du graphite. En particulier, nous notons que l'énergie d'exfoliation du CrOCl est d'environ 0.208 J/m^2 , ce qui n'est que deux-tiers de celle du graphite, impliquant sa faisabilité expérimentale supérieure (voir la figure 1.11). En raison des faibles interactions de vdW dans les composés MOX, ces monocouches pourraient être de grands candidats pour construire des hetrostructures de vdW pour la nanoélectronique.

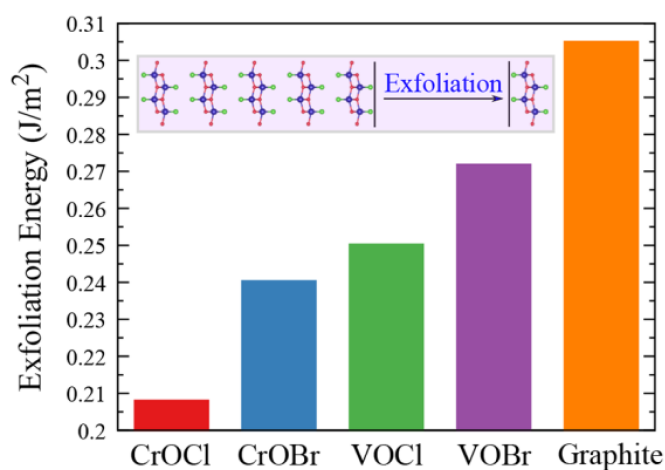


FIGURE 1.11 – Énergie d'exfoliation de certains oxyhalogénures de métaux de transition et du graphène. [11]

HÉTÉROSTRUCTURES DE VAN DER WAALS

1.8 Empilement de matériaux 2D

Depuis la première exfoliation du graphène en 2004, la communauté scientifique a découvert plus de 2500 autres matériaux en couches, de faibles épaisseurs appelés matériaux bidimensionnels ou matériaux 2D ou encore matériaux graphitiques. Bien que ces matériaux présentent une large gamme de propriétés électriques, chimiques, optiques et mécaniques étonnante, la découverte la plus stupéfiante est sans doute le fait que ces cristaux peuvent être combinés librement pour créer des matériaux entièrement nouveaux. Il a rapporté que lorsque deux ou plusieurs matériaux graphitiques sont placés les uns sur les autres, leurs propriétés changent et un matériau aux propriétés hybrides nouvelles émerge, ouvrant la voie à la conception de nouveaux matériaux et de nanodispositifs. Les propriétés de ces matériaux hybrides peuvent être contrôlées en jouant sur le type d'empilement, ainsi ouvrant la voie à l'utilisation de ce degré de liberté unique pour le contrôle à l'échelle nanométrique des matériaux composites et des nano-dispositifs dans les technologies futures.

Alors que de fortes liaisons covalentes assurent la stabilité des cristaux 2D dans le plan, ces matériaux sont appelés hétérostructures van der Waals parce que les couches atomiquement minces sont attachées les unes aux autres par une faible interaction appelée interaction de van der Waals semblable à la façon dont un scotch collant se fixe à une surface plane. Étant donné que tous les atomes et toutes les molécules s'attirent les uns aux autres par les forces universelles de van der Waals (vdW), il n'y a pratiquement aucune limite à la façon dont tous ces nouveaux matériaux super-minces peuvent être assemblés en piles, tout comme les blocs de Lego (voir fig. 3).

En raison de leurs propriétés uniques de couplage intercouche et optoélectronique, ces matériaux sont d'un intérêt considérable pour la nanoélectronique de nouvelle génération car ils permettent de créer des structures adaptées à un usage spécifique. Les hétérostructures de van der Waals ouvrent de grandes perspectives pour créer de nombreux métamatériaux et de nouveaux dispositifs en empilant un certain nombre de couches atomiquement minces. Des centaines de combinaisons deviennent possibles autrement inaccessibles dans les matériaux tridimensionnels traditionnels, donnant potentiellement accès à de nouvelles fonctionnalités inexplorées de dispositifs optoélectroniques ou des propriétés de matériaux inhabituelles.

Outre le contact entre les différentes couches atomiques 2D, les surfaces passivées et sans liaisons pendantes des cristaux 2D peuvent se lier à d'autres matériaux de dimensions différentes par la force de van der Waals. Par conséquent, la fabrication d'hétérostructures de van der Waals de dimensions mixtes pourrait être réalisée en hybridant des cristaux 2D, notamment le graphène, avec des points quantiques ou des nanoparticules 0D, des nanostructures 1D telles que des nanofils ou des nanotubes de carbone, ou des matériaux 3D à l'état massif.

1.9 Hétérostructures de van der Waals

La diversité de ces matériaux 2D est encore multipliée par la possibilité d'isoler une monocouche et de la combiner avec d'autres verticalement ou latéralement, ceci génère une nouvelle classe d'hétérostructures de van der Waals. Ces structures hybrides repré-

sentent un nouveau champ de recherche en science des matériaux qui est particulièrement novateur et dynamique. D'une manière générale, il existe deux types d'hétérostructures 2D possibles : (1) les **hétérostructures vertical ou de van der Waals** obtenues par empilement de deux ou plusieurs matériaux 2D différents couche par couche l'une sur l'autre [1, 74, 75]. (2) les **hétérostructures latérales** réalisées à partir de connexions dans le plan entre différents feuillets [76, 77, 78, 79]. Traditionnellement, ce sont les hétérostructures verticales qui ont attiré le plus d'attention [39, 80, 81], en raison de leurs propriétés uniques, telles que l'absence de liaisons pendantes, une grande zone d'interface entre les composants et une épaisseur à l'échelle atomique.

Les hétérostructures de van der Waals sont des candidats prometteurs pour la prochaine génération de nanotechnologies. En combinant des matériaux 2D dans la direction verticale, les hétérostructures vdW peuvent être formés. Dans de telles combinaisons les propriétés structurales des constituants 2D sont préservées dans le plan étant donné qu'elles ne sont maintenues ensemble que par des forces faibles de van der Waals.

L'empilement des matériaux 2D est sujet à des questionnements fondamentaux en termes de propriétés physiques (isolant, conducteur, semi-conducteur), d'arrangement structural et de constituants atomiques. À partir du choix des constituants, il faut prendre en considération le décalage du réseau, les interactions chimiques possibles, l'alignement des bandes à l'interface, les propriétés souhaitées, etc lors de la construction des hétérostructures de van der Waals [82, 83]. L'empilement de différents matériaux bidimensionnels donne naissance à une nouvelle structure dans laquelle les caractéristiques physiques intrinsèques des constituants sont en grande partie préservées mais, en outre, présentent des nouvelles propriétés particulières qui ne sont pas présentes dans les éléments constitutifs individuels. Les nouveaux composés ainsi obtenus étendent considérablement le champ d'applications des matériaux parents. Par exemple, la prise en sandwich de monocouches de TMDs entre des couches de nitrure de bore hexagonal (hBN) améliore considérablement leurs propriétés optiques et électriques [84]. Une autre propriété très intéressante des hétérostructures de TMDs est l'alignement relatif des bandes. Presque toutes les hétérostructures de TMDs ont un alignement de bande de type II avec les bandes d'énergie les plus basses pour les électrons et les trous situés dans différents couches. L'alignement de bande de type II conduit à un transfert de charge rapide des porteurs optiquement excités dans les hétérostructures de van der Waals à base des TMDs. Dans l'hétérostructure de TMDs, l'exciton intercouches a été initialement obtenu dans une hétérostructure $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ [85]. L'exciton intercouches se compose de porteurs de charge spatialement séparés. Le recouvrement (spatial) des fonctions d'ondes des électrons et des trous est réduit, ce qui se traduit par une durée de vie considérablement améliorée des excitons intercouches.

Les calculs *ab-initio* estiment que la force de l'oscillateur des excitons intercouches est beaucoup plus petite que celle des excitons intracouches, tandis que les mesures de spectroscopie à photocourant de l'hétérostructure $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ montrent que le photocourant des excitons intercouches est 200 fois plus petit que pour les excitons intracouches, ce qui suggère que la force de l'oscillateur est de deux ordres de grandeur plus petite que celle des excitons intracouches [12] (voir la figure 1.12). Néanmoins, il existe peu d'études sur les hétérostructures de van der Waals ferromagnétiques (FM) [86], ce qui constitue un handicap pour l'application des hétérostructures en spintronique et dans les dispositifs de mémoires. Par exemple, les hétérostructures MoS_2/VS_2 et WS_2/VS_2 possèdent des

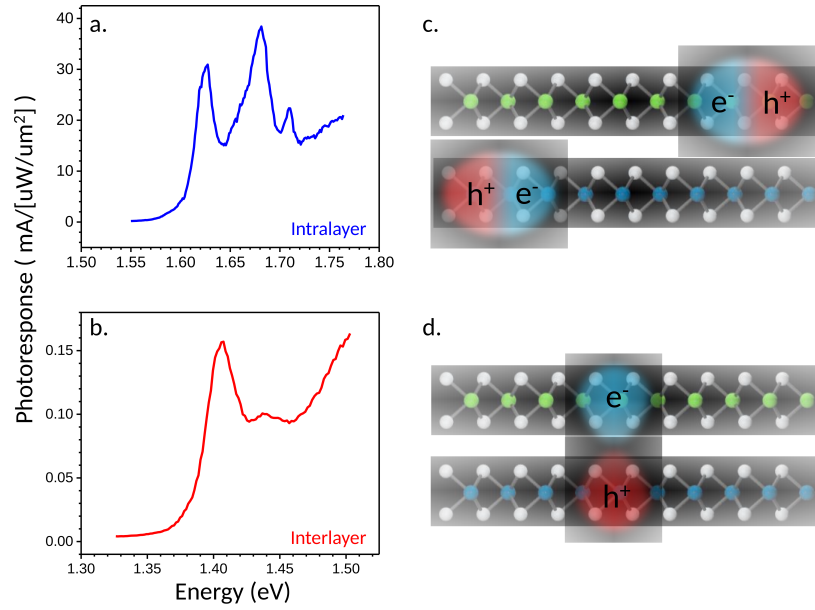


FIGURE 1.12 – Comparaison de la photoréponse des excitons intercouche et intracouche. **a** et **b**, montrent la photoréponse en fonction de l'énergie d'excitation laser pour les gammes d'énergie intracouche et intercouche, respectivement. **c** et **d**, représentent le recouvrement de la fonction d'onde entre les électrons et les trous pour les excitons intracouche et intercouche, respectivement. L'exciton intercouche a un recouvrement faible de la fonction d'onde électron-trou, et donc un élément de matrice dipolaire et une force d'oscillateur plus petits comparé à l'exciton intracouche. [12]

états fondamentaux FM, qui sont des candidats prometteurs pour le développement de dispositifs spintroniques et optoélectroniques de nouvelle génération [87]. Une autre hétérostructure magnétique étudié en 2021, GaN/CrI₃ [88], composée d'un semiconducteur de nitrure de gallium à large bande et d'un semiconducteur ferromagnétique intrinsèque, est potentiellement utile pour les transistors spintroniques à effet de champ de faible dimension. Ces hétérostructures sont entièrement réalisées à la main et les procédés de fabrication présentent plusieurs inconvénients tels que la difficulté d'aligner les réseaux de cristaux (avec une précision atomique) des différents matériaux adjacents ou d'éviter de piéger les adsorbats ambiants entre les couches, ce qui réduit leurs performances et leur reproductibilité.

NOTIONS SUR LES PHONONS ET THÉORIE DES GROUPES

2.1 Introduction

DANS un solide, la conduction de l'énergie ne peut se faire que de deux manières : soit par voie électronique soit par vibrations atomiques. Dans les matériaux conducteurs comme les métaux, les effets électroniques sont dominants mais lorsque les électrons sont fortement liés au noyau comme dans les isolants ou les semiconducteurs alors l'énergie ne peut se transmettre que via les vibrations du réseau cristallin.

L'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée car ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques des solides et responsable de nombreux phénomènes. Citons par exemple la capacité thermique, les conductivités thermiques et électriques, la piezoélectricité, la propagation du son, et enfin certains aspects de l'interaction avec des radiations de type rayons X ou neutrons avec le cristal.

2.2 Théorie de la dynamique du réseau

Dans un modèle parfait du réseau cristallin, on suppose que les atomes (ou les ions) sont fixes sur les sites du réseau cristallin. Cette approximation peut être considérée comme valide à température nulle. A température finie, chaque ion possède une certaine énergie thermique et par conséquent présente un certain mouvement autour de sa position d'équilibre. Même à température nulle, les ions ne peuvent pas être immobiles (relation d'incertitude d'Heisenberg). L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons) [89].

2.2.1 Notion de phonon

Le terme « phonon » fut introduit en 1932 par Yakov Frenkel. En associant les travaux de Planck sur le rayonnement thermique puis ceux de Debye, Frenkel a observé une analogie quasi-parfaite entre le rayonnement thermique associé aux ondes électromagnétiques et le transport thermique associé aux ondes mécaniques. Ainsi, par analogie avec

un quanta d'énergie de vibration lumineuse appelé photon, on associe le terme « phonon » à un quanta d'énergie de vibration ionique.

2.2.2 Définition du phonon

En physique de la matière condensée, un phonon (du grec ancien *φωνή* phonê, la voix) désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin, c'est-à-dire un « paquet élémentaire de vibration » ou « paquet élémentaire de son » : lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence définie ν cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie $h\nu$, h étant la constante de Planck. Ce paquet est considéré comme une quasi-particule, à savoir une particule fictive associée au son. Le cristal échange des phonons lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie [90]. Le concept de phonon permet une analogie avec la lumière qui possède des propriétés similaires : elle se manifeste tantôt comme une onde, tantôt comme un paquet d'énergie $h\nu$, qui correspond à une particule élémentaire : le phonon obéit à la dualité onde-corpuscule. Ainsi, le phonon peut être modélisé d'une part comme une particule énergétique dépourvue de masse et d'autre part comme une onde. La vraie définition des phonons se trouve dans le monde quantique où un phonon est un quantum d'énergie de vibration d'un réseau cristallin.

2.2.3 Propriétés des phonons

Les comportements ondulatoires

Par analogie à un photon, un phonon sous sa forme ondulatoire est caractérisé par une fréquence ν , une longueur d'onde λ et un vecteur d'onde $\mathbf{q}$ dont l'amplitude est égale à $2\pi/\lambda$. De plus, comme toutes ondes, les phonons peuvent se réfléchir, se réfracter, interférer et diffracter dans des conditions analogues à celles des photons.

Polarisations

D'une manière générale, trois types de polarisations possibles existent pour une direction donnée : une polarisation parallèle au vecteur d'onde (modes longitudinaux) (L) et deux polarisations perpendiculaires (modes transverses) (T) voir la figure 2.1a. On distingue ainsi quatre polarisations : TA, LA, TO, et LO. Le nombre de branches par polarisation dépend de la maille cristalline. Dans le cas d'un cristal bidimensionnel, à chaque vecteur d'onde $\mathbf{q}$ correspond :

(a) Un mode de polarisation longitudinale où le déplacement du plan d'atomes se fait dans la direction parallèle à la direction de propagation de l'onde (voir figure 2.1b) ;

(b) Deux modes de polarisation transversale où le déplacement des atomes se fait dans les directions perpendiculaires à $\mathbf{q}$. Dans le cas d'un cristal bidimensionnel, une seule polarisation transversale existe comme l'illustre la figure 2.1c.

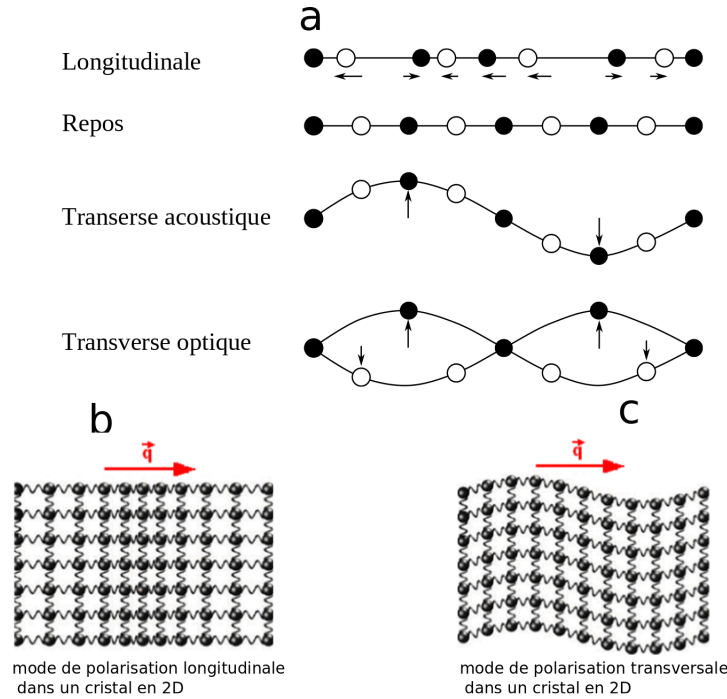


FIGURE 2.1 – Représentation des différents modes de vibration.

2.3 Classement des modes de vibration du réseau

Dans un cristal possédant N atomes par maille vibrante dans l'espace à 3 dimensions le nombre de degrés de liberté de mouvement est de $3N$.

$$3 \text{ atomes} \times \text{Dimensions} \iff 3N \text{ phonons}$$

Soit 3 phonons acoustiques $[2TAet1LA]$ et $(3N-3)$ phonons optiques $[(2N-2) \text{ TO et } (N-1) \text{ LO}]$. Dans un solide, il y a deux types de phonons : des phonons "acoustiques" et des phonons "optiques". Les modes acoustiques sont ceux qui correspondent aux ondes sonores dans le réseau. Ces modes ont des fréquences faibles, donc de grandes longueurs d'onde et ils sont référencés à la symétrie du cristal. Les modes optiques sont présents dans les solides qui comportent deux ou plusieurs atomes par maille primitive de Wigner-Seitz. Ils sont appelés optiques car ils peuvent être engendrés par le champ électrique d'une onde lumineuse dans le domaine de l'infrarouge. Nous pouvons facilement les observer dans les cristaux ioniques car ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites cristallographiques adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant dans le temps.

2.4 Étude théorique

2.4.1 Phonons dans un système unidimensionnel

Pour étudier les propriétés physiques des ondes du réseau cristallin, il est plus judicieux, dans un premier temps, d'étudier le cas simple d'une chaîne linéaire monoatomique. Pour ce faire, nous considérons une chaîne linéaire monoatomique composée d'un seul type d'atomes séparés d'une distance a les uns des autres. La figure 2.2 illustre ce système. Les atomes ont une masse m et interagissent entre eux de façon harmonique, avec C la constante de force. Nous notons u_s le déplacement du plan s par rapport à sa position à l'équilibre.

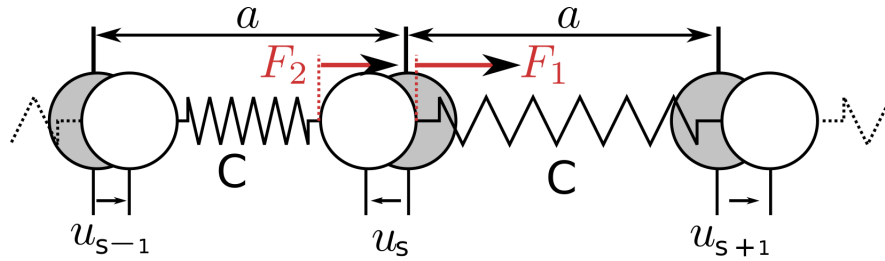


FIGURE 2.2 – Représentation de la chaîne unidimensionnelle monoatomique avec la modélisation par une chaîne masses-ressorts.

Nous supposons que la force causée sur un plan s par le déplacement du plan $s + p$ est proportionnelle à la différence $u_{s+p} - u_s$ et que seules les interactions entre proches voisins sont considérées, si bien que $p = \pm 1$. La force totale exercée sur un plan s provient des plans $s \pm 1$:

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (2.1)$$

soit

$$F_s = -C(2u_s - u_{s+1} - u_{s-1}) \quad (2.2)$$

Cette loi est une fonction linéaire des déplacements et a la forme de la loi de Hooke. L'équation du mouvement du plan s est :

$$F_s = m \frac{d^2 u_s}{dt^2} = m \ddot{u}_s = -C(2u_s - u_{s+1} - u_{s-1}) \quad (2.3)$$

Nous cherchons des solutions sous forme d'ondes planes progressives harmoniques

$$u_s(x, t) = u_0 e^{i(Kx - \omega t)} \quad (2.4)$$

où $x = na$ et k le vecteur d'onde.

$$u_s(K + \frac{2\pi}{a}) = u_s \quad (2.5)$$

Il est important de noter que la fonction d'onde u_s doit satisfaire au théorème de Bloch. Par conséquent, la connaissance des déplacements pour $K \in [-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}]$ suffit. Cet intervalle s'appelle la première zone de Brillouin (figure 2.3). Nous nous contentons usuellement de représenter les phonons dans cette zone, voire dans la demi-zone $[0; -\frac{\pi}{a}]$ puisque les relations de dispersion sont paires.

En insérant la forme de la solution dans l'équation du mouvement 2.3, nous obtenons les courbes de dispersion qui donnent la relation entre la pulsation ω et le vecteur d'onde k :

$$\omega = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{Ka}{2}\right) \right| \quad (2.6)$$

avec

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{m}} \quad (2.7)$$

Cette relation de dispersion¹ correspond aux modes propres de vibration du réseau cristallin.

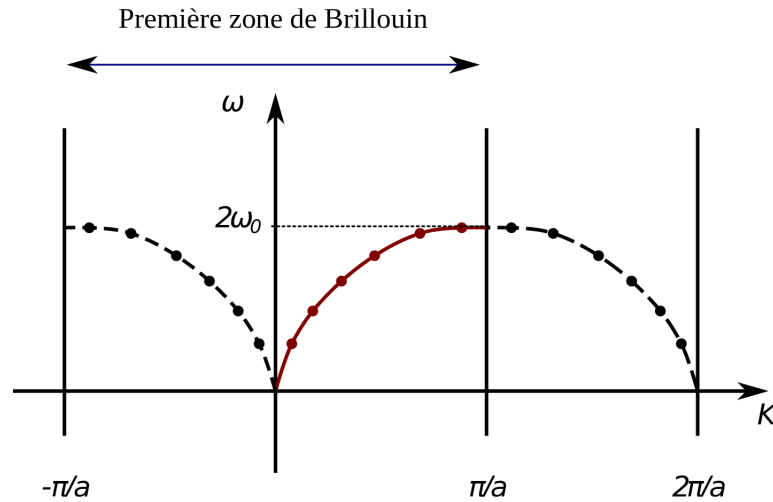


FIGURE 2.3 – Relation de dispersion d'un réseau unidimensionnel avec un couplage entre premiers voisins. [13]

2.4.2 Vitesses des phonons

A partir des relations de dispersion, il est possible de définir deux vitesses caractéristiques pour chacune des branches de polarisation. La vitesse de groupe², v_g , correspond à la vitesse moyenne statistique à laquelle se déplacent les phonons dans le milieu. Cette vitesse de propagation d'un phonon dans le réseau, qui correspond notamment à la vitesse de propagation du son dans un solide, est donnée par la pente de la relation de

1. En physique, une relation de dispersion est une relation entre la pulsation ω et le vecteur d'onde K d'une onde monochromatique.

2. la vitesse de propagation du paquet d'ondes : elle correspond à la vitesse du transport de l'énergie ou de l'information dans les milieux dispersifs.

dispersion .

$$v_g = \frac{d\omega}{dK} = \left(\frac{Ca^2}{m}\right)^{1/2} \cos \frac{1}{2}Ka \quad (2.8)$$

la vitesse du son ne dépend pas de sa fréquence mais de la constant de force C , de la distance interatomique et de la masse de ces atomes.

La vitesse de phase v_{ph} correspond à la vitesse à laquelle se déplace la phase de l'onde qui se propage dans le milieu.

$$v_{ph} = \frac{\omega}{K} \quad (2.9)$$

2.4.3 Phonons dans un système tridimensionnel

Les résultats obtenus dans le cas de la chaîne linéaire monoatomique seront généralisés au cas d'un cristal infini s'étendant dans les trois directions de l'espace et contenant N atomes dans chaque cellule primitive. Nous utiliserons toujours l'approximation harmonique pour déterminer les modes de vibration dans laquelle les forces agissant sur un atome lorsque les autres s'éloignent de leurs position d'équilibre sont proportionnelles aux déplacements de ces derniers. On rappelle que cette approximation n'est justifiée que pour des oscillations de faibles amplitudes par rapport à la distance interatomique. Pour plus de détails sur les phonons dans un système tridimensionnel voir la section 4.13 du chapitre 3

2.5 Théorie des groupes

La théorie des groupes est l'un des outils les plus puissants de la physique mathématique permettant d'analyser un système physique présentant des relations de symétrie. Cette théorie est très importante en physique notamment pour ses applications à la physique de la matière condensée. Une application importante de la théorie des groupes dans ce contexte est la classification des niveaux d'énergie, en particulier l'analyse de la levée de dégénérescence causée par l'introduction d'une perturbation de moindre symétrie. La symétrie permet de déterminer de nombreuses propriétés d'un système. Elle permet de simplifier les calculs, régit l'interaction d'un système avec la lumière, et révèle des connexions entre des phénomènes disparates. Par exemple, elle nous aide à déterminer les propriétés de la fonction d'onde, les modes de vibration d'une molécule ou d'un solide et l'existence de dégénérescences si une transition entre deux niveaux est permise.

2.6 Groupes ponctuels

En physique du solide et en chimie quantique, on s'intéresse particulièrement à des sous-groupes finis qui décrivent les opérations de symétrie laissant invariant un réseau cristallin ou une molécule. Les principaux cas sont décrits à la figure 2.4.

Chaque molécule possède un ensemble (set) d'opérations de symétrie qui décrit la symétrie globale de la molécule (le type de symétrie). Ce set d'opérations de symétrie

Symmetry element	Schönflies notation	International (Hermann-Mauguin)
Identity	E	1
Rotation axes	C_n	$n = 1, 2, 3, 4, 6$
Mirror planes	σ	m
$\perp$ to n -fold axis	σ_h	m, m_z
$\parallel$ to n -fold axis	σ_v	m_v
bisecting $\angle(2,2)$	σ_d	m_d, m'
Inversion	I	$\bar{1}$
Rotoinversion axes	S_n	$n = \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$
Translation	t_n	t_n
Screw axes	C_n^k	n_k
Glide planes	σ^g	a, b, c, n, d

FIGURE 2.4 – Notation SCHÖNFLIES et notation HERMANN-MAUGUIN des éléments de groupes ponctuels. [14]

constitue le groupe ponctuel de la molécule. Pour déterminer le groupe ponctuel d'une molécule, il suffit de déterminer quelques éléments de symétrie caractéristiques à l'aide d'un organigramme (figure 2.6).

2.7 Règles pour traiter les représentations irréductibles et leur caractères

Nous pouvons représenter mathématiquement une molécule (généralement à l'aide des coordonnées de ses atomes). Cette description mathématique de la molécule forme une base pour les opérations de symétrie. A l'aide de cette base nous pouvons créer des représentations mathématiques des opérations de symétrie à l'aide de règles simples. Les représentations mathématiques sont soit réductibles soit irréductibles. Toute représentation réductible peut être exprimée comme une combinaison de représentations irréductibles. Les représentations peuvent être exprimées simplement par des nombres appelés caractères. Les représentations irréductibles de tous les groupes ponctuels courants ont été déterminées. Ces représentations sont regroupées dans des tables de caractères .

2.7.1 Théorèmes de Wigner

Ils sont relatifs aux caractères des représentations irréductibles d'un groupe de symétrie. Soit un groupe comportant h (= ordre) éléments de symétrie rangés par classes et soit $l_1, l_2, l_3, \dots$ les dimensions des représentations irréductibles. Chaque classe i contient h_i éléments. On note $\chi_{(R)_i}$ le caractère de la matrice représentant l'opération de la $i^{\text{ème}}$ représentation irréductible R .

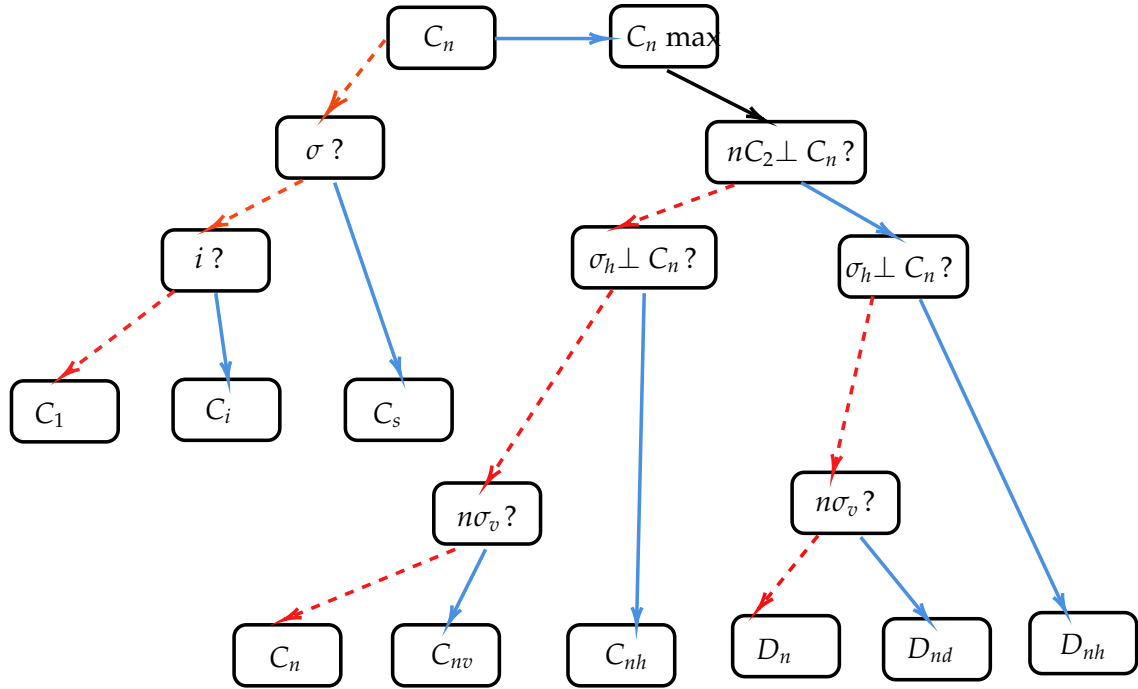


FIGURE 2.5 – Procédure dichotomique d'identification du groupe de symétrie d'une molécule. A chaque question (?) la réponse « oui » correspond à une flèche bleue, la réponse « non » à une flèche rouge pointillée.

Théorème 1

Le nombre de représentations irréductibles d'un groupe de symétrie est égal à la classe de ce groupe.

Théorème 2

La somme des carrés des dimensions d'une représentation irréductible est égale à l'ordre du groupe.

$$\sum_i l_i^2 = h \quad (2.10)$$

Théorème 3

Dans tous groupe, il existe une et une seule représentation irréductible monodimensionnelle et entièrement (totalement) symétrique.

$$\chi_{(R)_i} = 1 \quad (2.11)$$

Théorème 4

La somme des carrés des caractères d'une représentation irréductible est égale au nombre d'éléments du groupe.

$$\sum_R (\chi_{(R)})^2 = h \quad (2.12)$$

Théorème 5

Les vecteurs dont les composantes sont les caractères de deux représentations irréductibles sont orthogonaux.

$$\sum_R \chi_{(i)R} \chi_{(j)R} = h \delta_{ij} = \begin{cases} h & \text{si } i=j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (2.13)$$

2.8 Table des caractères et nomenclature des représentations irréductibles

Toutes les propriétés relatives aux caractères des représentations réductibles ou irréductibles, leurs valeurs numériques et leurs types de symétrie sont rassemblés dans des tables appelées tables des caractères. En générale, ces tables prennent la forme suivante (tableau 2.1)

Dans la première ligne du tableau 2.1, les cas libellés par 1 et 2 sont les plus importants. Le deuxième cas représente un ensemble de colonne. La case 1 désigne le groupe ponctuel de symétrie ($G = C_{3h}, D_{3h}, \dots$). Dans la case 2 se trouve les classes du groupe symbolisés par un élément de la classe précédé du nombre d'élément de la cette classe nc , Ex : (1, 2 C_3 , 3 σ_h , ...).

Au sein, des lignes inférieures du tableau, dans la première colonne I se trouve les symboles des représentations irréductibles représentées par la notation de Mulliken ($A_1, A_2, E, \dots$) [91]. Les représentations irréductibles non dégénérées unidimensionnelles sont désignées par A ou B . Celles des représentations doublements dégénérés sont notées par E . par contre, les représentations irréductibles triplements dégénérés sont symbolisées par T (ou parfois par F) comme indiqué sur le tableau 2.2. Pour distinguer entre A et B , dans le cas des représentations irréductibles unidimensionnelles, leur symétrie par rapport à l'axe de rotation principal est crucial. Si la représentation est symétrique par rapport à C_n ou S_n de caractère $\chi(C_n \text{ ou } S_n) = +1$, alors elle est désignée par A . Par contre, si la représentation est antisymétrique par rapport à C_n ou S_n son caractère est $\chi(C_n \text{ ou } S_n) = -1$, et dans ce cas elle sera notée par B . Les indices "1" ou "2" sont utilisés pour indiquer qu'une représentation irréductible est symétrique ou antisymétrique, respectivement, par rapport à un axe d'ordre deux C_2 perpendiculaire à l'axe principal ou par rapport à un plan de réflexion vertical σ_v :

X_1 : La représentation irréductible est symétrique par rapport à un axe C_2 ou par rapport à un plan σ_v .

X_2 : La représentation irréductible est antisymétrique par rapport à un axe C_2 ou par rapport à un plan σ_v .

1 ↓ G	2 ↓ $r_c.R \equiv I, 2C_3, 3\sigma_h, \dots$	
I ↑ $\Gamma_i^{RI} \equiv A_1, B_2, B_n, \dots$	II ↑ $\chi_i^{RI} (R)$	III ↑ x, y, z R_x, R_y, R_z IV ↑ $x^2, yz, x^2 - y^2, \dots$

TABLE 2.1 – Représentation d'une table des caractères.

Dans le cas des groupes C_{nh} et D_{nh} ou n est impaire, le comportement symétrique ou antisymétrique par rapport à un plan de réflexion horizontal σ_h est indiqué avec par « ' » ou par « " » :

X' : La représentation irréductible est symétrique par rapport à un plan σ_h avec $\chi(\sigma_h) > 0$.

X'' : La représentation irréductible est antisymétrique par rapport à un plan σ_h avec $\chi(\sigma_h) < 0$.

Si la molécule possède un centre d'inversion i , alors les lettres « g » (gerade = pair) ou « u » (ungerade = impaire) sont utilisées en indices pour identifier les représentations irréductibles symétriques ou antisymétriques par rapport à ce centre d'inversion :

X_g : La représentation irréductible est symétrique par rapport à un centre d'inversion i avec $\chi_{(i)} > 0$

X_u : La représentation irréductible est antisymétrique par rapport à un centre d'inversion i avec $\chi_{(i)} < 0$.

Dans la colonne II sont notés les caractères irréductibles $\chi_{(i)}^{RI}(R)$ de chaque classe du groupe ponctuel. La colonne III indique à quelle représentation irréductible appartiennent les différents mouvements de translation (x, y, z) et de rotation (R_x, R_y, R_z) de la molécule (parfois noté T_x, T_y, T_z). Elle indique aussi si le mode de vibration est actif ou inactif en Infrarouge (IR). Dans la quatrième colonne (IV) figurent les produits carrés et binaires des coordonnées. Les notations abrégées des orbitales atomiques (s, p, d) ayant la même symétrie que la représentation irréductible sont écrites. La notation z^2 signifie

que l'orbitale atomique ayant servi à cette représentation est d_{z^2} . De même pour xy , yz , et xz on a, respectivement, d_{xy} , d_{yz} , et d_{xz} . Pour $x^2 - y^2 \Rightarrow d_{x^2-y^2}$ et $x, y, z \Rightarrow P_x, P_y, P_z$

Si les orbitales s ($x^2 + y^2 + z^2$), d_{z^2} (z^2), et $d_{x^2+y^2}$ ($x^2 + y^2$) d'un atome ont toutes la symétrie de la représentation irréductible (Γ_i), toute combinaison linéaire de ces orbitales atomiques aura la même symétrie. Par ailleurs, si s et z^2 ont la même symétrie $\Rightarrow x^2 + y^2, z^2$. En outre si seules les orbitales s existent, on écrira $x^2+y^2+z^2$ (dans l'espace). S'il ya x, y, z donc le mode de vibration est actif en IR et s'il ya des fonctions quadratiques $z^2, xy, yz, xz, x^2+y^2+z^2$ alors le mode de vibration est actif en Raman. S'il n'ya ni fonctions quadratiques ni x, y, z donc le mode est inactif en IR et en Raman (silencieux).

A	$1D$ et $X(C_n) = +1$
B	$1D$ et $X(C_n) = -1$
E	$2D$
T	$3D$
X_g	$X(I) = +1$
X_u	$X(I) = -1$
X_1	$X(\sigma_v) = +1$
X_2	$X(\sigma_v) = -1$
$'$	$X(\sigma_h) = +1$
$''$	$X(\sigma_h) = -1$

TABLE 2.2 – Symboles de Mulliken pour les représentations irréductibles où X peut être A, B, E ou T .

Enfin, il est important de souligner que des programmes et utilitaires construits sur la base de la théorie des groupes sont disponibles en ligne et gratuitement [bilbao crystallographic server](#). Ces outils sont très pratiques pour l'analyse, le calcul et la visualisation des problèmes de cristallographie, de physique de l'état solide et de chimie.

NOTIONS SUR LE MAGNÉTISME

3.1 Introduction

LE principal objectif de ce chapitre est de d'introduire les notions de base du magnétisme. À l'échelle atomique, il existe deux contributions au magnétisme. Le premier est dû au mouvement des électrons autour du noyau, c'est le moment magnétique orbital. La deuxième contribution est le moment de spin d'origine quantique, observé pour la première fois par Stern et Gerlach en 1922. Il est associé au mouvement intrinsèque de l'électron autour de lui-même (Figure 3.1).

3.2 Moment magnétique associé à un électron

3.2.1 Moment magnétique orbital et moment magnétique de spin (intrinsèque à l'électron)

Une particule chargée dotée d'un moment angulaire $\vec{L}$, appelé ici moment orbital, crée un moment magnétique $\vec{\mu}_m$ (cf. représentation par une boucle de courant).

1. En mécanique classique, le moment magnétique de cette boucle de courant, $\vec{\mu}_m$, est donné par la formule : $\vec{\mu}_m = i\vec{S}$ où $\vec{S}$ est le vecteur surface associé à la boucle, de direction perpendiculaire au plan du circuit et de module égal à la superficie du circuit ; i est le courant électrique. Si la charge de la particule, par exemple l'électron, est $q = -e$ et sa masse est m_e , et qu'il décrit un mouvement circulaire uniforme à la vitesse $\vec{v}$ sur une orbite de rayon $\vec{r}$, τ est la période orbitale, alors :

$$i = \frac{-e}{\tau} \text{ avec } \tau = \frac{2\pi r}{v}, \text{ d'où } \vec{\mu}_L = i\vec{S} = \frac{-ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{1}{2}evr.$$

$$\text{Comme, } \vec{\mu}_L = -\frac{e}{2} \vec{r} \wedge \vec{v} \text{ et que } \vec{L} = m(\vec{r} \wedge \vec{v}), \text{ alors, } \vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} = \gamma \vec{L}$$

Le facteur γ est appelé rapport gyromagnétique.

2. En mécanique quantique, le moment angulaire est quantifié comme $L^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1)$, où ℓ est le nombre quantique secondaire (ou azimutal) et $\hbar$, la constante de Planck réduite :

$$\text{Nous avons } \mu = \gamma L \text{ et } L = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)},$$

alors

$$\mu = \left(\frac{-e\hbar}{2m} \right) \sqrt{l(l+1)} = \left(\frac{-e\hbar}{2m_e} \right) \sqrt{l(l+1)} = -\mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

Le terme $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est appelé magnéton de Bohr et qui est le quantum de flux magnétique de l'électron.

Le même raisonnement est valable pour le moment de spin. Le spin d'un électron est caractérisé par un nombre quantique de spin noté s , qui prend la valeur $\frac{1}{2}$. La valeur de chaque composante du moment *angulaire* peut prendre une seule valeur parmi les $2s+1$ valeurs possibles.

La composante du moment angular de spin est donc $\hbar/2$ (up) et $-\hbar/2$ (down). La magnitude du moment de spin pour un électron est $\sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{3}\hbar/2$.

La norme du moment magnétique de spin s'écrit

$$\mu_s = g\gamma S = g \left(\frac{-e}{2m_e} \right) \sqrt{s(s+1)}\hbar = g \left(\frac{-e\hbar}{2m_e} \right) \sqrt{s(s+1)} = g\mu_B \sqrt{s(s+1)} = \sqrt{3}g\mu_B/2$$

Le terme g est un nombre sans dimension, appelé facteur- g ou facteur de Landé. Ce nombre varie selon la nature de la particule : on a approximativement $g=2$ pour l'électron, $g = 5.586$ pour le proton, et $g = -3.826$ pour le neutron.

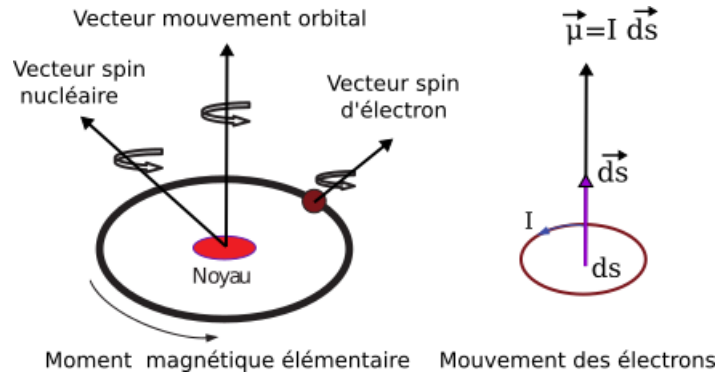


FIGURE 3.1 – Moment magnétique atomique.

Lorsqu'on applique un champ magnétique $\vec{B}$ à un système de particules (électrons ou noyaux) qui possède initialement un moment magnétique total nul, le système acquiert une aimantation $\vec{M}$ (moment magnétique par unité de volume). Si $\vec{M}$ est parallèle au champ $\vec{B}$, on dit que le système est paramagnétique. La susceptibilité $\chi = \frac{dM}{dB}$ est positive dans ce cas. En revanche, si $\vec{M}$ est antiparallèle au champ $\vec{B}$, le système est diamagnétique et χ est négative.

L'origine physique du paramagnétisme se trouve dans l'existence des moments magnétiques permanents portés par les particules. Les orientations de ces moments magnétiques sont distribuées initialement d'une manière aléatoire en l'absence de l'interaction entre eux : le moment magnétique résultant est donc nul. Le champ $\vec{B}$ magnétique appliqué tente alors d'aligner les moments magnétiques dans sa direction en compétition avec la température qui tend de les désordonner (agitation thermique).

Le diamagnétisme a pour origine la tendance des électrons d'un atome à s'opposer, l'effet du champ, en modifiant leurs mouvements donc leurs orbitales. La modification des orbitales donne ensuite naissance à un moment magnétique induit qui est antiparallèle à $\vec{B}$.

3.3 Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont caractérisés par une aimantation et un ordre magnétique spontané même en absence de champ magnétique appliqué (Figure 3.2). On distingue plusieurs types d'ordre magnétique.

3.3.1 Ferromagnétisme

Tous les spins sont alignés dans une même direction, l'aimantation macroscopique résultante étant non nulle.

3.3.2 Antiferromagnétisme

Les spins sont repartis dans deux groupes alignés dans des directions antiparallèles, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle.

3.3.3 Ferrimagnétisme

Les spins sont repartis dans deux sous-réseaux alignés dans des directions antiparallèles mais n'ont pas la même valeur. l'aimantation macroscopique résultante étant non nulle.

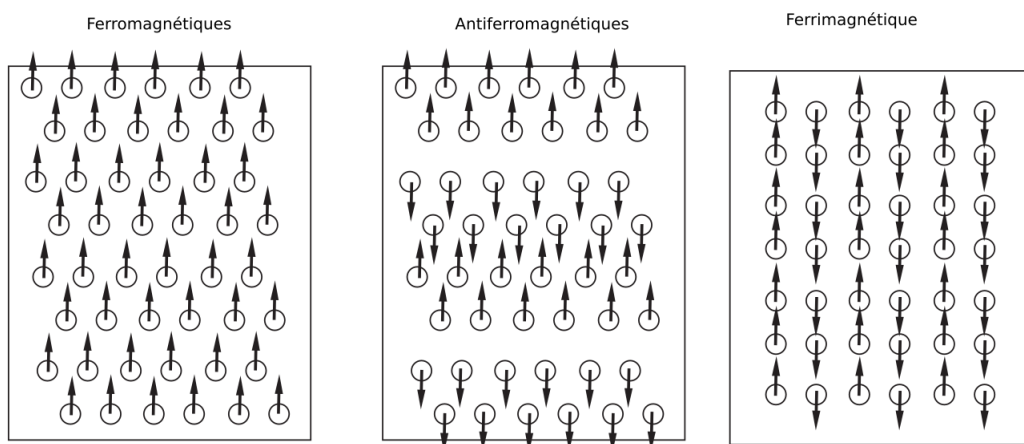


FIGURE 3.2 – Différents états magnétiques de la matière.

3.4 Anisotropie magnétique

Dans un matériaux magnétiquement ordonné, il existe une énergie qui oriente l'aimantation (moment magnétique localisés) le long de certains axes cristallographiques définis, appelés directions ou axes de facile d'aimantation. Elle est appelée énergie magnétocristalline ou énergie anisotrope [92]. Cette énergie est une propriété physique très importante dans les applications technologiques comme l'enregistrement magnétique où l'aimantation doit être fixée dans une direction donnée de l'espace. Elle dépend de l'interaction entre les moments magnétiques et le réseau cristallin, il est logique que les changements des paramètres de maille affectent les propriétés magnétiques. Ainsi, l'anisotropie magnétoélastique relie les contraintes dans le matériau à la direction de l'aimantation. Également due au couplage spin-orbite, cette anisotropie supplémentaire ne peut toutefois exister si aucune force n'est exercée sur le matériau magnétique.

Il existe différentes anisotropies : anisotropie de forme, de surface, magnétocristalline, et magnétoélastique.

3.4.1 Anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnéto-cristalline a principalement pour origine le couplage spin-orbite, c'est à dire une liaison entre la symétrie des orbitales électroniques portant le moment magnétique et la structure cristallographique. L'aimantation sera donc plus facile à aligner suivant certains axes du réseau cristallin.

