

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT LMD

OPTION : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par :
Omar MESSAOUDI

Propriétés physiques de couches atomiques de Fe, Co et Ni déposées sur des films de dichalcogénures de métaux de transition (TMD)

Soutenue le 07 Novembre 2019 devant le jury composé de :

<i>Omar LAMROUS</i>	Professeur	UMMTO	Président
<i>Hamid BOUZAR</i>	Professeur	UMMTO	Rapporteur
<i>Samir LOUNIS</i>	Professeur	FZ. JUELICH (Allemagne)	Co-Rapporteur
<i>ElHocine MEGCHICHE</i>	Professeur	UMMTO	Examineur
<i>Imad BELABBAS</i>	Professeur	U. BEJAIA	Examineur
<i>Julen IBANEZ-AZPIROZ</i>	Chargé de recherche	U. San Sebastian (Espagne)	Invité

À ma mère, mon père, et mon frère

Remerciements

Une partie de ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou, sous la direction de professeur H. BOUZAR professeur à l'UMMTO, je tiens à le remercier, tout particulièrement, pour sa patience, sa disponibilité, ses encouragements, et en sa qualité de directeur du LPCQ, pour son effort constant à rendre l'endroit meilleur. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

L'autre partie de mon travail a été menée au centre de recherche de Jülich en Allemagne (FZJ), sous la direction du professeur S. LOUNIS, qui je considère être un mentor et un exemple pour le futur chercheur que j'aspire à être. Je le remercie très profondément d'avoir accepté de me prendre sous son aile et de m'avoir appris à toujours aller plus loin.

Je tiens également à remercier Monsieur O.LAMROUS, Professeur à l'UMMTO, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour ses conseils avisés. Je n'oublierais pas d'exprimer ma gratitude à Monsieur E.H.MEGCHICHE, Professeur à l'UMMTO, de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail, en sa qualité de membre du jury en tant qu'examineur aux côtés de Monsieur I.BELABBAS, professeur à l'université de Bejaïa, qui a fait un long chemin pour être présent le jour de la soutenance, et aussi pour ses remarques pertinentes et son expertise.

J'exprime ma reconnaissance et ma gratitude à tous les enseignants ayant contribué à ma formation, spécialement durant mon cycle de master, j'estime avoir eu la chance d'apprendre aux côtés de grand hommes qui n'hésitaient pas à offrir leur savoir.

Mes remerciements vont aussi, à l'ensemble des membres du LPCQ qui ont été un modèle d'entraide et d'altruisme. A mes camarades et amis avec lesquels j'ai partagé le meilleur et le pire.

Ma gratitude va aussi à mon petit frère et M.K sans lesquels je n'aurai pas pu aller au bout, merci beaucoup.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes chers parents, envers lesquels ma gratitude est incommensurable, et à tous mes amis.

Table des matières

1 Introduction et état de l'art	9
1.1 Structure et synthèse de couches minces	10
1.2 Propriétés électroniques et optiques	14
1.3 Principales applications	18
1.3.1 Production de l'hydrogène	18
1.3.2 Stockage d'énergie	19
1.3.3 Électronique	19
1.3.4 Optoélectronique	20
1.4 Plan de la thèse	21
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	31
2.1 L'équation à plusieurs corps :	32
2.2 L'approche fonction d'onde	34
2.2.1 La méthode Hartree-Fock	35
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité	37
2.3.1 Les théorèmes d'Hohenberg-Kohn	38
2.3.2 Les équations de Kohn-Sham	39
2.4 Approximations additionnelles de la DFT	42
2.4.1 L(S)DA (Local (Spin) Density Approximation) et GGA (Generalized-Gradient Approximation)	42
2.4.2 Base d'ondes planes	44
2.4.3 Pseudo-potentiels	47
2.5 Interaction spin-orbite et DFT	50
2.5.1 Pseudo-potentiels relativistes	51

3	Base théorique et traitement post-DFT	55
3.1	Fonctions de Wannier Maximalement localisées	55
3.1.1	Liberté de jauge	56
3.1.2	La fonctionnelle de localisation de Marzari-Vanderbilt	58
3.1.3	Applications des MLWFs	60
3.2	Excitations à inversion de spin (spin-flip) induites par un champ élec- trique dépendant du temps	60
3.2.1	Intérêt	61
3.2.2	Théorie	61
4	Calculs et résultats <i>ab initio</i>	67
4.1	Bulk WS ₂ et MoS ₂	67
4.1.1	Calculs d'optimisation	67
4.1.2	Propriétés structurales	70
4.1.3	Propriétés électroniques	73
4.2	Monocouches WS ₂ et MoS ₂	77
4.3	Couches monoatomiques de métaux de transition déposées sur une mo- nocouche TMD :	84
4.3.1	Structure	84
4.3.2	Propriétés électroniques du Fe/MX ₂	87
4.3.3	Propriétés électroniques du Co/MX ₂	89
4.3.4	Propriétés électroniques du Ni/MX ₂	92
5	Transitions induites par une lumière polarisée et dichroïsme circulaire dans le système Fe/WS₂	101
5.1	Propriétés à l'état fondamental	101
5.1.1	Structure de bande	102
5.1.2	Polarisation de spin k -dépendante	104
5.2	Transitions induites par une lumière circulairement polarisée	106
A	Spin et pseudo-spin dans les matériaux à 2 dimensions	117
B	Transformation de jauge	121
B.1	Dérivées dans l'espace réciproque	122

C Effet d'un champ électromagnétique externe dépendant du temps	125
--	------------

Chapitre 1

Introduction et état de l'art

Les dichalcogénures de métaux de transition, abrégés TMDs pour "*Transition Metal Dichalcogenides*", sont une classe de matériaux émergents qui suscitent un engouement, tant bien pour la recherche fondamentale que pour les nouvelles propriétés physiques et la large gamme d'applications à laquelle elles donnent accès. Ces dernières années ont vu un regain d'intérêt grandissant pour ces matériaux et plus spécialement sous leur forme monocouches. Les TMDs prennent la forme MX_2 , où M est un métal de transition et X un chalcogène^[1] (WS_2 , MoSe_2 , TeSe_2 , ...).

La première caractérisation de ces matériaux remonte aux années 1920, où leur structure a été déterminée pour la première fois en 1923 par Linus Pauling [1]. Vers la fin des années 1960, plus d'une quarantaine de structures TMDs sous leur forme en couches ont été répertoriées [2]. La première utilisation de rubans adhésifs pour la production de films minces de MoS_2 a été rapportée par Robert Frindt en 1963 [3] et 30 ans plus tard la synthèse de nanotubes et nanoparticules de MoS_2 [4] et WS_2 [5]. Mais ce n'est qu'à partir du boom de la recherche liée au graphène en 2004, qui a permis le développement de techniques adaptées à l'étude des films ultra minces, que l'intérêt pour les TMDs a été renouvelé, en particulier dans leur forme couches minces de quelques atomes d'épaisseur. Les couches minces de TMDs, ainsi que les hétéro-structures, exhibent différentes propriétés que l'on peut ajuster et adapter selon le domaine d'application.

1. Éléments chimiques de la 16^e colonne du tableau périodique.