Anisotropie uniaxiale : cette anisotropie se trouve dans les cristaux hexagonaux (Co), le long de l'axe c . L'expression de cette énergie est :

$$E_{mc}^{hex} = K_1 \cdot \sin^2 \theta + K_2 \cdot \sin^4 \theta \quad (3.1)$$

Anisotropie cubique : cette anisotropie existe dans les cristaux cubiques (Fe, Ni), les directions faciles sont les arêtes du cube. Pour représenter l'énergie d'anisotropie, aimanté dans une direction arbitraire de cosinus directeur α_1, α_2 , et α_3 rapportés aux arêtes du cubes, on est guidé par la symétrie cubique. L'expression de l'énergie est la suivante :

$$E_{mc}^{cub} = K_1 \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \cdot \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (3.2)$$

où θ est l'angle entre l'axe c et la direction de l'aimantation, m_x, m_y et m_z les composantes du vecteur $\vec{m} = \vec{M} / |\vec{M}|$ et K_1 et K_2 sont les coefficients d'anisotropie dépendant de la température.

3.4.2 Anisotropie de surface

L'anisotropie de surface apparaît à cause de la rupture de la symétrie à la surface et de la baisse du nombre de plus proches voisins par rapport au volume, comme suggéré par Néel.

3.4.3 Anisotropie de forme

La forme d'un échantillon affecte son énergie d'anisotropie magnétique. On parlera alors de champ démagnétisant H_d . Lorsqu'un corps ferromagnétique est aimanté, des pôles magnétiques sont créés à la surface. Ces pôles vont établir un champ démagnétisant proportionnel et antiparallèle à $\vec{M}$.

3.4.4 Anisotropie magnétoélastique

Lorsqu'une substance est exposée à un champ magnétique ses dimensions changent. Cet effet est appelé magnétostriction et a été découvert par Joule en 1842. Aussi l'effet magnétostrictif inverse, où toute déformation du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte extérieure induit une modification des propriétés magnétiques. [92]

3.5 Température de Curie

La température de Curie est un paramètre très important qui a une grande influence sur les propriétés magnétiques. En effet, l'ordre ferromagnétique ou ferrimagnétique disparaît au-dessus d'une température critique T_c appelée température de Curie. L'aimantation spontanée de ces corps disparaît brutalement au delà de cette température.

3.6 Interaction spin-orbite

Le couplage spin-orbite est un phénomène bien connu en physique atomique et en physique de la matière condensée. Son origine est généralement relativiste : Sur le plan fondamental, le mouvement orbital de l'électron donne naissance à un champ magnétique interne proportionnel à $\vec{L}$. Ce champ peut interagir avec le moment magnétique intrinsèque $\vec{S}$ associé au spin du même électron. On appelle cette interaction (faible) : couplage spin-orbite, son intensité augmente avec l'augmentation du numéro atomique Z .

Le couplage spin-orbite peut donner naissance à des matériaux appelés isolants topologiques, qui sont des isolants en volume, mais conducteurs en surface [93]. Les propriétés de conduction en surface sont topologiquement robustes, d'une manière analogue (surtout pour le cas 2D) aux états de bord que nous avons rencontrés pour l'effet Hall quantique.

3.7 Champ cristallin

Ce modèle est proposée par Bethe en 1929. Dans ce modèle, l'ion magnétique est considéré dans son environnement local dans un cristal. Les charges voisines créent un potentiel électrostatique qui est appelé champ cristallin¹ La théorie du champ cristallin

1. Pour les ions de transition dans les isolants, la situation est très différente. Les couches $3d$ s'étendent plus loin du noyau : l'influence du champ cristallin est très importante et il faut en tenir compte dès le début. On définit des états à un électron à partir des orbitales d , états propres du champ cristallin dans lesquels

considère les charges comme ponctuelles. Un modèle plus élaboré qui prend en compte la distribution de charge est appelée théorie du champ de ligands². Le potentiel de champ cristallin a une symétrie plus basse que la symétrie sphérique de l'ion libre ce qui entraîne une levée de dégénérescence des niveaux. Cette théorie permet d'expliquer en particulier leurs propriétés magnétiques et de spin.

3.7.1 Champ octaédrique

Dans un environnement octaédrique avec six charges négatives placées sur les axes x , y et z (Figure 3.3 a). Les deux orbitales d qui pointent vers ces charges sont défavorisées du point de vue énergétique du fait de la répulsion coulombienne et ont donc une énergie plus grande. Il en résulte une séparation des niveaux entre un triplet fondamental (appelé t_{2g} ³) et un doublet excité (appelé e_g) (voir figure 3.3 b). Δ représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en terme d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g . La lettre g indique que la symétrie considérée (octaèdre) possède un centre d'inversion.

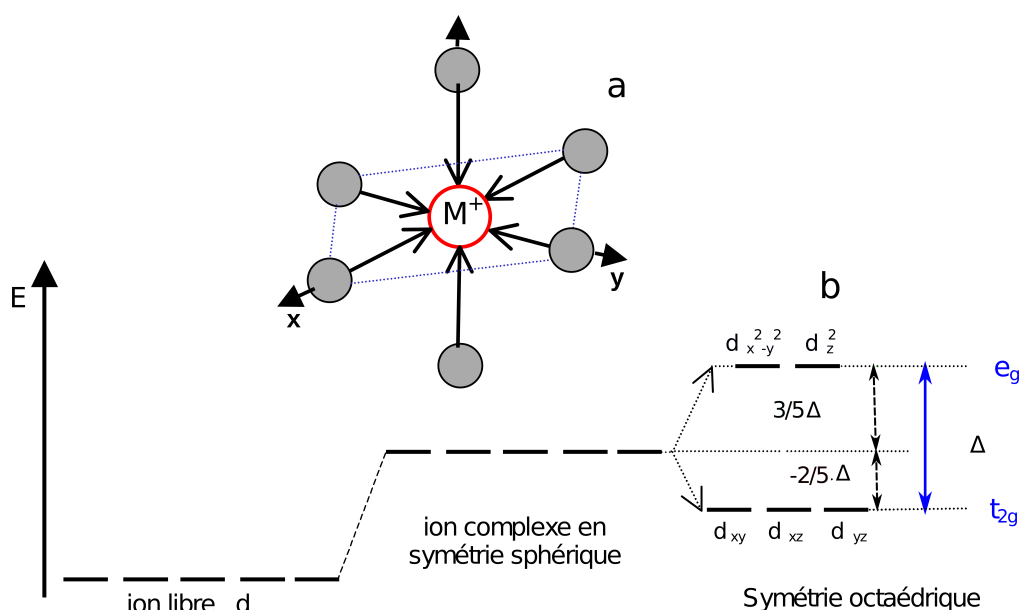


FIGURE 3.3 – a) Environnement octaédrique b) Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d . [15]

$\langle L \rangle = 0$. Le magnétisme orbital disparaît complètement. On dit qu'il y a blocage du moment orbital. Les ions de configuration $3d^n$ sont déterminés, dans l'état fondamental par la règle de Hund (S maximum) appliqués aux nouveaux états à un électron.

2. La perturbation créée par l'approche des ligands entraîne une levée de dégénérescence des cinq orbitales d .

3. Le symbolisme t_{2g} et e_g est celui de la théorie mathématique des groupes ; il signifie que les orbitales d concernées ont strictement les propriétés de symétrie des opérateurs de même nom dans ce modèle.

3.7.2 Champ tétraédrique

Dans la coordination tétraédrique (Figure 3.4 a), les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e et t_2 ⁴. Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML_4 . Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} que de celles qui sont dirigées vers le centre des faces d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , appelées orbitales t_2 , et les orbitales stabilisées sont d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, appelées orbitales e .

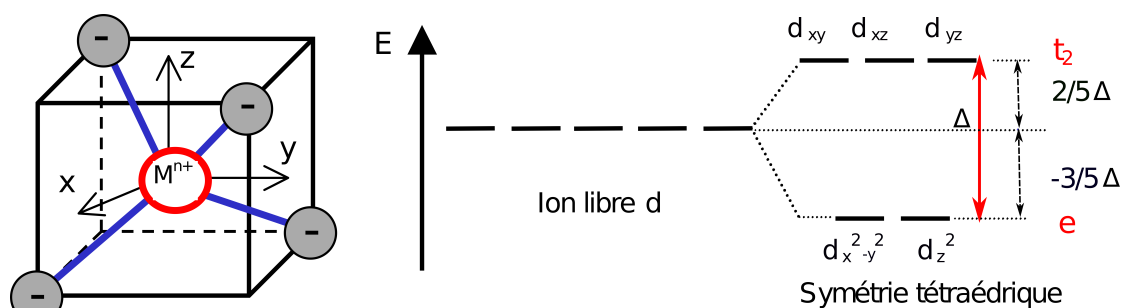


FIGURE 3.4 – a) Environnement tétraédrique b) Dédoublé des orbitales d dans un champ tétraédrique. [15]

3.8 Mécanismes d'échange

Dans la plupart des substances magnétiques, il existe des interactions entre porteurs élémentaires. Les mécanismes les plus utilisés pour décrire les interactions magnétiques sont les mécanismes direct (ou de Heisenberg) et indirect. [94] L'échange direct, observé dans la molécule H_2 , est toujours trop faible pour être le mécanisme dominant dans les solides magnétiques du fait de la grande distance entre ions magnétiques (recouvrement entre orbitales centrées sur les 2 ions trop faible). Le mécanisme dominant est donc toujours un échange indirect qui a lieu à travers un milieu intermédiaire (atomes) : c'est le superéchange d'Anderson. Un schéma illustratif des interactions d'échanges est donné à la figure 3.5.

En 1955, Anderson et Hasegawa ont étudié de façon plus générale le modèle de double échange [58] dans le cas d'un dimère. Dans les isolants à base d'éléments d , le mécanisme de superéchange est très courant lorsque les ions magnétiques sont séparés par des ions non-magnétiques. Par exemple dans NiO , les ions Ni^{2+} interagissent grâce à la présence entre eux d'ions O^{2-} . Il fait intervenir une orbitale p (de l'oxygène) qui s'hybride avec les orbitales d (Nickel). Le ou les électrons p ainsi délocalisés sur deux

4. la disparition de l'indice g dans les deux ensembles par rapport au champ octaédrique traduit conventionnellement l'absence d'un centre de symétrie dans le tétraèdre, contrairement à l'octaèdre.

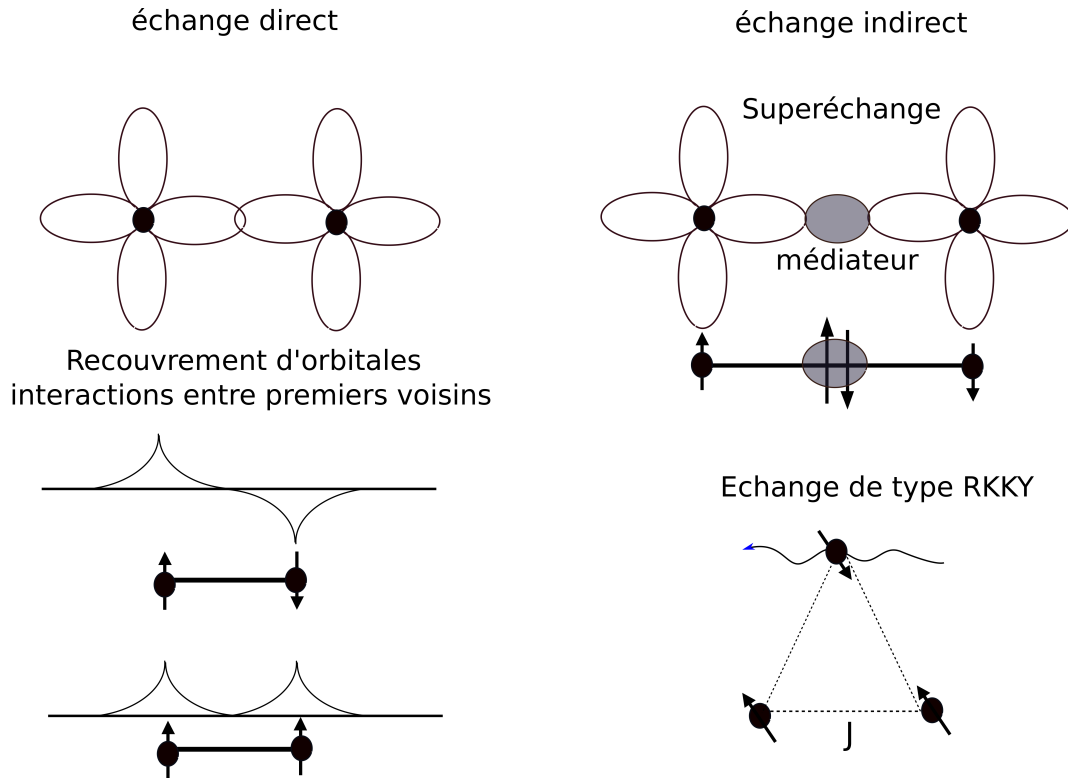


FIGURE 3.5 – Schéma Illustratif des interactions d'échange.

ions d produisent l'interaction d'échange indirecte. Le signe du moment cinétique total J dépend du type d'orbitale, du nombre d'électrons mis en jeu et de l'angle de liaison.

Double échange (Zener)

Le double échange DE a été initialement introduit par Zener [59] dans les années cinquante pour expliquer les propriétés magnétiques et de transport électronique de manganites dopés. Le mécanisme se fait à travers les atomes non magnétiques, les électrons se déplacent à travers les ions non magnétiques.

Echange de RKKY : Ruderman Kittel Kasuya Yosida

Dans les métaux ou alliages de Terres Rares, chaque ion est caractérisé par un moment cinétique total J qui remplace le spin total dans l'hamiltonien d'Heisenberg. Les couches f donnent naissance à des moments magnétiques localisés. Ceux-ci interagissent par échange avec les électrons de conduction $5s$. Les électrons de conduction servent d'intermédiaire entre les ions de Terres Rares et on a finalement une interaction indirecte par l'intermédiaire des électrons de conduction.

3.9 Modèles magnétiques

3.9.1 Modèle de Heisenberg - Interaction d'échange direct

Les interactions d'échange direct couplent les spins des électrons localisés dans les isolants. Le couplage direct entre ions magnétiques se fait par recouvrement orbitale entre plus proches voisins. Si les états électroniques dans un atome libre sont couplés avec une intégrale d'échange J_{ij} , celle-ci tendra à être positive et les spins seront alignés parallèlement. Si l'interaction prend place entre des électrons localisés sur des atomes voisins, J_{ij} tendra à être négative et ceci correspond à la situation de création de liaison. Par contre dans un solide avec des électrons non appariés, le couplage peut être positif ou négatif bien que l'alignement antiferromagnétique domine.

Le modèle de Heisenberg [95] donne la forme suivante de l'interaction entre deux spins localisés à deux sites i et j

$$- 2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.3)$$

où J_{ij} est l'intégrale d'échange résultant de l'interaction d'échange coulombienne entre deux électrons de spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ localisés à $\vec{r}_i$ et $\vec{r}_j$. Nous pouvons, en effet, déduire l'équation 3.3 à partir de l'interaction de Coulomb. En général, J_{ij} dépend de la distance entre les spins et de l'orientation de $\vec{r}_j - \vec{r}_i$ par rapport aux axes cristallins. Nous considérons le cas le plus simple où les interactions sont limitées aux spins les plus proches et que ces interactions sont identiques pour les premiers voisins dans toutes les directions. Dans ce cas, l'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.4)$$

où la sommation est effectuée sur les premiers voisins.

Si les couplages sont positifs $J > 0$, ils tendent à aligner les spins dans la même direction. On parle alors de couplage ferromagnétique. S'ils sont négatifs $J < 0$, ils tendent à aligner les spins dans des directions opposées. On parle de couplage antiferromagnétique.

3.9.2 Modèle d'Ising

L'hamiltonien de ce modèle s'écrit :

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (3.5)$$

σ_i, σ_j a deux valeurs possibles +1 ou -1. Ce modèle est beaucoup utilisé dans l'étude des transitions de phase. En outre, il sert non seulement à décrire les spins dans le cas de forte anisotropie axiale, mais également pour modéliser certains systèmes à deux états tels que les alliages binaires où il y a un mélange de deux types d'atomes A et B représentés par les spins 1 et -1, respectivement.

3.9.3 Modèle XY

L'hamiltonien de ce modèle s'écrit :

$$\mathcal{H} = - \sum_{(ij)} J_{ij} (S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy}) \quad (3.6)$$

Le modèle XY est utilisé dans le cas de forte anisotropie dite «de plan facile». Il sert non seulement en magnétisme mais également pour modéliser certains systèmes réels autres que les systèmes de spins. Les modèles d'Ising et XY ne sont pas donc simplement des simplifications du modèle de Heisenberg

3.10 Magnétisme à l'échelle du nanomètre

À l'échelle nanométrique, certains comportements physiques sont modifiés à cause du changement de dimension [16]. Cela s'explique par la différence de rapport entre la surface et le volume, qui peut excéder la valeur de 1 dans le cas des nanomatériaux. On retrouve alors à l'échelle nanométrique un plus grand pourcentage d'atomes en surface de coordinence plus petites. Il en découle plusieurs conséquences comme la dépendance du moment magnétique de la dimensionnalité du système (Table 3.1). Le fer (Fe) peut avoir un moment maximum possible de $6 \mu_B$ /atome [$3 \mu_B$ (orbital) + $3 \mu_B$ (spin)] cela implique que dans les nanocristaux 0D, très peu des moments magnétiques orbitaux sont bloqués.

	Magnetic Moment (μ_B / atom)			
	0D	1D	2D	Bulk
Ni	2.0	1.1	0.68	0.56
Fe	4.0	3.3	2.96	2.27

TABLE 3.1 – Augmentation du moment magnétique/atome [16]

3.11 Isolants de Mott et transition de Mott

Les isolants de Mott ce sont des matériaux qui se comportent comme isolants mais qui devraient être conducteurs dans le cadre de la théorie des bandes (fonction d'onde électronique délocalisé sur tout le réseau cristallin). Lorsque les interactions entre les électrons d'un métal deviennent trop fortes, il peut se produire une localisation des électrons qui restent accrochés aux atomes constituant le réseau cristallin. Le transport de charge devient alors impossible et le solide devient un isolant. Cet isolant est d'une nature bien différente des isolants conventionnels. Il porte le nom d'isolant de Mott, du nom de Sir Nevil Mott, prix Nobel 1977, qui avait expliqué ce mécanisme physique dès 1949. Ce phénomène joue un rôle essentiel dans la physique de toute une classe de matériaux, " les matériaux à électrons fortement corrélés", qui sont l'objet d'un intérêt considérable depuis une quinzaine d'années.

3.11.1 Origine d'isolant de Mott

L'origine de l'état isolant de Mott s'explique par la compétition entre le gain d'énergie apporté par la combinaison des orbitales pour former les bandes et la corrélation électronique qui est la tendance des électrons à se repousser mutuellement. Cette compétition existe au sein de tous les matériaux comportant plus d'un électron mais la corrélation électronique est souvent négligeable devant l'énergie de cohésion des bandes. Ces matériaux sont alors décrits par la théorie des bandes conventionnelle [96]. C'est le cas des métaux, semiconducteurs et isolants classiques. Dans le cas des isolants de Mott, cette compétition n'est plus négligeable et il est donc nécessaire de développer des modèles pour comprendre les mécanismes fondamentaux à l'œuvre dans ces matériaux (cf section 4.11). Une façon de représenter cette compétition est de considérer le recouvrement et l'étendue des orbitales moléculaires. Lorsque le recouvrement est important, les électrons sont délocalisés et la répulsion coulombienne est moins intense. Lorsqu'il est plus faible et que les orbitales sont peu étendues, les électrons se trouvent localisés sur les sites, il existe alors une barrière de potentiel qu'il faut vaincre pour amener un nouvel électron sur le site.

APPROCHES NUMÉRIQUES

4.1 Introduction

Depuis l'apparition des premiers ordinateurs à tubes cathodiques, au milieu de la Seconde Guerre mondiale, les sciences du numérique et du calcul haute performance se sont développées de manière continue et fulgurante à tel point que, ces dernières années, de nombreux scientifiques considèrent que la simulation numérique est devenue le troisième pilier de la science, aux côtés de l'expérimentation et de la théorie.

La simulation numérique permet d'interpréter les observations expérimentales et la prédiction de nouvelles propriétés des matériaux ainsi que l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes pour l'industrie. La compréhension des phénomènes physiques nécessite une description à l'échelle atomique où la taille et l'organisation géométrique jouent des rôles clés. Le défi majeur est de modéliser des systèmes aussi proches que possible de ceux élaborés aux laboratoires. La complexité tant au niveau de la structure géométrique que sur la composition chimique font que la modélisation de ces systèmes nécessite tout un panel d'approches et de méthodes. Ces méthodes sont regroupées en trois grandes catégories : les méthodes *ab-initio*, les méthodes empiriques, et les méthodes semi-empiriques.

Il devient alors nécessaire de faire cohabiter les méthodes dites empiriques et semi-empiriques pouvant traiter des systèmes très complexes et les méthodes *ab-initio* plus précises mais applicables à des systèmes plus simples préservant un minimum de périodicité et présentant un nombre réduit d'atomes non équivalents. L'objectif des études *ab-initio* est d'interpréter les données expérimentales, de servir de guide pour l'expérimentation et de faire des prédictions pour des nouveaux matériaux. Il existe des méthodes *ab-initio* basées sur les approximations de Hartree-Fock (HF) et de post-Hartree-Fock et d'autres basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces méthodes sont implémentées dans des codes de calcul et nous comptons aujourd'hui quelques dizaines de codes efficaces certains sont commerciaux tels que [VASP](#), [WIEN2k](#), et [CRISTAL](#) et d'autres sont libres (open-source) tels que [QUANTUM ESPRESSO](#), [ABINIT](#), et [SIESTA](#) pour ne citer que quelques uns. Chaque code a ses propres spécificités techniques.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les points essentiels des théories sous-jacentes aux codes [VASP](#) et [QUANTUM ESPRESSO](#) que nous avons utilisés dans cette thèse

4.2 Équation de Schrödinger

Le point de départ de toute étude de propriétés observable d'un système de matière condensée à N -corps constitué d'atomes où de groupements d'atomes est l'équation de Schrödinger [97]. Dans sa forme indépendante du temps suivante, cette équation s'écrit comme suit :

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_N) = E\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_N) \quad (4.1)$$

où ψ ¹ représente la fonction d'onde du système, $(\vec{R}_{N=1\dots N_n})$ et $(\vec{r}_{i=1\dots N_e})$ représentent, respectivement, l'ensemble des vecteurs positions nucléaires et électroniques, et E l'énergie totale du système. L'hamiltonien $\hat{H}$ ² du solide se décompose comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} \quad (4.2)$$

$$H = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{N=1}^{n_N} \frac{\Delta_i}{2m_N} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{N,N' \\ N \neq N'}}^{n_N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{r}_i|} \quad (4.3)$$

où $\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{\Delta_i}{2}$ et $\hat{T}_n = \sum_{N=1}^{n_N} \frac{\Delta_i}{m_N}$ sont respectivement les termes d'énergie cinétique des noyaux et des électrons ;

$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ et $\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{N,N' \\ N \neq N'}}^{n_N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N'}|}$ sont les termes d'énergie potentielle

de répulsion noyaux-noyaux et d'énergie potentielle électrons-électrons, respectivement ;

$\hat{V}_{e-n} = - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{r}_i|}$ est le terme d'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

Il n'existe de solutions analytiques à l'équation de Schrödinger que pour les systèmes des plus simples tels que l'atome d'hydrogène et des systèmes hydrogénoïdes. En dehors de ces cas des solutions analytiques de l'équation de Schrödinger pour des systèmes $(n_e + n_N)$ sont impossible à réaliser, donc pour résoudre cette équation, il est obligatoire de passer par certaines approximations.

4.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Une approximation que nous considérons le plus souvent est celle qui est connue sous le nom de l'approximation Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique ou encore approximation des noyaux gelés. L'approximation de Born-Oppenheimer [98] offre la possibilité de traiter séparément les mouvements des électrons et des noyaux en les découplant³. La fonction d'onde du système $(n_e + n_N)$ s'écrit alors comme un produit de

1. En mécanique quantique, la fonction d'onde ψ est une amplitude (réelle ou complexe), qui n'est ici qu'un intermédiaire de calcul. La grandeur qui correspond à l'intensité lumineuse sera donc $|\psi|^2$, toujours réelle (et positive). C'est cette dernière grandeur qui est une observable et qui a une signification physique.

2. L'hamiltonien du système est développé en unités atomiques (u.a.), avec $\hbar = 1, e = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1$ et $m_e = 1$, ce qui donne des énergie en hartree (1Ha = 27.2116 eV).

3. Il est à noter qu'il existe certains cas pour lesquels cette approximation n'est pas valable, en particulier dans le cas où il existe une forte interaction entre les états électroniques et vibrationnels

la fonction d'onde électronique et de la fonction d'onde nucléaire, $\psi(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_i) = \psi_e(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_i)\psi_n(\mathbf{R}_N)$. Cette approximation s'appuie sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux et pour cela nous pouvons considérer les noyaux comme fixes et négliger le terme d'énergie cinétique $\hat{T}_n$. Comme conséquence le potentiel $\hat{V}_{n-n}$ devient constant et l'hamiltonien peut alors être réécrit comme suit :

$$H = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{\Delta_i}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{r}_i|} \quad (4.4)$$

Cette approximation permet donc le passage d'un problème d'électrons et de noyaux à un problème d'électrons seuls (polyélectroniques) en interactions mutuelles et soumis à un potentiel extérieur noté $\hat{V}_{ext}$, engendré par les n_N noyaux du système (interaction électrons-noyaux $\hat{V}_{e-n}$). L'hamiltonien polyélectroniques s'écrit alors :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \quad (4.5)$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{r}_i|} \quad (4.6)$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{v}_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (4.7)$$

où $\hat{v}_{ext}(\mathbf{r}_i)$ représente le potentiel extérieur qui agit sur l'électron (i).
donc

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i + \hat{v}_{ext}(\mathbf{r}_i) \right\} + \hat{V}_{e-e} \quad (4.8)$$

l'équation aux valeurs propres électronique s'écrit alors comme :

$$\hat{\mathcal{H}}_e \psi_e(\mathbf{r}_i) = E \psi_e(\mathbf{r}_i) \quad (4.9)$$

avec

$$\psi_e(\mathbf{r}_i) \equiv \psi(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_i) \quad (4.10)$$

$\psi_e(\mathbf{r}_i)$ est la fonction d'onde propre de l'hamiltonien électronique $\hat{\mathcal{H}}_e$ de l'équation 4.8. La détermination des propriétés électroniques de ce système polyélectroniques revient, en principe, à la détermination de la fonction d'onde $\psi_e(\mathbf{r}_i)$ par la résolution de l'équation 4.9. $\psi_n(\mathbf{R}_N)$ est la fonction d'onde propre nucléaire satisfaisant à l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{\mathcal{H}}_n \psi_n(\mathbf{R}_N) = E \psi_n(\mathbf{R}_N) \quad (4.11)$$

Cependant, le grand nombre de variables électroniques $3N_e$ ($6N_e$ si l'on tient compte du spin) à prendre en compte additionné à la présence du terme d'interaction entre les électrons $\hat{V}_{e-e}$ dans l'expression de l'hamiltonien, rend ce problème complexe et difficile à traiter, d'où la nécessité d'introduire des approximations comme celle de Hartree-Fock (HF) ou le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT).

4.4 Approximation de Hartree

Cette approximation [99], dite du champ moyen, permet de ramener le problème d'interaction à N -corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par le reste des électrons. Mathématiquement, on parle de la séparation des variables électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale $\psi(\mathbf{r})$ est écrite sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques $\psi_e(\mathbf{r}_i)$:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (4.12)$$

Dans cette approximation, l'hamiltonien global $\hat{H}_e$ s'écrit comme une somme des hamiltoniens mono-électroniques et l'équation de Schrödinger à un électron s'écrit alors sous la forme :

$$[-\nabla^2 + V_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.13)$$

où

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (4.14)$$

avec

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1(j \neq i)}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (4.15)$$

Le potentiel $V_i(\mathbf{r})$ est celui produit par tous les noyaux et $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel moyen produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree .

Pour résoudre l'équation monoélectronique, il faut connaître la forme de $V_H(\mathbf{r})$ qui, à son tour, nécessite la connaissance de la densité $\rho(\mathbf{r})$, elle même calculée à partir des solutions que nous cherchons. Il n'existe aucune méthode directe permettant de trouver simultanément et le potentiel et la densité de charge. On fait alors appel au calcul auto-cohérent très populaire dans la résolution des problèmes non-linéaires en analyse numérique. Pour ce faire, on se donne des fonctions d'onde monoélectroniques arbitraires et on calcule le potentiel $V_H(\mathbf{r})$. On peut alors résoudre l'équation de Hartree pour déterminer de nouvelles fonctions d'ondes de sortie. Ce cycle est prolongé jusqu'à ce que les grandeurs de sortie et d'entrée soient égales à une précision près, fixée préalablement. La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité. Une des interactions manquantes dans l'appréciation de Hartree est l'interaction d'échange qui est un effet quantique lié au principe de Pauli d'indiscernabilité des électrons.

4.5 Approximation de Hartree-Fock

V. Fock [100] a introduit les spins dans la méthode de Hartree (qui les ignore), en tenant compte de l'antisymétrie des fonctions d'onde totales.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (4.16)$$

Dans cet approximation le produit des fonctions d'onde à une seule particule est remplacé par un déterminant unique de Slater.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.17)$$

où $\psi(\mathbf{r}_i)$ est la fonction orbitale et de spin qui est le produit d'orbitale spatial $\Phi_k(\mathbf{r})$ et la fonction de spin $\sigma(s)$

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (4.18)$$

En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression d'équations de Hartree-Fock suivante :

$$[-\nabla^2 + V_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{Foks}(\mathbf{r})] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.19)$$

$V_{Fock}(\mathbf{r})$ est le terme non-local d'échange dont l'expression est :

$$V_{Foks}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (4.20)$$

Où : $\sigma_i \sigma_j$ représente les spin.

Avec : $\delta_{\sigma_i \sigma_j}$ représente le symbole de Kronecker.

Les résultats obtenus à partir de l'approximation de HF ne sont pas en bon accord avec l'expérience (l'énergie est généralement supérieure à celle observée), elle reste insuffisante du fait qu'elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques⁴ qui sont d'origine quantique. En outre, cette méthode est connue pour être couteuse en temps et nécessite une bonne connaissance des équations de base et par conséquent, ne peuvent être utilisées que pour des petites molécules..

4.6 Approximation de Thomas-Fermi

Une nouvelle approche pour la résolution de l'équation de Schrödinger fut proposée par Thomas [101] et Fermi [102] basée sur la seule densité électronique $\rho(\vec{r})$. L'énergie cinétique des électrons est décrite par une approximation locale basée sur les résultats déjà obtenus pour les électrons libres. Le modèle de Thomas-Fermi n'a pas pu avoir de succès car il ne tient pas en compte les effets d'échanges et de corrélation. En 1930, Dirac a complété le modèle de Thomas-Fermi par l'ajout de l'énergie d'échange à l'expression de l'énergie totale, mais malgré ça ce modèle reste inutilisable. Cette méthode représente une introduction à une nouvelle théorie dite « Théorie de la Fonctionnelle de Densité » (DFT).

4. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultants c-à-d,

*en tant que corpuscules chargés négativement, ils se repoussent.

* en tant que fermions, ils se repoussent quand ils sont de même spin.

4.7 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Le principal intérêt de la DFT réside dans la diminution considérable du nombre de variables permettant de passer d'un système à $3N$ coordonnées à un système régi par les trois variables de densité $p(x, y, z)$. Il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

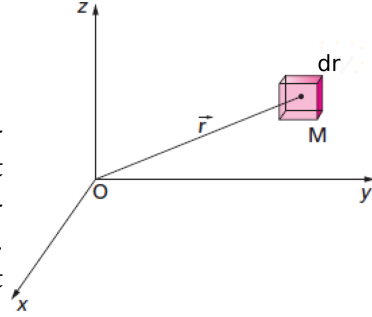


FIGURE 4.1 – Volume infinitésimal $d\mathbf{r}$ en un point M .

La densité électronique est définie pour un système à N électrons par :

$$\rho(\mathbf{r}) = N_e \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_e} \quad (4.21)$$

La densité électronique possède deux propriétés fondamentales, elle s'annule à l'infini et son intégrale donne le nombre total des électrons :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int_{R^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= N_e \end{aligned} \quad (4.22)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg [103] et Kohn et Sham [104]. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux.

Théorème 1 :

l'énergie totale du système de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe V_{ext} donné. c'est-à-dire si le potentiel externe change la densité change aussi. Toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

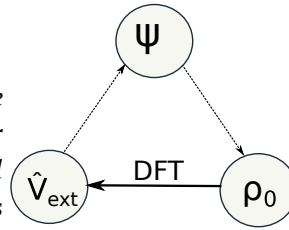


FIGURE 4.2 – Illustration du premier théorème de Hohenberg-Kohn

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \hat{T}_e[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.23)$$

$$= \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.24)$$

avec

$$F_{HK}[\rho] = \hat{T}_e[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.25)$$

Théorème 2 :

En se basant sur le principe variationnel de la façon suivante : $\left[\frac{dE[\rho]}{d\rho} = 0 \right]$, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique ρ correspondant à la densité exacte de l'état fondamental.

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = \min_{\rho} E[\rho].$$

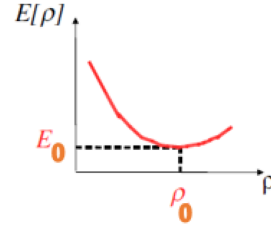


FIGURE 4.3 – Minimisation de la densité électronique.

où $F_{HK}[\rho_e]$ est une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel extérieur.

la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental. Malgré que les théorèmes de Hohenberg-Kohn confirment l'écriture de l'énergie totale d'un système électronique comme une fonctionnelle de la densité mais ils ne donnent pas son expression exacte. C'est le formalisme de Kohn-Sham qui va le faire.

4.8 Approche de Kohn et Sham

L'idée de Kohn et Sham est d'utiliser un système fictif de N_e électrons non interagissants ($V_{e-e} = 0$), ayant la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système en interaction ($\rho_{\text{fictif}}(r) = \rho_0(r)$). L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont faciles à calculer.

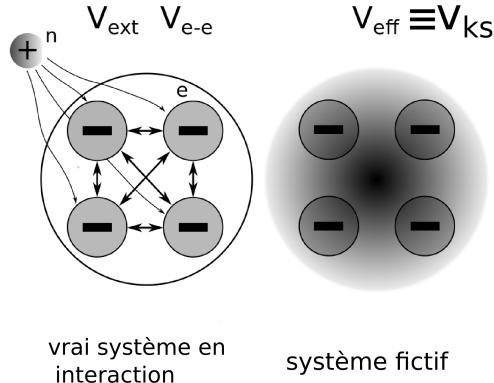


FIGURE 4.4 – Schéma représentant la relation entre le vrai système et le système "fictif" correspondant.

Les deux auteurs ont écrit la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ comme :

$$\begin{aligned}
\hat{F}[\rho] &= \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{e-e}[\rho] \\
&= \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{e-e}[\rho] + \hat{T}_s[\rho] - \hat{T}_s[\rho] \\
&= \hat{T}_s[\rho] + \hat{V}_{e-e}[\rho] + \underbrace{\hat{T}_e[\rho] - \hat{T}[\rho]}_{=0} \\
&= \hat{T}_s[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + E_c[\rho] + E_H[\rho] - E_H[\rho] \\
&= \hat{T}_s[\rho] + E_H[\rho] + E_c[\rho] + \underbrace{\hat{V}_{ee}[\rho] - E_H[\rho]}_{=0} \\
&= \hat{T}_s[\rho] + E_H[\rho] + \underbrace{E_c[\rho] + E_x[\rho]}_{=E_{xc}[\rho]} \\
&= \hat{T}_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]
\end{aligned} \tag{4.26}$$

En remplaçant l'expression de cette fonctionnelle dans l'équation 4.24, on aura alors :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \hat{T}_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \tag{4.27}$$

$T_s[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions donnée par l'expression :

$$\hat{T}_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{4.28}$$

Les fonctions d'onde ψ_i représentent les orbitales occupées des N_e électrons donnant la densité :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \tag{4.29}$$

Nous pouvons définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) comme suit :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \tag{4.30}$$

$E_{xc}[\rho]$ décrit le terme d'échange-corrélation ou énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui est inconnu dans le système et son expression est donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = \hat{T}_e[\rho] - \hat{T}_s[\rho] + \hat{V}_{e-e}[\rho] - E_H[\rho] \tag{4.31}$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle pour le système réel polyelectronique de l'équation 4.27 pour la minimisation de l'énergie totale, on trouve :

$$\frac{\partial \hat{T}_s[\rho]}{\partial \rho} + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} = \mu \tag{4.32}$$

Pour le système fictif d'électrons non-interagissants, se déplaçant dans un potentiel effectif $v_{\text{eff}}[\rho]$ nous avons :

$$\frac{\partial \hat{T}_s[\rho]}{\partial \rho} + v_{\text{eff}}[\rho] = \mu \tag{4.33}$$

où μ représente (potentiel chimique) le multiplicateur de Lagrange lié à la contrainte de normalisation de la densité électronique.

Une identification des équations 4.32 et 4.33 permet de retrouver l'expression du potentiel effectif $v_{eff}[\rho]$ dit aussi potentiel de Kohn-Sham :

$$v_{ks}[\rho] \equiv v_{eff}[\rho] = \hat{V}_{ext}[\rho] + \hat{V}_H[\rho] + \hat{V}_{xc}[\rho] \quad (4.34)$$

avec $\hat{V}_H(\mathbf{r}) = \frac{E_H}{\rho(\mathbf{r})}$ le potentiel de Hartree des électrons et $\hat{V}_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho}$ le potentiel d'échange et corrélation

L'équation de Schrödinger s'écrit, dans le cadre de la théorie de Kohn-Sham, comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_{KS}(\mathbf{r}) \quad (4.35)$$

Il est important de noter que le potentiel effectif de Kohn et Sham dépend de la densité électronique des particules ($v_{ks}(\mathbf{r}) = v_{ks}(\rho)$), qui elle même dépend des fonctions mono électroniques $\psi(\mathbf{r})$. La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente. Nous injectons une densité de départ dans le cycle autocohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on résolvons les équations de Kohn-Sham et les solutions $\psi(\mathbf{r})$ sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité et ainsi de suite jusqu'à ce que l'énergie et/ou la densité convergent. Cet algorithme itératif est représenté sur la figure 4.6.

L'équation de Kohn-Sham est une mise en correspondance du problème à plusieurs corps avec un système d'électrons non-intéragissants. Les effets tels que le principe d'exclusion de Pauli et la restriction du mouvement due à la présence des autres électrons doivent être pris en compte. Ces effets sont appelés échange et corrélation. Dans le cadre de la DFT, les effets de corrélation et d'échange dans le problème original à plusieurs corps sont remplacés par la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. Il n'existe cependant aucune forme analytique connue pour cette fonctionnelle conduisant ainsi à l'élaboration de plusieurs approximations telles que l'approximation locale de la densité (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA).

4.9 Approximation locale de la densité (LDA)

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est favorable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ LDA s'écrit ainsi :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}$$

où $E_{xc}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange par particule d'un gaz d'électron homogène de densité ρ . Donc la fonctionnelle d'échange-corrélation.

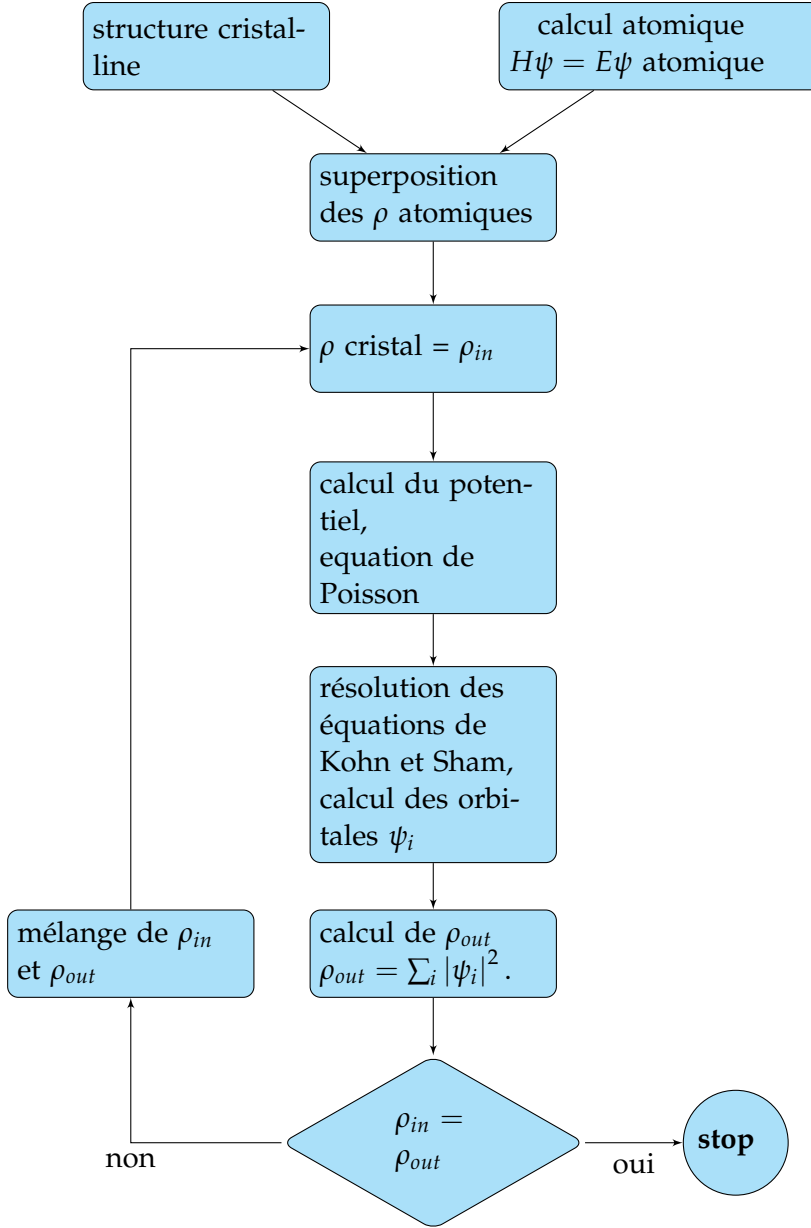


FIGURE 4.5 – Schéma de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham.

Le potentiel d'échange et de corrélation correspond devient :

$$\hat{V}_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (4.36)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{V}_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (4.37)$$

La fonction E_{xc}^{LDA} peut être séparée en un terme d'échange et en un terme de corrélation comme suit :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (4.38)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac :

$$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (4.39)$$

Le terme de corrélation est déterminé à l'aide de calculs Monte-Carlo [105]. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature, comme celles de Vosko, Wilk et Nussair (VWN)[106], et Hedin-Lundqvist [107].

4.10 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation est introduite afin d'améliorer l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} de la LDA. La méthode GGA prend en considération l'inhomogénéité de la densité à travers un gradient de la densité.

Le terme d'échange-corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (4.40)$$

F_{xc} est une fonction de la densité locale et de son gradient. Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction F_{xc} . On cite par exemple les paramétrisations de Becke [108], de Perdew [109] et de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[110] cette dernière fonctionnelle donne d'excellents résultats et nous avons choisi de l'utiliser dans nos calculs. En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivante :

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + bs^2/\kappa},$$

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{2k_F \rho}$$

avec $\kappa = 0.804, b = 0.21951, k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$

4.11 DFT+U

4.11.1 Modèle de Hubbard

Pour les états fortement localisés, comme les orbitales d et f , il est nécessaire de rajouter à la DFT un terme supplémentaire appelé terme de Hubbard (U)[111]. Cette méthode est appelée DFT+U. Ce terme est tiré directement de l'hamiltonien de Hubbard.

L'opérateur Hamiltonien du système d'électrons de Kohn-Sham défini dans l'équation 4.27 peut s'écrire :

$$\hat{H}_{\text{KS}} = \underbrace{\hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}}}_{\hat{H}_0} + \hat{V}_{ee} \quad (4.41)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee} \quad (4.42)$$

$$\hat{H}_0 = \int d\mathbf{r} a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] a_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (4.43)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) a_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') a_{\sigma'}(\mathbf{r}') a_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (4.44)$$

Nous partons de l'expression 4.42 de l'opérateur Hamiltonien, à partir de laquelle nous construisons un opérateur Hamiltonien modèle.

Dans le cas d'une base d'états localisés :

$$a_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_{\mathbf{R}_i}^*(\mathbf{r}) a_{i\sigma}^{\dagger}$$

et

$$a_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_{\mathbf{R}_i}(\mathbf{r}) a_{i\sigma}$$

Le système électronique peut être écrit :

$$\hat{H} = \sum_{ii'} a_{i\sigma}^{\dagger} t_{ii'} a_{i'\sigma} + \sum_{ii'jj'} U_{ii'jj'} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i'\sigma'}^{\dagger} a_{j'\sigma'} a_{j\sigma} \quad (4.45)$$

où les opérateurs $a_{i\sigma}^{\dagger}$ et $a_{j\sigma'}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron sur un site i (respectivement j)

$$\begin{aligned} t_{ii'} &= \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{R}_i}^*(\mathbf{r}) \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{R}_{i'}}(\mathbf{r}) \\ U_{ii'jj'} &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{R}_i}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{\mathbf{R}_{i'}}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{R}_{j'}}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (4.46)$$

4.11.2 Modèle de Hubbard simplifié

L'opérateur Hamiltonien 4.45 demeure très général. Il contient toute la complexité du problème à N -corps; il convient donc de le simplifier. On effectue quelques simplifications afin d'aboutir au modèle de Hubbard, introduit indépendamment par Gutzwiller [112], Hubbard [111] et Kanamori [113]. Ce modèle se base sur les hypothèses suivantes :

- Lorsqu'un électron "saute" d'un site à l'autre, il reste dans la même bande;
- Les interactions entre électrons sont locales.

la simplification possible consiste à considérer que les éléments de la matrice d'interaction entre électrons corrélés $U_{ii'jj'}$ sont les plus grands lorsque $i = j$ et $i' = j'$

$$\hat{H} = \sum_{ii'} a_{i\sigma}^{\dagger} t_{ii'} a_{i'\sigma} + \sum_{ii'} U_{ii'ii'} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{i'\sigma'}^{\dagger} a_{i'\sigma'} a_{i\sigma} \quad (4.47)$$

Si nous considérons également que seulement le cas lorsque $i=i'$ est le plus important, alors nous devons avoir que $\sigma \neq \sigma'$.