	Volume		
	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a
2H-WS ₂	3.154	2×6.181	2×1.960
2H-MoS ₂	3.160	2×6.147	2×1.945
3R-WS ₂	3.162	3×6.167	3×1.984
3R-MoS ₂	3.164	3×6.130	3×1.936

TABLE 1.1 – Paramètres de mailles pour les différents polytypes du WS₂ et du MoS₂ en volume. [2, 13]

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à deux des TMDs les plus communs, et les plus prometteurs, à savoir le disulfure de molybdène MoS₂ et le disulfure de tungstène WS₂. Ces derniers observent un changement drastique dans leurs propriétés dès que l'on passe du bulk² aux couches minces, ce qui étend les possibilités d'application à des domaines aussi variés que l'électronique, la photonique, la catalyse et l'ingénierie biomédicale [6, 7, 8, 9].

Le chapitre suivant est un état de l'art sur le MoS₂ et le WS₂. Nous allons décrire les principales propriétés physiques de ces matériaux, donner une brève revue des dernières avancées théoriques et expérimentales ainsi que les différents domaines d'application auxquels ils donnent accès.

1.1 Structure et synthèse de couches minces

Plusieurs matériaux à deux dimensions (2D) peuvent être facilement obtenus à partir du volume, qui se présente, en général, comme un empilement de couches (layers) fortement liées et interagissant faiblement entre elles. Ce qui rend la fabrication de couches minces accessible par des méthodes aussi simples que l'exfoliation. Les TMDs de formule MX₂ (M = Mo, W et X = S) possèdent une structure X–M–X qui forme une monocouche (monolayer) caractérisée par des liaisons covalentes dans un réseau hexagonal quasi-2D. L'empilement de ces monocouches, via de faibles liaisons de type van der Waals (vdW), construit le volume (figure 1.1(a)). Le bulk du système cristallise généralement dans une structure 2H³ (figure 1.1(c)) dans une séquence AbA BaB (les

2. Le volume.

3. Symétrie hexagonale avec 2 layers par cellule unitaire.

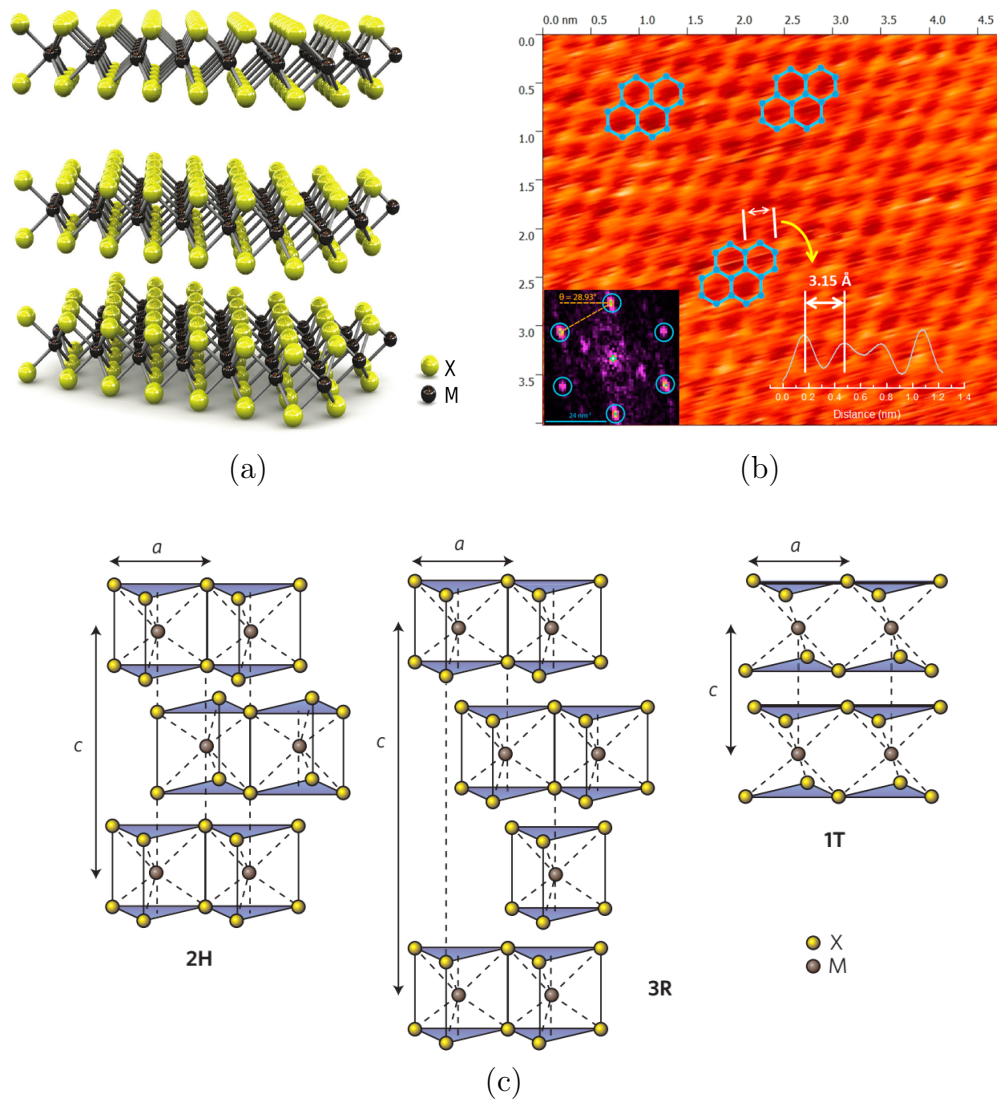


FIGURE 1.1 – (a), Représentation 3D d’une structure TMD MX₂ avec M=Mo,W et X=S [10]. (b), Image STM d’un échantillon du monolayer WS₂ (5nm × 4nm). Des guides visuels sont surimposés pour délimiter le réseau en nid d’abeille, et en bas à droite un spectre topographique qui aide à confirmer la constante de réseau. L’image en bas à gauche est une transformée de fourrier de l’image dans l’espace réel qui montre la périodicité attendue [11]. (c), Représentation schématique des différents polytypes : 2H (Symétrie hexagonale avec 2 layers par unité de répétition, coordination prisma-tique trigonale), 3R (Symétrie rhomboédrique, 3 layers par unité de répétition par motif, coordination trigonale prismatique) et 1T (symétrie tétragonale, 1 layer par motif, coordination octaédrique) [12].

majuscules et minuscules dénotent les atomes du chalcogène et du métal de transition, respectivement). Il peut aussi se présenter sous d'autres polymorphes telles les phases 3R et 1T^[2]. La séquence d'empilement dans la phase 3R est AbA CaC BcB, la coordinence du métal de transition est la même que pour la phase 2H, i.e. prismatique trigonale^[4]. Tandis que l'empilement pour le polymorphe 1T^[5] se présente sous une séquence AbC AbC avec une coordinence octaédrique. La table représente les paramètres de maille expérimentaux pour les polymorphes usuels du MoS₂ et WS₂.

Il est important de noter que le monolayer ne se présente que sous deux polymorphes stables : une phase prismatique trigonale 2H et une phase octaédrique 1T, la plus stable étant la structure 2H (notée 1H pour signifier le monolayer). La phase 1T, est métastable et peut facilement se convertir en la forme 2H ^[14] changeant ainsi complètement les propriétés physico-chimiques du matériau.

Comme il est indiqué sur la figure ^{[1.1]b}, des techniques d'imagerie, telle la STM^[6], permettent d'identifier les échantillons obtenus en laboratoire.

Les techniques de synthèse des couches minces TMD peuvent être réparties en deux approches : de haut en bas à partir du bulk (*top-down*) et de bas en haut (*bottom-up*).