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_{ii'} a_{i\sigma}^\dagger t_{ii'} a_{i'\sigma} + U \sum_i a_{i\sigma}^\dagger a_{i,-\sigma}^\dagger a_{i,-\sigma} a_{i\sigma} \\
&= \sum_{ii'} a_{i\sigma}^\dagger t_{ii'} a_{i'\sigma} + U \sum_i a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} a_{i,-\sigma}^\dagger a_{i,-\sigma} \\
&= \sum_{ii'} a_{i\sigma}^\dagger t_{ii'} a_{i'\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}
\end{aligned}$$

Ceci conduit à l'opérateur Hamiltonien de Hubbard

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (4.48)$$

où on a introduit l'opérateur densité $\hat{n}_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$

Cet opérateur Hamiltonien comporte seulement deux paramètres U et t , ce qui est commode pour étudier la physique du modèle de Hubbard. Si $t \ll U$ alors le composé est métallique avec une bande à moitié remplie alors que si $t \gg U$, le terme de Hubbard domine et on observe alors la séparation de la bande en deux pseudo-bandes : d'une part, la bande de Hubbard inférieure, qui correspond à l'énergie des sites simplement occupée; et d'autre part à la bande de Hubbard supérieure à celle des sites doublement occupés. La bande interdite ou gap, dite de Hubbard-Mott, de largeur $E_g = U - t$ ainsi formée permet d'expliquer l'état isolant de Mott.

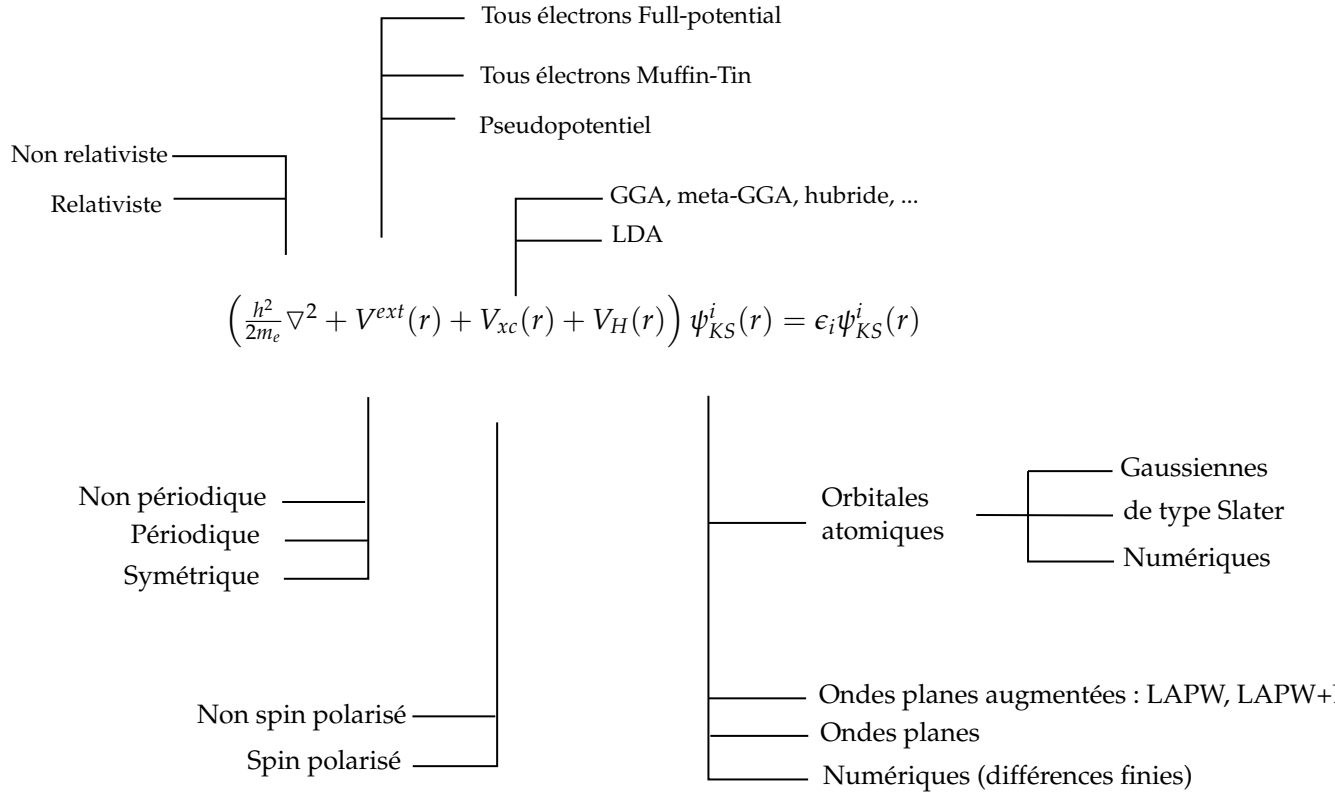


FIGURE 4.6 – Illustration des différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.

4.12 Pseudopotentiels

La résolution des équations de Kohn-Sham pour des atomes à N électrons se fait par deux approches : les méthodes dites "tout électron" et les méthodes pseudopotentiels. La première approche considère tous les électrons, ceux du coeur et ceux de valence. Les calculs tout électron posent un problème technique. Ils sont généralement très coûteux en temps et en ressource excepté pour les systèmes avec un petit nombre d'atomes, puisque les variations des fonctions d'ondes proches des noyaux sont trop rapides pour être représentées avec une base d'onde planes de taille raisonnable. Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, la résolution de l'équation de Schrödinger devient difficile et les temps de calculs augmentent très vite.

La deuxième appelée méthode des pseudopotentiels élimine l'effet des électrons du coeur en substituant le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de coeur, considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence. Ceci reste justifié tant que le système est dans les conditions thermodynamiques normales. Dans ce cas nous pouvons faire l'économie du traitement explicite des électrons de coeur au cours du calcul et ne traiter que les électrons de valence. Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans les calculs et, par conséquent, de réduire le nombre de fonctions d'ondes nécessaires, qui minimisent le coût du calcul numérique tout en conservant la précision des calculs et les propriétés physiques de la région de valence.

Il existe plusieurs types de pseudopotentiels : les pseudopotentiels à norme conservée (Hamann)[114], les pseudopotentiels ultra-doux ou ultrasoft (Vanderbilt) [115] et les pseudopotentiels dual space Gaussian introduit par Goedecker [116, 117].

4.12.1 Pseudopotentiels à norme conservée

Le concept "norme conservée" pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, signifie que la pseudofonction d'onde correspondante est normalisée. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. La condition pour laquelle cette énergie est correcte est qu'à l'extérieur de la région du coeur, les pseudofonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles doivent être identiques. Cette particularité ne s'applique pas seulement à leur dépendance spatiale mais aussi à leur amplitude, de telle sorte qu'elles génèrent la même densité de charge.

La construction d'un pseudopotentiel à norme conservée a été proposée par Hamann, Il doit satisfaire quatre propriétés :

1- Les valeurs propres de valence calculées avec tous les électrons et avec le pseudopotentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence.

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l^{ae}$$

2- La fonction d'onde exacte et la pseudofonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure r_c .

$$\psi_l^{ps}(\mathbf{r}) = \psi_l^{ae}(\mathbf{r})$$

pour

$$r > r_c$$

3- Les dérivées logarithmiques au rayon r_c des deux types de fonctions d'onde exacte et pseudisée doivent être identiques.

4- La propriété de la conservation de la norme, c'est-à-dire l'intégrale de la densité électronique dans la sphère de rayon r_c pour les deux fonctions d'onde est la même.

$$\int_0^{r_c} |\psi_l^{ps}(\mathbf{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_l^{ae}(\mathbf{r})|^2 r^2 dr$$

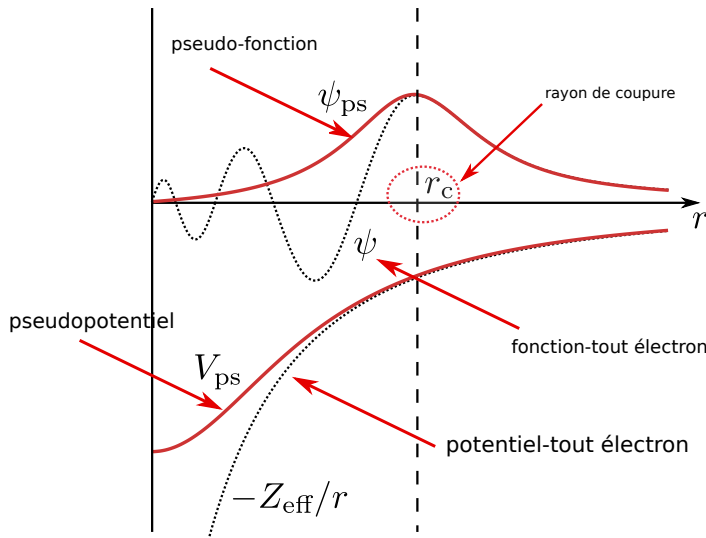


FIGURE 4.7 – Schéma illustratif du potentiel tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes.

La forme d'un pseudopotentiel typique et représentée dans la figure 4.7

4.12.2 Pseudopotentiels de Vanderbilt

Comme nous venons de le voir le rayon r_c divise la fonction d'onde en deux parties : la partie du cœur (lissée) et la partie externe qui constitue la vraie fonction d'onde. Si le rayon augmente la pseudofonction est plus lisse, mais la précision en est réduite. Pour éviter cela, le rayon de coupure doit rester relativement petit. Dans le cadre de cette approche, les pseudofonctions d'onde ne sont pas égales aux fonctions d'ondes tout électron au delà de r_c comme dans le cas de la conservation de la norme. Mais ces pseudopotentiels, sont plus doux à l'intérieur (dans la région du cœur), ce qui a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure, ce qui réduit la taille de la base d'onde plane. En contre partie, les atomes perdent une partie de leur charge. Pour retrouver cette charge manquante, il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes. Ces fonctions sont appelées fonctions d'augmentation et sont strictement localisées dans la

région du cœur. La densité électronique se compose ainsi d'une partie non-localisée (voir équation 4.49) et nécessitant peu d'ondes planes, à laquelle s'ajoute, à travers les fonctions d'augmentation, une contribution localisée et développée sur un grand nombre d'ondes planes.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{l,m} \langle \phi_i | \beta_l \rangle Q_{l,m}(\mathbf{r}) \langle \beta_m | \phi_i \rangle \quad (4.49)$$

où les fonctions β_l sont des projecteurs localisés dans la région du cœur et $Q_{l,m}(\mathbf{r})$ sont les pseudocharges.

Le grand avantage de cette approche est sa convergence rapide, et son inconvénient vient surtout des difficultés qu'il y a à les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudopotentiels ainsi générés n'assurent pas une meilleure transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

4.12.3 Pseudopotentiels d'ondes planes augmentées de projecteurs (PAW)

Le formalisme des ondes planes augmentées de projecteurs (PAW) a révolutionné la théorie des pseudopotentiels. L'idée de la méthode PAW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur et l'autre un ensemble de fonctions d'onde planes dans la région interstitielle. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif des électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est plus faible que celle de la région intérieure. [118] Le formalisme des pseudopotentiels PAW de Blöchl [119] est basé sur une relation entre les fonctions d'ondes (réelles) $|\psi_{nk}\rangle$ et les pseudofonctions d'ondes lisses $|\tilde{\psi}_{nk}\rangle$ ⁵ à travers une transformation linéaire et inversible τ :

$$|\psi_{nk}\rangle = \tau |\tilde{\psi}_{nk}\rangle \quad (4.51)$$

La fonction d'onde réelle $|\psi_{nk}\rangle$ est connue par sa forte oscillation au voisinage du noyau alors que la pseudofonction d'onde $|\tilde{\psi}_{nk}\rangle$ ne l'est pas. La transformation τ introduite dans l'équation 4.51 reliant la fonction d'onde réelle avec la pseudofonction d'onde est donnée par l'équation :

$$\tau = I + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad (4.52)$$

L'indice i est utilisé pour identifier les différentes ondes partielles aux différentes positions atomiques $\mathbf{R}$, du moment angulaire (l, m) .

Connaissant la pseudofonction d'onde $|\tilde{\psi}_{nk}\rangle$, les fonctions de base $|\phi_i\rangle$, $|\tilde{\phi}_i\rangle$ et les projecteurs $|p_i\rangle$ la fonction d'onde s'écrit :

$$|\psi_{nk}\rangle = |\tilde{\psi}_{nk}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \tilde{\psi}_{nk} \rangle \quad (4.53)$$

Cette dernière relation est basée sur la définition des sphères atomiques (régions d'augmentation) de rayons r_c autour des atomes du système dans lequel les ondes partielles ϕ_i

5. La pseudo fonction d'onde correspondante peut être représentée sous forme de développement en ondes planes comme :

$$\tilde{\psi}_{nk}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} A_{nk}(\mathbf{G}) \cdot e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (4.50)$$

forment une base de fonctions d'ondes atomiques. Il est donc possible de calculer toute quantité dépendante de la fonction d'onde ψ_{nk} telles que la densité de charge, l'énergie totale et l'hamiltonien comme fonction de la pseudofonction d'onde $\tilde{\psi}_{nk}$.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ s'écrit alors :

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}} (\rho^a(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}^a(\mathbf{r})) \quad (4.54)$$

$\tilde{\rho}^a(\mathbf{r})$ est la pseudo-densité qui peut être exprimée en série de Fourier comme un développement en ondes planes dans la maille élémentaire :

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{nk} f_{nk} |\tilde{\psi}_{nk}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \tilde{n}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (4.55)$$

Les termes ρ^a et $\tilde{\rho}^a$ représentent les contributions aux centres atomiques. Elles se calculent en termes des coefficients des occupations projetées W_{ij}^a :

$$\begin{aligned} \rho^a(\mathbf{r}) &= \sum_{ij} W_{ij}^a \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \\ \tilde{\rho}^a(\mathbf{r}) &= \sum_{ij} W_{ij}^a \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

avec

$$W_{ij}^a \equiv \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\psi}_{nk}(\mathbf{r}) | \tilde{\phi}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_j | \tilde{\psi}_{nk} \rangle \quad (4.56)$$

f_{nk} : représente les poids d'occupation définis par les volumes échantillonnés de la zone de Brillouin.

Ce type de pseudopotentiels est adapté notamment pour les systèmes magnétiques du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte. La difficulté de cette approche reste sa grande difficulté à mettre en pratique (formulation mathématique et numérique complexe).

4.13 Théorie des Perturbations de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT)

La théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [120, 121] est une méthode bien établie pour l'étude *ab-initio* de la dynamique des réseaux cristallins. Elle donne accès à toutes les propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides. Elle repose sur deux hypothèses : les approximations adiabatique et harmonique.

4.13.1 Approximation adiabatique

L'approximation de Born-Oppenheimer déjà traitée dans la section 4.3 sépare les mouvements des électrons et des noyaux. Le traitement quantique du mouvement des noyaux nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger pour les noyaux (équation 4.11) Dans l'approximation adiabatique ou de Born-Oppenheimer, et pour un cristal périodique, l'hamiltonien qui décrit les mouvements des noyaux s'écrit :

$$H_{nucl} = T_n + E_{tot}(\mathbf{R}_l + \mathbf{u}_l) \quad (4.57)$$

Dans cette approximation, on considère que la réponse des électrons au mouvement nucléaire est adiabatique, c'est-à-dire que la fonction d'onde dépend implicitement des positions nucléaires. Elle est déformée progressivement lors de leurs variation. En d'autres termes, le mouvement des noyaux s'effectue sans échange de chaleur (d'énergie) avec les électrons. Pour résoudre l'équation du mouvement des noyaux 4.57, il faudrait donc résoudre sur l'ensemble de la surface d'énergie de Born-Oppenheimer, ou du moins numériquement sur une grille suffisamment grande échantillonnant cette surface. Nous préférons donc utiliser d'autres approximations qui permettent un traitement numérique léger.

4.13.2 Approximation harmonique

Considérons un solide cristallin périodique à trois dimensions construit par N cellules avec n atomes dans la cellule élémentaire, les positions d'équilibre des atomes sont désignées par $\mathbf{R} = \mathbf{R}_u + \mathbf{d}_s$ où $\mathbf{R}_u$ indiquent les vecteurs de réseau de Bravais et $\mathbf{d}_s$ se réfèrent aux positions des atomes dans une cellule unitaire (maille de Wigner-Seitz) ($s = 1 \dots N_{at}$). Nous prenons N cellules unitaires avec des conditions aux limites périodiques de Born-von Karman. Ω est le volume d'une cellule et $V = N\Omega$ le volume du solide au temps t . Chaque atome est déplacé de sa position d'équilibre et soit $\mathbf{u}_I(t)$ le déplacement de l'atome I .

L'énergie potentielle $E_{tot}(\mathbf{R}_I + \mathbf{u}_I)$ du $I^{\text{ème}}$ noyaux peut être développée en une série de Taylor⁶ :

$$E_{tot}(\mathbf{R}_I + \mathbf{u}_I) = E_{tot}(\mathbf{R}_I) + \sum_{l\alpha} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{l\alpha}} \mathbf{u}_{l\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{l\alpha} \partial \mathbf{u}_{j\beta}} \mathbf{u}_{l\alpha} \mathbf{u}_{j\beta} + \dots \quad (4.58)$$

Les dérivées sont toutes estimées à la position d'équilibre $\mathbf{u}_I = 0$ et α et β sont les coordonnées cartésiennes du vecteur $\mathbf{u}_I$.

La force s'annule à l'équilibre, donc le deuxième terme de l'équation 4.58 est nul par construction :

$$F_I = - \frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{l\alpha}} = 0 \quad (4.59)$$

Finalement, l'hamiltonien des noyaux 4.57 s'écrit donc au deuxième ordre :

$$H = \sum_{I\alpha} \frac{\mathbf{P}_{I\alpha}^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{l\alpha, j\beta} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{l\alpha} \partial \mathbf{u}_{j\beta}} \mathbf{u}_{l\alpha} \mathbf{u}_{j\beta} \quad (4.60)$$

6. Rappel sur le développement en série de Taylor

$$f(x) = \sum_{k=0}^n \frac{f^{(k)}(a)}{k!} (x-a)^k$$

Changement de variable : $x = a + h$ avec h petit $\rightarrow \mathbf{r}(I, \kappa) = \mathbf{r}^0(I, \kappa) + \mathbf{u}(I, \kappa)$

$$f(a+h) = \sum_{k=0}^n \frac{h^k}{k!} f^{(k)}(a)$$

Ces fonctions sont les solutions des équations de Hamilton :

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{u}}_{I\alpha} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_{I\alpha}} = \frac{\mathbf{P}_{I\alpha}}{M_1} \\ \dot{\mathbf{P}}_{I\alpha} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}_{I\alpha}} = -\sum_{J\beta} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{I\alpha} \partial \mathbf{u}_{J\beta}} \mathbf{u}_{J\beta}\end{aligned}\quad (4.61)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{u}}_{I\alpha} = -\sum_{J\beta} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{I\alpha} \partial \mathbf{u}_{J\beta}} \mathbf{u}_{J\beta} = F_{J\beta} \quad (4.62)$$

La solution de cette dernière équation est recherchée sous la forme d'une fonction de Bloch :

$$\mathbf{u}_{\mu s\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_s}} \mathbf{u}_{s\alpha}(\mathbf{q}) e^{j(\mathbf{q}\mathbf{R}_\mu - \omega_{\mathbf{q}} t)} \quad I = (\mu, s), J = (\nu, s') \quad (4.63)$$

$\mathbf{q}$ est le vecteur d'onde et $\mathbf{u}_{s\alpha}(\mathbf{q})$ correspond à l'amplitude (et à la direction) du déplacement de l'atome s . Le vecteur $\mathbf{u}_{s\alpha}(\mathbf{q})$ est appelé le vecteur polarisation du mode.

Un mode correspond à un déplacement d'ensemble de tous les atomes, chaque atome $I = (\mu, s), J = (\nu, s')$ étant déplacé du vecteur $\mathbf{u}_{\mu s\alpha}(t)$ au moment t .

$$\mathbf{u}_{I\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_s}} \mathbf{u}_{s\alpha}(\mathbf{q}) e^{j(\mathbf{q}\mathbf{R}_\mu - \omega_{\mathbf{q}} t)} \quad (4.64)$$

$$\ddot{\mathbf{u}}_{I\alpha} = -\frac{\omega_{\mathbf{q}}^2}{\sqrt{M_s}} \mathbf{u}_{s\alpha}(\mathbf{q}) e^{j(\mathbf{q}\mathbf{R}_\mu - \omega_{\mathbf{q}} t)} \quad (4.65)$$

$$\mathbf{u}_{J\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_{s'}}} \mathbf{u}_{s'\beta}(\mathbf{q}) e^{j(\mathbf{q}\mathbf{R}_\nu - \omega_{\mathbf{q}} t)} \quad (4.66)$$

L'équation du mouvement que l'on peut obtenir en substituant 4.64 et 4.66 dans 4.62 est :

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 \mathbf{u}_{s\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{s'\beta} D_{s\alpha s'\beta}(\mathbf{q}) \mathbf{u}_{s'\beta}(\mathbf{q}) \quad (4.67)$$

$\omega_{\mathbf{q}}^2$ les fréquences phononiques et les vecteurs polarisations sont alors solutions du système matriciel :

$$D_{s\alpha s'\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{\nu} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{\mu s\alpha} \partial \mathbf{u}_{\nu s'\beta}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu)} \quad (4.68)$$

$D_{s\alpha s'\beta}(\mathbf{q})$ est appelée matrice dynamique. Les éléments de cette matrice peuvent être estimés à partir des calculs de premiers-principes ou *ab-initio* par deux méthodes :

1— Méthode de la supercellules (ou méthode des petits déplacements)

2— Méthode de la réponse linéaire (théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité, DFPT)

4.13.3 Équations de la DFPT

Dans le cadre du formalisme de la DFT, l'énergie totale de l'état fondamental d'un solide, calculée pour les noyaux figés est sous la forme suivante :

$$E_{tot}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{n-n} \quad (4.69)$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité du gaz électroniques :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.70)$$

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = 4 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta\psi_n(\mathbf{r}) \quad (4.71)$$

Selon le théorème de Hellmann-Feynman, la dérivée du premier ordre de l'énergie de l'état fondamental par rapport à un paramètre externe est :

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{\partial V_{n-n}}{\partial \lambda} \quad (4.72)$$

Nous arriverons à la dérivée de second ordre de l'énergie de l'état fondamental par rapport au deuxième paramètre μ :

$$\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mu \partial \lambda} = \int \frac{\partial^2 V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mu \partial \lambda} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 V_{n-n}}{\partial \mu \partial \lambda} + \int \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} d\mathbf{r} \quad (4.73)$$

Ainsi, la nouvelle quantité que nous devons calculer est la densité de charge induite au premier ordre par la perturbation :

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} = \sum_i \frac{\partial \psi_i^*(\mathbf{r})}{\partial \mu} \psi_i(\mathbf{r}) + \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r})}{\partial \mu} \quad (4.74)$$

Nous faisons un changement de variables en posant : $\lambda = \mathbf{u}_{\mu s \alpha}$ et $\mu = \mathbf{u}_{\nu s' \beta}$

L'équation de de Kohn-Sham s'écrit alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{ks}(\mathbf{r}) \right) \psi_{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_{KS}(\mathbf{r}) \quad (4.75)$$

où $v_{KS}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) + \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}, v_{KS}(\mathbf{r}, \mu))$ dépend de μ de sorte que ψ_{KS} et ϵ_i dépendent aussi de μ . Donc nous pouvons développer ces quantités en série de Taylor :

$$\begin{aligned} V_{KS}(\mathbf{r}, \mu) &= V_{KS}(\mathbf{r}, \mu = 0) + \mu \frac{\partial V_{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mu} + \dots \\ \psi_i(\mathbf{r}, \mu) &= \psi_i(\mathbf{r}, \mu = 0) + \mu \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r})}{\partial \mu} + \dots \\ \epsilon_i(\mu) &= \epsilon_i(\mu = 0) + \mu \frac{\partial \epsilon_i}{\partial \mu} + \dots \end{aligned} \quad (4.76)$$

En insérant ces équations dans l'équation 4.75 et en ne gardant que le premier ordre en μ , on obtient :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right] \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r})}{\partial \mu} = -\frac{\partial V_{KS}}{\partial \mu} \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \mu} \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.77)$$

ou : $\frac{\partial v_{KS}}{\partial \mu} = \frac{\partial v_{ext}}{\partial \mu} + \frac{\partial V_H}{\partial \mu} + \frac{\partial V_{xc}}{\partial \mu}$ et

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_H}{\partial \mu} &= \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial \mu} d^3 r' \\ \frac{\partial V_{xc}}{\partial \mu} &= \frac{dV_{xc}}{d\rho} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \\ \Delta v_{KS}(\mathbf{r}) &= \Delta V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{\Delta \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + \Delta \rho(\mathbf{r}) \frac{dV_{xc}(\mathbf{r})}{d\rho(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (4.78)$$

La variation au premier ordre de la valeur propre de Kohn-Sham s'écrit :

$$\Delta \varepsilon_i = \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \Delta V_{KS}(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (4.79)$$

Les équations 4.77, 4.78 et 4.79 forment un ensemble d'équations linéaires autocohérentes [122] pour le système perturbé qui sont semblables aux équations de Kohn-Sham du système non perturbé.

La connaissance de la matrice dynamique en tout point de la zone de Brillouin (ZB), ou du moins sur une grille de points suffisamment grande permet de calculer l'ensemble des propriétés vibrationnelles d'un matériau. En effet, par l'utilisation des techniques d'interpolation basées sur le calcul de la matrice des constantes de force à partir du calcul exact de quelques matrices dynamiques, nous pouvons obtenir toutes les autres avec une très bonne précision. Dans nos calculs nous avons utilisé l'interpolation de Fourier.

$$\frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{\mu s \alpha} \partial \mathbf{u}_{\nu s' \beta}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{q} D_{s \alpha s' \beta}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu)} \quad (4.80)$$

En trois dimensions, la discrétisation de l'équation 4.80 sur un maillage uniforme de $\mathbf{q}_i$ vecteurs est :

$$\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{\mu s \alpha} \partial \mathbf{u}_{\nu s' \beta}} = \frac{1}{N_q} \sum_{j=1}^{N_q} C_{s \alpha s' \beta}(\mathbf{q}_j) e^{-i\mathbf{q}_j(\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu)} \quad (4.81)$$

où nous avons défini $C_{s \alpha s' \beta}(\mathbf{q}) = \sqrt{M_s M_{s'}} D_{s \alpha s' \beta}(\mathbf{q})$. Puisque $\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{\mu s \alpha} \partial \mathbf{u}_{\nu s' \beta}}$ ne dépend que du vecteur $\mathbf{R} = \mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu$, nous pouvons poser

$$(4.82)$$

$$C_{s \alpha s' \beta}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{\mu s \alpha} \partial \mathbf{u}_{\nu s' \beta}} \quad (4.83)$$

L'expression de la matrice des constantes de force peut être écrite comme étant la transformée de Fourier inverse de la matrice dynamique :

$$C_{s \alpha s' \beta}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_q} \sum_{i=1}^{N_q} C_{s \alpha s' \beta}(\mathbf{q}_i) e^{-i\mathbf{q}_i \mathbf{R}} \quad (4.84)$$

4.14 Outils numériques

Dans cette thèse, nous avons utilisé les logiciels et les codes suivants :

XCrySDen : programme de visualisation de structures cristallines et moléculaires destiné à tracer les isosurfaces et les contours qui peuvent être superposés sur les structures cristallines. Il fonctionne sous GNU/Linux [123]. Nous l'avons utilisé dans cette thèse pour générer et visualiser les hétérostructures, pour mesurer les distances interatomiques et intercouches et pour retrouver les points de hautes symétries nécessaires pour les calculs de structures de bandes.

VESTA : programme de visualisation tridimensionnelle (3D) pour les modèles structuraux et les données volumétriques telles que les densités d'électrons/nucléaires et les morphologies cristallines [124]. Il a été utilisé dans cette thèse pour visualiser les structures cristallines, les polarisations de spin, et autres données volumétriques. Toutes les figures montrant des structures cristallines ont été produites avec VESTA.

QUANTUM ESPRESSO : suite intégrée de codes informatiques libres (Open-Source) pour les calculs de structures électroniques et la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique. Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les ondes planes et les pseudopotentiels. Il peut calculer les propriétés de l'état fondamental, effectuer des optimisations structurales, calculer les propriétés de transport quantique, et beaucoup d'autres propriétés physiques. Nous l'avons utilisé dans cette thèse pour effectuer les relaxations structurales et pour calculer les propriétés électroniques et vibrationnelles des hétérobicouches de van der Waals $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$.

VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) : logiciel de simulation *ab-initio* commercial développé à l'université de Vienne en Autriche. Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les ondes planes et les pseudopotentiels. VASP est l'un des codes de calcul de structures électroniques les plus populaires. Nous l'avons utilisé dans cette thèse pour effectuer les relaxations structurales et les calculs des propriétés électroniques et magnétiques des hétérobicouches de van der Waals VOCl/FeOCl .

my-pymatgen : package script est écrit en **Python**. Nous l'avons utilisé pour ajuster les modèles hamiltoniens aux structures de bandes calculées.

Toutes nos simulations *ab-initio* ont été réalisées sur le cluster **Tirant III** du Serveur d'Informática de l'université de Valence et sur la plateforme de Calcul intensif **HPC Ibn-khaldoun** de l'université de Biskra.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CE chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des principaux résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. Nous avons divisé ce chapitre en deux parties : la première partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles des hétérobicouches $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ obtenues par des combinaisons nanostructurées de monocouches isolées de WSe_2 et de MoSe_2 . La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des hétérobicouches antiferromagnétiques VOCl/FeOCl .

Première partie

Phonons dans les hétérobicouches de van der Waals WSe₂/MoSe₂

5.1 Introduction

Composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes reliés de manière covalente maintenus ensemble par les forces de van der Waals (vdW), les systèmes bidimensionnels (2D) ont des propriétés physiques intéressantes faisant d'eux des matériaux hautement désirables pour des applications technologiques dans de nombreux domaines [17, 18, 125]. En plus de leurs propriétés fascinantes, ils ont la capacité de réduire fortement les tailles caractéristiques des composants électroniques ouvrant ainsi des perspectives alléchantes en vue de concevoir des appareils à faible consommation tels que les ultra-transistors à effet de champ à canal mince et cellules solaires. La famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) est formée de ces matériaux attractifs, consistant en des semiconducteurs minces du type MX_2 où M est un métal de transition (Mo ou W, etc.) et X est un atome chalcogène (S, Se ou Te). Ces matériaux présentent de petites bandes interdites (gap) directs, situées dans la gamme du visible et dans le proche infrarouge [126, 127], les rendant ainsi très attirants en raison de leurs propriétés physico-chimiques uniques et des possibilités qu'ils offrent pour la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques. Par exemple, WSe_2 est utilisé dans la fabrication des transistors à effet de champ (FET) [128], dans les intégrations de circuits logiques et dans les dispositifs optoélectroniques [129], tandis que MoSe_2 est utilisé dans les transistors à effet de champ [130], dans les cellules solaires et dans les dispositifs photoélectrochimiques [131, 132, 133].

Au-delà des matériaux 2D considérés individuellement, les systèmes composés obtenus par empilements de différentes couches, appelés hétérostructures de van der Waals [1] sont particulièrement attractifs. Ils permettent non seulement de moduler les propriétés des matériaux, mais aussi d'améliorer encore leurs performances. Récemment, de nombreux efforts ont été consacrés à la recherche des différentes propriétés des hétérostructures hybride de vdW (verticales et latérales) telles que $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ [134], $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ [135], $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/\text{graphene}$ [136]. En particulier, de nombreuses études expérimentales et théoriques des propriétés physiques des hétérostructures $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ ont été réalisées en raison de leurs utilisations possibles en électronique et en optoélectroniques et dans les dispositifs collecteurs de lumière (light-harvesting apparatus) [137, 138, 139, 140, 82, 141, 142, 143]. En dépit des efforts consacrés à l'étude des propriétés électroniques et optiques des hétérostructures de van der Waals bidimensionnelles, l'investigation de leurs propriétés vibrationnelles reste à l'état primaire. La connaissance de la structure des phonons d'un matériau constitue une étape cruciale pour son utilisation optimale afin d'améliorer les performances des composants car les phonons peuvent affecter les électrons à travers l'interaction électron-phonon.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et vibrationnelles des hétérobicouches de van der Waals $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$. Un accent particulier est mis sur les modes de phonons intercouches dans les systèmes étudiés. Les caractéristiques des phonons de l'hétérobicouche sont calculées dans le cadre de la théorie de la dynamique des réseaux utilisant des méthodes *ab-initio* appropriées. Ces théories actuelles peuvent calculer les phonons dans de nombreux systèmes sans faire appel à des paramètres ajustables faisant d'elles des outils complémentaires aux mesures. Nous avons exploré de nouvelles propriétés dans ces systèmes composites qui n'ont point d'équivalents dans les couches individuelles. Nos calculs révèlent l'existence des modes de cisaillement et de respiration intercouches dans l'hétérobicouche. Ces phonons particuliers sont des phonons hy-

brides et n'existent que dans les bicouches. Ils sont essentiels pour la compréhension des différents mécanismes de diffusion dans les matériaux 2D en couches.

5.2 Méthode de calcul et structure cristalline

XSe_2 $X= Mo$ or W sont des matériaux dichalcogénures de métaux de transition constitués de monocouches d'atomes maintenues ensemble par les forces de van der Waals (vdW) comme le montre la Fig. 5.1. Chacune de ces monocouches est formée de plan hexagonal d'atomes métalliques X en sandwich entre deux plans hexagonaux d'atomes de Se liés aux atomes métalliques dans un arrangement prismatique trigonal.

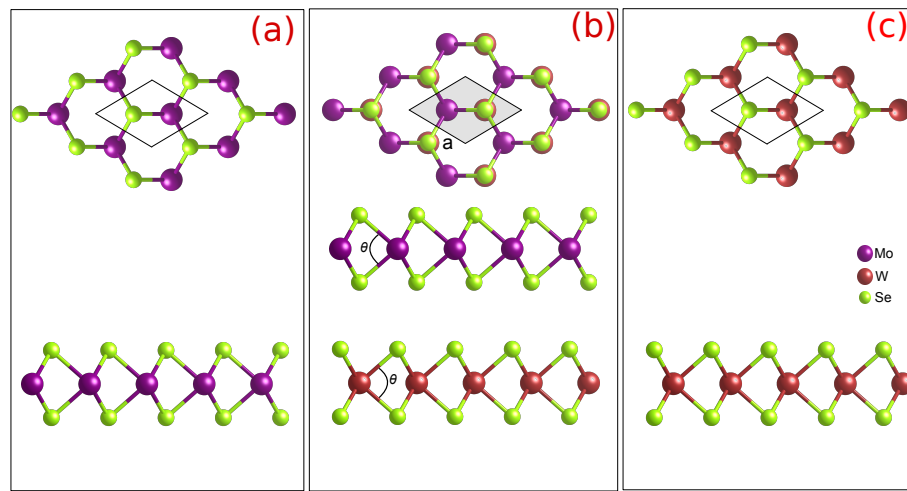


FIGURE 5.1 – Structures atomiques des monocouches de (a) $MoSe_2$ et (b) WSe_2 et (c) de leur hétérobicouche $MoSe_2/WSe_2$.

En amont de la construction des hétérobicouches de $WSe_2/MoSe_2$, nous avons pris en considération les aspects expérimentaux et théoriques [134, 142, 144, 140, 143]. Sur la base de ces références, nous avons choisis les configurations, libellées AA, AA' et AB, où la maille élémentaire de chaque configuration est construite en combinant une cellule unitaire 1×1 de la monocouche $MoSe_2$ et 1×1 maille élémentaire d'une monocouche de WSe_2 . Les vecteurs primitifs de réseau couvrant les supercellules des hétérobicouches sont choisis en rapport avec ceux des couches isolées. Il est important de noter que toutes les structures ainsi générées ont l'avantage de conserver la symétrie hexagonale des monocouches. Les supercellules à six atomes sont montrées à la figure 5.2. Ces trois empilements ont été synthétisés par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [134, 142, 144]. L'empilement AA est construit en positionnant les atomes Mo sur les atomes W et les atomes Se d'une monocouche sur les atomes de Se de la monocouche inférieure avec une rotation de zéro degré de WSe_2 par rapport au feuillet de $MoSe_2$. Selon la nomenclature de Réf. [145], AA est un empilement éclipsé. Les autres empilements peuvent être obtenus par des transformations simples à partir de la configuration AA par glissement horizontal d'une couche et/ou par rotation autour d'un axe vertical. La configuration AA' qui est un empilement entièrement éclipsé avec les atomes Mo (W) au-dessus (au-dessous) des atomes Se peut être obtenue par une rotation relative de 180° .

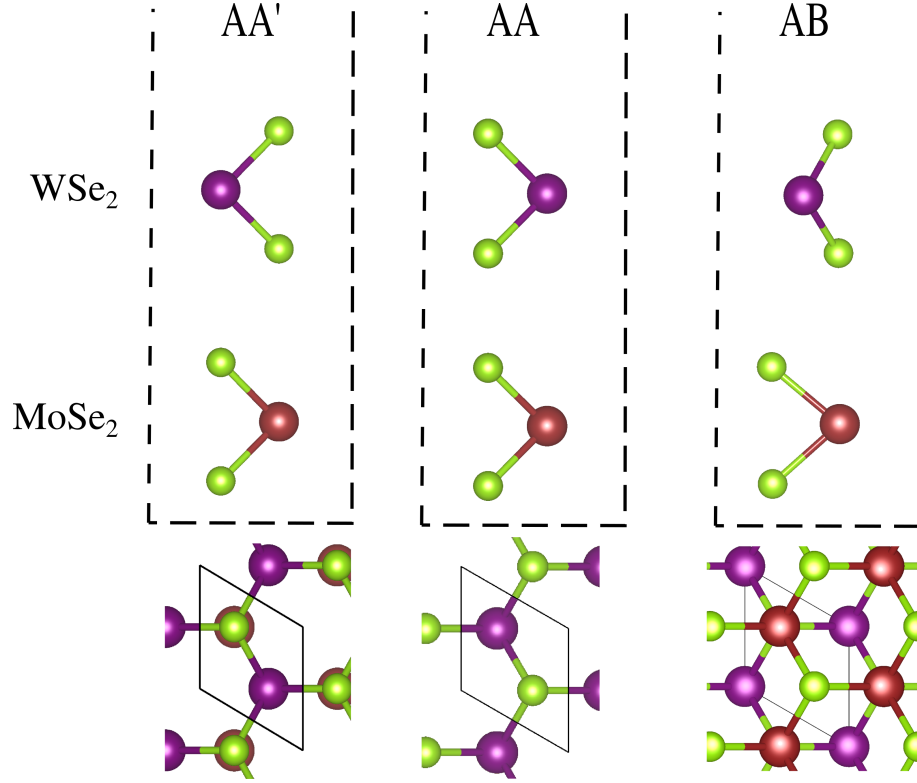


FIGURE 5.2 – Représentation graphique des trois types d'empilements des hétérobi-couches WSe₂/MoSe₂.

La configuration AB est décalée, les atomes W sont alignés sur les atomes Se des autres couches et peut être obtenue en déplaçant la couche de MoSe₂ par rapport à WSe₂ de $a/\sqrt{3}$, où a est le paramètre de maille. Les deux ordres d'empilement AA et AB sont de type *R* alors que l'empilement AA' est de type *H*.

La détermination de la géométrie d'équilibre de toute structure constitue l'étape cruciale avant d'étudier les phonons ou toute autre propriété physique connexe. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [103, 146] implémentée dans le code QUANTUM ESPRESSO [147]. Nous avons adopté la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof [148]. Le potentiel ionique a été modélisé par les pseudopotentiels relativistes scalaires à norme conservée optimisée de Vanderbilt (ONCV) [149]. En outre, nous avons négliger le couplage spin-orbite à cause de son faible impact sur les fréquences des phonons [150]. Pour décrire correctement l'effet des forces dispersives, nous avons utilisé la correction de dispersion de Tkatchenko-Scheffler (TS) [151] pour avoir une prédiction fiable des distances inter-couches et les énergies de liaisons pour les structures de van der Waals. Les calculs sont réalisés à l'aide d'une énergie de coupure de 80 Rydberg (Ry). Pour maintenir la périodicité cristalline le long de la direction perpendiculaire au feuillet, nous avons utilisé une distance de séparation de 18 Å. La première zone de Brillouin a été échantillonnée avec une grille de $12 \times 12 \times 1$ points-**k** de Monkhorst-Pack [152]. Les coordonnées atomiques d'équilibre ont été obtenues en minimisant entièrement les cellules unitaires en utilisant les forces et les contraintes sur les atomes. Le critère de convergence des calculs auto-

cohérents pour les relaxations ioniques est de 10^{-10} eV entre deux étapes consécutives. Toutes les positions atomiques et les mailles unitaires ont été optimisées jusqu'à ce que la force atomique converge et atteigne 10^{-3} eV/Å. Les critères ci-dessus assurent que la valeur absolue de la contrainte est inférieure à 0.01 kbar.

Les constantes de réseau, longueurs de liaison et angles de liaison des monocouches WSe₂ et MoSe₂ et des hétérobicouches sont déterminés et rassemblés dans tableau 5.1. Les constantes de réseau calculées a sont évaluées à 3.31 Å pour les deux monocouches

Materials	WSe ₂	MoSe ₂	Heterobilayers		
			AA	AA'	AB
a	3.31	3.31	3.29	3.29	3.29
d_{W-Se}	2.55		2.54	2.53	2.54
d_{Mo-Se}		2.54	2.53	2.53	2.53
d_{Se-Se}^W	3.39		3.37	3.37	3.36
d_{Se-Se}^{Mo}		3.34	3.37	3.35	3.34
d			3.82	3.22	3.36
$\angle$ SeMoSe		82.19	82.77	82.55	82.67
$\angle$ SeWSe	83.07		83.09	82.84	83.00

TABLE 5.1 – Paramètres structuraux optimisés des monocouches MoSe₂, WSe₂, et des hétérobicouches avec des configurations d'empilement AA, AA' et AB, constantes de réseau, a , longueurs de liaison, d_{Mo-Se} , d_{W-Se} , distance, d_{Se-Se} en angström (Å), et angles de liaison en degré.

WSe₂ et MoSe₂ égaux. Les longueurs de liaison Mo–Se et W–Se sont estimées à environ 2.54 Å et 2.55 Å, respectivement. Les longueurs de liaison Se–Se hors plan sont évaluées à 3.34 Å et 3.39 Å pour MoSe₂ et WSe₂, respectivement. Les angles de liaison $\angle$ SeMoSe et $\angle$ SeWSe hors plan calculés sont égal à 82.19° et 83.07°, respectivement. Nos résultats sont comparables aux données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature [153, 154, 155]. Pour les hétérobicouches, la constante de réseau a diminue d'environ 0.6 % par rapport à celles des monocouches isolées. Pour l'empilement AA', les longueurs de liaison Mo–Se et W–Se sont évaluées à 2.53 Å, soit une diminution de 0.8 % par comparaison à celles des monocouches individuelles reflétant ainsi la faible interaction entre les couches. Dans le cas des autres empilements, les valeurs obtenues sont 2.53 Å et 2.54 Å, respectivement. La distance intercouche d entre les monocouches WSe₂ et MoSe₂ est de 3.22 Å (AA'), 3.82 Å (AA) et 3.36 Å (AB'). Il est à noter que nos estimations des propriétés structurales sont en très bon accord avec les données théoriques [156].

Les caractéristiques des phonons d'un matériau donné sont souvent décrites dans le contexte de la théorie de la dynamique du réseau en utilisant des méthodes appropriées

de premiers principes. Les données d'entrées sont les deuxièmes constantes de force interatomiques (CFI). Les CFI ont été calculées à l'aide de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT).^[157] Les termes non-analytiques dus aux forces de Coulomb, aux charges de Born et aux constantes diélectriques sont tous rassemblés dans les matrices dynamiques pour les monocouches isolées et les hétérostructures. La vitesse du groupe des phonons est calculée à partir de la relation de dispersion des phonons pour chaque mode. Pour le calcul des CFI harmoniques, nous avons utilisé une cellule d'équilibre de Wigner-Seitz (primitive) de chaque structure considérée. Les CFI harmoniques ont été calculées avec des maillages de $12 \times 12 \times 1$ points- $\mathbf{q}$ pour les calculs des phonons des monocouches et des hétérobicouches et avec un simple étalement Gaussien de 0.02 Ry pour l'occupation électronique. Ces échantillonnages sont suffisants pour avoir des valeurs propres de phonons bien convergées pour toutes les structures traitées ici. Comme MoSe₂ et WSe₂ sont des matériaux polaires, la partie non-analytique de la matrice dynamique qui contient les charges effectives et le tenseur diélectrique est prise en compte pour obtenir les fréquences correctes au centre de la zone.

5.3 Dispersion des phonons

La connaissance de la dispersion des phonons d'un matériau est indispensable à la compréhension d'un grand nombre de propriétés macroscopiques en physique de la matière condensée. Par exemple, la capacité thermique du réseau ^[158] et le couplage électron-phonon dépendent des des phonons ^[159, 160]. etc.

Récemment, plusieurs études ont été consacrées à l'étude des propriétés vibrationnelles du graphène ^[161, 162], des hétérostructures graphène/TMDs ^[163, 164], des dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) ^[153, 165, 150, 166, 167, 160, 168, 169], et de leurs hétérostructures. ^[160, 168, 82] L'observation des modes de phonons intercouches ^[167, 160, 168] dans les hétérostructures de van der Waals est pertinente car ils décrivent l'interaction entre les couches. Dans ce qui suit, nous allons explorer les hétérobicouches WSe₂/MoSe₂ vdW, en nous focalisant sur la manière dont les propriétés vibrationnelles intrinsèques des éléments constitutifs sont modifiées par l'empilement.

5.3.1 Dynamique du réseau des couches individuelles

Les dispersions des phonons le long des points de haute symétrie et leur densité d'états partielle (PDOS) correspondantes des monocouches WSe₂ et MoSe₂ sont présentées à la figure 5.3a, b. La notion de PDOS, qui donne la contribution de chaque atome à la densité d'états totale (DOS) des phonons et implique les phonons dans toute la zone de Brillouin, est un outil très utile pour comprendre la nature des différentes branches du spectre de phonons. Les dispersions de phonons de MoSe₂ et de WSe₂ présentent une certaine similarité. Contrairement aux cristaux massifs de MoSe₂ et de WSe₂, les courbes de dispersion des phonons des monocouches ne contiennent pas de modes optiques intercouches de basses fréquences. Il est intéressant de noter l'absence de la dégénérescence aux points de haute symétrie *M* et *K* et le croisement des branches LA et ZA juste avant le point *M*. Les modes optiques de fréquences élevées de la monocouche MoSe₂ sont séparés des modes optiques intermédiaires par un écart de 42,6 cm⁻¹. La densité partielle

des états montre que les modes de fréquences intermédiaires sont liés aux vibrations des atomes Se tandis que les modes optiques de hautes fréquences et les modes acoustiques sont contribués par les vibrations des atomes Mo et Se.