Méthodes top-down :

Des flocons d'épaisseur atomique de TMD sont obtenus des cristaux du volume par clivage mécanique, en utilisant un ruban adhésif appliqué à un substrat, et sont identifiés de manière optique ^[15]. Les échantillons produits par cette technique présentent une pureté élevée qui les rend approprié pour la caractérisation fondamentale ^[12, 16] et la construction de dispositifs technologiques individuels ^[10, 17, 18]. Néanmoins, cette technique n'est pas adaptée à une production à grande échelle et ne garantit pas un contrôle systématique de l'épaisseur des échantillons produits ni de leurs tailles.

Un grand nombre de matériaux peut être exfoliés par intercalation d'ions ^[19, 20], la procédure typique est de submerger les TMD, sous forme de poudre, dans une solution d'un composant contenant du lithium (ex. *n-butylithium*) pour une durée de plus

4. La géométrie prismatique trigonale décrit la forme dans laquelle six atomes sont disposés autour d'un atome central, définissant les sommets d'un prisme triangulaire.

5. La géométrie octaédrique décrit la forme dans laquelle l'atome central est lié à six atomes formant un octaèdre régulier.

6. Scanning Tunneling Microscopy

de 24h et d'ensuite exposer le matériau à de l'eau. L'eau interagit fortement avec le lithium et un gaz H_2 se forme rapidement qui sépare les layers du bulk [21, 22]. Ce type de méthodes d'exfoliation chimique produit de grandes quantités de monolayers, cependant, ils diffèrent structurellement et électroniquement. Spécialement dans le cas du MoS_2 , la procédure change les propriétés du système pour produire des monocouches métalliques au lieu de semi-conductrices, et la coordinence de l'atome Mo devient octaédrique (1 T– MoS_2) au lieu de prismatique trigonale (2 H– MoS_2). Un recuit à $300^\circ C$ peut permettre le retour à la coordinence prismatique trigonale et de restaurer la nature semi-conductrice des échantillons. Les techniques de préparation en phase liquide sont les plus prometteuses pour une production à grande échelle. De plus, elles permettent d'obtenir des composites et des matériaux hybrides simplement en mixant les suspensions des différents matériaux [23]. La facilité de ces méthodes d'exfoliation dans un liquide permet la production d'une large gamme de matériaux et simplifie grandement le transfert de cette technologie à l'échelle industrielle.

Une méthode alternative, plus rapide et plus contrôlable, utilise une cellule électrochimique avec une anode en feuille de lithium et une cathode contenant un TMD. Le lithium joue alors un double rôle, tout d'abord avec l'insertion des ions Li^+ entre les layers du TMD, augmentant ainsi la distance les séparant, ce qui affaiblit les interactions van der Waals qui les lient. Ensuite, le Li métallique⁷ réagit avec l'eau pour former $Li(OH)$ et H_2 , ce qui éloigne encore plus les couches TMD. En agitant assez le système par ultrasons, des couches isolées sont ainsi obtenues. La quantité produite par cette méthode dépend principalement de la surface efficace de l'électrode [24]. Cependant, l'inflammabilité des composés de lithium dans les conditions ambiantes requiert de travailler sous gaz inerte. De plus, le Li étant de plus en plus cher, l'effort est concentré sur la découverte d'un nouvel intercalant [12].

Pour les applications qui requièrent des monolayers, comme l'électronique ou l'optoélectronique, des recuits de produits issus de l'exfoliation ionique sont utilisés. Sinon, pour les matériaux composites, ou de larges quantités sont nécessaires, l'exfoliation liquide reste la meilleure technique. Cette dernière étant insensible aux conditions ambiantes, mais ne produit qu'une faible concentration de monocouches. Il existe aussi

7. Après insertion, les ions Li^+ sont réduits par les électrons durant la décharge.

d'autres techniques d'exfoliation, telle l'ablation thermique à l'aide d'un laser à haute résolution [25], mais les coûts associés à de telles approches les rendent inintéressantes pour des applications à grande échelle.

Méthodes bottom-up :

L'autre approche pour le développement de techniques de production de couches minces TMD à grande échelle, de manière homogène et contrôlée, repose sur des techniques de synthèse telles : Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD [8]), la thermolyse, le transport physique en phase vapeur, ... etc, comme démontrées précédemment pour le graphène [26].

Les récentes méthodes CVD, pour la croissance de films MoS₂ de largeur atomique sur des substrats isolants [27, 28], utilisent différents précurseurs solides portés à hautes températures : De la poudre de sulfure et de poudre de MoO₃ vaporisées et co-déposées sur un substrat ; une fine couche de métal Mo déposée sur un substrat contenant du soufre solide chauffé ; un substrat plongé dans une solution de (NH₄)₂MoS₄ et chauffé en présence d'un gaz de soufre. Au final, l'épaisseur du film obtenu dépend de la concentration ou de l'épaisseur du précurseur initialement utilisé.

Des films de MoS₂ ont aussi été produits par synthèse hydrothermale, qui est la croissance de cristaux à partir d'une solution aqueuse dans un autoclave à hautes température et pression [29]. De telles méthodes produisent d'assez grandes quantités avec des tailles typiques de l'ordre de centaines de nanomètres à quelques micromètres. Cependant, le manque de contrôle sur la largeur des films produits reste l'un de leurs inconvénients majeurs. [12, 30]

1.2 Propriétés électroniques et optiques

Dans la structure trigonale prismatique, qui est la forme la plus commune, un layer de métal de transition est en sandwich entre 2 layers de chalcogènes [1.2](a). Quand le TMD est ramené à sa forme monolayer il présente une symétrie miroir dans la direction normale et une brisure de symétrie d'inversion dans la direction du plan. L'absence de la