Par comparaison au cas de MoSe₂, les bandes des phonons de WSe₂ sont décalées vers les basses fréquences par rapport aux fréquences du MoSe₂. Les seules exceptions à cette tendance sont les branches associées à E'' à 164.9 cm⁻¹ et à A'_1 à 236.6 cm⁻¹. La branche acoustique la plus élevée est repoussée vers le bas, ce qui entraîne un écart de fréquence plus important entre les modes optiques et acoustiques. La PDOS des phonons montre que les modes optiques en dessous de 236.6 cm⁻¹ sont liés aux vibrations des atomes de, tandis que les modes optique de fréquences et les modes acoustiques sont liés aux vibrations des atomes W et Se.

Les fréquences des phonon au point Γ , leur symétrie et leur activité sont résumés dans le tableau 5.2. Nous soulignons le bon accord entre les résultats de nos calculs et ceux disponibles dans la littérature [170, 171].

Mode	Activity	WSe2				MoSe2			
		Cal	Ref[172]	Ref[153]	Exp[165]	Cal	Ref[172]	Ref [153]	Exp[173]
E''	R	164.9	168.11	166	-	161.8	161.77	160	-
A'_1	R	236.6	241.50	241	248	234.2	236.16	233	241
E'	I+R	234.7	238.49	238	249	276.9	277.85	277	287
A''_2	I	293.5	298.53	298	-	342.5	342.90	343	-

TABLE 5.2 – Modes des phonons au point Γ des monocouches MoSe₂ et WSe₂.

5.3.2 Analyse de la symétrie des modes de phonons des monocouches de WSe₂ et de MoSe₂

La maille élémentaire de la monocouche MoSe₂ ou de celle de WSe₂ est composée de 3 atomes donnant naissance à 9 modes de vibration normaux. Au centre de la zone de Brillouin (point Γ), ces deux structures possèdent le groupe $P-6m2$ (D_{3h} dans la notation de Schönflies) sans centre d'inversion. Les modes de vibration au point Γ peuvent ainsi être décomposés en représentations irréductibles comme suit [169, 174] :

$$\Gamma = A''_2 \oplus 2E' \oplus 2E'' \oplus A'_1 \oplus 2E' \oplus A''_2$$

Les exposants ' et '' représentent des modes qui sont symétriques ou antisymétriques par rapport au plan horizontal σ_h . Les indices 1 et 2 se réfèrent aux modes qui sont symétriques ou antisymétriques à l'axe C_2 perpendiculaire à l'axe principal C_n ou au plan vertical σ_v ou σ_d . Par ailleurs, le symbole E représente les modes de vibration doublement dégénérés tandis que le symbole A représente les modes vibration non dégénérés.

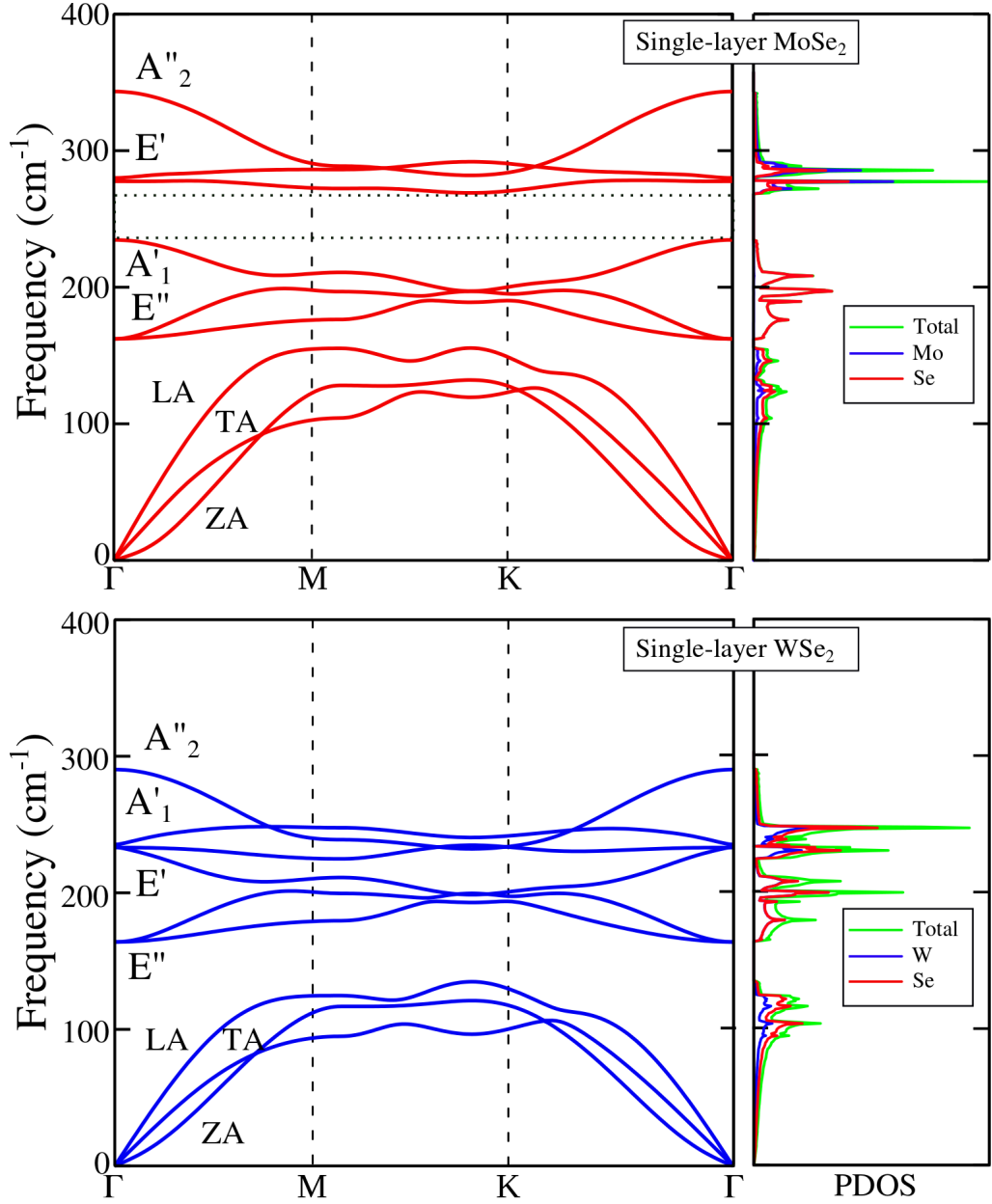


FIGURE 5.3 – Courbe de dispersion et PDOS des phonons pour les monocouches de MoSe₂ et WSe₂.

Les trois modes acoustiques sont soit actif en infrarouge (IR) soit actif en Raman et peuvent être décomposés en représentations irréductibles :

$$\Gamma^{acoustic} = A_2'' \oplus 2E'$$

Un mode dégénéré E' qui est divisé en un mode transversal dans le plan E' TA et en un mode longitudinal E' LA qui sont actif à la fois en Raman et en IR. Ce mode implique des mouvements des atomes dans le plan. Les deux modes LA et TA présentent une dispersion linéaire dans la limite des grandes longueurs d'onde. Les vitesses du son calculées pour les modes LA et TA sont extraites de la pente des branches acoustiques. Nous

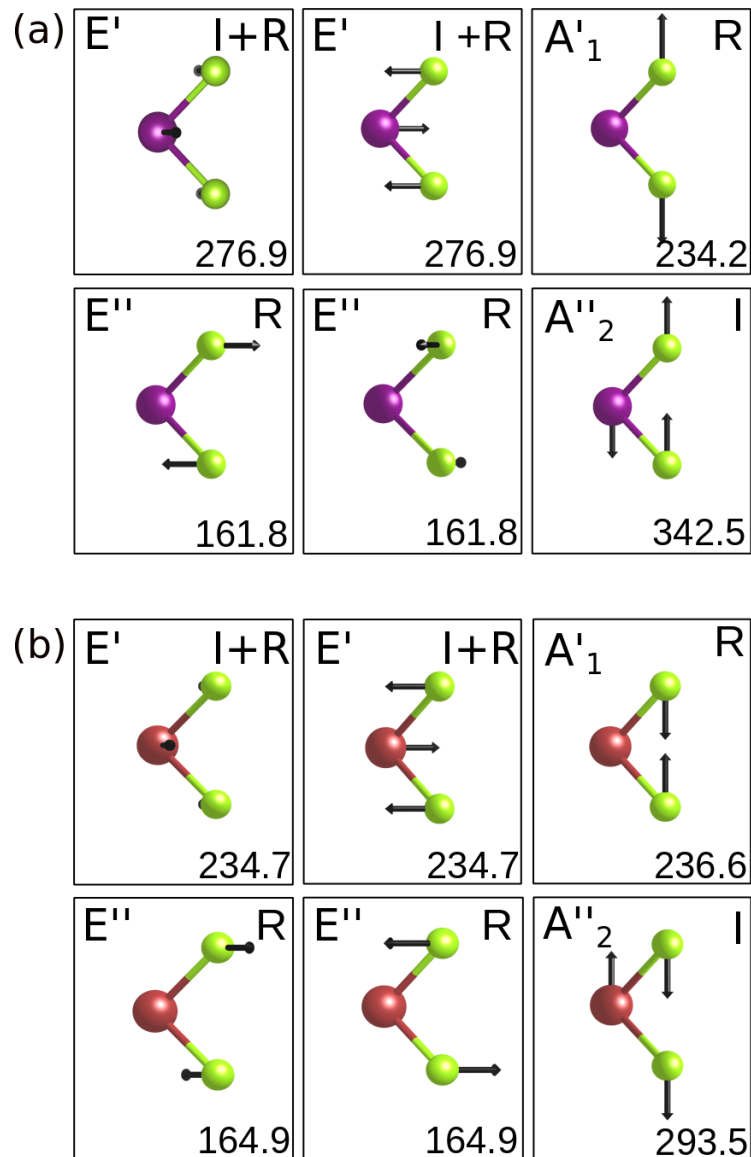


FIGURE 5.4 – Schéma de déplacements atomiques pour les modes de phonons optiques des monocouches MoSe₂ (a) et WSe₂ (b).

obtenons 4.71 (4.33) Km/s et 2.91 (2.77) Km/s pour les branches LA et TA dans le plan, respectivement dans la direction Γ –M. Les valeurs entre parenthèses correspondent à WSe₂. Dans la direction Γ –K, les deux valeurs sont légèrement inférieures d'environ 1.4 % (0.7 %) pour la branche du phonon TA et de 7 % (1.9 %) pour la branche du phonon LA par rapport à celles obtenues dans la direction Γ –M. Cette dépendance de la vitesse de propagation des phonons de la direction peut avoir un impact important sur les propriétés physiques qui sont liées à la vitesse du son telles que les constantes élastiques, la rigidité intraplan et le module de cisaillement. Nos résultats sont comparables aux valeurs disponibles dans la littérature.[175, 176]

Le mode A_2'' qui est actif en IR appartient au mode hors plan ZA où les atomes se meuvent perpendiculairement au plan de la monocouche. Les phonons ZA sont non li-

néaires par rapport au vecteur d'onde avec une dépendance approximativement quadratique q^2 comme conséquence de la symétrie de groupe. Ces modes de flexion sont particulièrement importants pour les systèmes en couches de faible dimension [177] car ils ont une énorme contribution à la DOS des phonons et sont responsables de la grande conductance thermique. Il a été également rapporté que le transport dû aux excitations de flexion est presque balistique.[160] En ajustant les fréquences inférieures à 40 cm^{-1} à une fonction parabolique $\omega = \delta q^2$, une valeur de $\delta \approx 5.667 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($5.648 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) est obtenue pour MoSe_2 (WSe_2), lesquelles valeurs sont comparables à celles du graphène ($\approx 6 \times 10^{-7}$) [178, 179].

Les modes optiques au centre de la zone de Brillouin Γ sont décomposés en

$$\Gamma^{optical} = 2E'' \oplus A_1' \oplus 2E' \oplus A_2''$$

Les vecteurs propres et les fréquences pour les vibrations optiques possibles au point Γ sont indiqués sur la figure 5.4. Le modes doublement dégénérés actifs en Raman E' (LO_1 et TO_1) à 161.8 cm^{-1} (164.9 cm^{-1}) impliquent des déplacements de cisaillement rigides entre deux couches de Se voisines dans la cellule primitive tandis que les atomes métalliques restent fixes (Mo et W sont gelés). Dans le cas des modes de vibration doublement dégénérés E' LO_2 et TO_2 à 276.9 cm^{-1} (234.7 cm^{-1}) qui sont actifs à la fois en Raman et en IR impliquent des déplacements rigides de cisaillement plan entre la couche métallique et les couches de chalcogénure dans la cellule primitive. Le mode non dégénéré hors plan A_2'' ZO_1 à 342.5 cm^{-1} et 293.5 cm^{-1} pour MoSe_2 et WSe_2 , respectivement, qui est actif en IR consiste en un étirement hors plan des atomes métalliques et des atomes chalcogénures. Il est important de mentionner le très bon accord entre les fréquences calculées et les résultats expérimentaux et théoriques (voir tableau 5.2).

5.3.3 Dynamique du réseau des hétérobicouches $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$

Dans cette partie, nous allons présenter les structures des phonons des hétérobicouches et nous allons les comparer à celles des monocouches individuelles. Pour ce faire, nous prenons comme prototype la configuration AA' . Cette comparaison permet de comprendre l'influence du couplage entre les couches sur les modes des phonons des hétérobicouches. La figure 5.5 montre la courbe de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin et la DOS total pour l'hétérobicouche $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$.

Bien que la courbe de dispersion des phonons de l'hétérobicouche sont très similaire à celles des monocouches, indiquant le faible effet de l'empilement vertical sur les structures des phonons, la structure des phonons de hétérobicouche n'est pas une simple superposition de celles des couches isolées. De plus, la courbe de dispersion des phonons contient des modes optiques de basses fréquences similaires au cas des massifs. La maille élémentaire du l'hétérobicouche se compose de deux unités MoSe_2 et WSe_2 avec un total de 6 atomes, ce qui donne lieu à dix-huit (18) branches (3 modes acoustiques et 15 modes optiques). Afin d'avoir un aperçu de l'origine de ces branches dans le spectre des phonons, nous avons calculé la DOS ainsi que la PDOS des atomes constitutifs comme indiqué sur la Fig. 5.6. Comme on peut le voir, il existe deux régions dans la densité d'états des phonons pour la DOS. Les pics majeurs avec une fréquence de 105.0 cm^{-1} et 122.2 cm^{-1} sont contribués par les vibrations des atomes Se avec une petite hybridation

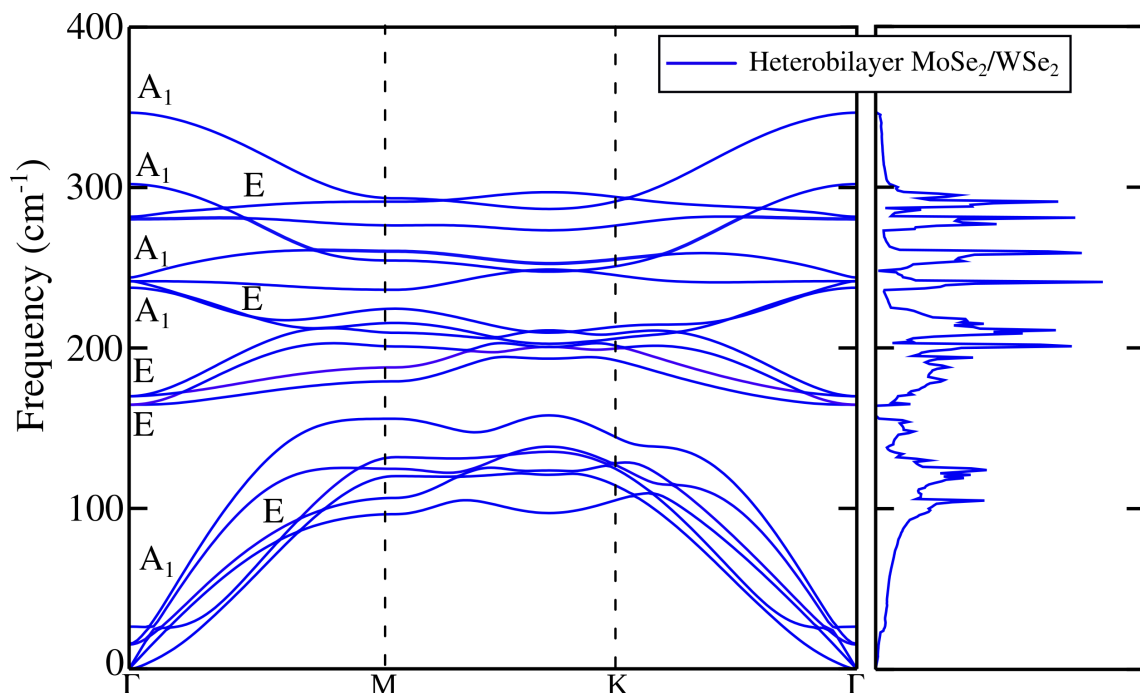


FIGURE 5.5 – Courbe de dispersion et DOS totale des phonons de l'hétérobicouche dans la configuration AA'.

des modes de Mo et W. Nous avons observé trois autres pics dans la même région de fréquence. Les fréquences de ces pics sont de 130.5 cm^{-1} , 147.8 cm^{-1} et 155.3 cm^{-1} . Le premier pic à 130.5 cm^{-1} est dû aux vibrations des atomes de la couche MoSe₂ et à celles des atomes W. Les autres pics à 147.8 cm^{-1} et 155.3 cm^{-1} proviennent des vibrations des atomes Se appartenant à la couche WSe₂ et des vibrations des atomes Mo. Les pics dans la région de fréquence entre 164.2 cm^{-1} et 236.2 cm^{-1} ont un caractère Se prédominant avec une hybridation des modes Mo. Les pics dans la région entre 236.2 cm^{-1} et 273.0 cm^{-1} sont dus aux vibrations des atomes Se des deux couches. Tous les pics dans la dernière région proviennent des vibrations des atomes W avec une hybridation d'autres atomes.

5.3.4 Analyse de la symétrie des modes phonon des hétérobicouches MoSe₂/WSe₂

Toutes les hétérobicouches que nous avons considéré ici possèdent le groupe ponctuel $C_{3v} (3m)$ au point Γ [180]. Avant d'analyser les dispersion associées à ces configurations, il convient de s'assurer de la représentation irréductible de cette configuration. Il y a un total de 3 représentations irréductibles associées au groupe ponctuel C_{3v} comme indiqué dans le tableau 5.11 de l'annexe A. Il y a un total de 18 modes normaux au point Γ , dont 12 sont des modes E (dégénérés) et 6 sont des modes A_1 non dégénérés qui se décomposent en représentations irréductibles suivantes :

$$\Gamma^{HBL} = 6A_1 \oplus 12E$$

Tous les modes au centre de la zone Brillouin sont actifs à la fois en Raman (R) et en in-

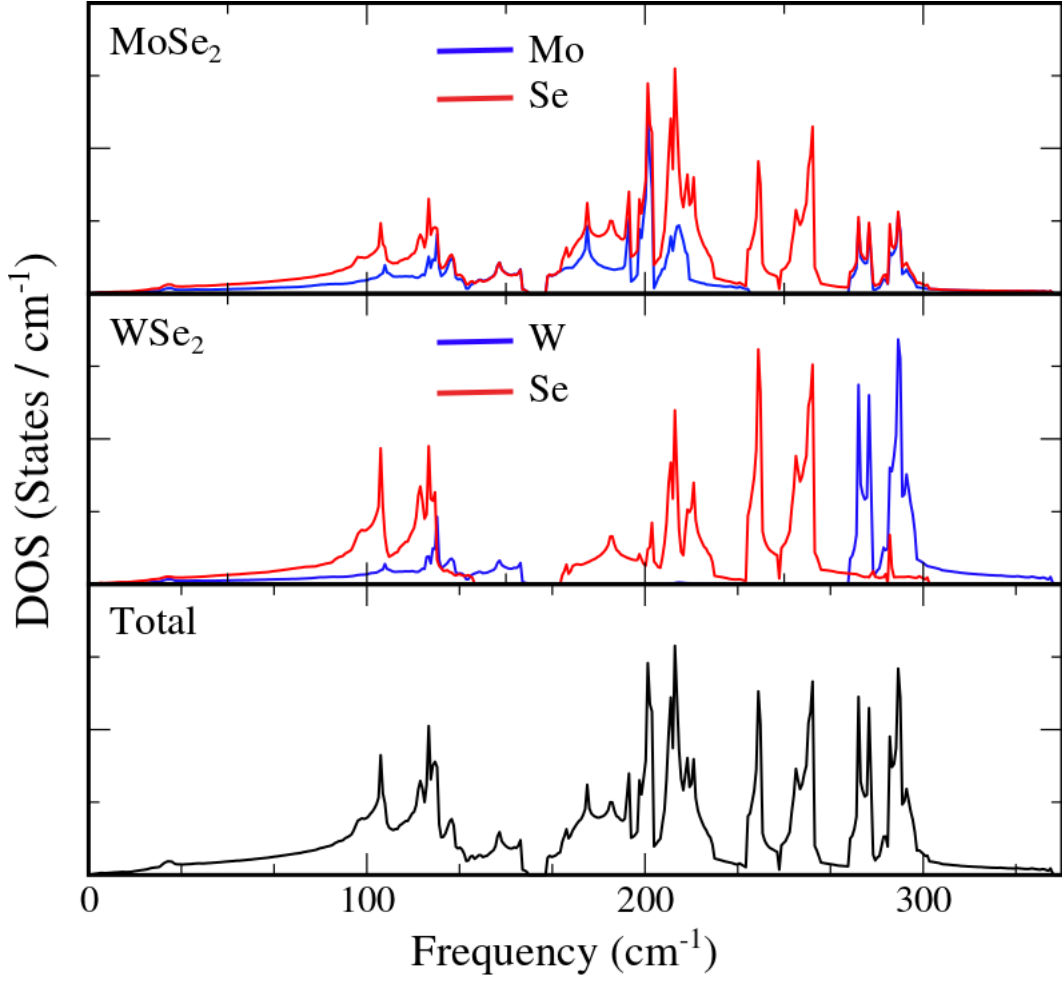


FIGURE 5.6 – Densité partielle des phonons de l'hétérobicouche dans la configuration AA'.

frarouge (IR). De manière similaire aux cas des branches acoustiques des monocouches, il existe trois branches qui constituent les modes acoustiques ZA, TA et LA. Les trois modes acoustiques peuvent être décomposés en représentations irréductibles $\Gamma^{acoustique} = A_1 \oplus 2E$. À partir de la figure 5.5, nous pouvons voir que, comme d'autres matériaux hexagonaux 2D [181, 182, 183], les branches acoustiques longitudinales (LA) et acoustique transversale (TA) montrent une dépendance linéaire au voisinage du point Γ . Notons qu'aucune fréquence imaginaire n'existe le long des directions des lignes Γ -M et Γ -K pour la branche ZA, ce qui indique que le réseau est thermodynamiquement stable même pour les vibrations thermiques transversales de grandes longueurs d'onde. La vitesse du son est calculée à environ 4.79 km/s et 4.74 km/s pour la branche LA dans la direction Γ -M et Γ -K, respectivement. Pour les branches TA, la valeur de la vitesse du son est de 3.02 km/s pour les deux directions Γ -M et Γ -K.

L'analyse de la courbe de dispersion montre que les modes de flexion se sont écartés de la dispersion quadratique du vecteur d'onde et que la fréquence est $\omega = \delta q^x$, avec $x = 1.44$. Cette valeur est comparable à celle de l'hétérobicouche graphène/MoS₂ (1.45)[160]. L'écart par rapport au comportement q^2 est une indication que l'hétérobi-

couche est moins élastique que les monocouches isolées. En ajustant les fréquences à une fonction $\omega = \delta q^{1.44}$, une valeur de $\delta \approx 1.977 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ est obtenue pour les l'hétéro-bicouche $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$, laquelle valeur est inférieure à celles des monocouches isolées confirmant à nouveau la transition d'un système élastique à un système moins élastique.

En plus des trois modes acoustiques, il y a 15 modes optiques au centre de la zone de Brillouin Γ qui se décomposent en

$$\Gamma^{\text{optical}} = 5A_1 \oplus 10E.$$

Les fréquences des phonons optiques au point Γ sont rassemblées dans le tableau 5.3. Comme on peut le voir, les caractéristiques intrinsèques des monocouches isolées sont préservées après l'empilement d'un feuillet de WSe_2 et d'un feuillet de MoSe_2 dans une hétérobicouche hybride mais, en outre, cette combinaison présente des modes uniques qui ne sont pas présents dans des éléments constitutifs. En d'autres termes, les arrangements par empilements donnent naissance à deux types de modes de phonons optiques : dix phonons purs et cinq phonons hybride (voir tableau 5.3).

Les phonons purs sont soit des phonons de type MoSe_2 (5 modes) soit des phonons de type WSe_2 (5 modes). Les modes E doublement dégénérés à 164.3 cm^{-1} (170.4 cm^{-1}) impliquent des déplacements rigide par cisaillement entre deux couches de Se voisines dans la cellule primitive alors que les atomes Mo (W) restent immobiles. Les modes de vibration E doublement dégénérés à 280.4 cm^{-1} (241.8 cm^{-1}) sont associés à des déplacements rigides par cisaillement dans le plan entre la couche métallique et les couches d'atomes chalcogènes dans la cellule primitive. Le mode non dégénéré hors plan A_1 à 346.6 cm^{-1} et 302.3 cm^{-1} correspond à un mouvement d'étirement hors de plan des atomes métalliques et des atomes chalcogènes.

C_{3v}	Character	Type	Direction	Atoms	$\omega(\text{cm}^{-1})$
E	R + I	Interlayer	//	Mo + W + Se	15.0
A_1	R + I	Interlayer	$\perp$	Mo + W + Se	27.0
E	R + I	MoSe_2 -like	//	Se	164.3
E	R + I	WSe_2 -like	//	Se	170.4
A_1	R + I	Interlayer	$\perp$	Se	237.4
E	R + I	WSe_2 -like	//	W + Se	241.8
A_1	R + I	Interlayer	//	Se	244.2
E	R + I	MoSe_2 -like	$\perp$	Mo + Se	280.4
A_1	R + I	WSe_2 -like	//	W + Se	302.3
A_1	R + I	MoSe_2 -like	$\perp$	Mo + Se	346.6

TABLE 5.3 – Fréquences des phonons au point Γ et représentations de la symétrie des phonons de l'hétérobicouche $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ (groupe ponctuel C_{3v}). La direction // ($\perp$) est parallèle (perpendiculaire) au vecteur c de la cellule unitaire, respectivement.

Les modes hybrides également appelés modes intercouches contiennent le mode de cisaillement intercouche (LSM) et le mode de respiration (LBM). Ces deux modes vibrationnels décrivent le déplacement relatif de la monocouche WSe_2 par rapport à la monocouche MoSe_2 dans les directions parallèle et perpendiculaire au plan de l'hétérobicouche, comme le montre la figure 5.7. Ces modes des phonons n'existent pas dans les

monocouches. Ils n'apparaissent que dans les structures graphitiques de van der Waals et résultent directement du couplage entre couches[168]. Ces pourront jouer un rôle important dans la formation d'excitons intercouches indirects dans les hétérostructures de van der Waals [140, 184].

Le mode de cisaillement (doublement dégénérés) à 15.0 cm^{-1} au point Γ est en bon accord avec les résultats expérimentaux récents.[185] Il convient de noter que ce mode de vibration ne peut pas être généré dans les hétérobicouches de réseau inhomogène et incommensurable¹ car le déplacement latéral des deux couches n'est pas capable de produire une force de rappel globale.[168, 185] Les fréquences du mode de phonon de respiration au centre de la zone est estimée à environ 27.0 cm^{-1} , les deux autres modes à 237.4 cm^{-1} et 244.2 cm^{-1} sont les modes à haute fréquence intercouches. Il importe de mentionner que nos résultats sont en accord étroit avec les données expérimentales et théoriques [144, 185, 186]. Notez que lorsque le nombre d'onde $\mathbf{q}$ augmente, les branches acoustiques et les branches intercouches de basses fréquences coïncident, devenant ainsi analogues aux modes optiques de basses fréquences des structures massives de MoSe_2 et WSe_2 . Afin de savoir comment les propriétés vibrationnelles sont influencées par les

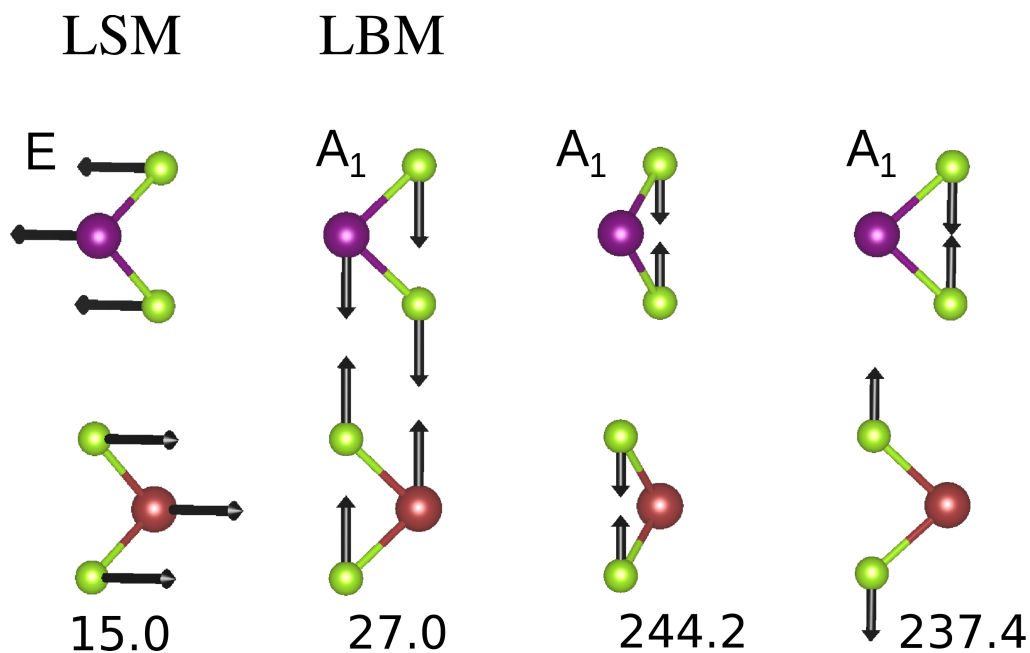


FIGURE 5.7 – Déplacement atomiques associées aux modes optiques hybrides de l'hétérobicouche $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$.

ordres d'empilement des couches, nous avons calculé les modes de vibration au point Γ pour les empilements AA et AB et les résultats sont comparés aux valeurs de AA' comme indiqué dans le tableau 5.4. Comme nous pouvons le constater, les fréquences de vibration des phonons dépendent de l'empilement. En particulier, les modes intercouches à basses fréquences sont plus sensibles à l'arrangement atomiques que les modes optiques à hautes fréquences. Les modes de cisaillement des couches rigides pour les empilements

1. Un réseau avec un ordre à longue portée qui a deux ou plusieurs périodicités dans lesquelles un nombre irrationnel donne le rapport entre les périodicités. La transition de phase entre un réseau commensurable et un réseau incommensurable peut être analysée à l'aide du modèle de Frenkel-Kontorowa.

AA, AA' et AB sont calculés à environ 8.2 cm^{-1} , 15.0 cm^{-1} et 24.6 cm^{-1} , respectivement. Les valeurs LBM calculées sont évaluées à 25.2 cm^{-1} , 27.0 cm^{-1} et 32.2 cm^{-1} pour les empilements AA, AA', et AB, respectivement. Ces valeurs sont également en bon accord avec les valeurs expérimentales (34.3 cm^{-1}) et théoriques [144, 185, 186, 187].

Mode	AA'	AA	AB
E	15	8.2	24.6
A_1	27	25.2	32.2
E	164.3	164.3	166.7
E	170.4	169.8	171.8
A_1	237.4	237.2	239.2
E	241.8	242.0	242.7
A_1	244.2	244.2	245.6
E	280.4	280.8	281.3
A_1	302.3	302.7	303.5
A_1	346.6	347.0	347.7

TABLE 5.4 – Fréquences des phonons au centre de la zone de Brillouin des empilements AA, AA' et AB

Il est intéressant de noter que la fréquence du mode LBM évolue avec l'orientation relative entre les deux couches, ce qui traduit sa dépendance vis-à-vis de l'empilement. Par conséquent, la compréhension de ce type de modes permettra d'accéder à l'interaction entre les couches et au type d'empilement. Notez que les fréquences des modes de respiration sont plus grandes que celles des modes de cisaillement. La dispersion des phonons calculée (voir les figures 5.3 et 5.5) montre que l'énergie des modes acoustiques des éléments constitutifs isolés n'a pas changé de manière significative lors de l'empilement, ce qui indique que l'hétérobicouche $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ présente un transport thermique comparable à celui des constituants isolés.

5.4 Conclusions

En conclusion, nous avons étudié les propriétés structurales et vibrationnelles des hétérobicouches de van der Waals $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ et de leurs constituants monocouches MoSe_2 et WSe_2 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité. Nous constatons que les modes de flexion s'écartent du vecteur d'onde quadratique caractéristique des constituants isolés. De plus, nos calculs démontrent l'existence de modes de cisaillement et de respiration intercouches qui sont utiles pour caractériser optiquement les hétérobicouches. Nous avons également constaté que les ondes sonores ont une vitesse plus importante dans les hétérobicouches que dans les monocouches. Par conséquent, nos résultats peuvent constituer une référence pour la caractérisation optique des hétérobicouches à l'aide de techniques comme la spectroscopie Raman.

Deuxième partie

Propriétés électroniques et magnétiques des hétérostructures antiferromagnétiques VOCl/FeOCl

5.5 Introduction

L'observation de l'ordre magnétique dans des monocouches individuelles [188, 189, 23] dérivées de composés magnétiques multicouches de van der Waals a ouvert un nouveau domaine de recherche sur les matériaux 2D avec des possibilités d'application en spintronique [24]. Les cristaux magnétiques 2D ont également des propriétés physiques uniques telles que les magnons topologiques [190, 191], les skyrmions [192] ou l'effet Hall anormal quantifié [193, 194]. En revanche, l'étude des hétérostructures de van der Waals combinant des matériaux magnétiques et non magnétiques, [195] ainsi que les différents types des matériaux magnétiques, crée un immense espace d'opportunités pour créer des structures artificielles avec des propriétés nouvelles [196]. Il s'agit notamment de dispositifs, tels que les jonctions tunnel à filtre de spin [197], ainsi que des hétérostructures où l'effet de proximité magnétique favorise le partage de spin dans des matériaux autrement non magnétiques [195], ainsi que l'émergence de la supraconductivité topologique [196].

Dans ce travail, nous avons choisis d'étudier des hétérobicouches constituées de deux oxydes magnétiques qui sont l'oxychlorure de vanadium et de fer (VOCl [198, 199, 200, 201] et FeOCl [202, 203]). FeOCl massif subit une transition de l'état paramagnétique vers l'état antiferromagnétique à 92 ± 3 K, selon les spectres Mossbauer [204] avec un ordre antiferromagnétique dans les monocouches. En revanche, les expériences de diffusion de neutrons [199, 205] montrent que VOCl massif est formé par des monocouches antiferromagnétiques couplées avec l'ordre ferromagnétique, très semblable au CrCl_3 [206]. La température de Neel du VOCl a été estimée à 80 K [205, 199]. Récemment, la phase ferromagnétique du VOCl a été évaluée à 150 K [207]. Il est important de noter que FeOCl [208] et VOCl [209] sont tous les deux des isolants.

De plus, le FeOCl a une structure catalytique unique [210] et VOCl a un potentiel comme matériau d'électrode dans les batteries lithium-ion rechargeables [211, 212]. Des études théoriques ont démontré que VOCl à l'état massif présente un fort couplage magnétoélastique qui pourrait être utilisé pour le développement de capteurs et d'actionneurs magnétoélastiques [199].

A part ces applications courantes, notre motivation initiale à examiner les VOCl et le FeOCl vient du fait que la dégradation des échantillons exposés à l'air a été un obstacle sérieux dans la recherche expérimentale sur la plupart des cristaux 2D magnétiques. En principe, nous nous attendons à ce que les oxydes magnétiques ne soient pas affectés par ce problème, montrant une bonne stabilité dans l'air [213]. En outre, la plupart des travaux effectués jusqu'à présent ont été porté sur les composés ferromagnétiques, avec l'exception notable du MPS_3 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) [214].

Une autre raison d'étudier ces composés provient de leur structure cristalline. Les atomes magnétiques de FeOCl et VOCl forment un réseau carré, différent des réseaux en nid d'abeille des trihalides de chrome [215] ou FePS [188, 189]. Ceci peut apporter de nouvelles opportunités dans l'étude des aimants de moire² [216] ou dans l'étude des effets de proximité [217].

2. c'est-à-dire dotés d'un réseau cristallin non centrosymétrique montrant divers états magnétiques non colinéaires stabilisés par l'interaction relativiste de Dzyaloshinskii-Moriya (DM).

5.6 Méthode de calcul

Les calculs ont été fait dans le cadre de la DFT [218] en utilisant le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [219, 220]. Nous avons utilisé la méthode du projecteur à ondes augmentées (PAW) incluant le couplage spin-orbite et l'approximation du gradient généralisée (GGA) de Perdew-Burke et Ernzerhof (PBE) [148] pour l'énergie d'échange-corrélation. L'introduction de l'approximation (GGA+U) [221, 222] a permis de corriger la limitation de la GGA-PBE concernant l'estimation du gap. Dans l'approximation GGA+U, le potentiel GGA est augmenté d'un terme appelé paramètre de Hubbard (U) pour décrire les fortes interactions coulombiennes intrasites écrantées entre les électrons d . Le paramètre U a été fixé à 5.3 eV et 2.0 eV pour les états Fe- d et V- d , respectivement. Nous avons étudié l'effet de la valeur de U sur la structure de bandes de l'hétérobicouche et cela a pour effet d'augmenter la largeur du gap comme illustré par les figures A.7 et A.8). Dans l'hétérobicouche, l'interaction de van der Waals est prise en compte par le biais de la méthode DFT-D3 [223]. Pour maintenir la périodicité cristalline le long de la direction perpendiculaire aux feuillets, nous avons utilisé une distance de séparation de 20 Å entre les monocouches. Pour tous les systèmes, une énergie de coupure de 520 eV est utilisée. La première zone de Brillouin a été échantillonnée avec une grille de $10 \times 8 \times 1$ points- k de Monkhorst-Pack [152]. Les constantes de réseau et les coordonnées internes ont été optimisées jusqu'à ce que la force atomique converge et atteigne 10^{-2} eV/Å et la différence d'énergie entre deux étapes consécutives est de 10^{-5} eV.

5.7 Propriétés structurales

La structures cristallines des monocouches FeOCl et VOCl, et de l'hétérocouche FeOCl/VOCl est montrée dans la Fig.5.8. Nous avons optimisé les paramètres structuraux des monocouches et de l'hétérobicouche pour l'orientation ferromagnétique FM et les orientations antiferromagnétique AFM en utilisant la PBE+U comme indiqué dans le tableau 5.5. Pour déterminer la structure la plus stable et la phase magnétique, il est nécessaire de calculer les énergies totales des différentes orientations, ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). L'énergie totale la plus faible correspond à la structure la plus stable. En utilisant la PBE+U, les résultats montrent que les monocouches VOCl semblent être plus stables dans l'état FM, tandis que les monocouches de FeOCl sont antiferromagnétiques (AF). Le groupe spatial des monocouches est D_{2h} et la symétrie ponctuelle est C_{2v} . Dans le cas de l'hétérostructure, la symétrie ponctuelle est également C_{2v} . Les paramètres de maille sont $a = 3.281$ Å, $b = 3.836$ Å pour FeOCl et $a = 3.341$ Å, $b = 3.843$ Å pour VOCl. Dans le cas de l'hétérobicouche, les paramètres de maille sont $a = 3.311$ Å, $b = 3.840$ Å, tandis que la séparation entre les couches est de $d = 2.66$ Å (voir Fig.5.8). La longueur de liaison Fe-O calculée est de 2.09, tandis que les longueurs de liaison V-O, Fe-Cl, Cl-O et V(Fe)-Cl sont égales à 2.11, 2.40, 3.06 et 2.40 Å, respectivement. Pour l'hétérobicouche, la distance intercouche FeOCl/VOCl est évaluée à 3.69 Å. Les résultats de l'optimisation structurale sont en bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature [224, 204, 225]. Il convient de mentionner que la contrainte du VOCl dans l'hétérostructure est inférieure à 1% et qu'elle n'est pas suffisante pour transformer l'ordre magnétique en ordre antiferromagnétique comme cela a été rapporté pour la monocouche de CrI₃. [226]

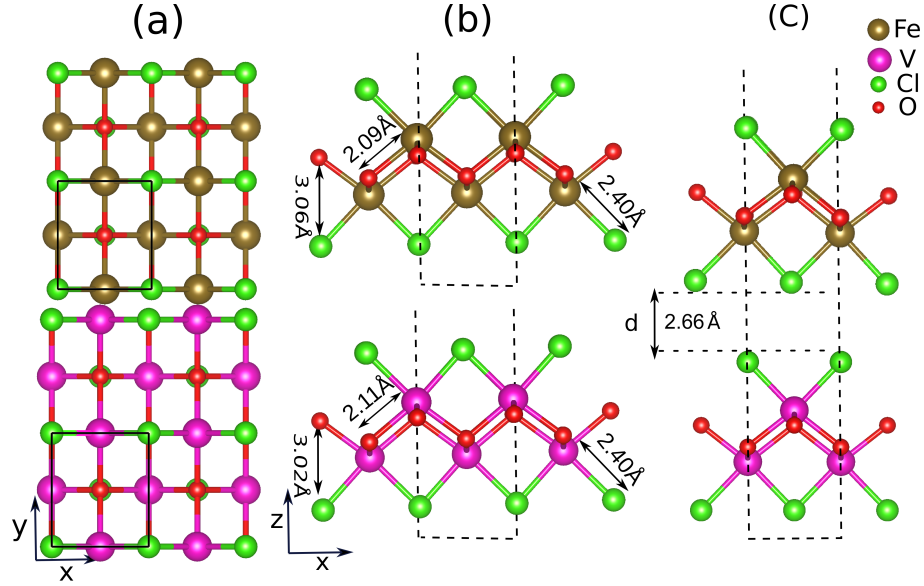


FIGURE 5.8 – (a) Vue du haut et (b) de côté de la structure des monocouches FeOCl et VOCl, montrant les distances interatomiques. (c) Vue latérale de la structure de l'hétéro-bicouche FeOCl/VOCl. Les lignes pointillées marquent les limites des cellules unitaires utilisées dans nos calculs DFT.

5.8 Propriétés électroniques et magnétiques des monocouches

Sur la base d'une simple analyse de la valence des éléments chimiques des atomes dans les deux composés, nous nous attendons à ce que le fer (Fe) et le vanadium (V) sont dans l'état d'oxydation +3 en supposant que les atomes O et Cl ont de valence de -2 et -1 , respectivement. Dans le cas de FeOCl, la couche externe de Fe^{3+} est $3d^5$ et à la limite ionique qui est pertinente pour un isolant, la première règle de Hund prédit un spin $S_{\text{Fe}} = 5/2$, et donc un moment magnétique $M_{\text{Fe}} = 5\mu_B$. Nos calculs donnent $M_{\text{Fe}} = 4.8\mu_B$, pas loin de l'image ionique originale. Nous avons également trouvé une certaine magnétisation résiduelle des atomes de O et de Cl. D'une manière analogue pour VOCl, la couche externe de V^{3+} est $3d^2$, et nous nous attendons à un spin atomique $S_V = 1$, et à un moment magnétique $M_V = 2\mu_B$. Dans nos calculs, nous avons trouvé $M_V = 1.7\mu_B$, en bon accord avec les résultats obtenus pour FeOCl.

D'après cette approche (ionique), V et Fe ne sont pas une "coquille" fermée. Par conséquent, une question importante est de savoir si les électrons $3d$ forment des bandes itinérantes ou, au contraire, un gap s'ouvre en raison soit de l'éclatement des niveaux Fe- $3d$ semi remplis ou du champ cristallin de VOCl.

À partir de nos calculs DFT, nous concluons qu'une bande interdite ne s'ouvre dans les monocouches FeOCl et VOCl que lorsque le paramètre de Hubbard U est inclus dans les calculs à la fois en considérant l'ordre FM et AF sur les monocouches. Comme nous allons le discuter ci-dessous, nous constatons que les monocouches de FeOCl sont antiferromagnétiques alors que les monocouches de VOCl sont ferromagnétiques. Les structures de bandes calculées avec PBE (sans correction de Hubbard U) et la densité d'états (DOS) correspondante des monocouches FeOCl et VOCl pour les deux cas FM et AFM

sont résumées dans la Fig. A.5. Nous observons que les structures de bandes des spins majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down) ont des intersections métalliques au niveau de Fermi, pour les deux composés, ce qui confirme le caractère métallique de ces composés. En ce qui concerne la bande interdite électronique, dans les deux isolants, elle est indirecte. Néanmoins, dans VOCl, les minima de la bande de conduction (CB) sont très proches du point de haute symétrie S , dans lequel se trouvent les maxima de la bande de valence (VB). Compte tenu des bandes relativement plates aux niveau des bords de bandes de valence et de conduction, l'absorption/émission devrait toujours être comparable à celle des matériaux 2D à gap direct.

La figure 5.9 (voir aussi A.6) montre les structures de bandes et les PDOS des monocouches FeOCl et VOCl calculées avec PBE+U dans la phase AF et FM, respectivement. Dans le cas de FeOCl, l'hybridation des orbitales Fe d avec les orbitales atomiques des atomes Cl et O est très forte, comme le montre la PDOS. Notez que le minimum de la bande de conduction est composé de uniquement des orbitales de fer. De plus, les bandes de FeOCl sont doublement dégénérées comme cela est attendu dans le cas d'un antiferromagnétique ayant un centre d'inversion. Dans le cas des VOCl, la situation est assez différente, et cela pour deux raisons : premièrement, l'hybridation avec O et Cl dans les bandes de valence et de conduction est très faible. Deuxièmement, la bande de valence et la bande de conduction sont polarisées en spin, avec une projection de spin le long de la direction de spin majoritaire. Nous remarquons que le haut de la bande de valence du VOCl a une dégénérescence orbitale double le long des directions SY et SX.