8. Chemical Vapour Deposition

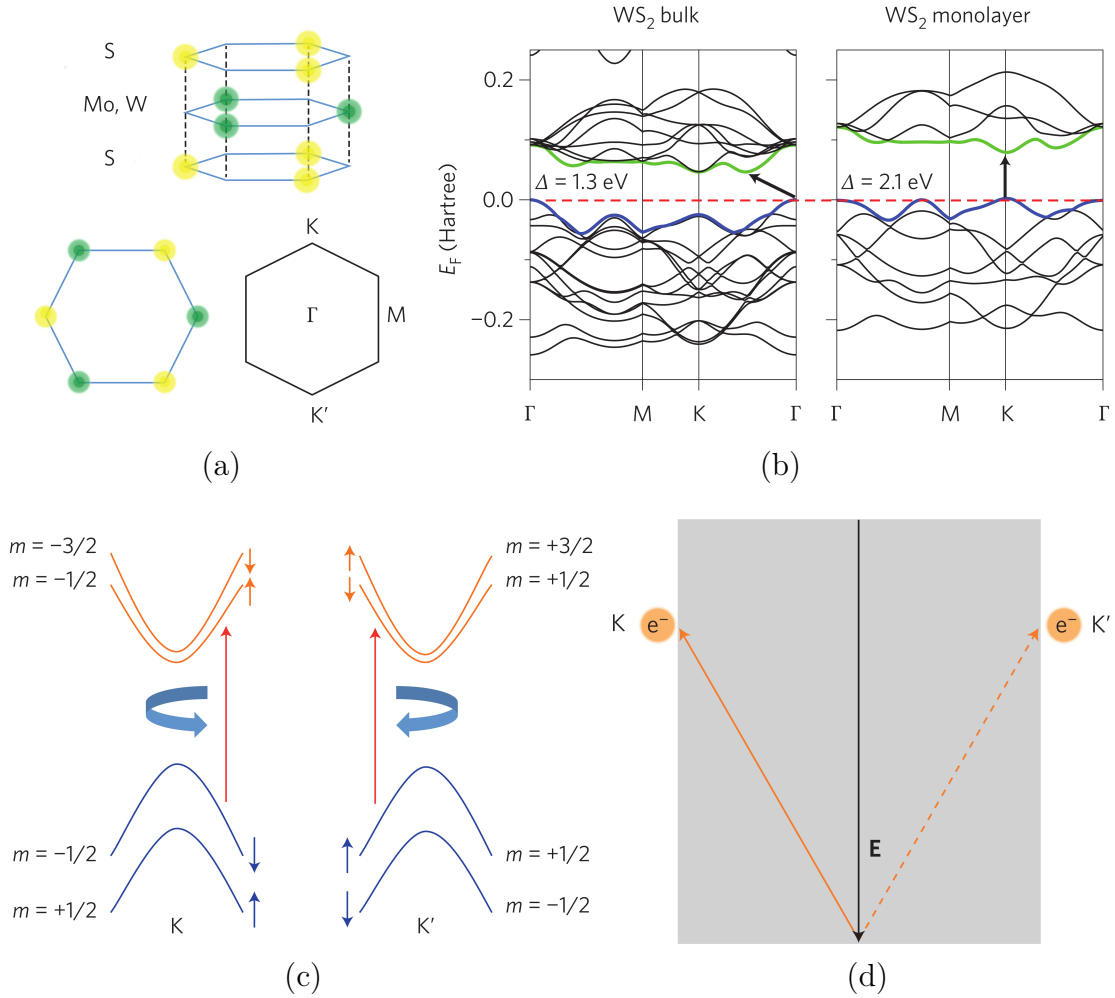


FIGURE 1.2 – **a**, Structure trigonale prismatique d'un monolayer TMD MX_2 avec $\text{M}=\text{Mo, W}$ et $\text{X}=\text{S}$. La structure hexagonale en nid d'abeille avec la brisure de la symétrie d'inversion et la première zone de Brillouin avec les points de hautes symétrie[31]. **b** Structure de bandes calculée (DFT) pour le bulk et un monolayer de WS_2 , les lignes discontinues horizontales représentent le niveau de Fermi, les flèches représentent le band-gap (direct ou indirecte). La bande de valence la plus haute et la bande de conduction la plus basse sont surlignées en bleu et vert, respectivement[12]. **c**, Illustration d'une structure de bandes électroniques aux alentours des points K et K' , qui sont spin-split par l'interaction spin-orbite. L'orientation des spins est représentée par les flèches (up et down). Le nombre quantique azimutal (m) est représenté pour chaque bande ainsi que les règles de sélection optiques vallée-dépendantes[31]. **d**, Représentation schématique de l'effet Hall de vallées (Valley Hall effect)[31].

symétrie d'inversion s'exprime par l'absence d'un centre d'inversion ; si l'on prenait un atome de métal de transition comme centre d'inversion, le résultat d'une opération sur un atome de soufre se retrouverait dans une position vide [32]. La zone de Brillouin à 2 dimensions est aussi représentée sur la figure 1.2.(a) avec les points de haute symétrie.

	Bulk Bandgap	Monolayer Bandgap
MoS ₂	Indirect 1.2 eV[33](E)	Direct 1.8 eV[18](E)
WS ₂	Indirect 1.4 [33](E) eV	Direct 2.1 eV[34](T) (1.9 eV[35](E))

TABLE 1.2 – Evolution du bandgap pour MoS₂ et WS₂, (E) indique les résultats expérimentaux et (T) les résultats théoriques.

Sous leur forme en volume, les TMDs du groupe IV (WS₂ et MoS₂ spécifiquement) sont des semi-conducteurs à gap indirect, avec le minimum de la bande de conduction et le sommet de la bande de valence situés aux points Γ et Q [36, 37], respectivement. Le passage vers le monolayer fait transiter le bandgap d'un gap indirect à un gap direct situé au point K(K'). Un récapitulatif des valeurs du bandgap pour WS₂ et MoS₂ en volume et pour le monolayer est représenté dans la table 1.2. La figure 1.2.(b) montre une structure de bande calculée pour WS₂ ou on voit le passage du gap indirect au gap direct. On peut y voir aussi que les états autour de K(K') restent insensibles au changement d'épaisseur, tandis que, dans la région autour du point Γ on observe un déplacement (shift) des niveaux d'énergie. La dépendance de la valeur du gap au nombre de layers qui constituent le matériau peut s'expliquer par le confinement quantique et les changements dans l'hybridation qui en résultent [12, 18, 31, 34]. Un calcul DFT⁹ pour le MoS₂ montre que les états de la bande de conduction situés autour du point K(K') sont, principalement, des contributions d'orbitales localisées d du Mo, situées au centre de la structure S–Mo–S, qui reste relativement non affectées par les interactions inter-plans. En revanche, les états autour du point Γ sont, principalement, des contributions d'orbitales antiliantes p_z de l'atome de S et d'orbitales d du Mo, et présentent une forte dépendance au couplage inter-plans [38].

La structure électronique du monolayer TMD autour du niveau de Fermi, qui détermine la plupart des propriétés électroniques et optiques du matériau, peut être réduite à

9. Density Functional Theory

deux couples de bandes de conduction et bandes de valence dégénérées situées aux coins de la zone de Brillouin (points K et K') 1.2.(c) appelés vallées K et K'. Le système peut être décrit, comme pour le graphène, par un Hamiltonien de Dirac à 2D avec les degrés de liberté de spin et du pseudo-spin de vallée [32, 39]. L'interaction spin-orbite (SOC ¹⁰) lève la dégénérescence de spin dans chaque vallée et couple ce dernier au pseudo-spin de vallée [32, 39]. Le splitting dû au SOC est assez conséquent ; 150meV pour la bande de valence du MoS₂ et 430meV pour WS₂, tandis que pour les bandes de conduction cet effet est nettement moins important, avec 3meV pour MoS₂ et 30meV pour WS₂.

Sur la figure 1.2.(c) on peut voir que l'état spin up (\uparrow) dans la vallée K est dégénéré avec l'état spin down (\downarrow) dans la vallée K', et inversement, l'état spin down (\downarrow) de la vallée K est dégénéré avec l'état spin up (\uparrow) de la vallée K'. Ces états sont dégénérés via la symétrie par renversement du temps, la brisure de cette dernière par l'application d'un champ magnétique externe normal au plan permet de lever la dégénérescence, tel que démontré par plusieurs groupes recherches ces dernières années [40, 41, 42]. La brisure de la symétrie d'inversion engendre un moment magnétique orbital \mathbf{m} de signe opposé sur les vallées K et K', celui-ci permet de coupler le pseudo-spin de vallée au champ magnétique externe et introduit des règles de sélection optiques vallées dépendantes [32, 39, 43]. Sur la figure 1.2.(c) sont représentées les transitions permises qui correspondent à $\Delta m = \pm 1$ dans une vallée spécifique pour l'absorption d'une onde lumineuse circulairement polarisée gauche (σ^+) ou droite (σ^-). m est le nombre quantique azimutal total [31, 43]. Une autre conséquence de la brisure de symétrie d'inversion est représentée sur la figure 1.2.(d), où en l'absence d'un champ magnétique externe, les électrons de pseudo-spins de vallée opposés acquièrent des vitesses anormales dans deux directions transverses et opposées lorsqu'un champ électrique externe \mathbf{E} est appliqué suivant le plan [32, 44, 45]. Cet effet prend son origine dans le couplage du mouvement orbital des électrons au degré de liberté de vallée. Il est similaire à l'effet Hall de spin, avec la polarisation de spin remplacée par la polarisation de vallée, et est appelé par analogie "l'effet Hall de vallées" (VHE ¹¹). Ce dernier n'est pas observé pour le bilayer TMD en raison de la restauration de la symétrie d'inversion.

10. Spin-Orbit coupling.

11. Valley Hall Effect

Les spectres d'absorption optiques du monolayer TMD se situent dans l'intervalle infrarouge proche et visible du spectre, ces derniers sont dominés par des transitions directes autour des points K et K'. Les observations expérimentales démontrent de forts effets excitoniques¹² [38]. En effet, les modèles théoriques où les interactions électron-trou sont ignorées dans la description des spectres d'absorption divergent de manière significative des résultats expérimentaux. En plus de la présence de ces excitons, des quasi-particules d'ordre supérieur ont aussi été observées dans les 2D TMDs, des trions (états liés entre 2 électrons et 1 trou, ou 2 trous et 1 électron) ont été rapportés pour un monolayer dopé [46] avec des énergies de liaisons assez fortes ($\sim 20\text{meV}$) qui les rendent significants même à température ambiante. Ces quasi-particules jouent un rôle important dans les applications en optoélectronique et vallée-tronique des structures 2D.

1.3 Principales applications

1.3.1 Production de l'hydrogène

Les TMDs se présentent comme une alternative à moindre coût pour l'électrocatalyse et la photo-électro-catalyse de l'hydrogène (HER¹³; $2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) [47, 48]. L'efficacité de ces matériaux est relativement faible sous leur forme en volume. Les résultats expérimentaux confirment les prédictions théoriques que les bords métalliques de la phase 2H sont électromagnétiquement actifs, tandis que le plan de base reste inerte [49, 50]. Des nano-structures de TMDs ont été utilisées pour améliorer la concentration des bords à forte activité catalytique. De plus, convertir la structure 2H–MoS₂ (semi-conducteur) en une structure 1T–MoS₂ (métallique) promet de grandement améliorer les propriétés catalytiques de ce matériau. Cette aptitude à pouvoir contrôler l'activité HER des TMDs, à travers l'élaboration de nano-structures et le contrôle de phases, offre une solution plus environnementale et à moindre coût pour remplacer des matériaux comme le platine, actuellement privilégié [51].

12. Exciton : quasi-particule formée par une pair électron-trou liés par l'interaction Coulombienne.

13. Hydrogen Evolution Reaction

1.3.2 Stockage d'énergie

L'espace inter-layer des TMDs est favorable pour l'intercalation de plusieurs espèces chimiques, comme, par exemple, des ions Li^+ . De possibles applications pour le bulk MoS_2 et WS_2 comme électrodes pour les batteries au lithium (Li-Ion) ont été proposées [52]. Cependant l'intercalation du lithium engendre des instabilités structurelles durant l'étape de l'exfoliation. Plus encore, la faible densité d'énergie et le faible voltage limitent leur potentiel. Par contre, les films minces de ces mêmes matériaux ne possèdent pas la limitation de l'instabilité du réseau comme pour le volume, et se présentent comme une alternative viable pour ce type de batteries.

La contrainte principale pour ce type d'application est la faible conductivité électrique des TMDs (en volume et en surface), de plus, d'autres facteurs comme la morphologie, la structure et la taille des particules ont aussi été identifiés comme des paramètres importants dans l'efficacité des TMDs comme anodes dans les batteries au lithium. La stabilité des électrodes TMDs peut être améliorée en les associant avec des matériaux carbonés (déposition sur des substrats organiques thermiquement carbonisés, polymères conducteurs, nanotubes de carbone, ... etc.) [51].

1.3.3 Électronique

L'une des applications principales en électronique est la construction de transistors à effet de champ avec des ratios on/off élevés [10], en plus d'être flexibles et transparents ces matériaux offrent l'avantage d'être d'épaisseur sub-nanométrique. La première implémentation d'un transistor basé sur le monolayer MoS_2 a été rapporté par Kis *et al.* en 2011 [10]. Un tel dispositif montre un excellent ratio on/off ($\sim 10^8$), une conduction de type n des mobilités à température ambiante $> 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bien que les 2D TMD ne peuvent pas concurrencer les transistors conventionnels sur les valeurs des mobilités, leur performance électrique, leur abondance relative et le degré de contrôle qu'ils proposent en font une alternative viable pour l'électronique de basse puissance. Les propriétés mécaniques des 2D TMD permettent aussi des applications dans l'élaboration d'appareils électroniques flexibles à haute performances. Des mesures sur le monolayer MoS_2 montrent que le matériau est 30 fois plus résistant que l'acier et présente un ratio de déformation de 11% avant la rupture [53]. L'autre avantage est que ces matériaux peuvent être empilés avec d'autres films 2D pour former des hétéro-structures verticales

et des dispositifs hybrides qui proposent des bases de fonctionnement différentes des dispositifs conventionnels. Un exemple de ce type de structures est la nouvelle architecture proposée pour un transistor tunnel à effet de champ [54], dans le quel on parvient à obtenir un large ration on/off en utilisant deux couches de graphène contrôlées de manière indépendante et séparée par une fine couche de MoS2 qui agit comme une barrière tunnel.

1.3.4 Optoélectronique

Les dispositifs optoélectroniques sont des dispositifs qui peuvent générer, détecter, interagir et contrôler la lumière. Les monolayers de TMDs sont d'excellents candidats pour les applications en optoélectronique. Cela est dû au fait qu'ils possèdent un bandgap direct qui les rend plus efficaces dans l'absorption et l'émission de photons (ils ne requièrent pas l'échange d'un phonon). Ils ont aussi l'avantage de n'avoir que quelques atomes d'épaisseur et d'être faciles à produire pour de potentielles applications dans la construction de dispositifs flexibles et transparents. De plus, le bandgap se situe dans le domaine du visible, d'où l'intérêt de prendre avantage de leur flexibilité pour la construction de cellules photovoltaïques qui peuvent entourer diverses constructions et structures incurvées, et la possibilité de manipuler le gap en utilisant des intercalant permet de régler l'absorbance des dispositifs photovoltaïques. La somme de toutes ces propriétés en font une alternative de choix en photovoltaïque.

Les films minces MoS₂ et WS₂ sont photosensibles, et les phototransistors construits à partir du monolayer ont montré un grand potentiel pour les applications en photodétection [55]. Le photo-courant induit dépend de l'intensité lumineuse incidente. L'autre avantage, pour la photodétection, est qu'en changeant l'épaisseur du matériau, on peut manipuler la détection de plusieurs longueurs d'onde. Par exemple, un monolayer de MoS₂ avec un bandgap de 1.8 eV et un bilayer avec un gap de 1.65 eV, sont efficaces pour la détection de la lumière verte, tandis qu'un tri-layer avec un gap de 1.35 eV est plus adapté pour le rouge. Dans un semi-conducteur à gap direct, la recombinaison des électrons avec les trous produisent des photons de manière plus effective que pour ceux à gap indirect. Les monolayers TMDs sont ainsi favorisés pour de futures applications comme émetteurs actifs de lumière dans les dispositifs optoélectroniques flexibles.

Un exemple pratique est l'électroluminescence observée pour le MoS₂ par excitation électrique au travers de nano-contacts en Or [56].