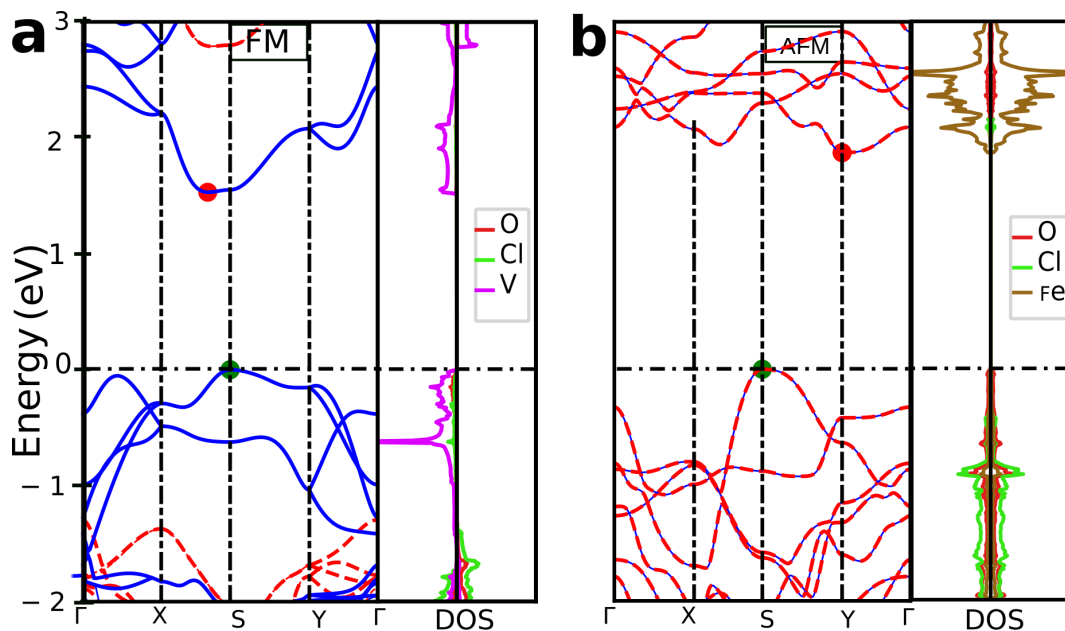


FIGURE 5.9 – Structure de bande des monocouches FeOCl-AF et VOCl-FM calculées avec PBE+U. La PDOS est représentées en utilisant le code couleur atomique de la figure. 5.8.

5.8.1 Anisotropie magnétique

Dans un matériau magnétiquement ordonné, il y a une énergie qui dirige la magnétisation (appelée énergie magnétocristalline ou énergie d'anisotropie magnétique (MAE) (voir chapitre 3). La MAE est un paramètre important des matériaux magnétiques car il permet de déterminer l'orientation magnétique à basse température, qui est directement liée à la stabilité thermique du stockage de données magnétiques [227, 228].

Afin de déterminer à la fois le type d'ordre magnétique et l'anisotropie magnétique, nous avons effectué des calculs PBE+U en prenant en compte les configurations FM et AF avec des spin orientés le long des quatre directions [100], [010], [001] et [110]. Un résumé des énergies de l'état fondamental pour différentes configurations est présenté dans le Tableau 5.6. Nos calculs PBE+U montrent que les configurations de spin AF et FM sont les phases stables pour les monocouches FeOCl et VOCl, respectivement, en accord avec les travaux antérieurs [198, 71, 229]. Dans les deux monocouches FeOCl-AF et VOCl-FM, l'aimantation des états fondamentaux est située le long de l'axe [010], les spin pointent le long de la direction de liaison V-O/Fe-O, projetés le long du plan du feuillet.

5.8.2 Concept de modèle de spin

Compte tenu de la nature isolante des monocouches, nous proposons un modèle de spin pour décrire les calculs DFT. Le modèle contient 3 termes, échange de Heisenberg isotrope premiers voisins (Heis), échange anisotrope premiers voisins (ae) et anisotropie mono-ionique (sia). L'hamiltonien total H pour ce type de matériaux s'écrit alors :

$$H = H_{\text{Heis}} + H_{\text{ae}} + H_{\text{sia}} \quad (5.1)$$

où

$$H_{\text{Heis}} = \sum_{i,i'} \frac{J}{2} \vec{S}(i) \cdot \vec{S}(i') \quad (5.2)$$

$$H_{\text{ae}} = \frac{J_y}{2} \sum_{i,i'} S_y(i) S_y(i') + \frac{J_z}{2} \sum_{i,i'} S_z(i) S_z(i') \quad (5.3)$$

et

$$H_{\text{sia}} = \sum_i (E(S_x(i)^2 - S_z(i)^2) - D S_y(i)^2) \quad (5.4)$$

J_x, J_y et J_z sont des constantes d'échange et $\vec{S}(i)$ est un opérateur de spin définis comme le triplet des opérateurs $\vec{S} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$. Dans les sommes ci-dessus, i passe sur tous les sites de réseau d'un réseau carré et i' passe sur les 4 premiers voisins de i . Le premier terme représente l'échange isotrope du premier voisin et le troisième terme représente l'anisotropie d'un seul ion qui reflète la symétrie du champ cristallin des atomes Fe et V. Les paramètres D, E sont les constantes d'anisotropies à un seul ion.

5.8.3 Détermination des paramètres du modèle de spin

Les paramètres J, J_y , et J_z, D et E sont calculés à partir des énergies classiques par atome :

$$\epsilon_\eta(\vec{n}) \equiv \frac{E_{\eta=\pm 1}(\vec{n})}{N_{\text{at}}} = S^2 \frac{\eta z (J + J_y n_y^2 + J_z n_z^2)}{2} + S^2 (E(n_x^2 - n_z^2) - D n_y^2) \quad (5.5)$$

où $\eta = +1(-1)$ représente les configurations FM (AF), $S = 1.5/2$ est le spin de V et F, respectivement, $z = 4$ est le nombre de premiers voisins, et $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ est le vecteur unitaire qui marque les différentes orientations des moments magnétiques. L'anisotropie magnétique ionique ne dépend pas de η .

Pour vous comprendre que cela a du sens, par exemple, quand $\vec{n}$ pointe le long de la direction z , nous avons $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) = (0, 0, 1)$ donc nous obtenons six configurations (FM et AF) pour les trois différentes orientations des moments magnétiques le long de l'axe du cristal :

$$\begin{aligned} \epsilon_\eta(\vec{n}_x) &\equiv \frac{E_{\eta=\pm 1}(\vec{n}_x)}{N_{\text{at}}} = S^2 \frac{\eta z (J)}{2} + S^2 (E(n_x^2)) \\ \epsilon_\eta(\vec{n}_y) &\equiv \frac{E_{\eta=\pm 1}(\vec{n}_y)}{N_{\text{at}}} = S^2 \frac{\eta z (J + J_y n_y^2)}{2} + S^2 (-D n_y^2) \\ \epsilon_\eta(\vec{n}_z) &\equiv \frac{E_{\eta=\pm 1}(\vec{n}_z)}{N_{\text{at}}} = S^2 \frac{\eta z (J + J_z n_z^2)}{2} + S^2 E(-n_z^2) \end{aligned}$$

Afin de déduire J , nous pouvons utiliser les calculs DFT. L'énergie totale d'une configuration de spin donnée doit être mise en correspondance avec l'état propre du modèle de Heisenberg de la même symétrie de spin. En particulier, les configurations antiferromagnétiques doivent être mises en correspondance avec l'état ferromagnétiques, qui fournit une bien meilleure description et cela donne l'expression :

$$\epsilon_{FM}(100) - \epsilon_{AF}(100) = S^2 z J \quad (5.6)$$

Nous pouvons maintenant obtenir J_y et J_z à partir de

$$\epsilon_{FM}(010) - \epsilon_{AF}(010) = S^2 z J + S^2 z J_y \quad (5.7)$$

et

$$\epsilon_{FM}(001) - \epsilon_{AF}(001) = S^2 z J + S^2 z J_z \quad (5.8)$$

Pour obtenir les anisotropies ioniques E et D , nous comparons maintenant les énergies FM le long de différentes directions :

$$\epsilon_{FM}(100) - \epsilon_{FM}(010) = D S^2 + E S^2 + \frac{J_y z S^2}{2} \quad (5.9)$$

et

$$\epsilon_{FM}(001) - \epsilon_{FM}(010) = D S^2 - E S^2 + \frac{J_y z S^2}{2} - \frac{J_z z S^2}{2} \quad (5.10)$$

FeOCl	AFM (eV)	FM (eV)	VOCl	AFM (eV)	FM (eV)	HB	Fe-up V-up	Fe-dw V-up
$E_{[100]}$	-32.91079636	-32.85636211		-38.95799710	-38.98209302		-72.05531151	-72.055163350
$E_{[010]}$	-32.91099701	-32.85660139		-38.95846489	-38.98253589		-72.05589607	-72.055755900
$E_{[001]}$	-32.91072167	-32.85620016		-38.95715703	-38.98121034		-72.05428176	-72.054145930
$E_{[110]}$	-32.91089501	-32.85647907		-38.95820144	-38.98229990		-72.0555566	-72.055414440

TABLE 5.5 – Energies totales des ordres FM et AFM pour les différentes directions. L'état fondamental (de plus basse énergie) est indiqué en gras dans la direction [010] .

2D Crystal	GS	$E_{[100]}$	$E_{[010]}$	$E_{[001]}$	$E_{[110]}$
FeOCl	FM	54.635	54.396	54.797	54.518
	AF	0.201	0	0.275	0.102
VOCl	FM	0.443	0	1.326	0.236
	AF	24.539	24.071	25.379	24.334
VOCl/FeOCl	AF(Fe)/FM(V)-p	0.585	0	1.614	0.340
	AF(Fe)/FM(V)-ap	0.733	0.140	1.750	0.482

TABLE 5.6 – Energies d'anisotropie magnétocristalline $E_{[100]} - E_{[010]}$, $E_{[001]} - E_{[010]}$ et $E_{[110]} - E_{[010]}$ (meV/ cellule unité). Le référence est l'énergie totale de la direction [010], $E_{[010]}$, qui dans tous les cas se trouve être l'état fondamental. Pour l'hétérobicouche AF(Fe)/FM(V)-p, se réfère à la polarisation de spin parallèle des atomes voisins de Fe et de V et AF(Fe)/FM(V)-ap se réfère à la polarisation de spin antiparallèle.

2D Crystal	S	J	J_y	J_z	D	E	$\epsilon_{110} - \epsilon_{010}$	$\Delta(\%)$
FeOCl	5/2	2.177 meV	-1.6 μ eV	3.5 μ eV	5.1 μ eV	-9.5 μ eV	0.1196 meV	7.95
VOCl	1	-6.024 meV	6.2 μ eV	10.7 μ eV	861.1 μ eV	-430.7 μ eV	0.2089 meV	6.09

TABLE 5.7 – Paramètres du modèle de spin des monocouches FeOCl et VOCl, exprimés en meV. La différence d'énergie $\epsilon_{110} - \epsilon_{010}$ obtenue à partir du modèle est le cas AF pour FeOCl et le cas FM pour VOCl. L'écart est $\Delta = |(\Delta_{\text{model}}\Delta_{\text{DFT}})/(\Delta_{\text{model}} + \Delta_{\text{DFT}})| \times 100$.

Le tableau 5.7 résume les paramètres des monocouches FeOCl et VOCl obtenus à partir des valeurs de la DFT du tableau 5.6.

Du tableau 5.6 nous pouvons voir que résultats de l'ajustement par rapport aux calculs DFT donnent une erreur d'environ 7.95 % et 6.09 % pour FeOCl et VOCl, respectivement, ce qui est satisfaisant. Dans les deux cas, les anisotropies à un seul ion D, E sont plus grandes que les constantes d'échange anisotropes J_y , J_z . Cependant, cette différence est beaucoup plus faible dans le cas du FeOCl dû au fait que la couche d est à moitié remplie pour Fe de sorte que le moment orbital est égal à 0, même sans extinction (blocage) du champ cristallin. La prédominance des anisotropies à un seul ion, dans les deux cas, est à prévoir en raison de la plus petite masse atomique des ligands, et donc plus petit couplage spin-orbite. Nous notons également que le modèle proposé présente deux limitations principales : il ne considère que l'échange des premiers voisins et il ignore complètement les interactions magnétoélastiques, qui sont connues pour être importantes pour VOCl [199]

5.8.4 Estimation de la température de Curie

La température de Curie dans les ferromagnétiques 2D est régie par deux mécanismes différents. Dans la limite de "l'anisotropie infinie", qui n'est pas réaliste, nous avons le modèle d'Ising, dont les solutions exactes ont été dérivées par Onsager³, et donne T_c proportionnelle à J et au nombre de voisins z . Le mécanisme de désordre ici est la disparition des domaines avec une magnétisation opposée. Le second mécanisme est celui des magnons, qui apparaissent lorsque l'on considère les interactions de spin de type flip-flop ($S_x S_x + S_y S_y$). Les magnons sont approximativement des bosons. Chaque magnon réduit l'aimantation à saturation d'un ferromagnétique d'une unité de moment angulaire. Lorsque vous chauffez le système, les magnons sont peuplés, appauvrissant ainsi l'aimantation. En 3D, cela donne un appauvrissement de $M(T) = M(0) - aT^{3/2}$, la fameuse loi de Bloch, où a est une donnée qui dépend linéairement de J_z . Cela donne aussi une estimation de T_c , linéaire en J_z également. En 2D, la même théorie pour les magnons donne un résultat défavorable : à n'importe quelle température finie, le nombre de magnons diverge. C'est pourquoi que le magnétisme est fragile en 2D. Ce résultat (Mermin-Wagner Theorem⁴) est vrai si vous ignorez l'anisotropie magnétique. L'anisotropie magnétique est donc essentielle pour établir le magnétisme à 2D. C'est différent de la 3D. Ainsi, une théorie de T_c à 2D doit inclure l'anisotropie. Si elle est petite, elle est contrôlée par les magnons, via des équations compliquées. Si elle est grande, le mécanisme d'Ising (domaines) prend le relais. Nous estimons maintenant T_c pour la monocouche VOCl. Pour ce faire, nous suivons la méthode de Torelli et Olsen [230], où une formule d'interpolation est proposée afin de tenir compte à la fois des fluctuations des ondes de spin et des fluctuations du type Ising pour un modèle de spin plus simple que le nôtre, où seule

3. Onsager (1944) a montré que les fonctions de corrélation et l'énergie libre du modèle d'Ising sont déterminées par un réseau de fermion noninteragissants.

4. Fondamentalement, ce que dit le théorème de Mermin-Wagner, est que les systèmes 2D avec une symétrie continue ne peuvent pas être ordonnés, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas briser cette symétrie de manière spontanée. C'est un résultat universel qui s'applique, par exemple, aux aimants, aux solides, aux superfluides, et à tout autre système caractérisé par une symétrie continue brisée. Il illustre le fait qu'au fur et à mesure que l'on passe aux dimensions inférieures, les fluctuations deviennent plus importantes, et en dessous de la dimension 2, elles détruisent tout ordre possible.

l'anisotropie à un seul ion de type D est incluse. La formule d'interpolation est :

$$k_B T_c = k_B T_c^{\text{Ising}} f(x) \quad (5.11)$$

et

$$f(x) = \tanh^{1/4} \log \frac{6}{z} (1 + \gamma x) \quad (5.12)$$

avec $x = D/J$ T_c^{Ising} est la température critique pour le modèle d'Ising correspondant, qui peut être écrite comme $T_c^{\text{Ising}} = S^2 J \tilde{T}_c / k_B$ où $\tilde{T}_c$ est une température critique sans dimension avec des valeurs de 1.52, 2.27 et 3.64 pour les réseaux nid d'abeille, carré et hexagonal respectivement. Avec nos paramètres, nous avons trouvé $k_B T_c^{\text{Ising}} = 158\text{K}$ et $k_B T_c = 45\text{K}$ avec une telle formule d'interpolation ou $\gamma = 0.033$ où $z = 4$ est le nombre des plus proches voisins. Les valeurs expérimentales pour l'état massif sont de l'ordre de 80 K, [205, 199] bien qu'une valeur plus grande a été récemment rapportée. [207]

Dans le cas de FeOCl, les énergies d'anisotropie sont beaucoup plus faibles. Le champ moyen T_c , donné par $k_B T_c^{MF} = \frac{S(S+1)zJ}{3}$, avec $z = 4$ pour la monocouche de FeOCl, donne 135 K, à comparer avec la valeur de 92 K mesurée à l'état massif. Bien sûr, la formule de champ moyen est une estimation très approximative en 2D matériaux, puisqu'il ignore les fluctuations de magnons.

5.8.5 Effet de la déformation biaxiale sur VOCl

Un matériau magnétoélastiques qui consiste une transition par l'action d'une déformation. Nous avons calculé l'énergie totale en fonction de la déformation biaxiale pour VOCl pour les états AFM et FM dans la direction [010]. Les valeurs de la déformation varient de -2% , -1% , $+1\%$ et $+2\%$. Dans nos calculs, avec l'état de déformation, l'ordre magnétique de VOCl ne change pas. Il convient de mentionner que la contrainte de VOCl dans l'hétérobicouche est inférieure à 1% et qu'il ne suffit pas pour transformer l'ordre magnétique en antiferromagnétique comme dans le cas de la monocouche CrI3. Néanmoins, nous avons vérifié l'ordre magnétique en fonction de la déformation biaxiale pour VOCl et nous avons obtenu les résultats suivants du tableau 5.8 (en gras l'énergie la plus basse) :

Déformation biaxiale VOCl	-2 %	-1 %	1 %	2 %
$E_{[010]}$ AFM	-38.90726058	-38.94510615	-38.94808691	-38.94248778
$E_{[010]}$ FM	-38.96365623	-38.96978888	-38.97167523	-38.93791466

TABLE 5.8 – Énergie totale en fonction de la déformation biaxiale de VOCl

Il est important de mentionner VOCl monocouche subit une transition de l'état FM vers l'état antiferromagnétique selon les déformations. c-a-dire que pour une déformation de $+2\%$ du VOCl, l'ordre magnétique devient antiferromagnétique. C'est un résultat intéressant qui sera exploré dans les prochains travaux.

Distance verticale	AF(Fe)/FM(V) – p	AF(Fe)/FM(V)-ap	Difference (meV)
2.60	-72.05334434	-72.05292943	0.415
2.70	-72.05391777	-72.05351050	0.407

TABLE 5.9 – Calcul de l'énergie totale en fonction du distance verticale

5.9 Propriétés électroniques et magnétiques des hétérostructures

Nous abordons maintenant les propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérocouche VOCl/FeOCl. Nous considérons l'empilement du massif pour l'hétérocouche comme le montre les figures 5.8c et A.4. La distance intercouche d entre les monocouches de VOCl et FeOCl est de 2.66 Å. Afin d'ajuster ce paramètre dans le but de quantifier le couplage intercouche, nous avons calculé l'énergie totale dans la direction [010] pour deux distances, 2.60 Å et 2.70 Å comme le montre le tableau 5.9. Nous avons observé que la différence d'énergie est similaire et de même signe dans les deux cas. Nous concluons donc que l'ordre magnétique prédit pour les distances optimisées est cohérent sous de petites variations de la distance intercouche. Comme dans le cas des monocouches, nous avons exploré plusieurs états magnétiques. Nous avons systématiquement constaté que le type d'ordre magnétique et l'axe facile des monocouches sont préservés dans l'hétérostructure. Cela indique que l'échange entre les couches est plus faible que l'échange intracouche et l'anisotropie magnétique.

La monocouche FeOCl isolée possède deux états de Néel équivalents⁵ qui sont liés par la symétrie d'inversion du temps ou time-reversal symmetry en anglais (inversion de la direction de magnétisation). En raison de la torsion des atomes Fe, l'échange entre couches brise cette dégénérescence, car l'un des sous-réseaux magnétiques de Fe est plus proche des atomes de vanadium que l'autre. Nous référons à ces deux phases comme parallèle (p) et anti-parallèle (ap) (voir figure 5.10) pour l'orientation relative de spin FM et AFM des deux atomes V-Fe les plus proches. Nos calculs indiquent que l'échange entre couches est ferromagnétique.

La différence d'énergie par unité de cellule, ΔE_{12} entre les deux états est liée à l'échange interatomique comme suit :

$$\Delta E_{12} = j S_V S_{Fe}, \quad (5.13)$$

où j est le couplage d'échange entre couches. Nous ignorons ici la faible anisotropie de cette quantité, qui est déjà faible. En effet, nous avons $\Delta E_{12} = 0.14$ meV dont nous déduisons $j \simeq 0.056$ meV. Cet échange intercouche devrait conduire à la polarisation d'échange (bias exchange) du cycle d'hystérésis de la monocouche VOCl ainsi qu'à l'éclatement des magnons AF du FeOCl autrement dégénérés et très probablement à leur hybridation, à q fini avec les magnons FM de la bicouche VOCl. Cette hybridation est envisagée car les magnons AF ont un plus large gap ($q = 0$) que les magnons FM, mais une dispersion plus petite en raison de leur dispersion linéaire. L'échange entre les couches au point

5. Le fonctionnement de la symétrie de renversement du temps (TR) multiplie par (-1) les opérateurs de spin (et d'autres opérateurs tel le moment orbital). Par conséquent, l'action de l'opérateur TR sur un état de Néel avec une anisotropie uniaxiale produit l'état de Néel complémentaire avec une magnétisation opposée sur chaque site.

AF(Fe)/FM(V)-p

AF(Fe)/FM(V)-ap

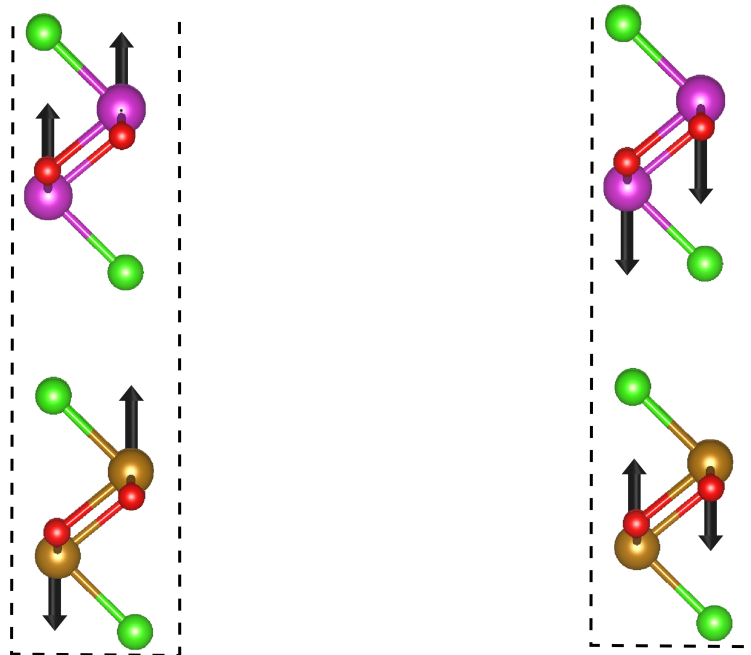


FIGURE 5.10 – Orientation du moment magnétique de l'hétérobicouche.

d'intersection devrait conduire à un gap d'hybridation causé par l'échange intercouche. Ceci fera l'objet d'une prochaine étude. Nous n'avons pas calculé explicitement la dispersion des magnons pour les monocouches AF et FM couplées c'est-à-dire les magnons hybrides pour l'hétérostructures VOCl/FeOCl (Ce sera l'objet de recherches futures.).

1) Pour que les magnons hybrides apparaissent, les magnons AF et FM des couches découplées doivent avoir la même énergie et la même quantité de mouvement, c'est-à-dire que leurs bandes doivent se croiser.

2) Les bandes de magnons sont contenues dans une région de largeur de bande $|JzS|$ qui commence à partir du gap de magnon ($q = 0$), où $z=4$ est le nombre de voisins, J est l'échange et S est le spin. D'après nos calculs, nous avons $|JzS| = 21.8$ meV pour FeOCl et 24.1 meV pour VOCl.

Nous allons discuter maintenant les propriétés électroniques de l'hétérobicouche. La figure 5.11 montre la structure de bande et la PDOS de l'état magnétique le plus stable de l'hétérobicouche. Comme nous pouvons voir de la figure 5.11 de la l'hétérobicouche présente une bande interdite indirecte de 1.38 eV. À partir de la PDOS, nous déterminons que l'alignement des bandes est de type II, similaire au cas des hétérostructures de dichalcogénures de métaux de transition[231, 82]. Le maximum de la bande de valence (VBM) est principalement composé d'orbitales V tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est dominé par les fonctions d'onde Fe. Il est intéressant de noter que ces deux extrema présentent des éclatements qui n'existent pas dans la monocouche. Dans le cas

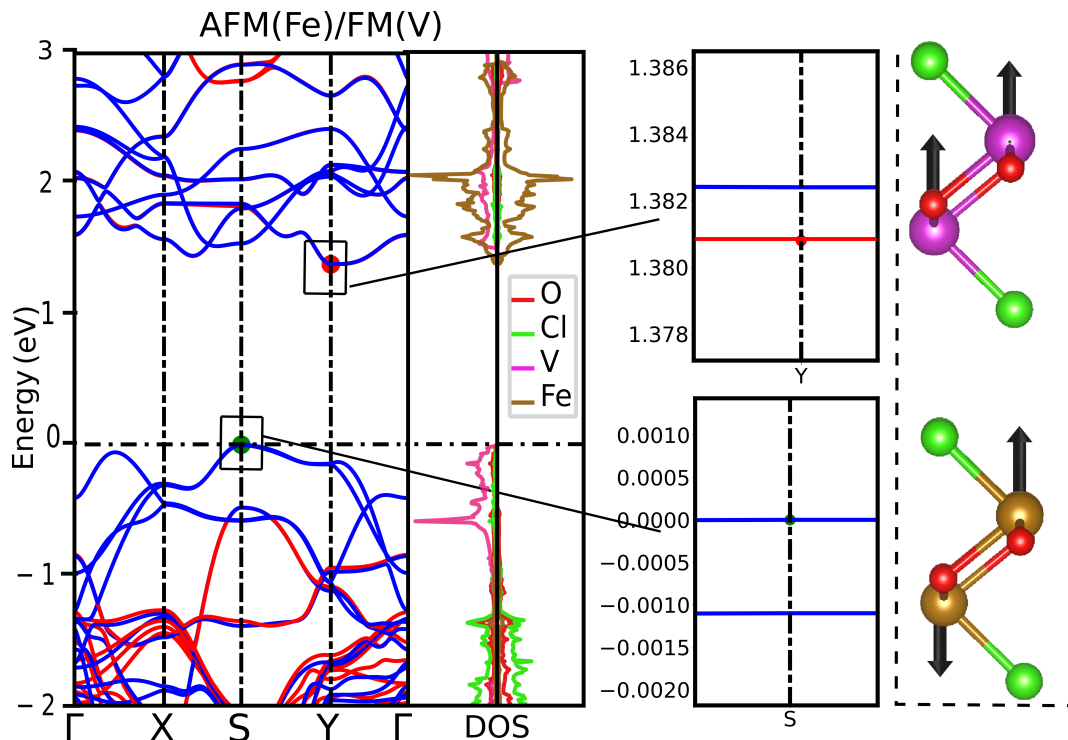


FIGURE 5.11 – Structure de bande de l'hétérobicouche FeOCl(AFM)/VOCl(FM).

de la CBM, nous avons trouvé un splitting de spin des bandes de Fe. Ceci peut provenir soit de l'échange de spin intercouche, soit de la rupture de la symétrie d'inversion de l'hétérobicouche. Le fait que le signe de l'éclatement soit le même pour les deux alignements entre couches, parallèle et antiparallèle, discutés ci-dessus, suggère fortement que l'origine de la l'éclatement est due à l'absence de symétrie d'inversion [232]. D'autre part, l'éclatement observé au maximum de la VBM se produit entre deux états de même spin et est lié à la symétrie réduite de l'hétérobicouche.

5.10 Conclusions

Nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques des hétérobicouches VOCl/FeOCl en utilisant des méthodes *ab-initio* incluant les effets de corrélation électronique dans le cadre de la méthode de Hubbard. En accord avec le travail expérimentale, nous avons trouvé que les monocouches de VOCl (FeOCl) sont des isolants ferromagnétiques (antiferromagnétiques) avec un axe de facile aimantation le long de la direction [010]. Nous avons trouvé un ordre magnétique hybride pour les hétérobicouches VOCl/-FeOCl, qui combine le ferromagnétisme de la monocouche VOCl et l'ordre antiferromagnétique de la couche FeOCl. L'échange entre les couches s'avère être ferromagnétique et devrait conduire à une polarisation du cycle d'hystérésis de la monocouche VOCl. De plus, la symétrie réduite de l'hétérobicouche provoque un éclatement de spin des bords des bandes de conduction et de valence de $\simeq 2$ meV. L'hétérobicouche présente un alignement de bandes de type II, la bande de conduction/valence étant localisée dans la couche de Fe(V). Il est intéressant de noter que combiné avec l'éclatement de spin des états de

la bande de valence, les excitons intercouches dans ce système auraient une polarisation de spin bien définie. Nous prévoyons également l'émergence de modes de magnons hybrides combinant les magnons AF et FM des deux couches.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans cette thèse, nous avons effectué deux études des propriétés physiques de deux types d'hétérostructures de van der Waals.

Dans la première étude, nous avons systématiquement exploré les propriétés structurales et vibrationnelles des hétérobicouches de van der Waals $\text{WSe}_2 / \text{MoSe}_2$ et de leurs constituants monocouches MoSe_2 et WSe_2 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie des perturbations fonctionnelles de la densité. Nous avons trouvé que les modes de flexion s'écartent du vecteur d'onde quadratique caractéristique des constituants isolés. De plus, nos calculs démontrent l'existence de modes de cisaillement et de respiration intercouche qui sont utiles pour caractériser optiquement les hétérobicouches. Nous avons également trouvé que les ondes sonores ont une vitesse plus importante dans les hétérobicouches que dans les monocouches constitutives. Par conséquent, nos résultats peuvent constituer une référence pour la caractérisation optique des hétérobicouches à l'aide de techniques comme la spectroscopie Raman.

Nous avons ensuite effectué une étude systématique sur les propriétés électroniques et magnétiques des hétérobicouches VOCl/FeOCl en utilisant des méthodes *ab-initio* incluant les effets de corrélation électronique dans le cadre de la méthode de Hubbard. En accord avec le travail expérimental, nous avons trouvé que les monocouches de VOCl et de FeOCl sont des isolants ferromagnétiques et antiferromagnétiques, respectivement avec un axe facile le long de la direction $[010]$. Nous avons trouvé un ordre magnétique hybride pour les hétérobicouches VOCl/FeOCl , qui combine le ferromagnétisme de la monocouche VOCl et l'ordre antiferromagnétique dans la couche FeOCl . L'échange entre les couches s'avère être ferromagnétique et devrait conduire à une polarisation du cycle d'hystérésis de la monocouche VOCl monocouche. De plus, la symétrie réduite de l'hétérobicouche engendre un éclatement de spin des bords des bandes de conduction et de valence de l'ordre de $\simeq 2$ meV. L'hétérobicouche présente un alignement de bandes de type II, la bande de conduction/valence étant localisée dans la couche de Fe(V) . Il est intéressant de noter que combiné avec l'éclatement de spin des états de la bande de valence, les excitons intercouches dans ce système auraient une polarisation de spin bien définie. Nous prévoyons également l'émergence de modes de magnons hybrides combinant les magnons AF et FM des deux couches. D'après nos résultats, l'ordre magnétique du VOCl ne change pas avec l'état de la déformation. Il est possible qu'avec une déformation biaxiale de l'ordre de 2.5 % ou plus, l'ordre magnétique change mais cette étude fera l'objet de recherches futures. .

TABLE DE CARACTÈRES

groupe ponctuel D_{3d}

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A'_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

TABLE 5.10 – Table des caractères associée au groupe ponctuel D_{3d}

groupe ponctuel C_{3v}

	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A₁	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A₂	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$ (xz, yz)

TABLE 5.11 – Table des caractères associée au groupe ponctuel C_{3v}

SCRIPT PYTHON

```

import numpy as np

def totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,nx,ny,nz):

'''
INPUTS:
S= spin,
J= isotropic exchange in meV,
Jy= anisotropic exchange in meV
D,E= single ion anisotropy in meV
eta= +1 for FM , -1 for AF
nx,ny,nz: unit vector components
OUTPUT: total energy, in meV
'''

ny2=ny*ny
nx2=nx*nxbegi
nz2=nz*nz
E0=eta*S*S*2.0*(J+Jy*ny2+Jz*nz2) # Check this equation! the 2.0
was 0.5 before E1=S*S*(-D*ny2+E*(nx2-nz2))

return E0+E1

S=5./2.
J=2.17737
Jy=-0.0015452
Jz=0.0034904
D=0.0508408
E=-0.0094656
eta=1 # (AF)
print ("" )
print ("FeOCl")
print ("DFT 100 (FM) - 100 (AF) 54.43425 meV")

```



```

print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,1,1,0,0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,1,0,0) ) )
print ("Error %.4lf" % ((totener(S,J,Jy,Jz,D,E,1,1,0,0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,1,0,0) - 54.4325)/54.4325*100 ) )
print ("DFT 010(FM) - 010(AF) 54.39562 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,1,0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,0,1,0) ) )
print ("Error %.4lf" % ((totener(S,J,Jy,Jz,D,E,1,0,1,0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,0,1,0) - 54.39562)/54.39562*100 ) )
print ("DFT 001(FM) - 001(AF) 54.52151 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,0,1)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,0,0,1) ) )
print ("DFT 110(FM) - 110(AF) 54.41594 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,1./np.sqrt(2.),
1./np.sqrt(2.),0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,1./np.sqrt(2.),1./np.sqrt(2.),0) ) )
eta=-1 # (AF)
print ("DFT 100(AF) - 010(AF) 0.201 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,1,0,0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,1,0) ) )
print ("DFT 001(AF) - 010(AF) 0.275 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,0,1)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,1,0) ) )
print ("DFT 110(AF) - 010(AF) 0.102 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,1./np.sqrt(2.),
1./np.sqrt(2.),0)-totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,1,0) ) )

S=1.
J=-6.02398
Jy=0.00623
Jz=0.0106
D=0.861
E=-0.43068
eta= 1

print ("")
print ("VOC1")
print ("DFT 100(FM) - 100(AF) -24.09592 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,1,1,0,0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,1,0,0) ) )
print ("DFT 010(FM) - 010(AF) -24.071 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,1,0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,0,1,0) ) )
print ("DFT 001(FM) - 001(AF) -24.05331 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,0,1)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,0,0,1) ) )
print ("DFT 110(FM) - 110(AF) -24.334 meV")

```

```

print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,1./np.sqrt(2.),
1./np.sqrt(2.),0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,1./np.sqrt(2.),1./np.sqrt(2.),0) ))
eta=1 # (FM)
print ("DFT 100 (FM) - 010 (FM) 0.442 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,1,0,0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,1,0) ) )
print ("DFT 001 (FM) - 010 (FM) 1.326 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,0,1)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,1,0) ) )
print ("DFT 110 (FM) - 010 (FM) 0.236 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,1./np.sqrt(2.),
1./np.sqrt(2.),0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,eta,0,1,0) ) )
eta=-1 # (AF)
print ("DFT 100 (AF) - 010 (FM) 24.539 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,1,0,0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,1,0,1,0) ) )
print ("DFT 001 (AF) - 010 (FM) 25.379 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,0,0,1)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,1,0,1,0) ) )
print ("DFT 110 (AF) - 010 (FM) 24.334 meV")
print ("Model %.4lf" % (totener(S,J,Jy,Jz,D,E,-1,1./np.sqrt(2.),
1./np.sqrt(2.),0)-
totener(S,J,Jy,Jz,D,E,1,0,1,0) ) )

```

TESTS SUR LES DICHALCOGÉNURES DE MÉTAUX DE TRANSITION

A.1 Convergence des paramètres de calculs

A vant de se lancer dans des calculs longs et coûteux, il est nécessaire d' optimiser les paramètres d'entrée qui contrôlent la densité initiale de calcul. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

A.1.1 Variation de l' énergie totale en fonction de l' énergie de coupure

L'influence de l' énergie de coupure sur le temps de convergence des calculs joue un rôle très important sur la taille de la base dans laquelle sont décrites les fonctions d'ondes. L'énergie de coupure, désignée par le terme anglais cutoff limite la taille de cette base. Le nombre d'ondes planes est donnée par l'équation suivant

$$N_{OP} = \frac{E_c^{\frac{3}{2}}}{6\pi^2} \quad (\text{A.1})$$

La variation de l'énergie totale du système en fonction de l'énergie de coupure est représentée à la figure [A.1](#). L'énergie totale du système se stabilise 80 Ry et au delà de cette valeur, l'énergie totale devient quasi-constante pour toutes les structures, massif, monocouche et hétérocouches.

A.1.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin et estimation de l'énergie de coupure

Les calculs des propriétés des systèmes périodiques nécessitent une intégration sur un nombre infini de points $\mathbf{k}$, décrivant la zone de Brillouin dans l'espace réciproque. L'échantillonnage des points $\mathbf{k}$ sur une grille discrète permet de diviser la zone de Brillouin en petits volumes. Pour les mêmes conditions que précédemment et en prenant l'énergie de coupure correspondant à la convergence, nous augmentons la grille des point $\mathbf{k}$ en utilisant le schéma de Monkhorst-Pack Par l'intégration de la zone de Brillouin, nous calculons l'énergie totale en fonction de nombre de points (K_x, K_y, K_z) et les résultats sont représentés sur la figure [A.2](#).

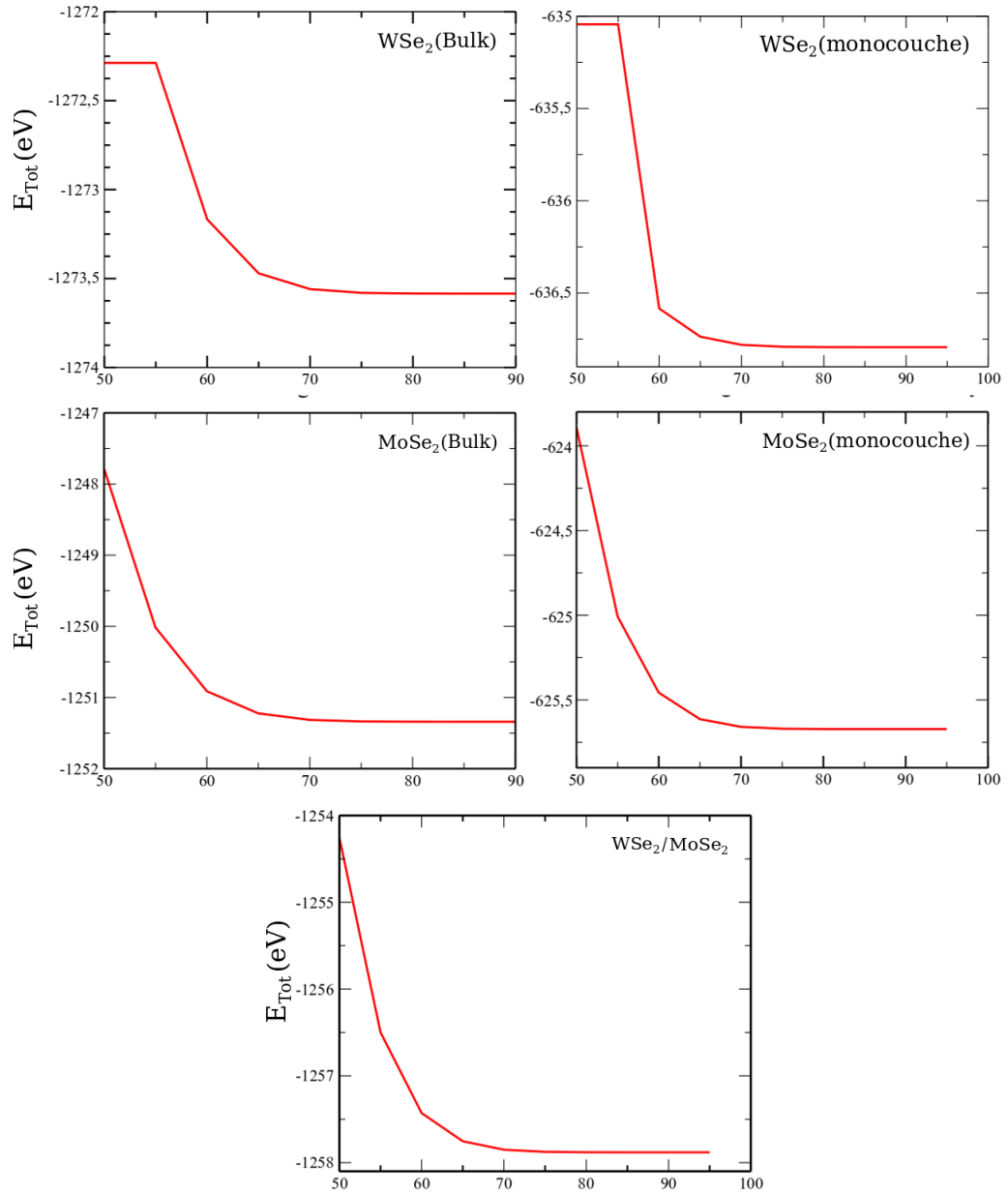
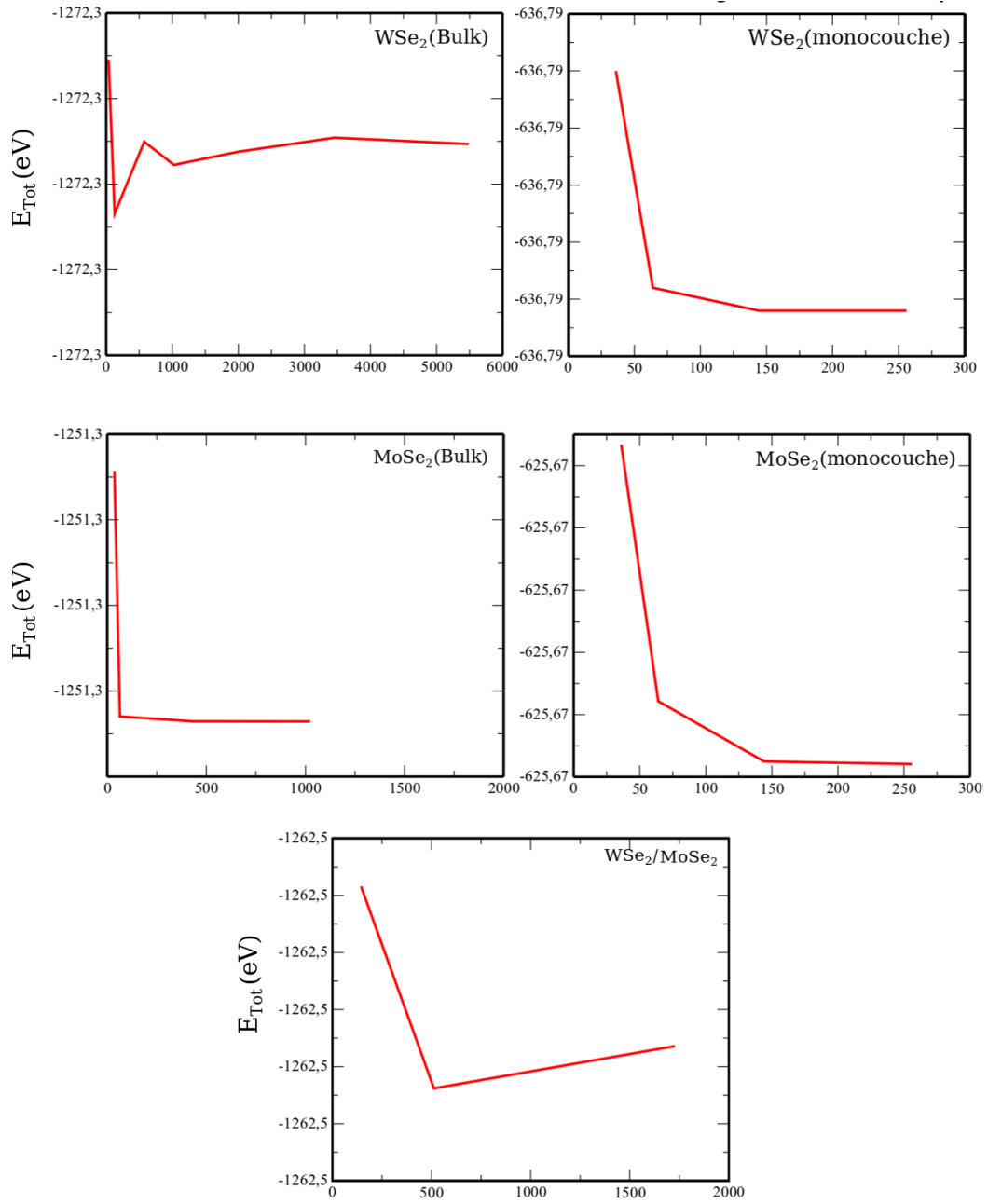


FIGURE A.1 – Convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure.

FIGURE A.2 – Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k .

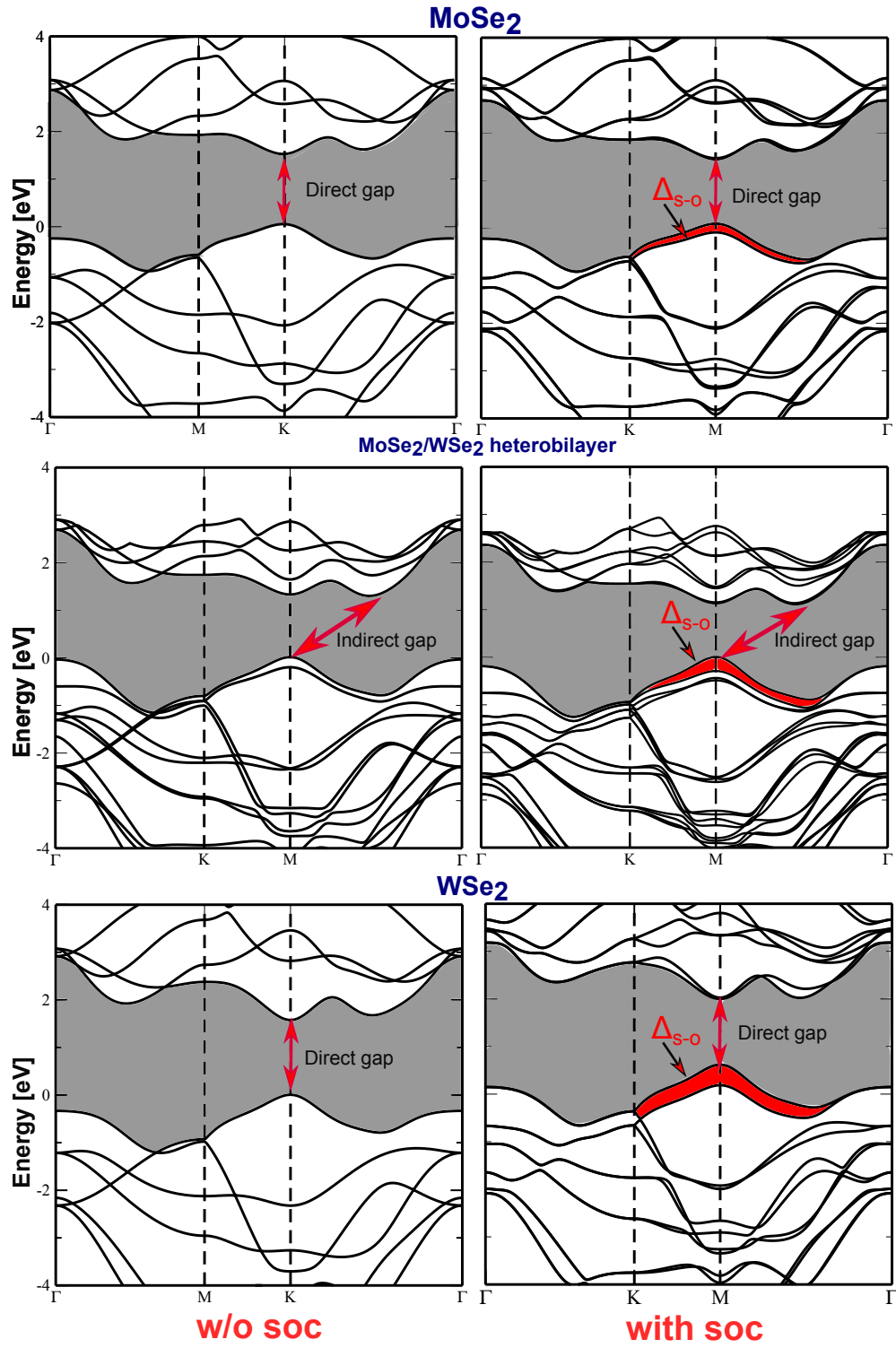


FIGURE A.3 – Structures de bandes avec et sans couplage spin-orbite (SOC) des monocouches MoSe₂ et WSe₂ et de leur hétérocouches WSe₂/MoSe₂.

TESTS SUR LES OXYHALOGÉNURES DE MÉTAUX DE TRANSITION

A.2 Propriétés structurales et électroniques de FeOCl et VOCl à l'état massif

Nous avons optimisé les paramètres structuraux pour phases massive de FeOCl et de VOCl pour l'orientation magnétique FM et les orientations magnétiques AFM à l'aide de la PBE et de la PBE +U comme indiqué dans le tableau [A.1](#).

Bulk	Functional	<i>G.S.</i>	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$E_g(\text{eV})$	μ_{Tot}
FeOCl	PBE + U	FM	3.296	3.856	8.034	1.85	9.718
	PBE + U	AFM	3.296	3.856	8.034	1.80	0.00
	PBE	NM	3.148	8.392	7.3672	-	-
VOCl	PBE + U	FM	3.350	3.822	7.922	1.49	3.747
	PBE + U	AFM	3.354	3.832	7.906	1.54	0.00
	PBE	NM	3.038	3.869	7.426	-	-

TABLE A.1 – Paramètres structuraux, bandes interdites électroniques E_g et moment magnétique μ_{Tot} de FeOCl et de VOCl à l'état massif. *G.S* indique l'ordre magnétique.

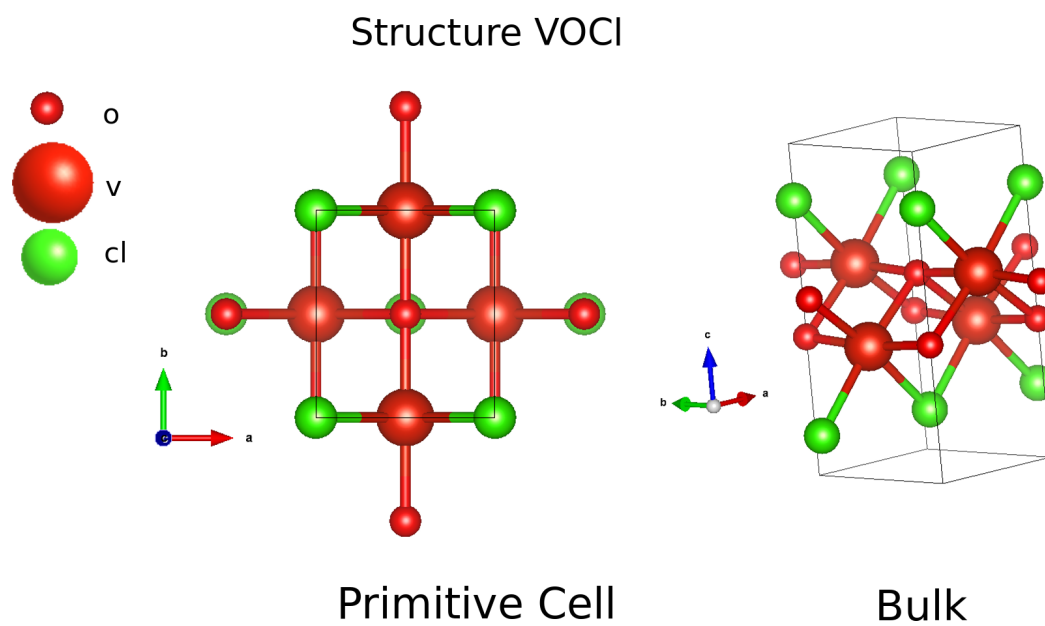
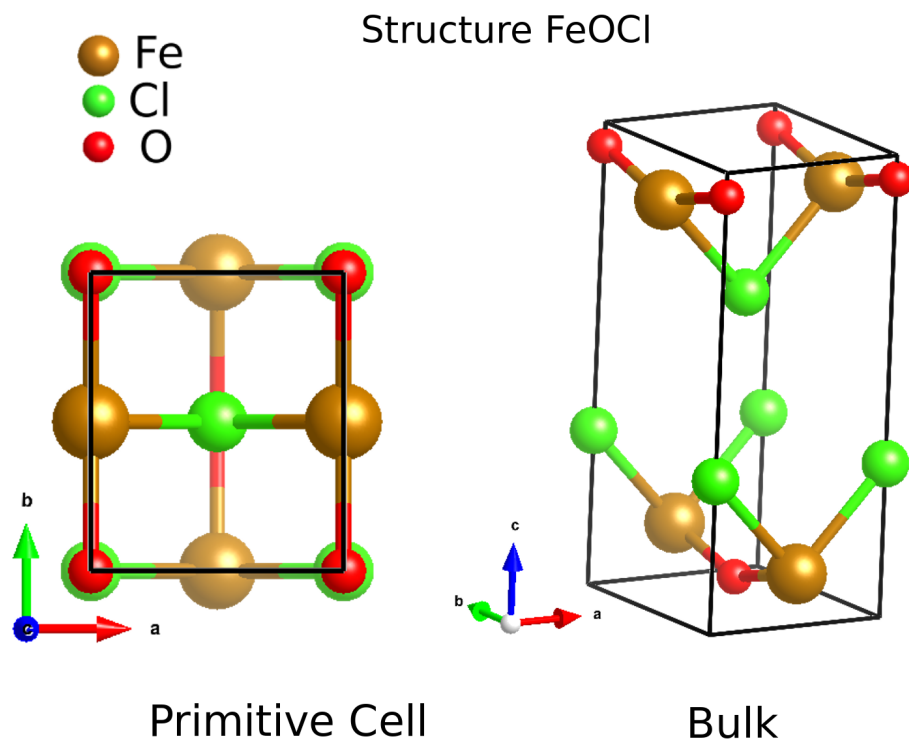


FIGURE A.4 – Structures du FeOCl et du VOCl à l'état massif.

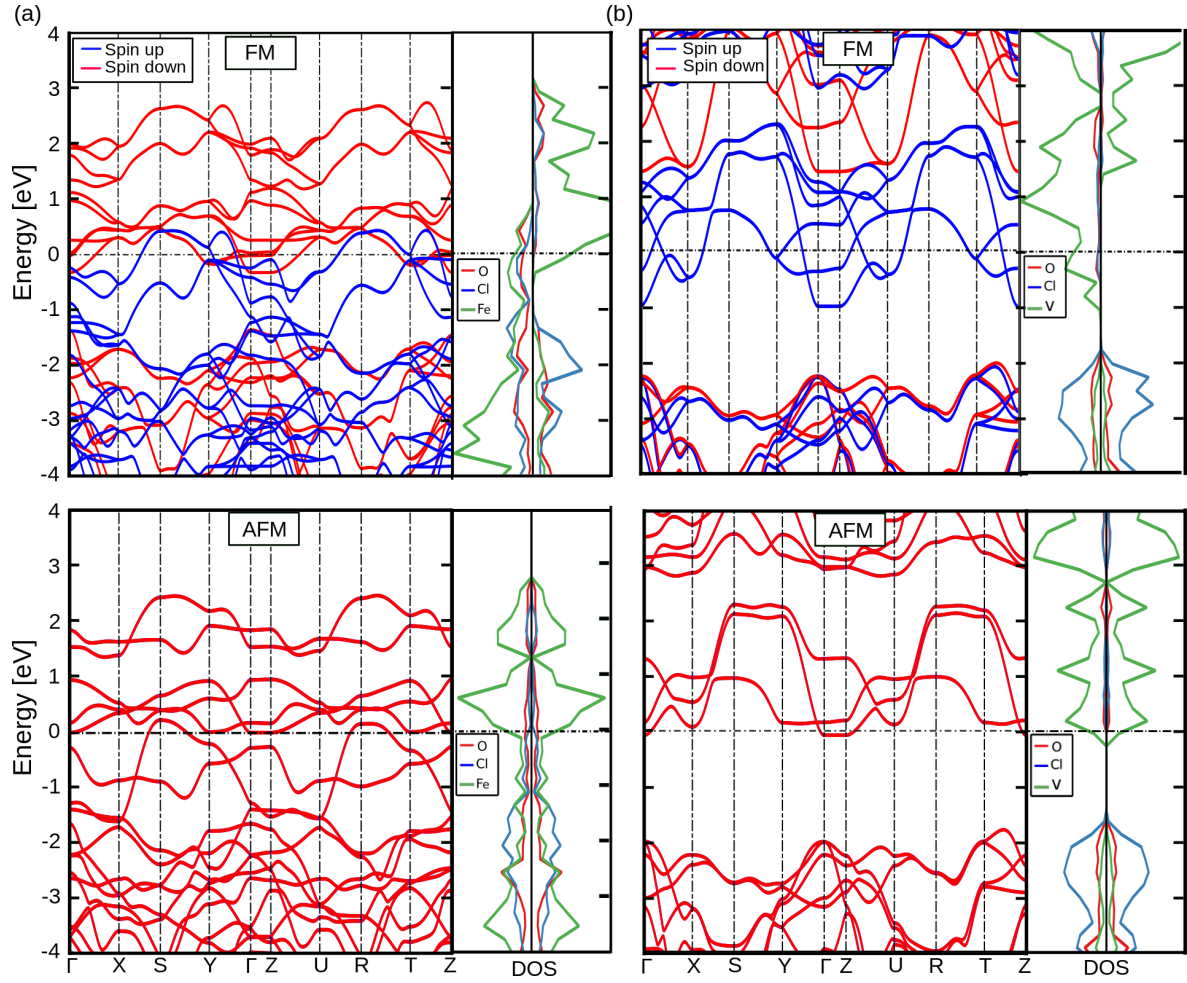


FIGURE A.5 – Structure de bande électronique de FeOCl (gauche) et celle de VOCl (droite) dans l'état massif, obtenues par la méthode PBE. L'ordre FM (en haut) et l'ordre AFM sont montrés.

A.3 Propriétés magnétiques

$FeOCl_{FM}$	μ_s	μ_p	μ_d	tot	$FeOCl_{AFM}$	μ_s	μ_p	μ_d	tot
Fe_1	0.024	0.027	4.801	4.852	Fe_1	0.024	0.027	4.801	4.852
Fe_2	-0.024	-0.027	4.801	4.852	Fe_2	-0.024	-0.027	-4.801	-4.852
Cl_1	0.006	0.171	0.000	0.178	Cl_1	0.006	0.171	0.000	0.178
Cl_2	-0.006	-0.171	0.000	0.178	Cl_2	-0.006	-0.171	0.000	-0.178
O_1	-0.001	0.011	0.000	0.010	O_1	-0.001	0.011	0.000	0.010
O_2	0.001	-0.011	0.00	0.010	O_2	0.001	-0.011	0.00	-0.010
μ_{Tot}	0.108	1.121	9.6220	9.978	μ_{Tot}	0.000	0.000	0.000	0.000

TABLE A.2 – Moment magnétique par atome de la monocouche FeOCl pour les cas FM et AFM.

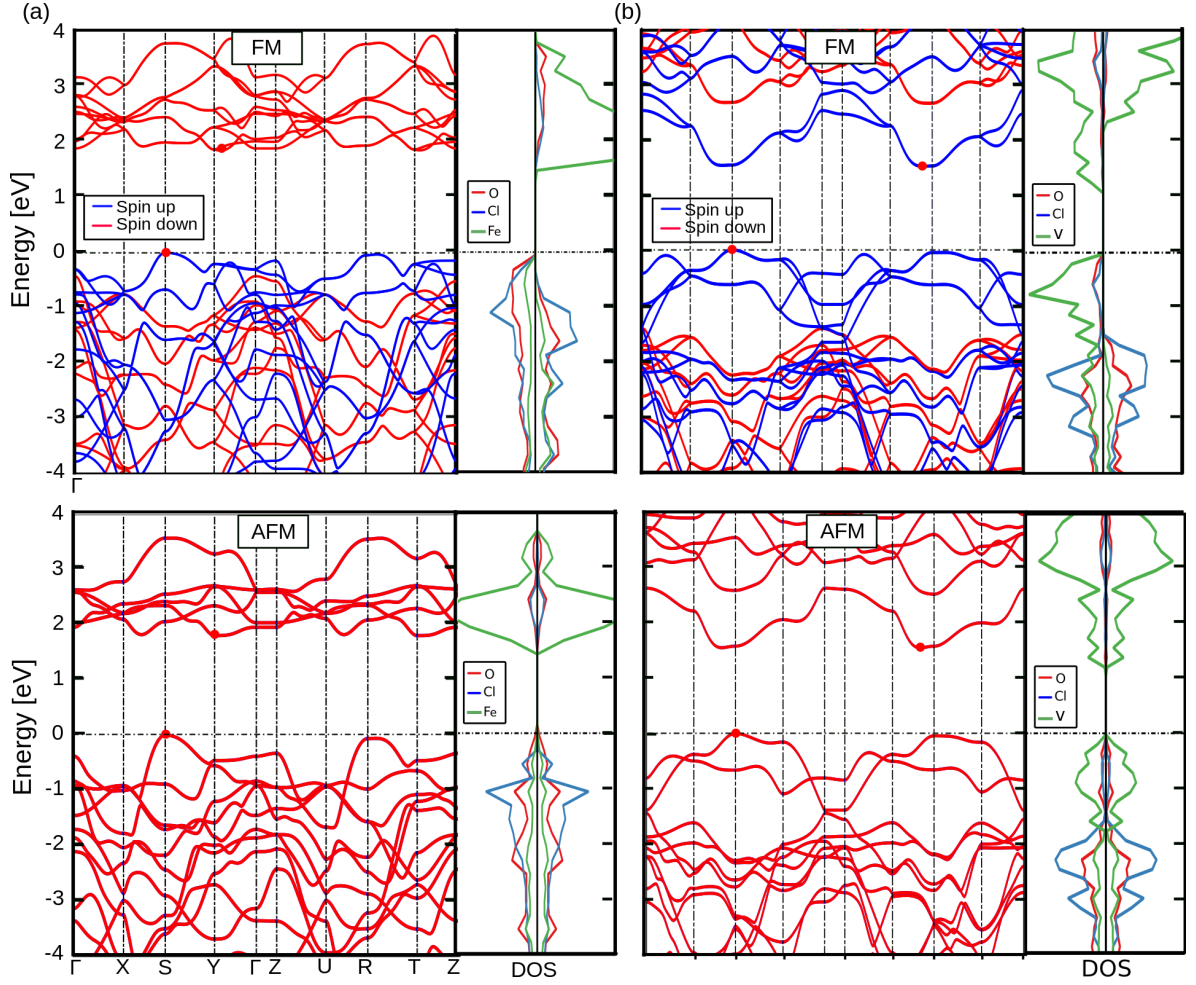


FIGURE A.6 – Structure de bande électronique de FeOCl (gauche) et de VOCl (droite) à l'état massif, obtenue par la méthode PBE+U. L'ordre FM (en haut) et l'ordre AFM (en bas) sont montrées.

$VOCl_{FM}$	μ_s	μ_p	μ_d	tot	$VOCl_{AFM}$	μ_s	μ_p	μ_d	tot
V_1	0.024	0.018	1.721	1.763	V_1	0.016	0.017	1.955	1.988
V_2	0.024	0.018	1.721	1.763	V_1	-0.016	-0.017	-1.955	-1.988
Cl_1	0.000	-0.030	0.000	-0.030	Cl_1	0.000	0.030	0.000	0.030
Cl_2	0.000	-0.030	0.000	-0.030	Cl_2	0.000	-0.030	0.000	-0.030
O_1	-0.003	-0.042	0.000	-0.045	O_1	0.001	0.007	0.000	0.009
O_1	-0.003	-0.042	-0.000	-0.045	O_2	-0.001	-0.007	0.000	-0.009
μ_{Tot}	0.04	-0.107	3.962	3.896	μ_{Tot}	0.000	0.000	0.000	0.000

TABLE A.3 – Moment magnétique par atome de la monocouche VOCl pour les cas FM et AFM.

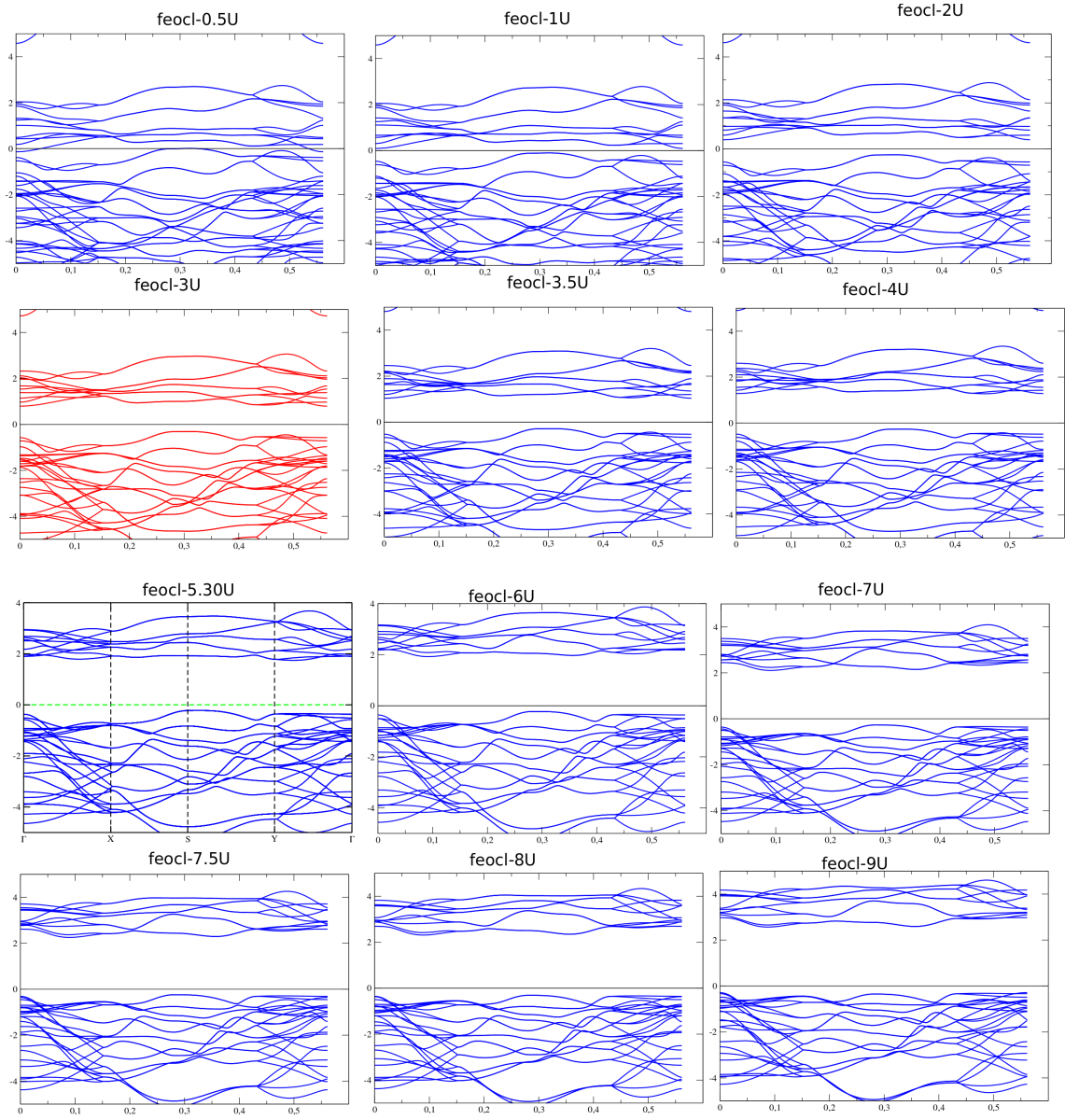


FIGURE A.7 – Évolution de la bande interdite de la monocouche FeOCl en fonction du paramètre Hubbard U .

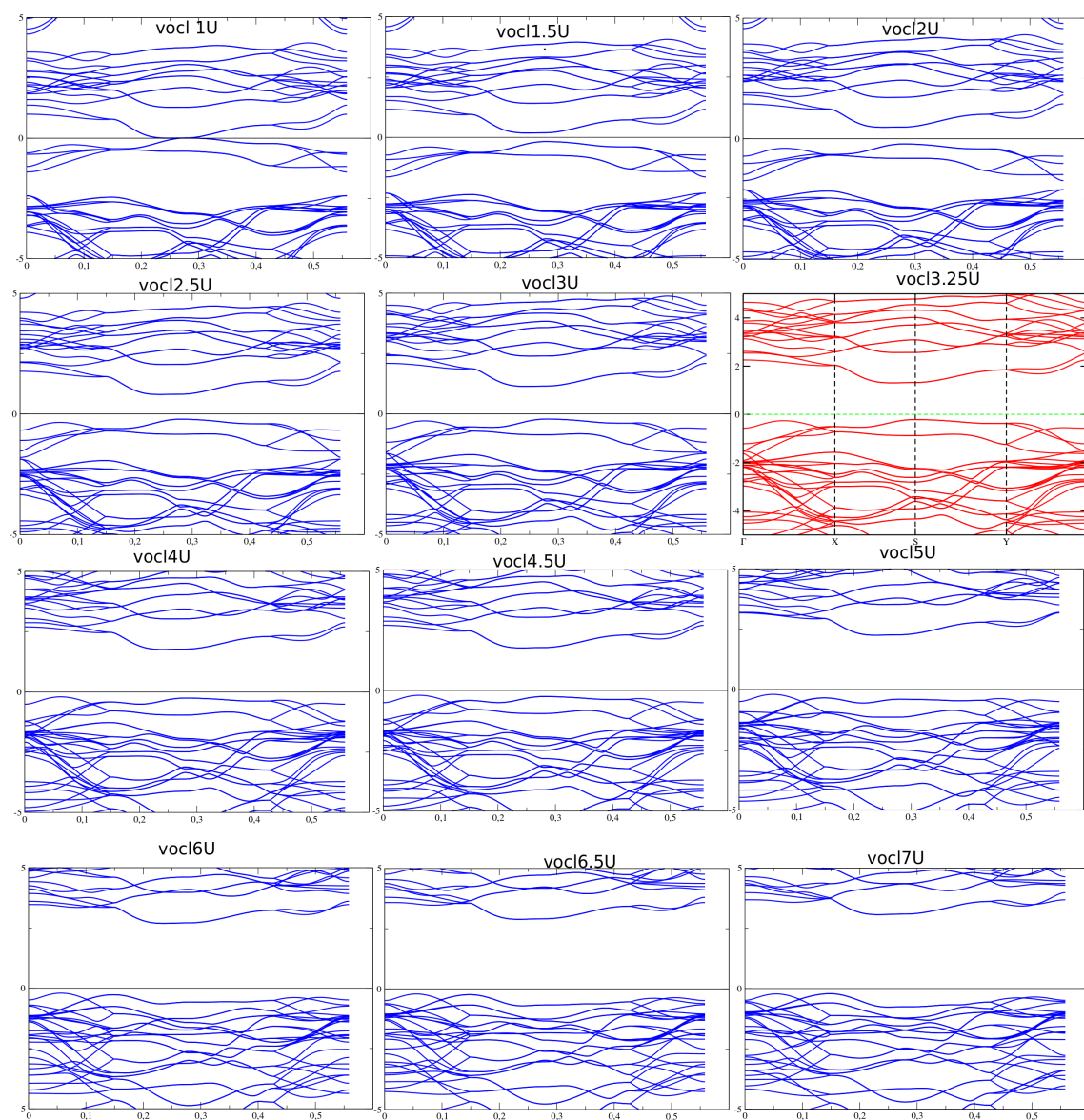


FIGURE A.8 – Évolution de la bande interdite de la monocouche VOCl en fonction du paramètre Hubbard U .

PAPER

Electronic and magnetic properties of VOCl/FeOCl antiferromagnetic heterobilayers

To cite this article: F Mahrouche *et al* 2021 *2D Mater.* **8** 045008

View the [article online](#) for updates and enhancements.



PAPER

Electronic and magnetic properties of VOCl/FeOCl antiferromagnetic heterobilayers

F Mahrouche^{1,2} , K Rezouali¹ , Z C Wang³ , J Fernández-Rossier³ and A Molina-Sánchez⁴ ¹ Laboratoire de Physique Théorique, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia, Bejaia 06000, Algeria² Departamento de Física Aplicada, Universidad de Alicante, 03690 San Vicente del Raspeig, Spain³ QuantaLab, International Iberian Nanotechnology Laboratory (INL), 4715-330 Braga, Portugal⁴ Institute of Materials Science (ICMUV), University of Valencia, Catedrático Beltrán 2, E-46980 Valencia, SpainE-mail: fayssal.mahrouche@univ-bejaia.dz**Keywords:** 2D materials *ab-initio*, density-functional theory VOCl, FeOCl, layered magnetic oxides, Spintronics

Abstract

We study the electronic properties of the heterobilayer of vanadium and iron oxychlorides, VOCl and FeOCl, two layered air stable van der Waals insulating oxides with different types of antiferromagnetic order in bulk: VOCl monolayers are ferromagnetic (FM) whereas the FeOCl monolayers are antiferromagnetic (AF). We use density functional theory calculations, with Hubbard correction that is found to be needed to describe correctly the insulating nature of these compounds. We compute the magnetic anisotropy and propose a spin model Hamiltonian. Our calculations show that interlayer coupling is weak and hence the magnetic order of each monolayers is preserved in the heterobilayer. Thus, the heterobilayer combines antiferromagnetic and ferromagnetic orders. Interlayer exchange should lead both to exchange bias and to the emergence of hybrid collective modes that combine FM and AF magnons. The energy band of the heterobilayer show a type II band alignment, and feature spin-splitting of the states of the AF layer due to the breaking of the inversion symmetry.

1. Introduction

The observation of magnetic order in stand-alone monolayers [1–3] derived from van der Waals layered magnetic compounds has started a new research area in 2D materials with potential for applications in spintronics [4]. Magnetic 2D crystals have also non-trivial physical properties such as topological magnons [5, 6], skyrmions [7], or quantized anomalous Hall effect [8, 9]. Moreover, the study of van der Waals heterostructures combining magnetic and non magnetic materials [10], as well as different types of magnetic materials, creates a huge space of opportunities to create artificial structures with novel properties [11]. This includes functional devices, such as spin filter tunnel junctions [12], as well as heterostructures where magnetic proximity effect promotes spin splitting in otherwise non-magnetic materials [10] as well as the emergence of topological superconductivity [11].

Here we choose to study heterobilayers made of two magnetic oxides like vanadium and iron oxychloride (VOCl [13–16] and FeOCl [17, 18]). Bulk FeOCl undergoes a paramagnetic to antiferromagnetic transition at 92 ± 3 K, according to Mossbauer spectra [19] with antiferromagnetic order in the monolayers. In contrast, neutron scattering experiments [14, 20] shows that bulk VOCl is formed by antiferromagnetically coupled monolayers with ferromagnetic order, very much like CrCl_3 [21]. The Neel temperature of VOCl was reported to be 80 K [14, 20]. Recently, the ferrimagnetic phase of VOCl was reported at 150 K [22]. Importantly, both FeOCl [23] and VOCl [24] are insulating.

Moreover, FeOCl has a unique catalytic structure [25] and VOCl has potential as electrode material in rechargeable lithium-ion batteries [26, 27]. Theoretical studies have demonstrated that the bulk VOCl system has a strong magnetoelastic coupling that

might be used for development of magnetoelastic sensors and actuators [14].

Apart of the current applications, our initial motivation to look into VOCl and FeOCl comes from the fact that degradation of samples exposed to air has been an practical obstacle in the experimental research on most magnetic 2D crystals. In principle, we expect that magnetic oxides are not affected by this problem, showing good air stability in recent studies [22]. In addition, most of the work so far has focused on ferromagnetic compounds, with the notable exception of MPS_3 ($M = \text{Mn, Fe, Ni}$) [28].

Another reason to study these compounds comes from their lattice structure. The magnetic atoms in FeOCl and VOCl form a square lattice, different from the honeycomb lattices of the chromium trihalides [29] or FePS_3 [1, 2]. This may bring new possibilities in the study of moiré magnets [30] or in the study of proximity effects [31].

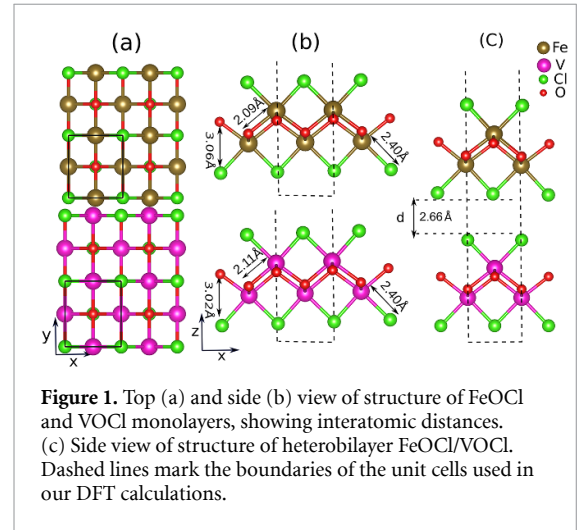
In this work we address the electronic and magnetic properties of van der Waals heterobilayers made of monolayers of FeOCl and VOCl. We explore emergent properties in the composite system that are missing in the constituent layers. We find that ferromagnetic (antiferromagnetic) order is preserved in the VOCl (FeOCl) monolayers, both on their own and forming part of a heterobilayer. We also report a type-II band alignment, useful for hosting long-lifetime excitons [32], and a spin splitting of the otherwise spin degenerate bands of FeOCl in the range of 2 meV.

The manuscript is organized as follows. In section 2, we briefly describe the application of density functional theory (DFT) together with the Hubbard correction to obtain the main properties of monolayers and FeOCl/VOCl bilayers. In section 3, we present our results for the monolayers and compare with the existing literature. In section 4, we present the results for the heterobilayer. In section 5, we present our conclusions.

2. Methods

We apply DFT [33], within the generalized gradient approximation (GGA), Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) parameterization [34], and the projector augmented-wave (PAW) method, including spin-orbit coupling, as implemented in the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [35, 36]. The electronic correlation of the d orbitals of Fe and V is computed with the Hubbard correction with values of 5.3 and 2.0 eV for d orbitals of Fe and V, respectively [37, 38]. In heterobilayers, the van der Waals interaction is accounted with the DFT-D3 method [39].

The lattice constants and internal coordinates are optimized until the residual forces on each atom are less than $0.01 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ and the energy convergence threshold is 10^{-5} eV . We have optimized using GGA+ U . For all systems, a basis-set cutoff energy of 520 eV is used, and the sampling of the Brillouin zone



(BZ) is a $10 \times 8 \times 1$ $\mathbf{k}$ -grid. A vacuum layer of 20 Å is set in the out-of-plane direction to avoid unphysical interactions between periodic replicas.

The crystal structure of monolayer FeOCl and VOCl, together with the FeOCl/VOCl heterobilayer is shown in figure 1. The space group for monolayers is D_{2h} and the point symmetry is C_{2v} . In the case of the bilayer the point symmetry is also C_{2v} . The monolayer in-plane lattice parameters are $a = 3.281 \text{ \AA}$, $b = 3.836 \text{ \AA}$ for FeOCl and $a = 3.341 \text{ \AA}$, $b = 3.843 \text{ \AA}$ for VOCl. In the case of the heterobilayer, the in-plane parameters are $a = 3.311 \text{ \AA}$, $b = 3.840 \text{ \AA}$, while the interlayer separation is $d = 2.66 \text{ \AA}$, as indicated in figure 1. The results of the structural optimization are in good agreement with previous works [19, 40, 41]. It is worth to mention that the strain of VOCl in the heterobilayer is smaller than 1% and it is not enough to turn the magnetic order to antiferromagnetic as reported for monolayer CrI_3 [42].

3. Electronic and magnetic properties of monolayers

3.1. *Ab initio* calculations

Based on a simple analysis of the chemical valence of the atoms in both compounds, we expect that both Fe and V are in the +3 the oxidation state assuming that O and Cl have valence -2 and -1 , respectively. In the case of FeOCl, the external shell of Fe^{3+} is $3d^5$ and in the ionic limit relevant for an insulator, first Hund's rule predicts a spin $S_{\text{Fe}} = 5/2$, and thereby a magnetic moment $M_{\text{Fe}} = 5\mu_B$. Our calculations give $M_{\text{Fe}} = 4.8\mu_B$, not far from the naive ionic picture. We have also found some residual magnetization of O and Cl atoms. Analogously, for VOCl the external shell of V^{3+} is $3d^2$, and we expect an atomic spin $S_V = 1$, and a magnetic moment $M_V = 2\mu_B$. In our calculations we found $M_V = 1.7\mu_B$, in line with the results for FeOCl.

From the ionic picture, V and Fe are not closed shell. Therefore, an important question is whether the

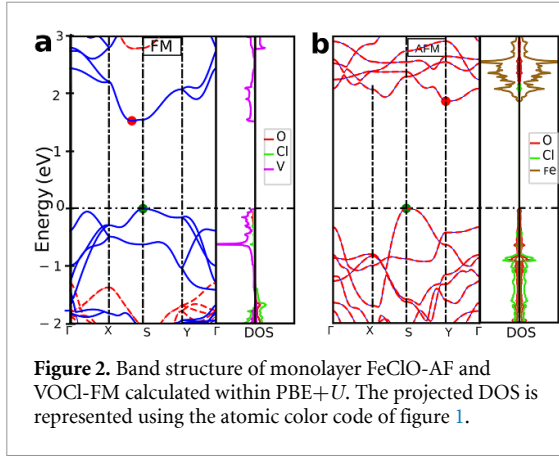


Figure 2. Band structure of monolayer FeClO-AF and VOCl-FM calculated within PBE+*U*. The projected DOS is represented using the atomic color code of figure 1.

3*d* electrons form itinerant bands or, on the contrary, a bandgap opens in the bands calculated with DFT. This could happen due to several mechanisms. For instance, splitting of the half-full 3*d* levels of Fe could open up a gap if exchange is larger than the bandwidth. Alternatively, crystal field of VOCl, whose 3*d* shell is not half full, may lead to an orbital splitting, as it happens in CrI₃[43]. On the contrary, we find that, in our DFT calculations a bandgap only opens in FeOCl and VOCl monolayers when the Hubbard *U* is included in the calculations, both when considering ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AF) order on the layers. As we discuss below, we find that FeOCl monolayers are AF whereas VOCl monolayers are FM.

Regarding the electronic bandgap, in both semiconductors the bandgap is indirect. Nevertheless, in VOCl the conduction band (CB) minima is very close to the high symmetry point S, in which yields the valence band (VB) maxima. Considering the relative flat bands at VB and CB edges, the absorption/emission should be still comparable to that of direct 2D materials.

Figure 2 shows the band structures of FeOCl and VOCl monolayers computed with PBE+*U* in the AF and FM phase, respectively, together with the projected DOS. In the case of FeOCl the hybridization of Fe *d* orbitals with the Cl and O atomic orbitals is very strong, as shown in the projected DOS of the valence band. Note that the bottom of the conduction band is purely composed by iron. Moreover, the bands of FeOCl are doubly degenerate as expected on an antiferromagnet with an inversion center. In the case of VOCl the situation is pretty different, for two reasons: first, hybridization with O and Cl in both valence and conduction bands is very weak. Second, both valence and conduction band are spin polarized, with spin projection along the majority spin direction. We note that the top of the valence band of VOCl has a two-fold orbital degeneracy along the SY and SX directions.

In order to determine both the type of magnetic order and the magnetic anisotropy, we have carried

out PBE+*U* calculations considering both FM and AF configurations with spin pointing along four directions [100], [010], [001], and [110]. A summary of the ground state energies for different configurations is shown in table 1. Our PBE+*U* calculations show that the AF and FM spin configurations are the stable phases for FeOCl and VOCl monolayer, respectively, in agreement with previous works [13, 44, 45]. In both compounds the ground states magnetization is lying along the [010] axis, the spin points along the V–O/Fe–O bond direction, projected along the plane of the layer.

3.2. Spin model

Given the insulating nature of the monolayers, we propose a spin model to describe the DFT calculations. The model has three types of terms, first-neighbour isotropic Heisenberg exchange, first-neighbour anisotropic exchange (ae) and single ion anisotropy (sia):

$$H = H_{\text{Heis}} + H_{\text{ae}} + H_{\text{sia}}, \quad (1)$$

where:

$$H_{\text{Heis}} = \sum_{i,i'} \frac{J}{2} \vec{S}(i) \cdot \vec{S}(i'), \quad (2)$$

$$H_{\text{ae}} = \frac{J_y}{2} \sum_{i,i'} S_y(i) S_y(i') + \frac{J_z}{2} \sum_{i,i'} S_z(i) S_z(i'), \quad (3)$$

and:

$$H_{\text{sia}} = \sum_i (E(S_x(i)^2 - S_z(i)^2) - D S_y(i)^2). \quad (4)$$

In the sums above *i* runs over all the lattice sites of a square lattice and *i'* runs over the four first neighbours of *i*. The first term accounts for first-neighbour isotropic exchange and the third term accounts for single ion anisotropy that reflects the symmetry of the crystal field of Fe and V atoms. In total, we have five parameters *J*, *E*, *D*, *J_y*, *J_z*. We estimate them using six DFT calculations (see appendix) and then we test the model with the remaining two. The results of the fitting gives an error with respect the DFT calculations of 7.95% and 6.09% for FeOCl and VOCl, respectively, which is rather satisfactory.

In both cases the single ion anisotropies *D*, *E* are larger than the anisotropic exchange constants *J_y*, *J_z*. However, this difference is much smaller in the case of FeOCl. The smaller single ion anisotropy values in this case are probably due to the fact that the *d* shell is half full for Fe, so that the orbital momentum is 0, even without crystal field quenching. The predominance of single ion anisotropies, in both cases, is to be expected on account of the smaller atomic weight of the ligands, and thereby smaller spin–orbit coupling. We also note that the proposed model has

Table 1. Magnetocrystalline anisotropy energies $E_{[100]} - E_{[010]}$, $E_{[001]} - E_{[010]}$, and $E_{[110]} - E_{[010]}$ (meV/unit cell). The reference is the total energy of the 101 direction, $E_{[010]}$, which in all cases is found to be the ground state. For the heterobilayer AF(Fe)/FM(V)-p stands for parallel spin polarization of neighbor Fe and V atoms and AF(Fe)/FM(V)-ap for anti-parallel spin polarization.

2D Crystal	GS	$E_{[100]}$	$E_{[010]}$	$E_{[001]}$	$E_{[110]}$
FeOCl	FM	54.635	54.396	54.797	54.518
	AF	0.201	0	0.275	0.102
VOCl	FM	0.443	0	1.326	0.236
	AF	24.539	24.071	25.379	24.334
VOCl/FeOCl	AF(Fe)/FM(V)-p	0.585	0	1.614	0.340
	AF(Fe)/FM(V)-ap	0.733	0.140	1.750	0.482

Table 2. Parameters of the spin model of monolayer FeOCl and VOCl, expressed in meV. The energy difference $\epsilon_{110} - \epsilon_{010}$ obtained from the model is the AF case for FeOCl and the FM case for VOCl. The error is $\Delta = |(\Delta_{\text{model}} - \Delta_{\text{DFT}})/(\Delta_{\text{model}} + \Delta_{\text{DFT}})| \times 100$.

	FeOCl	VOCl
S	5/2	1
J	2.177 meV	-6.024 meV
J_y	-1.6 μeV	6.2 μeV
J_z	3.5 μeV	10.7 μeV
D	5.1 μeV	861.1 μeV
E	-9.5 μeV	-430.7 μeV
$\epsilon_{110} - \epsilon_{010}$	0.1196 meV	0.2089 meV
$\Delta(\%)$	7.95	6.09

two main limitations: it only considers first neighbour exchange and it completely ignores magneto-elastic interactions, that are known to be important for VOCl [14].

We now estimate T_c for the VOCl monolayer. For that matter we follow the method of Torelli and Olsen [46], where an interpolation formula is proposed in order to account both for the spin wave fluctuations and the Ising-type fluctuations for a spin model simpler than ours, where only D type single ion anisotropy is included. The interpolaton formula is $k_B T_c = k_B T_c^{\text{Ising}} f(x)$, where $x = D/J$ and $f(x) = \tanh^{1/4} \log \frac{6}{z} (1 + \gamma x)$, where $\gamma = 0.033$ and $z = 4$ is the number of first neighbours. With our parameters we find $k_B T_c^{\text{Ising}} = 158$ K and $k_B T_c = 45$ K with such interpolation formula. The experimental values for bulk are in the 80 K range [14, 20], although a larger value has been recently reported [22]. In the case of FeOCl the anisotropy energies are much smaller. The mean field T_c , given by $k_B T_c^{\text{MF}} = \frac{S(S+1)zJ}{3}$, with $z = 4$ for the monolayer, yields 135 K, to be compared with the 92 K measured in bulk. Of course, mean field formula is a very rough estimate in 2D materials, since it ignores magnon fluctuations.

4. Electronic and magnetic properties of heterobilayers

We now address the electronic and magnetic properties of the VOCl/FeCl heterobilayer. We assume the bulk stacking configuration for the heterobilayer, as shown in figure 1(c). As in the case of monolayers, we

have explored several magnetic states. We consistently found that both the magnetic order type and the easy axis of the monolayers is preserved in the heterostructure. This indicates that interlayer exchange is weaker than both the intralayer exchange and the magnetic anisotropy.

The isolated FeOCl has two equivalent Néel states, that are related by time-reversal symmetry (inversion of the magnetization direction). Because of the buckling of the Fe atoms, interlayer exchange breaks this degeneracy, as one of the Fe magnetic sublattices is closer to the vanadium atoms than the other. We refer to these two phases as parallel (p) and anti-parallel (ap), for the FM and AF relative spin orientation of the two closest V-Fe atoms. Our calculations indicate that interlayer exchange is ferromagnetic. The difference of energy difference per unit cell, ΔE_{12} between the two states is related to the interatomic exchange as:

$$\Delta E_{12} = j S_V S_{\text{Fe}}, \quad (5)$$

where j is the interlayer exchange coupling. We are ignoring here the small anisotropy of this quantity, which is already small. Indeed, we have $\Delta E_{12} = 0.14$ meV from which we infer $j \simeq 0.056$ meV. This interlayer exchange should lead to exchange bias of the hysteresis cycle of the VOCl monolayer as well as the splitting of the otherwise degenerate AF magnons of the FeOCl and very likely their hybridization, at finite q with the FM magnons of the VOCl bilayer. This hybridization is expected because the AF magnons have a larger $q = 0$ magnon gap than the FM magnons but a smaller dispersion, on account of their linear dispersion. At the crossing point, interlayer exchange should lead to hybridization gap driven by the interlayer exchange. This will be the subject of future work.

We now discuss the electronic properties of the hetero-bilayer. Figure 3 shows the band structure and the projected DOS of the most stable magnetic state of the heterobilayer. The bilayer exhibits an indirect bandgap of 1.38 eV. From the projected DOS we determine that the band alignment is type II, similar to the case of heterostructures of transition metal dichalcogenides [32, 47]. The top of the VB is mainly composed by V orbitals while the bottom of the CB is dominated by the Fe wave functions. Interestingly, we

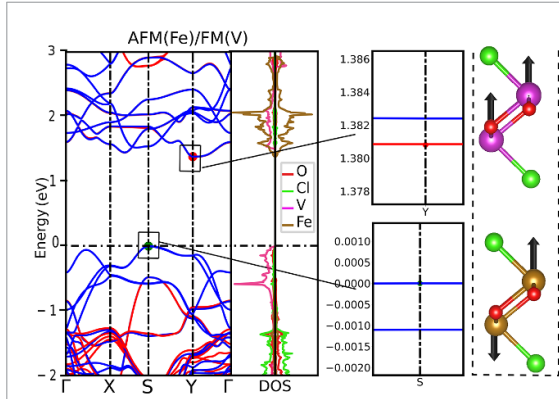


Figure 3. Band structure of Heterobilayer FeOCl(AFM)/VOCl(FM). Insets show the detail of VBM and CBM and the spin splitting.

find that both band extrema feature splittings missing in the monolayer. In the case of the CB, we find a spin-splitting of the Fe bands. This can arise either from the interlayer spin exchange or from the breaking of inversion symmetry of the heterobilayer. The fact that the sign of the splitting is the same for the two interlayer alignments, parallel and antiparallel, discussed above is a strong suggestion that the origin of the splitting is due to the absence of inversion symmetry [48]. On the other hand, the splitting observed in the top of the VB occurs between two states with the same spin and is related to reduced symmetry of the heterobilayer.

5. Conclusions

We have characterized the electronic and magnetic properties of VOCl/FeOCl heterobilayers using *ab initio* methods, including the electronic correlation effects within the framework of the Hubbard method. Consistent with experimental work, we find that VOCl (FeOCl) monolayers are ferromagnetic (antiferromagnetic) insulators with an easy axis along the [010] direction. We find a hybrid magnetic order for VOCl/FeOCl heterobilayers, that combines the ferromagnetism of the VOCl monolayer and the antiferromagnetic order in the FeOCl layer. Interlayer exchange is found to be ferromagnetic and should result in a bias of the hysteresis cycle of the VOCl monolayer. Moreover, the reduced symmetry of the heterobilayer causes a spin splitting of both conduction and valence band edges of $\simeq 2$ meV. The heterobilayer has a type-II band alignment, with the conduction/valence band localized in the Fe(V) layer. Interestingly, combined with the spin splitting of the valence band states, interlayer excitons in this system would have a well-defined spin polarization. Therefore, the magnetic properties can be combined with a long lifetime for the excitons. We also foresee the emergence of hybrid magnon modes combining the AF and FM magnons of both layers.

Data availability statement

All data that support the findings of this study are included within the article (and any supplementary files).

Acknowledgments

This work has been supported by the Algerian Ministry of High Education and Scientific Research under the PNE programme. F M thanks the hospitality of the Departamento de Física Aplicada at the Universidad de Alicante and we also thank W Aggoune for his outstanding help and valuable advice. A M-S acknowledges the Ramón y Cajal programme (Grant RYC2018-024024-I; MINECO, Spain) and the Marie-Curie-COFUND program Nano TRAIN For Growth II (Grant Agreement 713640). *Ab initio* simulations were performed performed on the Tirant III cluster of the Servei d'Informàtica of the University of Valencia. J F-R acknowledges financial support from Generalitat Valenciana funding Prometeo2017/139, FEDER/Junta de Andalucía CTEICU, grant Proyecto PY18-4834 and MINECO-Spain (Grant No. PID2019-109539GB).