1.4 Plan de la thèse

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux propriétés fondamentales, électroniques et optiques, des TMDs MoS₂ et WS₂ et plus particulièrement leur association avec d'autres métaux de transition, pour former des hétéro-structures facilement réalisables expérimentalement et qui proposent une somme de propriétés d'un grand intérêt technologique, pour diverses applications en électronique, vallée-tronique et optoélectronique. Bien que les propriétés du MoS₂ et du WS₂ soient très similaires, nous avons choisi de concentrer la majeure partie de ce travail au WS₂. Choix motivé par le fort couplage spin-orbite apporté par le W et les phénomènes physiques qui en découlent.

Cette thèse est répartie en 5 chapitres et une conclusion générale qui est une synthèse et une discussion du travail présenté.

Le chapitre 2 est une description de la théorie derrière les outils principaux utilisés dans notre travail, à savoir la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous présentons de manière succincte, un bref historique de la méthode ainsi que le formalisme mathématique sous-jacent.

Dans le chapitre 3, nous décrivons les aspects théoriques post-DFT qui nous permettent d'investiguer les propriétés de l'état excité à partir de l'état fondamental (*ab initio*) obtenu par la DFT. Nous présentons une brève description des fonctions de Wannier et des fonctions de Wannier maximale-ment localisées, et aussi l'application de la théorie des perturbations au premier ordre à travers la règle d'or de Fermi.

Nous rapportons dans le chapitre 4 les résultats *ab initio* pour les systèmes d'intérêt, à savoir, les TMDs WS₂ et MoS₂, mais aussi les hétéro-structures constituées par le dépôt d'une couche magnétique de métal de transition sur une monocouche TMD. Les résultats présentés sont la simulation des propriétés électroniques et leur évolution avec la présence (ou absence) de certaines symétries, ainsi que les effets de l'interaction

spin-orbite.

Dans le dernier chapitre, nous rapportons les résultats obtenus pour un système sélectionné, i.e une couche monoatomique de Fe déposée sur la monocouche TMD WS₂, à l'état excité. Nous nous sommes intéressés, dans ce chapitre, aux effets d'un champ électromagnétique externe circulairement polarisé appliqué sur le système. Nous explorons les effets apportés par la couche magnétique sur les propriétés d'absorption. Principalement, nous nous sommes intéressés à la présence d'un dichroïsme circulaire qui permet le contrôle du degré de liberté de vallée.

Bibliographie

- [1] Roscoe G. Dickinson and Linus Pauling. The crystal structure of molybdenite. *Journal of the American Chemical Society*, 45(6) :1466–1471, 1923.
- [2] J.A. Wilson and A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73) :193–335, 1969.
- [3] R. F. Frindt and A. D. Yoffe. Physical properties of layer structures : Optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 273(1352) :69–83, 1963.
- [4] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, and R. Tenne. High-rate, gas-phase growth of mos_2 nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, 267(5195) :222–225, 1995.
- [5] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, 360 :444 EP –, Dec 1992.
- [6] Vipul Agarwal and Kaushik Chatterjee. Recent advances in the field of transition metal dichalcogenides for biomedical applications. *Nanoscale*, 10 :16365–16397, 2018.
- [7] Minwoo Choi, Yong Ju Park, Bhupendra K. Sharma, Sa-Rang Bae, Soo Young Kim, and Jong-Hyun Ahn. Flexible active-matrix organic light-emitting diode display enabled by mos_2 thin-film transistor. *Science Advances*, 4(4), 2018.
- [8] Farjana Haque, Torben Daeneke, Kourosh Kalantar-zadeh, and Jian Zhen Ou. Two-dimensional transition metal oxide and chalcogenide-based photocatalysts. *Nano-Micro Letters*, 10(2) :23, Dec 2017.
- [9] Sung-Wook Min, Minho Yoon, Sung Jin Yang, Kyeong Rok Ko, and Seongil Im. Charge-transfer-induced p-type channel in mos_2 flake field effect transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(4) :4206–4212, 2018. PMID : 29318882.

- [10] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3) :147–150, 2011.
- [11] Debora Pierucci, Hugo Henck, Jose Avila, Adrian Balan, Carl H. Naylor, Gilles Patriarche, Yannick J. Dappe, Mathieu G. Silly, Fausto Sirotti, A. T. Charlie Johnson, Maria C. Asensio, and Abdelkarim Ouerghi. Band alignment and minigaps in monolayer MoS₂-graphene van der Waals heterostructures. *Nano Letters*, 16(7) :4054–4061, 2016.
- [12] Qing Hua Wang, Kourosch Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, and Michael S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11) :699–712, 2012.
- [13] F Jellinek. Preparation and Crystallinity of Molybdenum and Tungsten Sulfides Inhaltsübersicht Our present-day knowledge of the transition-metal chalcogenides is in and his school1). Within this Survey of molybdenum sulfides The following molybdenum sulfides have been reported in the literature ∴. pages 309–318.
- [14] Muharrem Acerce, Damien Voiry, and Manish Chhowalla. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials. *Nature Nanotechnology*, 10(4) :313–318, 2015.
- [15] Hai Li, Gang Lu, Zongyou Yin, Qiyuan He, Hong Li, Qing Zhang, and Hua Zhang. Optical Identification of Single- and Few-Layer MoS₂ Sheets. *Small*, 8(5) :682–686, mar 2012.
- [16] Changgu Lee, Hugen Yan, Louis E Brus, Tony F Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano*, 4(5) :2695–2700, may 2010.
- [17] Branimir Radisavljevic, Michael Brian Whitwick, and Andras Kis. Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS₂. *ACS Nano*, 5(12) :9934–9938, 2011.
- [18] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin MoS₂ : A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13) :136805, sep 2010.

- [19] H. S.S. Ramakrishna Matte, A. Gomathi, Arun K. Manna, Dattatray J. Late, Ranjan Datta, Swapan K. Pati, and C. N.R. Rao. MoS₂ and WS₂ analogues of graphene. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(24) :4059–4062, 2010.
- [20] Yifu Yu, Gwang Hyeon Nam, Qiyuan He, Xue Jun Wu, Kang Zhang, Zhenzhong Yang, Junze Chen, Qinglang Ma, Meiting Zhao, Zhengqing Liu, Fei Rong Ran, Xingzhi Wang, Hai Li, Xiao Huang, Bing Li, Qihua Xiong, Qing Zhang, Zheng Liu, Lin Gu, Yonghua Du, Wei Huang, and Hua Zhang. High phase-purity 1T'-MoS₂- and 1T'-MoSe₂-layered crystals. *Nature Chemistry*, 10(6) :638–643, 2018.
- [21] Minoru Osada and Takayoshi Sasaki. Exfoliated oxide nanosheets : New solution to nanoelectronics. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17) :2503–2511, 2009.
- [22] R. A. Gordon, D. Yang, E. D. Crozier, D. T. Jiang, and R. F. Frindt. Structures of exfoliated single layers of WS₂, MoS₂, and MoSe₂ in aqueous suspension. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 65(12) :1254071–1254079, 2002.
- [23] Ronan J Smith, Paul J King, Mustafa Lotya, Christian Wirtz, Umar Khan, Sukanta De, Arlene O'Neill, Georg S Duesberg, Jaime C Grunlan, Gregory Moriarty, Jun Chen, Jiazhao Wang, Andrew I Minett, Valeria Nicolosi, and Jonathan N Coleman. Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions. *Advanced Materials*, 23(34) :3944–3948, sep 2011.
- [24] Zhiyuan Zeng, Zongyou Yin, Xiao Huang, Hai Li, Qiyuan He, Gang Lu, Freddy Boey, and Hua Zhang. Single-Layer Semiconducting Nanosheets : High-Yield Preparation and Device Fabrication. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(47) :11093–11097, nov 2011.
- [25] A. Castellanos-Gomez, M. Barkelid, A. M. Goossens, V. E. Calado, H. S.J. Van Der Zant, and G. A. Steele. Laser-thinning of MoS₂ : On demand generation of a single-layer semiconductor. *Nano Letters*, 12(6) :3187–3192, 2012.
- [26] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang,

- Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K Banerjee, Luigi Colombo, and Rodney S Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science (New York, N.Y.)*, 324(5932) :1312–4, jun 2009.
- [27] Yi-Hsien Lee, Xin-Quan Zhang, Wenjing Zhang, Mu-Tung Chang, Cheng-Te Lin, Kai-Di Chang, Ya-Chu Yu, Jacob Tse-Wei Wang, Chia-Seng Chang, Lain-Jong Li, and Tsung-Wu Lin. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 24(17) :2320–5, may 2012.
- [28] Yongjie Zhan, Zheng Liu, Sina Najmaei, Pulickel M Ajayan, and Jun Lou. Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 8(7) :966–71, apr 2012.
- [29] Y Wang, X Li, and C Wang. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MoS₂ NANOCOMPOSITES BY A HIGH PRESSURE HYDROTHERMAL METHOD. 9(2) :47–54, 2017.
- [30] Yumeng Shi, Henan Li, and Lain Jong Li. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. *Chemical Society Reviews*, 44(9) :2744–2756, 2015.
- [31] Kin Fai Mak and Jie Shan. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nature Photonics*, 10(4) :216–226, 2016.
- [32] Di Xiao, Gui Bin Liu, Wanxiang Feng, Xiaodong Xu, and Wang Yao. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides. *Physical Review Letters*, 108(19) :196802, 2012.
- [33] K. K. Kam and B. A. Parkinson. Detailed photocurrent spectroscopy of the semi-conducting group VIB transition metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(4) :463–467, feb 1982.
- [34] A Kuc, N Zibouche, and T Heine. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide. 245213(June) :1–4, 2011.

- [35] Leitao Liu, S. Bala Kumar, Yijian Ouyang, and Jing Guo. Performance limits of monolayer transition metal dichalcogenide transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58(9) :3042–3047, 2011.
- [36] Tawinan Cheiwchanchamnangij and Walter R L Lambrecht. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(20) :1–4, 2012.
- [37] S. Lebègue and O. Eriksson. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(11) :4–7, 2009.
- [38] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Letters*, 10(4) :1271–1275, apr 2010.
- [39] Xiaodong Xu, Wang Yao, Di Xiao, and Tony F. Heinz. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. *Nature Physics*, 10(5) :343–350, apr 2014.
- [40] Ajit Srivastava, Meinrad Sidler, Adrien V. Allain, Dominik S. Lembke, Andras Kis, and Atac Imamoglu. Valley Zeeman Effect in Elementary Optical Excitations of a Monolayer WSe₂. 11(February) :141–147, 2014.
- [41] David Macneill, Colin Heikes, Kin Fai Mak, Zachary Anderson, Andor Kormányos, Viktor Zólyomi, Jiwoong Park, and Daniel C Ralph. Breaking of Valley Degeneracy by Magnetic Field in Monolayer MoSe₂. 037401(January) :1–5, 2015.
- [42] G Aivazian, Zhirui Gong, Aaron M Jones, Rui-lin Chu, J Yan, D G Mandrus, Chuanwei Zhang, David Cobden, Wang Yao, and X Xu. Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe₂. *Nature Physics*, 11(2) :148–152, 2015.
- [43] Ting Cao, Gang Wang, Wenpeng Han, Huiqi Ye, Chuanrui Zhu, Junren Shi, Qian Niu, Pingheng Tan, Enge Wang, Baoli Liu, and Ji Feng. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nature Communications*, 3(May) :887, jun 2012.
- [44] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, and P. L. McEuen. The valley Hall effect in MoS₂ transistors. *Science*, 344(6191) :1489–1492, jun 2014.

- [45] Di Xiao, Ming Che Chang, and Qian Niu. Berry phase effects on electronic properties. *Reviews of Modern Physics*, 82(3) :1959–2007, 2010.
- [46] Kin Fai Mak, Keliang He, Changgu Lee, Gwan Hyoung Lee, James Hone, Tony F. Heinz, and Jie Shan. Observation of tightly bound trions in monolayer MoS₂. *Nature Materials*, 11(12) :1–5, 2012.
- [47] Jeff Greeley, Thomas F. Jaramillo, Jacob Bonde, Ib Chorkendorff, and Jens K. Nørskov. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nature Materials*, 5(11) :909–913, 2006.
- [48] Anders B. Laursen, Søren Kegnæs, Søren Dahl, and Ib Chorkendorff. Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution. *Energy Environ. Sci.*, 5 :5577–5591, 2012.
- [49] Thomas Jaramillo, Kristina Pilt Jørgensen, Jacob Bonde, Jane Hvolbæk Nielsen, Sebastian Horch, and Ib Chorkendorff. Identification of active edge sites for electrochemical h₂ evolution from mos₂ nanocatalysts. *Science*, 317(5834) :100–102, 2007.
- [50] Hemamala I. Karunadasa, Elizabeth Montalvo, Yujie Sun, Marcin Majda, Jeffrey R. Long, and Christopher J. Chang. A molecular mos₂ edge site mimic for catalytic hydrogen generation. *Science*, 335(6069) :698–702, 2012.
- [51] Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, and Hua Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4) :263–275, mar 2013.
- [52] R Bhandavat, L David, and G Singh. Synthesis of Surface-Functionalized WS₂ Nanosheets and Performance as Li-Ion Battery Anodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(11) :1523–1530, 2012.
- [53] Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, and Andras Kis. Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. *ACS Nano*, 5(12) :9703–9709, dec 2011.
- [54] L Britnell, R V Gorbachev, R Jalil, B D Belle, F Schedin, A Mishchenko, T Georgiou, M I Katsnelson, L Eaves, S V Morozov, N M R Peres, J Leist, A K Geim,

- K S Novoselov, and L A Ponomarenko. Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures. *Science*, 335(6071) :947–950, 2012.
- [55] Zongyou Yin, Hai Li, Hong Li, Lin Jiang, Yumeng Shi, Yinghui Sun, Gang Lu, Qing Zhang, Xiaodong Chen, and Hua Zhang. Single-Layer MoS₂ Phototransistors. *ACS Nano*, 6(1) :74–80, jan 2012.
- [56] A. Carladous, R. Coratger, F. Ajustron, G. Seine, R. Péchou, and J. Beauvillain. Light emission from spectral analysis of (formula presented) nanocontacts stimulated by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(4) :1–8, 2002.

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité

En physique du solide, étudier les propriétés d'un système revient à calculer les propriétés d'un grand nombre d'électrons et de noyaux en constante et mutuelle interaction. Une solution exacte à ce type de problèmes reste inexistante, et même si une telle solution existait sa mise en pratique resterait impossible. Ce constat a permis l'émergence de formalismes d'approximations, qui rendent possible un traitement analytique, ou numérique, du problème. Un de ces schémas est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT^[1]), où les quantités fondamentales sont les densités de charge à l'équilibre.