Appendix. Determination of parameters of the spin model

The parameters J , J_y , J_z , D and E are calculated from the classical energies per atom:

$$\epsilon_{\eta}(\vec{n}) \equiv \frac{E_{\eta=\pm 1}(\vec{n})}{N_{\text{at}}} = S^2 \frac{\eta z (J + J_y n_y^2 + J_z n_z^2)}{2} + S^2 (E(n_x^2 - n_z^2) - D n_y^2), \quad (\text{A1})$$

where $\eta = +1(-1)$ stands for FM (AF) configurations, $S = 1, 5/2$ is the spin of for V and Fe, respectively, $z = 4$ is the number of first neighbours, and $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ is the unitary vector that marks the different orientations of the magnetic moments. The single ion magnetic anisotropy does not depend on η . We obtain six configurations (FM and AF) for the three different orientations of the magnetic moments along the crystal axis:

$$\epsilon_{\eta}(\vec{n}_x) \equiv \frac{E_{\eta=\pm 1}(\vec{n}_x)}{N_{\text{at}}} = S^2 \frac{\eta z (J)}{2} + S^2 (E(n_x^2)),$$

$$\epsilon_{\eta}(\vec{n}_y) \equiv \frac{E_{\eta=\pm 1}(\vec{n}_y)}{N_{\text{at}}} = S^2 \frac{\eta z (J + J_y n_y^2)}{2} + S^2 (-D n_y^2),$$

$$\epsilon_{\eta}(\vec{n}_z) \equiv \frac{E_{\eta=\pm 1}(\vec{n}_z)}{N_{\text{at}}} = S^2 \frac{\eta z (J + J_z n_z^2)}{2} + S^2 E(-n_z^2).$$

In order to derive J we can use:

$$\epsilon_{\text{FM}}(100) - \epsilon_{\text{AF}}(100) = S^2 z J. \quad (\text{A2})$$

We now can obtain J_y and J_z from

$$\epsilon_{\text{FM}}(010) - \epsilon_{\text{AF}}(010) = S^2 z J + S^2 z J_y, \quad (\text{A3})$$

and

$$\epsilon_{\text{FM}}(001) - \epsilon_{\text{AF}}(001) = S^2 z J + S^2 z J_z. \quad (\text{A4})$$

In order to derive the single ion anisotropies, E and D we now compare FM energies along different directions:

$$\epsilon_{\text{FM}}(100) - \epsilon_{\text{FM}}(010) = DS^2 + ES^2 + \frac{J_y z S^2}{2} \quad (\text{A5})$$

and

$$\epsilon_{\text{FM}}(001) - \epsilon_{\text{FM}}(010) = DS^2 - ES^2 + \frac{J_y z S^2}{2} - \frac{J_z z S^2}{2} \quad (\text{A6})$$

with two equations and two unknowns. Table 2 summarizes the parameters of monolayer FeOCl and VOCl obtained from the DFT values of table 1.

ORCID iDs

F Mahrouche  <https://orcid.org/0000-0002-2560-974X>

K Rezouali  <https://orcid.org/0000-0002-4383-4158>

Z C Wang  <https://orcid.org/0000-0003-2141-4803>

J Fernández-Rossier  <https://orcid.org/0000-0003-2297-0289>

A Molina-Sánchez  <https://orcid.org/0000-0001-5121-4058>

References

- [1] Wang X et al 2016 Raman spectroscopy of atomically thin two-dimensional magnetic iron phosphorus trisulfide (FePS₃) crystals *2D Mater.* **3** 031009
- [2] Lee J-U, Lee S, Ryoo J H, Kang S, Kim T Y, Kim P, Park C-H, Park J-G and Cheong H 2016 *Nano Lett.* **16** 7433
- [3] Huang B et al 2017 *Nature* **546** 270
- [4] Gibertini M, Koperski M, Morpurgo A F and Novoselov K S 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 408
- [5] Chen L, Chung J-H, Gao B, Chen T, Stone M B, Kolesnikov A I, Huang Q and Dai P 2018 *Phys. Rev. X* **8** 041028
- [6] Costa A T, Santos D L R, Peres N M R and Fernández-Rossier J 2020 *2D Mater.* **7** 045031
- [7] Ding B et al 2019 *Nano Lett.* **20** 868
- [8] Deng Y, Yu Y, Shi M Z, Guo Z, Xu Z, Wang J, Chen X H and Zhang Y 2020 *Science* **367** 895
- [9] Canonico L M, Cysne T P, Molina-Sánchez A, Muniz R B and Rappoport T G 2020 *Phys. Rev. B* **101** 161409
- [10] Lyons T P et al 2020 *Nat. Commun.* **11** 6021
- [11] Kezilebieke S et al 2020 *Nature* **588** 424
- [12] Klein D R et al 2018 *Science* **360** 1218
- [13] Glawion S et al 2009 *Phys. Rev. B* **80** 2
- [14] Komarek A C, Taetz T, Fernández-Díaz M T, Trots D M, Möller A and Braden M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 1
- [15] Ekholm M, Schönleber A and Van Smaalen S 2019 The role of magnetic order in VOCl₂. *Phys.: Condens. Matter* **31** 325502
- [16] Yan S et al 2019 *Sci. China Inf. Sci.* **62** 14
- [17] Hwang S R, Li W H, Lee K C, Lynn J W and Wu C G 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14157
- [18] Bonacum J P et al 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 1
- [19] Grant R W 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 1619
- [20] Schönleber A, Angelkort J, van Smaalen S, Palatinus L, Senyshyn A and Morgenroth W 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064426
- [21] McGuire M A, Clark G, Santosh K, Chance W M, Jellison Jr G E, Cooper V R, Xu X and Sales B C 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 014001
- [22] Wang W, Sun R, He S, Jia Z, Su C, Li Y and Wang Z 2021 *2D Mater.* **8** 015027
- [23] Kim S, Kang J, Hwang S and Kim H 1995 *Bull. Korean Chem. Soc.* **16** 299
- [24] Zhu W, Cui Q, Adam M, Liu Z, Zhang L, Dai Z, Yin Y, Chen S and Song L 2020 *2D Mater.* **8** 025010
- [25] Yang X J, Xu X M, Xu J and Han Y F 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 16058
- [26] Gao P, Wall C, Zhang L, Reddy M A and Fichtner M 2015 *Electrochem. Commun.* **60** 180
- [27] Gao P, Lin X-M, Reddy M A, Zhang L, Diemant T, Behm R J and Fichtner M 2016 *J. Electrochem. Soc.* **163** A2326
- [28] Kim K et al 2019 *2D Mater.* **6** 041001
- [29] Soriano D, Katsnelson M I and Fernández-Rossier J 2020 *Nano Lett.* **20** 6225
- [30] Hejazi K, Luo Z-X and Balents L 2020 *Proc. Natl Acad. Sci.* **117** 10721
- [31] Hsieh T H, Ishizuka H, Balents L and Hughes T L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 086802
- [32] Torun E, Miranda H P C, Molina-Sánchez A and Wirtz L 2018 *Phys. Rev. B* **97** 245427
- [33] Burke K and Wagner L O 2013 *Int. J. Quantum Chem.* **113** 96
- [34] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [35] Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [36] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [37] Anisimov V I, Zaanen J and Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [38] Anisimov V I, Aryasetiawan F and Lichtenstein A I 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 767
- [39] Grimme S, Antony J, Ehrlich S and Krieg H 2010 A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [40] Lind M D 1970 *Acta Crystallogr. B* **26** 1058
- [41] Haase A and Brauer G 1975 *Acta Crystallogr. B* **31** 2521
- [42] Wu Z, Yu J and Yuan S 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 7750
- [43] Lado J L and Fernández-Rossier J 2017 *2D Mater.* **4** 035002
- [44] Wang S, Wang J and Khazaei M 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 11731
- [45] Mounet N et al 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 246
- [46] Torelli D and Olsen T 2018 *2D Mater.* **6** 015028
- [47] Kośmider K and Fernández-Rossier J 2013 *Phys. Rev. B* **87** 075451
- [48] Soriano D and Fernández-Rossier J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195433

Phonons in WSe₂/MoSe₂ van der Waals Heterobilayers

Fayssal Mahrouche,* Karim Rezouali, Sofane Mahtout, Foudil Zaabar,
and Alejandro Molina-Sánchez

The first-principles calculations of the structural and vibrational properties of the synthesized 2D van der Waals (vdW) heterobilayers (HBLs) formed by single-layer dichalcogenides MoSe₂ and WSe₂ are reported. When combining these systems in periodic 2D heterostructures, the intrinsic phonon characteristics of the free-standing constituents are to a large extent preserved but, furthermore, exhibit shear and breathing phonon modes that are not present in the individual building blocks. These unusual modes, which are extremely sensitive to weak vdW forces, could be a useful tool for the characterization of the optical properties of vdW heterostructures. In addition to these features, the departure of flexural modes of the HBL from the ones of its monolayer parents is also found.

1. Introduction

Comprised of one or several covalently bound sheets of atoms held together by van der Waals (vdW) forces, 2D systems and layered weakly bound structures thereof^[1–3] have interesting properties that make them highly desirable in many fields. In addition to their fascinating properties, they have the potential to sharply reduce the characteristic lengths of electronic devices thus opening up unprecedented perspectives in view of designing low-power devices such as ultra-thin-channel field-effect transistors (FETs) and solar cells. The family of transition metal dichalcogenides (TMDs) is one of these engaging materials, consisting of atomically thin semiconductors of the type MX₂ where M is a transition metal atom (Mo or W, etc.) and X is a chalcogen atom (S, Se, or Te). They exhibit small direct bandgaps lying in visible and near-IR ranges^[4,5] making them attractive shortly after they were isolated due to their unique physicochemical properties and potential applications in electronic and

optoelectronic devices. For example, WSe₂ is used as FETs,^[6] logic-circuit integrations, and optoelectronic devices,^[7] while MoSe₂ is used in FETs,^[8] solar cells, and photoelectrochemical devices.^[9–11]

Beyond 2D materials considered individually, composite systems stack of different layers, called vdW heterostructures^[12] are particularly attractive. They allow not only to modulate the properties of materials but also to further improve their performance.

Recently, many efforts are devoted to investigating the different properties of a plethora of vdW hybrid heterostructures (vertical and lateral), such as WSe₂/MoSe₂,^[13] WSe₂/MoS₂,^[14] and MoS₂/h-BN/graphene.^[15]

In particular, many experimental and theoretical studies of the physical properties of WSe₂/MoSe₂ heterostructures have been done because of their potential for optoelectronic and electronic technologies and light-harvesting applications.^[16–23] While most exploratory research has been devoted to the novel electronic and optical properties of 2D vdW heterostructures, the investigation of their vibrational properties is still at the embryonic stage. The phonon structures are of the foremost importance for the improvement of device performance as they can affect electrons through electron–phonon interactions.

In this work, we investigate the structural and vibrational properties of WSe₂/MoSe₂ vdW heterostructures with a special focus on the observed interlayer phonon modes in the studied systems. The phonon characteristics of the heterobilayer (HBL) are calculated in the framework of lattice dynamics theory using appropriate ab-initio methods. These present-day theories can compute phonons in many systems without any adjustable parameters making them complementary tools to the measurements. We explore emergent properties in the composite system that are absent in the individual layers. Our calculations reveal the existence of interlayer shear and breathing phonon modes in the HBLs. These peculiar phonons exist only in bilayer areas and are paramount to understanding the different scattering mechanisms in layered 2D material.

The manuscript is organized as follows. Descriptions of the computational methods are given in Section 2. In Section 3, we report and discuss our results, and finally, we summarize our main conclusions.

2. Methods

XSe₂ (X = Mo or W) are transition metal dichalcogenides consisting of covalently bound X–Se sheets held together by

F. Mahrouche, K. Rezouali, S. Mahtout, F. Zaabar
Laboratoire de Physique Théorique
Faculté des Sciences Exactes
Université de Bejaia
06000 Bejaia, Algérie
E-mail: fayssal.mahrouche@univ-bejaia.dz, mahrouche_fayssal@yahoo.fr

F. Mahrouche
Departamento de Física Aplicada
Universidad de Alicante
03690 San Vicente del Raspeig, Spain

A. Molina-Sánchez
Institute of Materials Science (ICMUV)
University of Valencia
Catedrático Beltrán 2, E-46980 Valencia, Spain

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssb.202100321>.

DOI: 10.1002/pssb.202100321

vdW forces as shown in **Figure 1**. Each one of these single layers consists of a hexagonal plane of metallic X atoms sandwiched between two hexagonal planes of Se atoms bound with the metallic atoms in a trigonal-prism arrangement.

Before constructing WSe₂/MoSe₂ HBLs, it is natural for us to pay special attention to the experimental and theoretical considerations.^[13,19,22–24] With these references, we consider model systems, labeled AA, AA', and AB, where the unit cell of each configuration is constructed by combining a 1 × 1 unit cell of monolayer MoSe₂ and 1 × 1 unit cell of WSe₂ sheet. The primitive lattice vectors spanning the HBL supercells are chosen in commensuration with those of the isolated layers. Notice that all the structures generated this way have the advantage of preserving the hexagonal symmetry of their monolayer parents. The supercells of 6 atoms are shown in Figure 1. These three stackings were synthesized by the chemical vapor deposition (CVD) method.^[13,22,24]

The AA stacking is constructed by positioning Mo atoms over W atoms and Se atoms in one layer over Se atoms in the layer beneath with zero degree rotation of WSe₂ with respect to the MoSe₂ layer. According to the nomenclature of the previous study,^[25] AA is an eclipsed stacking. The other stackings can be obtained by simple transformations from AA configuration by horizontal layer sliding and/or by rotation around the vertical axis. The AA' which is a fully eclipsed stacking with Mo (W) atoms over (below) Se atoms can be done by a 180° relative rotation. AB is staggered with W atoms aligned with Se atoms of the other layer and can be obtained by shifting the MoSe₂ layer with respect to WSe₂ layers by $a/\sqrt{3}$, where a is the lattice parameter. Both AA and AB stacking orders are of R-type whereas AA' stacking is of H-type.

The determination of the equilibrium geometry of any structure constitutes the pivotal step before investigating phonons or any other related physical properties. The calculations are carried out using density functional theory (DFT)^[26,27] as implemented in the open-source code Quantum Espresso.^[28] We adopted the

Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional.^[29] The ionic potential has been modeled using optimized norm-conserving Vanderbilt scalar-relativistic pseudopotentials.^[30] We choose to neglect the spin-orbit coupling due to the small impact on the phonon frequencies.^[31] We have employed the Tkatchenko–Scheffler dispersion corrections method^[32] to give a reliable prediction of both interlayer distances and binding energies of vdW systems. The calculations were done in the supercell arrangement using an 80 Rydberg (Ry) plane-wave cutoff for the electronic wave function expansion.

To maintain the periodicity along the direction perpendicular to the sheet, we used a vacuum of 18 Å. The first Brillouin zone is sampled with a 12 × 12 × 1 Monkhorst–Pack grid.^[33] The equilibrium atomic coordinates have been obtained by fully minimizing unit cells using the calculated forces and stress on the atoms. The convergence criterion of self-consistent calculations for ionic relaxations is 10^{−10} eV between two consecutive steps. All atomic positions and unit cells are optimized until the atomic force convergence of 10^{−3} eV Å^{−1} were reached. The aforementioned criteria ensure that the absolute value of stress is less than 0.01 kbar.

To benchmark our structural calculations, the lattice parameters, bond lengths, and bond angles of monolayers WSe₂ and MoSe₂ are determined beforehand and gathered in **Table 1**.

The calculated lattice constants are evaluated to be $a = 3.31$ Å for both monolayers MoSe₂ and WSe₂. The Mo–Se and W–Se bond lengths are calculated to be about 2.54 and 2.55 Å, respectively. The out-of-plane Se–Se bond lengths are evaluated to be 3.34 and 3.39 Å for MoSe₂ and WSe₂, respectively. The out-of-plane ∠ SeMoSe and ∠ SeWSe bond angles are calculated to be about 82.19 and 83.07, respectively. Our results are in accordance with available theoretical and experimental data.^[34–36]

For HBLs, the lattice constant a is smaller when compared with that of isolated layers by about 0.6%. For AA' stacking, the calculated Mo–Se and W–Se bond lengths are calculated to be about 2.53 Å which decreases by less than 0.8% as compared to those of its parent individual layers reflecting the weak interlayer interaction. For the other stackings, the resulting values are 2.53 and 2.54 Å, respectively. The interlayer distance d between MoSe₂ and WSe₂ monolayers is 3.22 Å (AA'), 3.82 Å

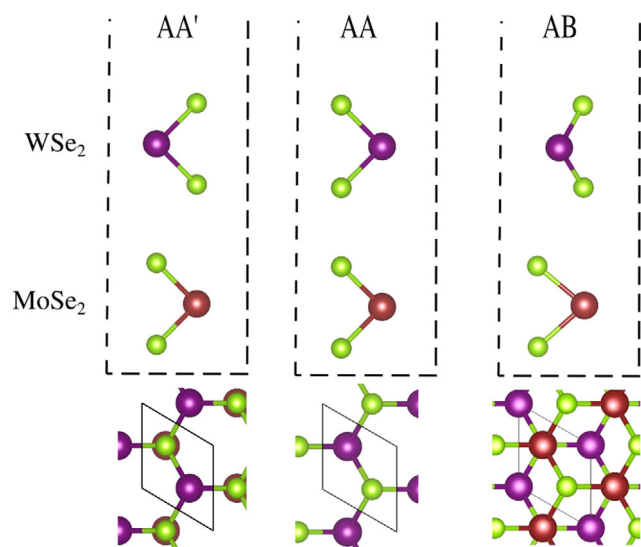


Figure 1. Side view and top view of atomic structures of van der Waals heterobilayers WSe₂/MoSe₂.

Table 1. Optimized structural parameters of monolayers WSe₂ and MoSe₂, and heterobilayers with AA, AA', and AB stacking configurations, lattice constants, a , bond lengths, $d_{\text{Mo–Se}}$, $d_{\text{W–Se}}$, distance, $d_{\text{Se–Se}}$ in angstrom (Å), and bond angles in degree.

Materials	WSe ₂	MoSe ₂	Heterobilayers		
			AA	AA'	AB
a	3.31	3.31	3.29	3.29	3.29
$d_{\text{W–Se}}$	2.55		2.54	2.53	2.54
$d_{\text{Mo–Se}}$		2.54	2.53	2.53	2.53
$d_{\text{Se–Se}}^{\text{W}}$	3.39		3.37	3.37	3.36
$d_{\text{Se–Se}}^{\text{Mo}}$		3.34	3.37	3.35	3.34
d			3.82	3.22	3.36
∠ SeMoSe		82.19	82.77	82.55	82.67
∠ SeWSe	83.07		83.09	82.84	83.00

(AA), and 3.36 Å (AB'). It should be noted that our structural forecasts are in good agreement with the theoretical data available in the literature.^[37]

The phonon characteristics of a given material are often described in the context of lattice dynamics theory using appropriate first-principles methods. The inputs are the second interatomic force constants (IFCs). IFCs were calculated using density functional perturbation theory (DFPT).^[38] Non-analytical terms due to the Coulomb forces, Born charges, and dielectric constants are all gathered in the dynamical matrices for both the subunits and their descending HBL. Phonon group velocity is calculated based on the phonon dispersion relation for every single mode.

For the calculation of the harmonic IFCs, a Wigner–Seitz (primitive) equilibrium cell of each structure of interest is used. The harmonic IFCs were performed on $12 \times 12 \times 1$ k-point meshes for phonon calculations of single-layers and HBL, with simple Gaussian smearing in the electronic occupations of 0.02 Ry. The aforementioned samplings are sufficient to map out all the possible instabilities and offer well-converged phonon eigenvalues for all of the structures treated here.

Because MoSe₂ and WSe₂ are polar materials, the nonanalytic part of the dynamical matrix which contains the effective charges and the dielectric tensor are taken into account to obtain the correct frequencies at the zone center.

3. Phonon Dispersion

Phonons play a key role in a wide range of phenomena in condensed matter physics. For instance, the major contributions of lattice thermal conductivity^[39] and electron–phonon coupling depend on phonons.^[40,41] Recently several studies have been devoted to studying the vibrational properties of graphene,^[42–44] graphene/TMDs heterostructures,^[45,46] TMDs,^[31,34,41,47–52] and their stacked heterostructures.^[41,51] The observation of arising interlayer phonon modes^[41,44,50,51] in vdW heterostructures is relevant because they describe the interaction between layers. Here, we explore WSe₂/MoSe₂ vdW HBL, focusing on the way the intrinsic vibrational properties of the building blocks are modified upon stacking.

3.1. Individual Layers

The phonon dispersions at zero stress along with the main symmetry directions and their corresponding partial phonon density of states (PDOS) are shown in Figure 2a,b. The concept of PDOS, which gives one the contribution of each atom to the total phonon DOS and involves phonons in the entire Brillouin zone, is a useful tool to understand the nature of various branches in the phonon spectrum. Overall, MoSe₂ and WSe₂ phonon dispersions share a resemblance. Unlike their bulk counterparts, the phonon dispersion curves of monolayers do not contain low-frequency interlayer optical modes. It is worth noting the absence of degeneracies at the high-symmetry points M and K and the crossing of the longitudinal acoustic (LA) and ZA branches just before the M point. The high-frequency optical modes for monolayer MoSe₂ are separated from the intermediate frequency optical modes by a gap of 42.6 cm^{−1}. The PDOS shows that the

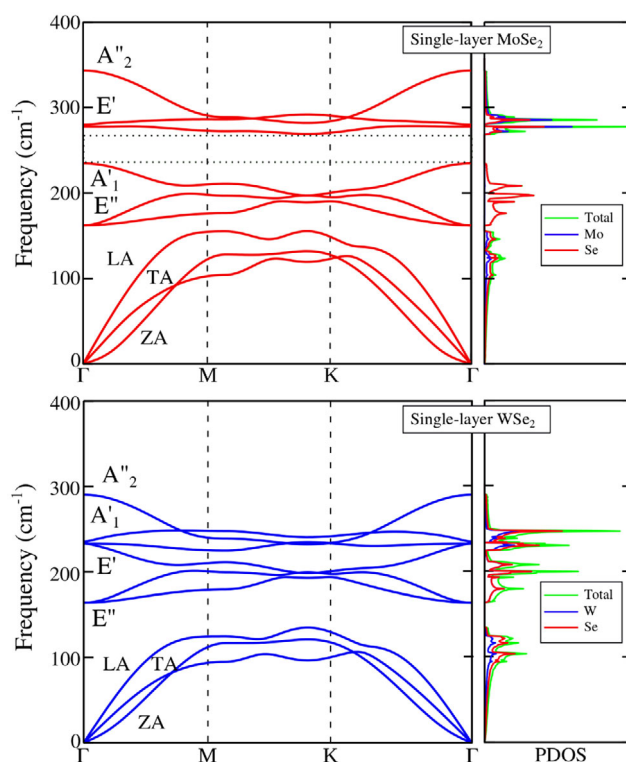


Figure 2. Phonon dispersion and partial phonon DOS for monolayer MoSe₂ and WSe₂.

intermediate optical frequency modes are related to the vibrations of Se atoms while the high-optical- and acoustic-frequency modes are contributed by the vibrations of Mo and Se atoms.

As compared to MoSe₂, the phonon bands of WSe₂ are shifted down to lower frequencies with respect to the MoSe₂ frequencies. The only exceptions from this trend are the branches associated to the E'' at 164.9 cm^{−1} and to the A'1 at 236.6 cm^{−1}. The highest acoustic branch is pushed down leading to a larger frequency gap between the optical- and acoustic-frequency modes. The PDOS shows that the optical frequency modes below 236.6 cm^{−1} are related to the vibrations of Se atoms while the high-optical- and acoustic-frequency modes are related to the vibrations of W and Se atoms.

The most relevant phonon frequencies at Γ with their character, involved atoms, and displacement direction are summarized in Table 2. We shall emphasize the good agreement between our calculated phonon dispersions and those available in the literature.^[55,56]

At the Γ point both MoSe₂ and WSe₂ possess the factor group $P-6m2$ (D_{3h} in Schönflies notation) with no center of inversion. The zone-center vibrational modes can be decomposed according to the following equation,^[52,57]

$$\Gamma = A''_2 \oplus 2E' \oplus 2E'' \oplus A'_1 \oplus 2E' \oplus A''_2 \quad (1)$$

The superscripts ' and '' represent modes that are symmetric or anti-symmetric with respect to the horizontal plane σ_h . The subscripts 1 and 2 refer to modes that are symmetric or

Table 2. Zone-center phonon modes of monolayers WSe₂ and MoSe₂.

Mode	Activity	WSe ₂				MoSe ₂			
		Cal.	Ref. [53]	Ref. [34]	Exp. [48]	Cal.	Ref. [53]	Ref. [34]	Exp. [54]
E'	R	164.9	168.11	166	—	161.8	161.77	160	—
A' ₁	R	236.6	241.50	241	248	234.2	236.16	233	241
E'	I + R	234.7	238.49	238	249	276.9	277.85	277	287
A'' ₂	I	293.5	298.53	298	—	342.5	342.90	343	—

anti-symmetric to C₂ perpendicular to the principal axis C_n or vertical plane σ_v or σ_d. Furthermore, the symbol E represents the doubly degenerate vibratory modes while the symbol A stands for the non-degenerate vibratory modes.

The three acoustic modes are either IR-active or Raman active and can be decomposed into irreducible representations

$$\Gamma^{\text{acoustic}} = A''_2 \oplus 2E' \quad (2)$$

A degenerate E' mode which is divided into in-plane transversal E' TA and longitudinal E' LA mode that is both Raman and IR-active involves in-plane motions of atoms. Both LA and TA modes show linear dispersion in the long-wavelength limit. The calculated LA and TA sound velocities are extracted from the slope of the acoustic branches. We obtain 4.71 (4.33) and 2.91 (2.77) km s⁻¹ for the LA and the in-plane TA branches, respectively in the Γ – M direction. The values between round brackets stand for WSe₂. In the direction, Γ – K both values are slightly lower by about 1.4% (0.7%) for the TA phonon branch and 7% (1.9%) for the LA phonon branch than the ones obtained in the direction Γ – M. Such a direct dependence of the phonon propagation velocity has not been reported elsewhere. It may have a big impact on physical properties that are related to the sound velocity such as the elastic constants, in-plane stiffness, and shear modulus. Our results are comparable to the values available in the literature.^[58,59]

The mode A''₂ that is IR-active belongs to the out-of-plane mode ZA where the atoms move out of the plane. ZA phonons are nonlinear with respect to the wave vector with an approximate quadratic q² dependence as a consequence of the group symmetry. These flexural modes are particularly important for low-dimensional layered systems^[60,61] as they have a huge contribution to the phonon DOS and are responsible for the large thermal conductance. It was also reported that the transport due to the flexural excitations is almost ballistic.^[41] Fitting the frequencies below 40 cm⁻¹ to a parabolic function ω = δq², a value of δ ≈ 5.667 × 10⁻⁷ m² s⁻¹ (5.648 × 10⁻⁷ m² s⁻¹) is obtained for MoSe₂ (WSe₂), which values are comparable to that of graphene (≈ 6 × 10⁻⁷).^[62,63]

The optical zone-center modes are decomposed into

$$\Gamma^{\text{optical}} = 2E'' \oplus A'_1 \oplus 2E' \oplus A''_2 \quad (3)$$

The eigenvectors and frequencies for the optically allowed Γ-point vibrations are shown in **Figure 3**. The doubly degenerate E'' Raman-active modes LO₁ and TO₁ at 161.8 cm⁻¹ (164.9 cm⁻¹) involve rigid shear displacements between two

neighboring Se layers in the primitive cell while the metallic atoms remain frozen. The nondegenerate out-of-plane A''₁ mode ZO₂ at 234.2 cm⁻¹ (236.6 cm⁻¹) that is Raman active consists of an out-of-plane stretching for MoSe₂ and of a rigid plane compression for WSe₂.

The doubly degenerate vibratory E' modes LO₂ and TO₂ at 276.9 cm⁻¹ (234.7 cm⁻¹) that are both Raman and IR-infrared active involve rigid-plane shear displacements between the metallic layer and the chalcogenide layers in the primitive cell.

The nondegenerate out-of-plane A''₂ mode ZO₁ at 342.5 and 293.5 cm⁻¹ for MoSe₂ and WSe₂, respectively, that is IR-active consists of an out-of-plane stretching of the metallic atoms and chalcogenide atoms. It is worth mentioning the good agreement between the calculated phonon frequencies of single-layer

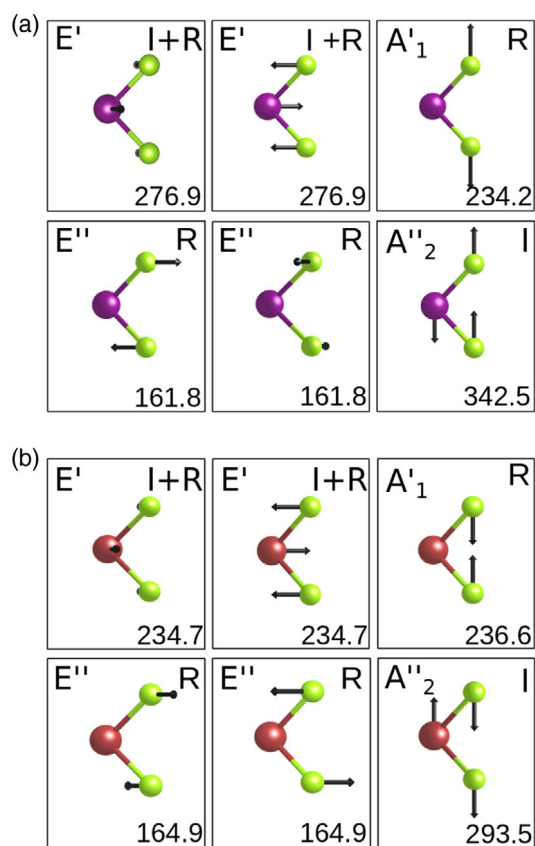


Figure 3. Atomic displacements for optical phonon modes of monolayers a) MoSe₂ and b) WSe₂.

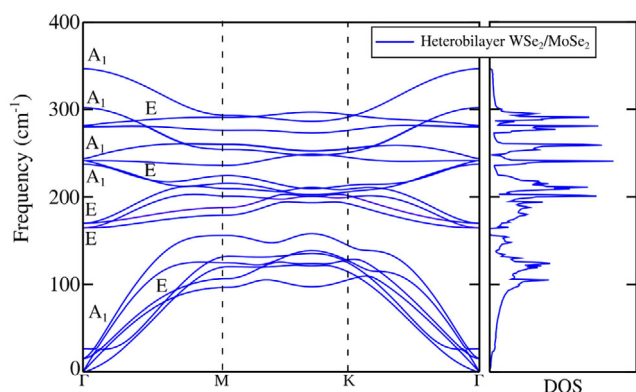


Figure 4. Phonon dispersion and phonon DOS of heterobilayer WSe₂/MoSe₂.

MoSe₂ and WSe₂ and the experimental and theoretical results (see Table 2).

3.2. WSe₂/MoSe₂ Heterobilayers

In the following, we are going to present the phonon structures of HBLs and compare them to their monolayer parents. To do so, we take the AA' stacking configuration as a prototype. This comparison allows one to understand the influence of interlayer coupling on the phonon modes of HBLs.

Figure 4 displays the phonon dispersions along with the main symmetry directions in the Brillouin zone and the phonon DOS for AA' HBL. Although that the phonon dispersion curve looks similar to those of the subunits, indicating the low effect of vertical stacking on phonon structures, the phonon structure of the HBLs is not a simple superposition of those of isolated layers. Moreover, the phonon dispersion curve contains low-frequency optical modes being similar to the situation in bulk. The unit cell of the heterostructure considered here contains six atoms, resulting in eighteen phonon branches.

To have an insight into the origin of these branches in the phonon spectrum we have calculated the total DOS along with the PDOS of constituent atoms as displayed in **Figure 5**. As it can be seen, there are two regions in the phonon density of states for the total DOS. The major peaks with the frequency of 105.0 and 122.2 (cm⁻¹) are predominantly Se character with a small hybridization of Mo and W modes. We have observed three more peaks in the same frequency region. The frequencies of these peaks are found to be 130.5, 147.8, and 155.3 (cm⁻¹). The first peak at 130.5 (cm⁻¹) is due to the vibrations of atoms of the MoSe₂ layer and those of W atoms. The other peaks at 147.8 and 155.3 (cm⁻¹) arise from the vibrations of Se atoms that belong to the WSe₂ layer and the vibrations of Mo atoms. The peaks in the frequency region between 164.2 and 236.2 (cm⁻¹) are predominantly Se character with hybridization of Mo modes. The peaks in the region between 236.2 and 273.0 (cm⁻¹) are due to the vibrations of Se atoms of both layers. All peaks in the final region arise from the vibrations of W atoms with hybridization of other atoms.

At the Γ point, the HBLs considered here possess the factor group C_{3v} (3 m). According to the group theory, the zone-center

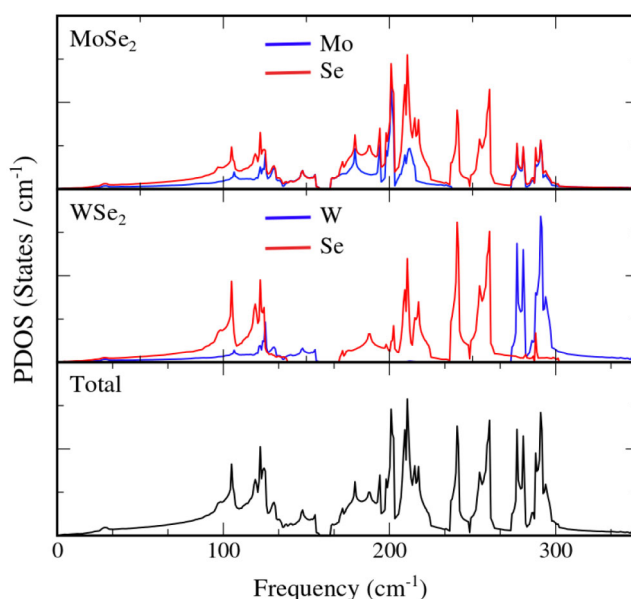


Figure 5. Partial phonon density of states of heterobilayer WSe₂/MoSe₂ in its AA' stacking arrangement.

vibrational modes can be decomposed into the following irreducible representations

$$\Gamma^{\text{HBL}} = 6A_1 \oplus 12E \quad (4)$$

All the zone-center phonons modes are both Raman and infrared active. The three acoustic modes can be decomposed into $\Gamma^{\text{acoustic}} = A_1 \oplus 2E$ irreducible representations. In a similar way, these three branches constitute the acoustic modes ZA, TA and LA as it is quoted before in the monolayers acoustic branches.

From **Figure 4**, we can see that similar to other 2D hexagonal materials,^[64–66] the LA and TA branches show linear dependence in the vicinity of the Γ point. Notice that no imaginary frequencies occur along with Γ -M and Γ -K line directions for out-of-plane acoustic ZA branch indicating that the lattice is thermodynamically stable even for long-wavelength transverse thermal vibrations. The speed of sound is calculated to be about 4.79 and 4.74 km s⁻¹ for the LA branch in the Γ -M direction and Γ -K direction, respectively. For in-plane TA branches, the value for the sound velocity is 3.02 km s⁻¹ for both Γ -M and Γ -K directions.

The examination of the dispersion curve shows that the flexural modes have departed from the quadratic wave vector dispersion and the frequency is $\omega = \delta q^x$, where $x = 1.44$. This value is comparable to that of graphene/MoSe₂ HBL (1.45).⁴¹ The deviation from the q^2 behavior is an indication that the HBL is less elastic than the free-standing layers.⁴⁴ Fitting the frequencies to a function $\omega = \delta q^{1.44}$, a value of $\delta \approx 1.977 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ is obtained for WSe₂/MoSe₂ HBL, which value is lower than those of isolated layers confirming again the transition from elastic systems to a less elastic system.

In addition to the three acoustic modes, there are 15 optical zone-center modes that are decomposed into

Table 3. Zone-center phonon frequencies and relevant phonon symmetry representations of heterobilayer WSe₂/MoSe₂ (point group C_{3v}). Direction || (⊥) is parallel (perpendicular) to the *c* vector of the unit cell, respectively.

C _{3v}	Character	Type	Direction	Atoms	ω [cm ⁻¹]
E	R + I	Interlayer		Mo + W + Se	15
A ₁	R + I	Interlayer	⊥	Mo + W + Se	27
E	R + I	MoSe ₂ -like		Se	164.3
E	R + I	WSe ₂ -like		Se	170.4
A ₁	R + I	Interlayer	⊥	Se	237.4
E	R + I	WSe ₂ -like		W + Se	241.8
A ₁	R + I	Interlayer		Se	244.2
E	R + I	MoSe ₂ -like	⊥	Mo + Se	280.4
A ₁	R + I	WSe ₂ -like		W + Se	302.3
A ₁	R + I	MoSe ₂ -like	⊥	Mo + Se	346.6

$$\Gamma^{\text{optical}} = 5A_1 \oplus 10E \quad (5)$$

The optical phonon frequencies at Γ point are summarized in **Table 3**. As it can be seen, the intrinsic phonon features characteristic of isolated constituents are almost preserved after combining a WSe₂ layer with a MoSe₂ layer in a periodic vdW hybrid HBL but, furthermore, exhibits unusual phonon modes that are not typical of individual building blocks. In other words, the stacking arrangements give rise to two types of optical phonons modes: ten subunits-like phonons and five hybrid-like phonons (see **Table 3**).

The subunits-like phonons are either MoSe₂-like phonons (five modes) or WSe₂-like phonons (five modes). The doubly degenerate *E* modes at 164.3 cm⁻¹ (170.4 cm⁻¹) involve rigid shear displacements between two neighboring Se layers in the primitive cell while Mo (W) atoms remain motionless. The doubly degenerate vibratory *E* modes at 280.4 cm⁻¹ (241.8 cm⁻¹) involve rigid plane shear displacements between the metallic layer and the chalcogenide layers in the primitive cell. The non-degenerate out-of-plane A₁ at 346.6 and 302.3 cm⁻¹ for MoSe₂ and WSe₂, respectively, consists of an out-of-plane stretching of the metallic atoms and chalcogenide atoms.

The hybrid modes also called interlayer modes contain the interlayer shear phonon mode and the breathing phonon mode (LBM). These two vibrational modes describe the relative displacement of WSe₂ monolayer with respect to the MoSe₂ monolayer in in-plane and out-of-plane directions as illustrated in **Figure 6**. These peculiar phonon modes do not exist in monolayers. They emerge only in layered weakly bound (vdW) structures and arise directly from the interlayer coupling.^[51] They are expected to play an important role in the formation of indirect interlayer excitons in vdW heterostructures.^[19,67]

The rigid-layer shear modes (doubly degenerate) start at 15 cm⁻¹ at Γ point in good agreement with recent experimental results.^[68] It is worth noticing that this mode of vibration cannot be generated in the HBLs with incommensurate lattices because the lateral displacement of the two layers is not capable of producing any overall restoring force.^[51,68] The frequencies of the

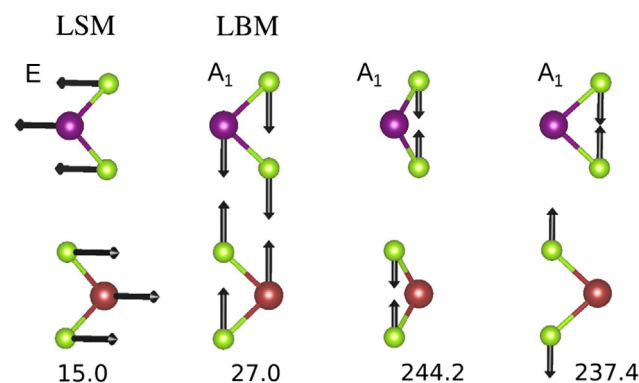


Figure 6. Atomic displacements for optical phonon modes of heterobilayer MoSe₂/WSe₂.

breathing phonon mode at the zone-center are evaluated to be about 27 cm⁻¹. The two other modes at 237.4 and 244.2 cm⁻¹ are the high interlayer frequency modes. It is worth mentioning that our results are in close agreement with the experimental and theoretical data.^[24,68,69] Note that when the wave number *q* increases, the acoustic and low-frequency interlayer mode branches almost match being analogous with the low-frequency optical modes of bulk MoSe₂ and WSe₂ structures.

To demonstrate how the vibrational properties are driven by layer stacking orders, we calculated the phonon modes at the zone-center for AA and AB stackings and the results are compared to the value of AA' as shown in **Table 4**. As it can be seen, the phonon frequency modes are dependent upon stacking arrangement. In particular, the low-frequency interlayer modes are more sensitive to the stacking arrangement than the high optical frequency modes. The rigid-layer shear modes for AA, AA', and AB stackings are calculated to be about 8.2, 15, and 24.6 cm⁻¹, respectively. The calculated LBM values are evaluated to be 25.2, 27, and 32.2 cm⁻¹ for AA, AA', and AB stackings, respectively. These values also agree well with the experimental (34.3 cm⁻¹) and theoretical values.^[24,68–70] It is worth noting that the frequency of the LBM mode evolves with the relative orientation between the two layers reflecting its dependence upon stacking arrangement. Therefore, the understanding of this kind of phonon mode will provide access to the interlayer interaction

Table 4. Zone-center phonon frequencies of AA, AA', and AB stackings.

Mode	AA'	AA	AB
E	15	8.2	24.6
A ₁	27	25.2	32.2
E	164.3	164.3	166.7
E	170.4	169.8	171.8
A ₁	237.4	237.2	239.2
E	241.8	242.0	242.7
A ₁	244.2	244.2	245.6
E	280.4	280.8	281.3
A ₁	302.3	302.7	303.5
A ₁	346.6	347.0	347.7

and to the type of the stacking arrangement as well. Note that the frequencies of the breathing phonon modes are larger than those of the shear phonon modes. The calculated phonon dispersion (see Figures 2 and 4) shows that the energy of acoustic modes of the isolated constituents did not change mostly upon stacking indicating that the WSe₂/MoSe₂ HBL exhibits a thermal transport comparable to the ones of free-standing constituents.

4. Conclusions

In conclusion, we have studied the structural and vibrational properties of vdW HBLs WSe₂/MoSe₂ and their constituents monolayers MoSe₂ and WSe₂ using density functional theory and density functional perturbation theory. We find that the flexural modes deviate from the quadratic wave vector characteristic of the isolated constituents. Furthermore, our calculations demonstrate the existence of interlayer shear and breathing modes which are useful in characterizing optically the HBLs. We have also found that sound waves have a larger speed in HBLs than in the constituent monolayers. Therefore, our results may constitute a useful reference for the optical characterization of HBLs using techniques like Raman spectroscopy.

Acknowledgements

This work has been supported by the Algerian Ministry of High Education and Scientific Research under the PNE programme. The authors are grateful to J. Fernández-Rossier for his outstanding help and valuable advice. F.M. thanks the hospitality of the Departamento de Física Aplicada at the Universidad de Alicante. A.M.-S. acknowledges the Ramón y Cajal programme (grant RYC2018-024024-I; MINECO, Spain) and the Marie-Curie-COFUND program Nano TRAIN For Growth II (Grant Agreement 713640) and the University of Valencia (Acción Especial UV-INV-AE19-1205369). *Ab initio* simulations were performed on the Tirant III cluster of the Servei d'Informàtica of the University of Valencia and on the plateforme de Calcul intensif-HPC Ibnkhaldoun of the University of Biskra. This work was supported by the open research fund of the General Direction of Research and Technological Development (DGRSDT) of the Ministry of Higher Education and Scientific Research, Algeria.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

2D materials, density functional perturbation theory, DFT, first-principles calculations, interlayer phonons, transition metal dichalcogenides, van der Waals heterostructures

Received: July 6, 2021
Revised: September 30, 2021
Published online:

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- [2] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10451.
- [3] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**, 331, 568.
- [4] M. Palummo, M. Bernardi, J. C. Grossman, *Nano Lett.* **2015**, 15, 2794.
- [5] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, A. Ramasubramaniam, *Nat. Photonics* **2014**, 8, 899.
- [6] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, A. Javey, *Nano Lett.* **2012**, 12, 3788.
- [7] J.-K. Huang, J. Pu, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, Z.-Y. Juang, Y.-H. Chang, W.-H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu, L.-J. Li, *ACS Nano* **2014**, 8, 923.
- [8] S. Larentis, B. Fallahzad, E. Tutuc, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 223104.
- [9] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, C. Grossman, J. Wu, *Nano Lett.* **2012**, 8.
- [10] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *ACS Nano* **2014**, 8, 1102.
- [11] A. Krasnok, S. Lepeshov, A. Alú, *Opt. Express* **2018**, 26, 15972.
- [12] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Nature* **2013**, 499, 419.
- [13] Y. Gong, S. Lei, G. Ye, B. Li, Y. He, K. Keyshar, X. Zhang, Q. Wang, J. Lou, Z. Liu, R. Vajtai, W. Zhou, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2015**, 15, 6135.
- [14] C. H. Lee, G. H. Lee, A. M. Van Der Zande, W. Chen, Y. Li, M. Han, X. Cui, G. Arefe, C. Nuckolls, T. F. Heinz, J. Guo, J. Hone, P. Kim, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9, 676.
- [15] G. H. Lee, Y. J. Yu, X. Cui, N. Petrone, C. H. Lee, M. S. Choi, D. Y. Lee, C. Lee, W. J. Yoo, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Kim, J. Hone, *ACS Nano* **2013**, 7, 7931.
- [16] A. T. Hanbicki, H.-j. Chuang, M. R. Rosenberger, C. S. Hellberg, S. V. Sivaram, K. M. McCreary, I. I. Mazin, B. T. Jonker, *ACS Nano* **2018**, 12, 4719.
- [17] A. F. Rigosi, H. M. Hill, Y. Li, A. Chernikov, T. F. Heinz, *Nano Lett.* **2015**, 15, 5033.
- [18] B. Miller, A. Steinhoff, B. Pano, J. Klein, F. Jahnke, A. Holleitner, U. Wurstbauer, *Nano Lett.* **2017**, 17, 5229.
- [19] R. Gillen, J. Maultzsch, *Phys. Rev. B* **2018**, 97, 165306.
- [20] E. Torun, H. P. C. Miranda, A. Molina-Sánchez, L. Wirtz, *Phys. Rev. B* **2018**, 97, 245427.
- [21] H. Zhou, C. Zhou, Y. Wu, W. Lin, W. Yang, Z. Cheng, X. Cai, *Surf. Sci.* **2017**, 661, 1.
- [22] Y. He, Y. Yang, Z. Zhang, Y. Gong, W. Zhou, Z. Hu, G. Ye, X. Zhang, E. Bianco, S. Lei, Z. Jin, X. Zou, Y. Yang, Y. Zhang, E. Xie, J. Lou, B. Yakobson, R. Vajtai, B. Li, P. Ajayan, *Nano Lett.* **2016**, 16, 3314.
- [23] D. Huang, E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **2016**, 94, 241303.
- [24] P. K. Nayak, Y. Horbatenko, S. Ahn, G. Kim, J.-U. Lee, K. Y. Ma, A.-R. Jang, H. Lim, D. Kim, S. Ryu, H. Cheong, N. Park, H. S. Shin, *ACS Nano* **2017**, 11, 4041.
- [25] G. Constantinescu, A. Kuc, T. Heine, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 111, 036104.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [27] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [28] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann,

- C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 395502.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [30] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 085117.
- [31] X. Luo, Y. Zhao, J. Zhang, Q. Xiong, S. Y. Quek, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 075320.
- [32] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 6.
- [33] J. D. Pack, H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **1977**, 16, 1748.
- [34] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, W. Tang, *Physica B* **2011**, 406, 2254.
- [35] C.-H. Chang, X. Fan, S.-H. Lin, J.-L. Kuo, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 195420.
- [36] A. Ramasubramaniam, *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 115409.
- [37] L. Debbichi, O. Eriksson, S. Lebégue, *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 205311.
- [38] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73, 515.
- [39] X. Liu, Y.-W. Zhang, *Chin. Phys. B* **2018**, 27, 034402.
- [40] C. Jin, J. Kim, J. Suh, Z. Shi, B. Chen, X. Fan, M. Kam, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, J. Wu, F. Wang, *Nat. Phys.* **2017**, 13, 127.
- [41] N. B. Le, T. D. Huan, L. M. Woods, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 6286.
- [42] J.-A. Yan, W. Y. Ruan, M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 125401.
- [43] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng, G. Lan, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, 40, 1791.
- [44] C. H. Lui, T. F. Heinz, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 121404.
- [45] S. Singh, C. Espejo, A. H. Romero, *Phys. Rev. B* **2018**, 98, 155309.
- [46] X. Chen, R. Meng, J. Jiang, Q. Liang, Q. Yang, C. Tan, X. Sun, S. Zhang, T. Ren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 16302.
- [47] A. Molina-Sánchez, L. Wirtz, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 155413.
- [48] W. Zhao, Z. Ghorannevis, K. K. Amara, J. R. Pang, M. Toh, X. Zhang, C. Kloc, P. H. Tan, G. Eda, *Nanoscale* **2013**, 5, 9677.
- [49] H. Tornatzky, R. Gillen, H. Uchiyama, J. Maultzsch, *Phys. Rev. B* **2019**, 99, 144309.
- [50] Y. Zhao, X. Luo, H. Li, J. Zhang, P. T. Araujo, C. K. Gan, J. Wu, H. Zhang, S. Y. Quek, M. S. Dresselhaus, Q. Xiong, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1007.
- [51] C. H. Lui, Z. Ye, C. Ji, K.-C. Chiu, C.-T. Chou, T. I. Andersen, C. Means-Shively, H. Anderson, J.-M. Wu, T. Kidd, Y.-H. Lee, R. He, *Phys. Rev. B* **2015**, 91, 165403.
- [52] S. Jiménez Sandoval, D. Yang, R. F. Frindt, J. C. Irwin, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 3955.
- [53] Y. Li, Y. L. Li, W. Sun, R. Ahuja, *Comput. Mater. Sci.* **2014**, 92, 206.
- [54] S. Tongay, W. Fan, J. Kang, J. Park, U. Koldemir, J. Suh, D. S. Narang, K. Liu, J. Ji, J. Li, R. Sinclair, J. Wu, *Nano Lett.* **2014**, 14, 1.
- [55] P. Johari, V. B. Shenoy, *ACS Nano* **2012**, 6, 5449.
- [56] X. Hu, L. Kou, L. Sun, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 31122.
- [57] J. Ribeiro-Soares, R. M. Almeida, E. B. Barros, P. T. Araujo, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, *Phys. Rev. B* **2014**, 90, 115438.
- [58] Z. Jin, X. Li, J. T. Mullen, K. W. Kim, *Phys. Rev. B* **2014**, 90, 045422.
- [59] W. Zhang, Z. Huang, W. Zhang, Y. Li, *Nano Res.* **2014**, 7, 1731.
- [60] A. J. Samuels, J. D. Carey, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 22246.
- [61] J.-W. Jiang, B.-S. Wang, J.-S. Wang, H. S. Park, *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, 27, 083001.
- [62] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 12678.
- [63] A. Lucas, P. Lambin, R. Smalley, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54, 587.
- [64] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, H. Zhu, *RSC Adv.* **2016**, 6, 5767.
- [65] D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, A. A. Balandin, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 155413.
- [66] T.-H. Liu, C.-C. Chang, *Nanoscale* **2015**, 7, 10648.
- [67] J. Kunstmann, F. Mooshammer, P. Nagler, A. Chaves, F. Stein, N. Paradiso, G. Plechinger, C. Strunk, C. Schüller, G. Seifert, D. R. Reichman, T. Korn, *Nature Physics* **2018**, 14, 801.
- [68] J. Holler, S. Meier, M. Kempf, P. Nagler, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Korn, C. Schüller, *Appl. Phys. Lett.* **2020**, 117, 013104.
- [69] V. V. Enaldiev, V. Zólyomi, C. Yelgel, S. J. Magorrian, V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. Lett.* **2020**, 124, 206101.
- [70] S.-Y. Chen, C. Zheng, M. S. Fuhrer, J. Yan, *Nano Lett.* **2015**, 15, 2526.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. K. Geim and I. V. Grigorieva *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013.
- [2] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang *Nature chemistry*, vol. 5, no. 4, pp. 263–275, 2013.
- [3] A. Kuc and T. Heine *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 9, pp. 2603–2614, 2015.
- [4] W. S. Yun, S. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, and J. Lee *Physical Review B*, vol. 85, no. 3, p. 033305, 2012.
- [5] G.-B. Liu, W.-Y. Shan, Y. Yao, W. Yao, and D. Xiao *Physical Review B*, vol. 88, no. 8, p. 085433, 2013.
- [6] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz *Physical review letters*, vol. 113, no. 7, p. 076802, 2014.
- [7] X. Marie, B. Urbaszek, and T. Amand *Reflète de la physique*, no. 50, pp. 21–25, 2016.
- [8] I. Abid, *Plasmonique hybride : propriétés optiques de nanostructures Au-TMD, couplage plasmon-exciton*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2017.
- [9] J. P. Bonacum, A. O’Hara, D.-L. Bao, O. S. Ovchinnikov, Y.-F. Zhang, G. Gordeev, S. Arora, S. Reich, J.-C. Idrobo, R. F. Haglund, *et al. Physical Review Materials*, vol. 3, no. 6, p. 064004, 2019.
- [10] S. Yan, P. Wang, C.-Y. Wang, T. Xu, Z. Li, T. Cao, M. Chen, C. Pan, B. Cheng, L. Sun, *et al. Science China Information Sciences*, vol. 62, no. 12, pp. 1–9, 2019.
- [11] N. Miao, B. Xu, L. Zhu, J. Zhou, and Z. Sun *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 7, pp. 2417–2420, 2018.
- [12] J. S. Ross, P. Rivera, J. Schaibley, E. Lee-Wong, H. Yu, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Yan, D. Mandrus, D. Cobden, *et al. Nano letters*, vol. 17, no. 2, pp. 638–643, 2017.
- [13] V. Jean, *Modélisation du transport de phonons dans les semi-conducteurs nanostructurés*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2014.
- [14] W. Hergert and R. M. Geilhufe, *Group Theory in Solid State Physics and Photonics : Problem Solving with Mathematica*. John Wiley and Sons, 2018.
- [15] C. Georges, *La structure électronique des complexes des métaux de transition : théorie du champ cristallin*. Cours, Université du Mans (Maine), 2005.
- [16] A. P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism*. NanoScience and Technology, Springer, Berlin, Heidelberg, 1 ed., 2009.

- [17] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [18] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, Firsov, and AA *nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [19] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. e. Hone, P. Kim, and H. Stormer *Solid state communications*, vol. 146, no. 9-10, pp. 351–355, 2008.
- [20] W. Zhang, P. K. J. Wong, R. Zhu, and A. T. Wee *InfoMat*, vol. 1, no. 4, pp. 479–495, 2019.
- [21] M.-C. Wang, C.-C. Huang, C.-H. Cheung, C.-Y. Chen, S. G. Tan, T.-W. Huang, Y. Zhao, Y. Zhao, G. Wu, Y.-P. Feng, *et al. Annalen der Physik*, vol. 532, no. 5, p. 1900452, 2020.
- [22] C. Gong, L. Li, Z. Li, H. Ji, A. Stern, Y. Xia, T. Cao, W. Bao, C. Wang, Y. Wang, *et al. Nature*, vol. 546, no. 7657, pp. 265–269, 2017.
- [23] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, *et al. Nature*, vol. 546, no. 7657, pp. 270–273, 2017.
- [24] M. Gibertini, M. Koperski, A. Morpurgo, and K. Novoselov *Nature nanotechnology*, vol. 14, no. 5, pp. 408–419, 2019.
- [25] C. Gong and X. Zhang *Science*, vol. 363, no. 6428, 2019.
- [26] K. Zollner, *Proximity-induced spin-orbit and exchange coupling in van der Waals heterostructures*. PhD thesis, 2021.
- [27] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis *Nature nanotechnology*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, 2011.
- [28] R. G. Dickinson and L. Pauling *Journal of the American Chemical Society*, vol. 45, no. 6, pp. 1466–1471, 1923.
- [29] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 699–712, 2012.
- [30] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine *Physical Review B*, vol. 83, no. 24, p. 245213, 2011.
- [31] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang *Nano letters*, vol. 10, no. 4, pp. 1271–1275, 2010.
- [32] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz *Physical review letters*, vol. 105, no. 13, p. 136805, 2010.
- [33] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschl vol. 153402, pp. 1–5, 2011.
- [34] K. Kheng, R. Cox, M. Y. d’Aubigné, F. Bassani, K. Saminadayar, and S. Tatarenko *Physical review letters*, vol. 71, no. 11, p. 1752, 1993.
- [35] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li, *et al. Advanced materials*, vol. 24, no. 17, pp. 2320–2325, 2012.
- [36] Y. Shi, H. Li, and L.-J. Li *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 9, pp. 2744–2756, 2015.
- [37] S. Najmaei, Z. Liu, W. Zhou, X. Zou, G. Shi, S. Lei, B. I. Yakobson, J.-C. Idrobo, P. M. Ajayan, and J. Lou *Nature materials*, vol. 12, no. 8, pp. 754–759, 2013.

- [38] K. M. McCreary, A. T. Hanbicki, J. T. Robinson, E. Cobas, J. C. Culbertson, A. L. Friedman, G. G. Jernigan, and B. T. Jonker *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 41, pp. 6449–6454, 2014.
- [39] Y. Gong, J. Lin, X. Wang, G. Shi, S. Lei, Z. Lin, X. Zou, G. Ye, R. Vajtai, B. I. Yakobson, et al. *Nature materials*, vol. 13, no. 12, pp. 1135–1142, 2014.
- [40] J. H. Yu, H. R. Lee, S. S. Hong, D. Kong, H.-W. Lee, H. Wang, F. Xiong, S. Wang, and Y. Cui *Nano letters*, vol. 15, no. 2, pp. 1031–1035, 2015.
- [41] H. Liu, S. Hussain, A. Ali, B. A. Naqvi, D. Vikraman, W. Jeong, W. Song, K.-S. An, and J. Jung *RSC advances*, vol. 8, no. 45, pp. 25514–25518, 2018.
- [42] S. Vishwanath, X. Liu, S. Rouvimov, P. C. Mende, A. Azcatl, S. McDonnell, R. M. Wallace, R. M. Feenstra, J. K. Furdyna, D. Jena, et al. *2D Materials*, vol. 2, no. 2, p. 024007, 2015.
- [43] R. Yue, Y. Nie, L. A. Walsh, R. Addou, C. Liang, N. Lu, A. T. Barton, H. Zhu, Z. Che, D. Barrera, et al. *2D Materials*, vol. 4, no. 4, p. 045019, 2017.
- [44] H. C. Diaz, Y. Ma, R. Chaghi, and M. Batzill *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 19, p. 191606, 2016.
- [45] V. Podzorov, M. Gershenson, C. Kloc, R. Zeis, and E. Bucher *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 17, pp. 3301–3303, 2004.
- [46] S. Larentis, B. Fallahazad, and E. Tutuc *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 22, p. 223104, 2012.
- [47] O. Lopez-Sanchez, D. Lembke, M. Kayci, A. Radenovic, and A. Kis *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 7, pp. 497–501, 2013.
- [48] A. Abderrahmane, P. Ko, T. Thu, S. Ishizawa, T. Takamura, and A. Sandhu *Nanotechnology*, vol. 25, no. 36, p. 365202, 2014.
- [49] W. Zhang, M.-H. Chiu, C.-H. Chen, W. Chen, L.-J. Li, and A. T. S. Wee *ACS nano*, vol. 8, no. 8, pp. 8653–8661, 2014.
- [50] O. Lopez-Sanchez, E. Alarcon Llado, V. Koman, A. Fontcuberta i Morral, A. Radenovic, and A. Kis *Acs Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 3042–3048, 2014.
- [51] D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, S. Michaelis de Vasconcellos, R. Bratschitsch, H. S. van der Zant, and A. Castellanos-Gomez *Nano letters*, vol. 14, no. 10, pp. 5846–5852, 2014.
- [52] F. Kanamaru, S. Yamanaka, M. Koizumi, and S. Nagai *Chemistry Letters*, vol. 3, no. 4, pp. 373–376, 1974.
- [53] A. Krimmel, J. Stempfer, B. Bohnenbuck, B. Keimer, M. Hoinkis, M. Klemm, S. Horn, A. Loidl, M. Sing, R. Claessen, et al. *Physical Review B*, vol. 73, no. 17, p. 172413, 2006.
- [54] S. van Smaalen, L. Palatinus, and A. Schönleber *Physical Review B*, vol. 72, no. 2, p. 020105, 2005.
- [55] J. Angelkort, A. Wölfel, A. Schönleber, S. van Smaalen, and R. K. Kremer *Physical Review B*, vol. 80, no. 14, p. 144416, 2009.
- [56] A. Komarek, T. Taetz, M. Fernández-Díaz, D. Trots, A. Möller, and M. Braden *Physical Review B*, vol. 79, no. 10, p. 104425, 2009.

- [57] J. Zhang, A. Wölfel, L. Li, S. van Smaalen, H. L. Williamson, and R. K. Kremer *Physical Review B*, vol. 86, no. 13, p. 134428, 2012.
- [58] P. W. Anderson and H. Hasegawa *Physical Review*, vol. 100, no. 2, p. 675, 1955.
- [59] C. Zener *Physical Review*, vol. 82, no. 3, p. 403, 1951.
- [60] Z. Jiang, P. Wang, J. Xing, X. Jiang, and J. Zhao *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, no. 45, pp. 39032–39039, 2018.
- [61] A. M. Ferrenti, S. Klemenzt, S. Lei, X. Song, P. Ganter, B. V. Lotsch, and L. M. Schoop *Inorganic chemistry*, vol. 59, no. 2, pp. 1176–1182, 2019.
- [62] M.-H. Whangbo *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, no. 11, pp. 4963–4966, 1979.
- [63] C. Maule, J. Tothill, P. Strange, and J. Wilson *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 21, no. 11, p. 2153, 1988.
- [64] M. Armand, L. Coic, P. Palvadeau, and J. Rouxel *Journal of power sources*, vol. 3, no. 2, pp. 137–144, 1978.
- [65] P. Gao, C. Wall, L. Zhang, M. A. Reddy, and M. Fichtner *Electrochemistry Communications*, vol. 60, pp. 180–184, 2015.
- [66] A. Wiedenmann, J. Rossat-Mignod, J. Venien, and P. Palvadeau *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 45, no. 2-3, pp. 275–278, 1984.
- [67] J. Zhang, G. Liu, P. Wang, and S. Liu *New Journal of Chemistry*, vol. 41, no. 18, pp. 10339–10346, 2017.
- [68] Z.-i. Takehara, K. Kanamura, N. Imanishi, and C. Zhen *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 62, no. 11, pp. 3609–3613, 1989.
- [69] T. R. Halbert and J. Scanlon *Materials Research Bulletin*, vol. 14, no. 3, pp. 415–421, 1979.
- [70] S. Hwang, W.-H. Li, K. Lee, J. Lynn, and C.-G. Wu *Physical Review B*, vol. 62, no. 21, p. 14157, 2000.
- [71] S. Wang, J. Wang, and M. Khazaei *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 20, pp. 11731–11739, 2020.
- [72] J. Zhang, X.-L. Jiao, Y.-G. Xia, F.-F. Liu, Y.-P. Pang, X.-F. Zhao, and D.-R. Chen *Chemistry—A European Journal*, vol. 22, no. 27, pp. 9321–9329, 2016.
- [73] J. Guo, C. X. Li, L. Zhang, J. F. Xia, D. Jiang, and Q. Li, “Synthesis and characterization of feo+ nanosheets,” in *Key Engineering Materials*, vol. 544, pp. 148–151, Trans Tech Publ, 2013.
- [74] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, and A. Ramasubramaniam *Nature Photonics*, vol. 8, no. 12, pp. 899–907, 2014.
- [75] L. Britnell, R. M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R. V. Gorbachev, T. Georgiou, S. Morozov, *et al. Science*, vol. 340, no. 6138, pp. 1311–1314, 2013.
- [76] J. Pruneda *Physical Review B*, vol. 81, no. 16, p. 161409, 2010.
- [77] H.-F. Lin, L.-M. Liu, and J. Zhao *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 9, pp. 2291–2300, 2017.

- [78] S. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D. Elias, K. Novoselov, L. Ponomarenko, A. Geim, and R. Gorbachev *Nature materials*, vol. 11, no. 9, pp. 764–767, 2012.
- [79] J. Kang, H. Sahin, and F. M. Peeters *The journal of physical chemistry C*, vol. 119, no. 17, pp. 9580–9586, 2015.
- [80] X. Hong, J. Kim, S.-F. Shi, Y. Zhang, C. Jin, Y. Sun, S. Tongay, J. Wu, Y. Zhang, and F. Wang *Nature nanotechnology*, vol. 9, no. 9, pp. 682–686, 2014.
- [81] S. Tongay, W. Fan, J. Kang, J. Park, U. Koldemir, J. Suh, D. S. Narang, K. Liu, J. Ji, J. Li, *et al.* *Nano letters*, vol. 14, no. 6, pp. 3185–3190, 2014.
- [82] E. Torun, H. P. C. Miranda, A. Molina-Sánchez, and L. Wirtz *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 245427, Jun 2018.
- [83] N. R. Wilson, P. V. Nguyen, K. Seyler, P. Rivera, A. J. Marsden, Z. P. Laker, G. C. Constantinescu, V. Kandyba, A. Barinov, N. D. Hine, *et al.* *Science advances*, vol. 3, no. 2, p. e1601832, 2017.
- [84] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Carrere, D. Lagarde, *et al.* *Physical Review X*, vol. 7, no. 2, p. 021026, 2017.
- [85] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, K. Seyler, G. Clark, N. J. Ghimire, *et al.* *Nature communications*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, 2015.
- [86] W. Xiong, C. Xia, J. Du, T. Wang, X. Zhao, Y. Peng, Z. Wei, and J. Li *Physical Review B*, vol. 95, no. 24, p. 245408, 2017.
- [87] J. Du, C. Xia, W. Xiong, T. Wang, Y. Jia, and J. Li *Nanoscale*, vol. 9, no. 44, pp. 17585–17592, 2017.
- [88] H. Ye, X. Wang, D. Bai, J. Zhang, X. Wu, G. Zhang, and J. Wang *Physical Review B*, vol. 104, no. 7, p. 075433, 2021.
- [89] H. Hamzeh, *Résolution de l'équation de transport de Boltzmann pour les phonons et applications*. Thèse, Université Paris Sud - Paris XI, Dec. 2012.
- [90] A. Adrien, *Étude Ab-Initio des Phonons du Graphène sur substrats métalliques*. Thèse, Université de Lille, 2011.
- [91] R. S. Mulliken, "Molecular compounds and their spectra. ii," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74, no. 3, pp. 811–824, 1952.
- [92] B. D. Cullity and C. D. Graham, *The Physics of Ferromagnetism*. John Wiley and Sons, 2 ed., 2008.
- [93] F. Abbasi Mahmoudabadi, *A Metamaterial Path Towards Optical Integrated Nanocircuits*. Thesis, University of Pennsylvania, 01 2015.
- [94] H. J. Terunobu Miyazaki, *The Physics of Ferromagnetism*. Springer Series in Materials Science 158, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 ed., 2012.
- [95] W. Heisenberg in *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, pp. 580–597, Springer, 1985.
- [96] M. Querré, *Couches minces de V2O3 : Cr et réalisation de mémoires résistives de Mott*. PhD thesis, Université Bretagne Loire, 2016.
- [97] E. Schrödinger *Physical review*, vol. 28, no. 6, p. 1049, 1926.

- [98] M. Born and J. R. Oppenheimer *Phys.*, 84 :457–488, 1927., 1927.
- [99] D. R. Hartree *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24 :89–110, 1928, 1928.
- [100] V. Fock *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1-2, pp. 126–148, 1930.
- [101] L. H. Thomas in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, vol. 23, pp. 542–548, Cambridge University Press, 1927.
- [102] E. Fermi *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, no. 1-2, pp. 73–79, 1928.
- [103] P. Hohenberg and W. Kohn *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [104] W. Kohn and L. J. Sham *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [105] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical review letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [106] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair *Canadian Journal of physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [107] J. P. Perdew and A. Zunger *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.
- [108] A. D. Becke *Physical review A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988.
- [109] J. P. Perdew *Physical Review B*, vol. 33, no. 12, p. 8822, 1986.
- [110] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [111] J. Hubbard *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 276, no. 1365, pp. 238–257, 1963.
- [112] M. C. Gutzwiller *Physical Review Letters*, vol. 10, no. 5, p. 159, 1963.
- [113] J. Kanamori *Progress of Theoretical Physics*, vol. 30, no. 3, pp. 275–289, 1963.
- [114] N. Troullier and J. L. Martins *Physical review B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991.
- [115] D. Vanderbilt *Physical review B*, vol. 41, no. 11, p. 7892, 1990.
- [116] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter *Physical Review B*, vol. 54, no. 3, p. 1703, 1996.
- [117] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter *Physical Review B*, vol. 58, no. 7, p. 3641, 1998.
- [118] D. Kandaskalov, *Etude théorique de défauts ponctuels et complexes dans les métaux : application au fer-cc et nickel-cfc*. PhD thesis, January 2013.
- [119] P. E. Blöchl *Physical review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [120] P. Giannozzi, S. De Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni *Physical Review B*, vol. 43, no. 9, p. 7231, 1991.
- [121] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi *Reviews of modern Physics*, vol. 73, no. 2, p. 515, 2001.
- [122] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 1861–1864, May 1987.
- [123] A. Kokalj *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 17, no. 3-4, pp. 176–179, 1999.
- [124] K. Momma and F. Izumi *Journal of applied crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.

- [125] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, and V. Nicolosi *Science*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, 2011.
- [126] M. Palummo, M. Bernardi, and J. C. Grossman *Nano Letters*, vol. 15, no. 5, pp. 2794–2800, 2015. PMID : 25798735.
- [127] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, and A. Ramasubramaniam *Nature Photonics*, vol. 8, no. 12, pp. 899–907, 2014.
- [128] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey *Nano Letters*, vol. 12, no. 7, pp. 3788–3792, 2012.
- [129] J.-K. Huang, J. Pu, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, Z.-Y. Juang, Y.-H. Chang, W.-H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu, and L.-J. Li *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 923–930, 2014.
- [130] S. Larentis, B. Fallahazad, and E. Tutuc *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 22, 2012.
- [131] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, J. C. Grossman, and J. Wu *Nano Letters*, vol. 12, no. 11, pp. 5576–5580, 2012.
- [132] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam *ACS nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1102–1120, 2014.
- [133] A. Krasnok, S. Lepeshov, and A. Alú *Opt. Express*, vol. 26, pp. 15972–15994, Jun 2018.
- [134] Y. Gong, S. Lei, G. Ye, B. Li, Y. He, K. Keyshar, X. Zhang, Q. Wang, J. Lou, Z. Liu, R. Vajtai, W. Zhou, and P. M. Ajayan *Nano Letters*, vol. 15, no. 9, pp. 6135–6141, 2015.
- [135] C. H. Lee, G. H. Lee, A. M. Van Der Zande, W. Chen, Y. Li, M. Han, X. Cui, G. Arefe, C. Nuckolls, T. F. Heinz, J. Guo, J. Hone, and P. Kim *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 9, pp. 676–681, 2014.
- [136] G. H. Lee, Y. J. Yu, X. Cui, N. Petrone, C. H. Lee, M. S. Choi, D. Y. Lee, C. Lee, W. J. Yoo, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Kim, and J. Hone *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 7931–7936, 2013.
- [137] A. T. Hanbicki, H.-J. Chuang, M. R. Rosenberger, C. S. Hellberg, S. V. Sivaram, K. M. McCreary, I. I. Mazin, and B. T. Jonker *ACS Nano*, vol. 12, no. 5, pp. 4719–4726, 2018.
- [138] A. F. Rigosi, H. M. Hill, Y. Li, A. Chernikov, and T. F. Heinz *Nano Letters*, vol. 15, no. 8, pp. 5033–5038, 2015.
- [139] B. Miller, A. Steinhoff, B. Pano, J. Klein, F. Jahnke, A. Holleitner, and U. Wurstbauer *Nano Letters*, vol. 17, no. 9, pp. 5229–5237, 2017.
- [140] R. Gillen and J. Maultzsch vol. 165306, pp. 1–7, 2018.
- [141] H. Zhu, C. Zhou, Y. Wu, W. Lin, W. Yang, Z. Cheng, and X. Cai *Surface Science*, vol. 661, pp. 1–9, 2017.
- [142] Y. He, Y. Yang, Z. Zhang, Y. Gong, W. Zhou, Z. Hu, G. Ye, X. Zhang, E. Bianco, S. Lei, Z. Jin, X. Zou, Y. Yang, Y. Zhang, E. Xie, J. Lou, B. Yakobson, R. Vajtai, B. Li, and P. Ajayan *Nano Letters*, vol. 16, no. 5, pp. 3314–3320, 2016.
- [143] D. Huang and E. Kaxiras *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 241303, Dec 2016.

- [144] P. K. Nayak, Y. Horbatenko, S. Ahn, G. Kim, J.-U. Lee, K. Y. Ma, A.-R. Jang, H. Lim, D. Kim, S. Ryu, H. Cheong, N. Park, and H. S. Shin *ACS Nano*, vol. 11, no. 4, pp. 4041–4050, 2017.
- [145] G. Constantinescu, A. Kuc, and T. Heine *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, p. 036104, Jul 2013.
- [146] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [147] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, p. 395502, sep 2009.
- [148] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [149] D. R. Hamann *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 085117, Aug 2013.
- [150] X. Luo, Y. Zhao, J. Zhang, Q. Xiong, and S. Y. Quek *Physical Review B*, vol. 88, no. 7, p. 075320, 2013.
- [151] A. Tkatchenko and M. Scheffler *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 7, pp. 6–9, 2009.
- [152] J. D. Pack and H. J. Monkhorst *Physical Review B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, 1977.
- [153] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, and W. Tang *Physica B : Condensed Matter*, vol. 406, no. 11, pp. 2254–2260, 2011.
- [154] C.-H. Chang, X. Fan, S.-H. Lin, and J.-L. Kuo *Physical Review B*, vol. 88, no. 19, p. 195420, 2013.
- [155] A. Ramasubramaniam *Physical Review B*, vol. 86, no. 11, p. 115409, 2012.
- [156] L. Debbichi, O. Eriksson, and S. Lebègue *Physical Review B*, vol. 89, no. 20, p. 205311, 2014.
- [157] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, pp. 515–562, Jul 2001.
- [158] X. Liu and Y.-W. Zhang *Chinese Physics B*, vol. 27, p. 034402, mar 2018.
- [159] C. Jin, J. Kim, J. Suh, Z. Shi, B. Chen, X. Fan, M. Kam, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, J. Wu, and F. Wang *Nature Physics*, vol. 13, pp. 127–131, 2017.
- [160] N. B. Le, T. D. Huan, and L. M. Woods *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 9, pp. 6286–6292, 2016.
- [161] J.-A. Yan, W. Ruan, and M. Chou *Physical review B*, vol. 77, no. 12, p. 125401, 2008.
- [162] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng, and G. Lan *Journal of Raman Spectroscopy : An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 40, no. 12, pp. 1791–1796, 2009.
- [163] S. Singh, C. Espejo, and A. H. Romero *Physical Review B*, vol. 98, no. 15, p. 155309, 2018.

- [164] X. Chen, R. Meng, J. Jiang, Q. Liang, Q. Yang, C. Tan, X. Sun, S. Zhang, and T. Ren *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 24, pp. 16302–16309, 2016.
- [165] W. Zhao, Z. Ghorannevis, K. K. Amara, J. R. Pang, M. Toh, X. Zhang, C. Kloc, P. H. Tan, and G. Eda *Nanoscale*, vol. 5, pp. 9677–9683, 2013.
- [166] H. Tornatzky, R. Gillen, H. Uchiyama, and J. Maultzsch *Physical Review B*, vol. 99, no. 14, p. 144309, 2019.
- [167] Y. Zhao, X. Luo, H. Li, J. Zhang, P. T. Araujo, C. K. Gan, J. Wu, H. Zhang, S. Y. Quek, M. S. Dresselhaus, *et al. Nano letters*, vol. 13, no. 3, pp. 1007–1015, 2013.
- [168] C. H. Lui, Z. Ye, C. Ji, K.-C. Chiu, C.-T. Chou, T. I. Andersen, C. Means-Shively, H. Anderson, J.-M. Wu, T. Kidd, *et al. Physical Review B*, vol. 91, no. 16, p. 165403, 2015.
- [169] S. J. Sandoval, D. Yang, R. Frindt, and J. Irwin *Physical Review B*, vol. 44, no. 8, p. 3955, 1991.
- [170] P. Johari and V. B. Shenoy *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5449–5456, 2012. PMID : 22591011.
- [171] X. Hu, L. Kou, and L. Sun *Scientific Reports*, vol. 6, no. 31122, 2016.
- [172] Y. Li, Y. L. Li, W. Sun, and R. Ahuja *Computational Materials Science*, vol. 92, pp. 206–212, 2014.
- [173] S. Tongay, W. Fan, J. Kang, J. Park, U. Koldemir, J. Suh, D. S. Narang, K. Liu, J. Ji, J. Li, R. Sinclair, and J. Wu *Nano Letters*, vol. 14, no. 6, pp. 1–14, 2014.
- [174] J. Ribeiro-Soares, R. M. Almeida, E. B. Barros, P. T. Araujo, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, and A. Jorio *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 115438, Sep 2014.
- [175] Z. Jin, X. Li, J. T. Mullen, and K. W. Kim *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 045422, Jul 2014.
- [176] W. Zhang, Z. Huang, W. Zhang, and Y. Li *Nano Research*, vol. 7, pp. 1731–1737, Dec 2014.
- [177] J.-W. Jiang, B.-S. Wang, J.-S. Wang, and H. S. Park *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 27, p. 083001, jan 2015.
- [178] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, and P. Ordejón *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 12678–12688, May 1999.
- [179] A. Lucas, P. Lambin, and R. Smalley *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 54, no. 5, pp. 587–593, 1993.
- [180] J. Ribeiro-Soares, R. Almeida, E. B. Barros, P. T. Araujo, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, and A. Jorio *Physical Review B*, vol. 90, no. 11, p. 115438, 2014.
- [181] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, and H. Zhu *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 5767–5773, 2016.
- [182] D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, and A. A. Balandin *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 155413, Apr 2009.
- [183] T.-H. Liu and C.-C. Chang *Nanoscale*, vol. 7, pp. 10648–10654, 2015.
- [184] J. Kunstmann, F. Mooshammer, P. Nagler, A. Chaves, F. Stein, N. Paradiso, G. Plechinger, C. Strunk, Christophand Schüller, G. Seifert, D. R. Reichman, and T. Korn *Nature Physics*, vol. 14, pp. 801–805, 2018.

- [185] J. Holler, S. Meier, M. Kempf, P. Nagler, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Korn, and C. Schuller *Applied Physics Letters*, vol. 117, no. 1, p. 013104, 2020.
- [186] V. V. Enaldiev, V. Zólyomi, C. Yelgel, S. J. Magorrian, and V. I. Fal'ko *Phys. Rev. Lett.*, vol. 124, p. 206101, May 2020.
- [187] S.-Y. Chen, C. Zheng, M. S. Fuhrer, and J. Yan *Nano Letters*, vol. 15, no. 4, pp. 2526–2532, 2015.
- [188] X. Wang, K. Du, Y. Y. F. Liu, P. Hu, J. Zhang, Q. Zhang, M. H. S. Owen, X. Lu, C. K. Gan, P. Sengupta, *et al.* *2D Materials*, vol. 3, no. 3, p. 031009, 2016.
- [189] J.-U. Lee, S. Lee, J. H. Ryoo, S. Kang, T. Y. Kim, P. Kim, C.-H. Park, J.-G. Park, and H. Cheong *Nano letters*, vol. 16, no. 12, pp. 7433–7438, 2016.
- [190] L. Chen, J.-H. Chung, B. Gao, T. Chen, M. B. Stone, A. I. Kolesnikov, Q. Huang, and P. Dai *Physical Review X*, vol. 8, no. 4, p. 041028, 2018.
- [191] A. T. Costa, D. L. R. Santos, N. M. R. Peres, and J. Fernández-Rossier *2D Materials*, vol. 7, p. 045031, sep 2020.
- [192] B. Ding, Z. Li, G. Xu, H. Li, Z. Hou, E. Liu, X. Xi, F. Xu, Y. Yao, and W. Wang *Nano Letters*, vol. 20, no. 2, pp. 868–873, 2019.
- [193] Y. Deng, Y. Yu, M. Z. Shi, Z. Guo, Z. Xu, J. Wang, X. H. Chen, and Y. Zhang *Science*, vol. 367, no. 6480, pp. 895–900, 2020.
- [194] L. M. Canonico, T. P. Cysne, A. Molina-Sanchez, R. B. Muniz, and T. G. Rappoport *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 161409, Apr 2020.
- [195] T. P. Lyons, D. Gillard, A. Molina-Sánchez, A. Misra, F. Withers, P. S. Keatley, A. Kozikov, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. S. Novoselov, *et al.* *Nature Communications*, vol. 11, p. 6021, 2020.
- [196] S. Kezilebieke, M. N. Huda, V. Vaño, M. Aapro, S. C. Ganguli, O. J. Silveira, S. Głodzik, A. S. Foster, T. Ojanen, and P. Liljeroth *Nature*, vol. 588, no. 7838, pp. 424–428, 2020.
- [197] D. R. Klein, D. MacNeill, J. L. Lado, D. Soriano, E. Navarro-Moratalla, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Manni, P. Canfield, J. Fernández-Rossier, and P. Jarillo-Herrero *Science (New York, N.Y.)*, vol. 360, jun 2018.
- [198] S. Glawion, M. R. Scholz, Y. Z. Zhang, R. Valentí, T. Saha-Dasgupta, M. Klemm, J. Hemberger, S. Horn, M. Sing, and R. Claessen *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, no. 15, pp. 2–7, 2009.
- [199] A. C. Komarek, T. Taetz, M. T. Fernández-Díaz, D. M. Trots, A. Möller, and M. Braden *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 79, no. 10, pp. 1–6, 2009.
- [200] M. Ekholm, A. Schönleber, and S. Van Smaalen *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 31, no. 32, 2019.
- [201] S. Yan, P. Wang, C. Y. Wang, T. Xu, Z. Li, T. Cao, M. Chen, C. Pan, B. Cheng, L. Sun, S. J. Liang, and F. Miao *Science China Information Sciences*, vol. 62, no. 12, pp. 14–16, 2019.
- [202] S. R. Hwang, W. H. Li, K. C. Lee, J. W. Lynn, and C. G. Wu *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 62, no. 21, pp. 14157–14163, 2000.

- [203] J. P. Bonacum, A. O'Hara, D. L. Bao, O. S. Ovchinnikov, Y. F. Zhang, G. Gordeev, S. Arora, S. Reich, J. C. Idrobo, R. F. Haglund, S. T. Pantelides, and K. I. Bolotin *Physical Review Materials*, vol. 3, no. 6, pp. 1–10, 2019.
- [204] R. W. Grant *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 4, pp. 1619–1620, 1971.
- [205] A. Schönleber, J. Angelkort, S. van Smaalen, L. Palatinus, A. Senyshyn, and W. Morgenroth *Physical Review B*, vol. 80, no. 6, p. 064426, 2009.
- [206] M. A. McGuire, G. Clark, K. Santosh, W. M. Chance, G. E. Jellison Jr, V. R. Cooper, X. Xu, and B. C. Sales *Physical Review Materials*, vol. 1, no. 1, p. 014001, 2017.
- [207] W. Wang, R. Sun, S. He, Z. Jia, C. Su, Y. Li, and Z. Wang *2D Materials*, vol. 8, p. 015027, Dec. 2021. Publisher : IOP Publishing.
- [208] S. H. Kim, J. K. Kang, S. G. Hwang, and H. J. Kim *BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, vol. 16, pp. 299–304, APR 20 1995.
- [209] W. Zhu, Q. Cui, M. Adam, Z. Liu, L. Zhang, Z. Dai, Y. Yin, S. Chen, and L. Song *2D Materials*, vol. 8, no. 2, p. 025010, 2020.
- [210] X. J. Yang, X. M. Xu, J. Xu, and Y. F. Han *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 43, pp. 16058–16061, 2013.
- [211] P. Gao, C. Wall, L. Zhang, M. A. Reddy, and M. Fichtner *Electrochemistry Communications*, vol. 60, pp. 180–184, 2015.
- [212] P. Gao, X.-M. Lin, M. A. Reddy, L. Zhang, T. Diemant, R. J. Behm, and M. Fichtner *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 10, pp. A2326–A2332, 2016.
- [213] X. Wang, K. Du, Y. Y. F. Liu, P. Hu, J. Zhang, Q. Zhang, M. H. S. Owen, X. Lu, C. K. Gan, P. Sengupta, *et al.* *2D Materials*, vol. 3, no. 3, p. 031009, 2016.
- [214] K. Kim, S. Y. Lim, J. Kim, J.-U. Lee, S. Lee, P. Kim, K. Park, S. Son, C.-H. Park, J.-G. Park, and H. Cheong vol. 6, p. 041001, jul 2019.
- [215] D. Soriano, M. I. Katsnelson, and J. Fernández-Rossier *Nano Letters*, vol. 20, no. 9, pp. 6225–6234, 2020.
- [216] K. Hejazi, Z.-X. Luo, and L. Balents *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 117, no. 20, pp. 10721–10726, 2020.
- [217] T. H. Hsieh, H. Ishizuka, L. Balents, and T. L. Hughes *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, p. 086802, Feb 2016.
- [218] K. Burke and L. O. Wagner *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 113, no. 2, pp. 96–101, 2013.
- [219] D. Joubert *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [220] G. Kresse and J. Furthmüller *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [221] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen *Physical Review B*, vol. 44, no. 3, pp. 943–954, 1991.
- [222] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 9, no. 4, pp. 767–808, 1997.
- [223] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg *Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, 2010.

- [224] M. D. Lind *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 26, no. 8, pp. 1058–1062, 1970.
- [225] A. Haase and G. Brauer *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 31, no. 10, pp. 2521–2522, 1975.
- [226] Z. Wu, J. Yu, and S. Yuan *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 15, pp. 7750–7755, 2019. Publisher : The Royal Society of Chemistry.
- [227] Y. Sun, Z. Zhuo, X. Wu, and J. Yang *Nano Letters*, vol. 17, no. 5, pp. 2771–2777, 2017.
- [228] H. Ai, X. Song, S. Qi, W. Li, and M. Zhao *Nanoscale*, vol. 11, no. 3, pp. 1103–1110, 2019.
- [229] N. Mounet, M. Gibertini, P. Schwaller, D. Campi, A. Merkys, A. Marrazzo, T. Sohler, I. E. Castelli, A. Cepellotti, G. Pizzi, and N. Marzari *Nature Nanotechnology*, vol. 13, no. 3, pp. 246–252, 2018.
- [230] D. Torelli and T. Olsen *2D Materials*, vol. 6, p. 015028, dec 2018.
- [231] K. Kořmider and J. Fernández-Rossier *Physical Review B*, vol. 87, no. 7, p. 075451, 2013.
- [232] D. Soriano and J. Fernández-Rossier *Physical Review B*, vol. 85, no. 19, p. 195433, 2012.

Résumé

Dans cette thèse, nous avons effectué deux études sur deux types différents d'hétérostructures de van der Waals au moyen de calculs *ab-initio*, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans la première étude nous avons exploré les propriétés structurales et vibrationnelles des hétérobicouches de van der Waals de dichalcogénures de métaux de transition $WSe_2/MoSe_2$ et de leurs constituants monocouches WSe_2 et $MoSe_2$. Nous avons montré que la combinaison de ces systèmes pour former des hétérostructures de van der Waals a non seulement préservé les caractéristiques intrinsèques des constituants isolés mais elle a aussi donné naissance à de nouvelles propriétés qui ne sont pas présentes dans les matériaux constitutifs. En effet, nos calculs ont démontré l'existence de modes de cisaillement et de respiration intercouches qui n'ont pas d'équivalents dans les monocouches. Ces modes de vibration inhabituels, qui sont extrêmement sensibles aux faibles forces de van der Waals, pourraient être utilisés pour la caractérisation des propriétés optiques de ce type de matériaux. La seconde étude se veut une exploration approfondie des propriétés électroniques et magnétiques d'hétérobicouches de van der Waals d'oxychlorures de vanadium et de fer, $VOCl$ et $FeOCl$, deux oxydes graphitiques stables dans l'air avec différents types d'ordre antiferromagnétique à l'état massif : les monocouches de $VOCl$ sont ferromagnétiques (FM) alors que les monocouches de $FeOCl$ sont antiferromagnétiques (AFM). Nous avons calculé l'anisotropie magnétique et nous avons proposé un modèle de l'Hamiltonien de spin. Nos calculs ont montré que le couplage entre les couches est faible et que, par conséquent, l'ordre magnétique de chaque monocouche est préservé dans l'hétérocouche. Ainsi, l'hétérocouche combine des ordres antiferromagnétiques et ferromagnétiques. L'échange entre les couches devrait conduire à la fois à une polarisation d'échange et à l'émergence de modes collectifs hybrides qui combinent les magnons FM et AFM. La bande d'énergie de l'hétérocouche montre un alignement de bande de type II, et présente un dédoublement de spin des états de la couche AFM dû à la rupture de la symétrie d'inversion.

Abstract

In this thesis, we performed two studies on two different types of van der Waals heterostructures through *ab-initio* calculations based on density-functional theory (DFT). In the first study, we performed calculations of the structural and vibrational properties of the synthesized two-dimensional van der Waals heterobilayers $WSe_2/MoSe_2$ formed by single-layer dichalcogenides WSe_2 and $MoSe_2$. We showed that, when combining these systems in periodic two-dimensional heterostructures, the intrinsic phonon characteristics of the free-standing constituents are to a large extent preserved but, furthermore, exhibit shear and breathing phonon modes that are not present in the individual building blocks. These unusual modes, which are extremely sensitive to weak vdW forces, could be a useful tool for the characterization of the optical properties of vdW heterostructures. The second study is an investigation of the electronic and magnetic properties of the heterobilayers of vanadium and iron oxychlorides, $VOCl$ and $FeOCl$, two layered air stable van der Waals insulating oxides with different types of antiferromagnetic order in bulk: $VOCl$ monolayers are ferromagnetic (FM) whereas $FeOCl$ monolayers are antiferromagnetic (AFM). We compute the magnetic anisotropy and propose a spin model Hamiltonian. Our calculations show that interlayer coupling is weak and hence the magnetic order of each monolayers is preserved in the heterobilayer. Thus, the heterobilayer combines antiferromagnetic and ferromagnetic orders. Interlayer exchange should lead both to exchange bias and to the emergence of hybrid collective modes that combine FM and AFM magnons. The energy band of the heterobilayer show type II band alignment, and feature spin-splitting of the states of the AFM layer due to the breaking of the inversion symmetry.

المخلص

في هذه الأطروحة ، أجرينا دراستين على بنيتين مختلفتين غير متجانستين لـ *van der Waals*. في الدراسة الأولى ، أجرينا حسابات المبادئ الأولى للخصائص الهيكلية والاهتزازية للطبقات غير المتجانسة ثنائية الأبعاد $WSe_2/MoSe_2$ المكونة من ثنائي الكالكوجينيدات أحادية الطبقة WSe_2 و $MoSe_2$. نستند الحسابات إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). لقد أظهرنا أنه عند دمج هذه الأنظمة في هياكل غير متجانسة دورية ثنائية الأبعاد ، يتم الحفاظ على خصائص الفونون الجوهرية للمكونات القائمة بذاتها إلى حد كبير ، ولكن علاوة على ذلك ، تظهر أنماط القص والتنفيس الفونونية غير الموجودة في الهياكل الفردية . يمكن أن تكون هذه الأوضاع غير المعتادة ، الحساسة للغاية لقوى *vdW* الضعيفة أداة مفيدة لتوصيف الخصائص البصرية لهياكل *vdW* غير المتجانسة. الدراسة الثانية عبارة عن دراسة للخصائص الإلكترونية للطبقة غير المتجانسة للفاناديوم وأكسيد كلوريد الحديد ، $VOCl$ و $FeOCl$ ، وهما أكاسيد عازلة من نوع *van der Waals* مستقرتين في الهواء مع أنواع مختلفة من الترتيب المصاد للمغناطيسية بكميات كبيرة: طبقات $VOCl$ هي حديدية المغناطيسية (FM) بينما إن الطبقات الأحادية $FeOCl$ هي مادة حديدية مغناطيسية مضادة (AF). نحسب التباين المغناطيسي ونقترح نموذج دوران هاميلتوني. نُظهر حساباتنا أن اقتران الطبقة البينية ضعيف ، وبالتالي يتم الحفاظ على الترتيب المغناطيسي لكل طبقة أحادية الطبقة في الطبقة غير المتجانسة. وهكذا ، فإن الطبقة غير المتجانسة تجمع بين الأوامر المغناطيسية الحديدية المضادة والمغناطيسية الحديدية. يجب أن يؤدي التبادل البيني إلى تحيز التبادل وإلى ظهور أنماط جماعية هجينة تجمع بين مغناطيسات FM و AF. يُظهر نطاق الطاقة للطبقة غير المتجانسة محاذاة نطاق من النوع الثاني ، وتتميز بالتقسيم الدوراني لحالات طبقة AF بسبب كسر تناظر الانعكاس.