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur deux théorèmes fondamentaux établis par Hohenberg et Kohn en 1964 [1]. Ces derniers démontrent que la densité électronique $n(\mathbf{r})$ en un point \mathbf{r} de l'espace suffit pour complètement caractériser les propriétés, à l'état fondamental, d'un système à N électrons. Une année plus tard, Walter Kohn et Lu Sham [2], mettent au point un groupe d'équations, similaires aux équations de Hartree-Fock [3], qui permettent de calculer l'énergie totale et la densité $n(\mathbf{r})$ s'affranchissant ainsi du problème à N -corps.

Les références [1] et [2] figurent aujourd'hui parmi les articles les plus cités annuellement, ceci montre que la DFT est une méthode en constante évolution et une technique de choix pour l'étude des systèmes cristallins. Dans ce chapitre nous allons retracer l'évolution de la DFT depuis l'équation à N -corps jusqu'à son implémentation dans les codes modernes.

1. *Density Functional Theory*

2.1 L'équation à plusieurs corps :

Décrire les propriétés d'un système quantique revient à résoudre la fonction d'onde qui le caractérise. Dans le cas non relativiste ceci revient à résoudre l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}_T \Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

Dans laquelle \hat{H}_T représente l'Hamiltonien total à N corps, et $\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i, t)$ représente la fonction d'onde qui décrit le système, où $\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i$ sont, respectivement, les coordonnées spatiales des ions et des électrons. La fonction d'onde est aussi dépendante du temps (t) et du spin de l'électron qu'on a choisi d'omettre par souci de compacité.

L'approche *ab initio* repose sur la forme fondamentale de l'Hamiltonien du système. Comme la résolution de l'équation de Schrödinger est un processus extrêmement complexe, le recours à certaines approximations est inévitable. Ces approximations sont purement techniques, et ne changent en rien la nature *ab initio* du processus. L'approche "premiers principes" n'est donc pas définie par l'absence de toute approximation, mais par le fait que ces approximations n'impliquent pas de paramètres physiques ajustables [4].

Dans le cas stationnaire l'Hamiltonien du système s'écrit comme :

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

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.3)$$

\hat{T}_n représente l'énergie cinétique du $K^{ième}$ noyau du système,

$$\hat{T}_n = \sum_{I=1}^K \frac{(-i\hbar \nabla_{\mathbf{R}_I})^2}{2M_I} \quad (2.4)$$

\mathbf{R}_I représente les coordonnées cartésiennes du noyau I avec une masse M_I . Le potentiel V_{n-n} représente l'interaction de répulsion entre les noyaux,

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{I,J=1;I>J}^K \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.5)$$

La troisième composante de \hat{H} est l'Hamiltonien électronique \hat{H}_e , qui s'écrit comme la somme de l'énergie cinétique des N électrons,

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_i})^2}{2m}, \quad (2.6)$$

(avec r_i la position de l'électron i), l'interaction entre électrons et noyaux (avec les charges $Z_I e$, $e = |e|$),

$$\hat{V}_{n-e} = - \sum_{I=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.7)$$

et le terme d'interactions entre électrons,

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i,j;i>j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.8)$$

Les équations précédentes reposent sur un certain nombre de suppositions dont il faut faire mention ; Le mouvement des électrons et des noyaux est strictement non-relativiste (eq. [2.4](#) et [2.6](#)). Les noyaux sont considérés comme étant des particules ponctuelles caractérisées par une masse, une charge et un moment magnétique. Par souci de simplicité, la dépendance en spin à aussi été omise dans l'expression de la fonction d'onde.

Comme il a été mentionné plus haut, l'équation d'onde incluant cet Hamiltonien ne peut pas être résolue analytiquement pour un système comportant plus de deux corps (i.e. l'atome d'hydrogène). Et même numériquement il est quasiment impossible de résoudre cette équation avec une précision raisonnable. Dans les sections suivantes nous allons décrire les approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

2.2 L'approche fonction d'onde

Les deux premières approximations utilisées visent à réduire l'équation de Schrödinger, pour la fonction d'onde réelle à N corps, en un set d'équations de Schrödinger indépendantes à un électron qui peuvent être résolues numériquement.

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer[5], est la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger. Elle prend avantage de la large asymétrie dans l'Hamiltonien à N-corps entre les énergies cinétiques des électrons et celles des ions, due à la grande différence de masse ($M_I \gg m_e$) entre ces derniers. Cette différence de masse fait que la vitesse de déplacement des électrons est beaucoup plus grande que celle des noyaux, de sorte à ce que leurs positions s'adaptent de manière instantanée aux positions des noyaux. La position des noyaux "gelés" agit comme un potentiel externe (\hat{V}_{e-n}) pour les électrons. La fonction d'onde totale peut alors être divisée en deux parties :

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= \underbrace{\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{h(\mathbf{r}_i)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)} \\ &= \sum_i h(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j); \end{aligned} \quad (2.9)$$

L'énergie cinétique des noyaux est alors nulle quand ces derniers sont considérés prendre des positions fixes, et l'interaction Coulombienne entre noyaux est constante et n'influe donc pas sur l'énergie totale des électrons. Le terme $h(\mathbf{r}_i)$ dans l'équation (2.9) est appelé opérateur mono-électronique parce qu'il dépend de la position d'un électron unique. Le second terme $v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ comporte les interactions entre les électrons, il dépend des coordonnées de l'électron individuel et de tous ceux qui l'entourent. Ce terme est l'une des raisons pour lesquelles l'équation de Schrödinger multi-électronique ne peut être résolue de manière exacte. Plus particulièrement à cause du fait que la fonction d'onde ne puisse pas s'écrire comme un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques.

2.2.1 La méthode Hartree-Fock

Dans le *Modèle Indépendant* (MI), on considère que les interactions entre électrons sont négligeables, ce qui est une approximation très simpliste de l'équation de Schrödinger. Nous pouvons alors exprimer la fonction d'onde exacte comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\Psi^{MI} = \prod_i \psi(r_i) \quad (2.10)$$

$\psi(r_i)$ sont les fonctions propres à un électron de l'équation de Schrödinger :

$$h_i(r_i)\psi_i(r_i) = \varepsilon_i\psi_i(r_i) \quad (2.11)$$

Le i ème électron est indépendant des autres électrons du système, il n'y a que l'énergie cinétique électronique et l'interaction Coulombienne, entre l'électron et le noyau, qui interviennent dans l'expression de h_i . L'hamiltonien total s'écrit alors comme la somme des Hamiltoniens mono-électroniques :

$$H^{MI} = \sum_i h(r_i) \quad (2.12)$$

Négliger les interactions entre les électrons est une approximation grossière qui donne des résultats significativement erronés lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. Différentes approches sont alors considérées pour prendre en considération ces interactions. Les deux approches principales qui adressent ce problème sont ; la méthode Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité qui se distinguent, principalement, par les différentes solutions utilisées pour approximer les interactions électron-électron.

La théorie d'Hartree-Fock est basée sur l'ansatz du déterminant de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.13)$$

qui est une formulation générale de l'équation d'onde du modèle indépendant qui tient

compte de l'anti-symétrie du produit de N orbitales ($N =$ Nombre total d'électrons) due au principe d'exclusion de Pauli. Contrairement au MI, l'approche d'Hartree-Fock ne néglige pas le terme d'interaction électron-électron $v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ (équation (2.9)), mais le remplace avec un potentiel effectif $\Omega_i(\mathbf{r}_i)$ qui est exactement le même que le potentiel d'interaction du i ème électron et le champ de tous les autres électrons qui l'entourent. Cette méthode introduit alors le concept de champ moyen pour les interactions entre électrons.

Le potentiel effectif $\Omega(\mathbf{r})$ est choisi de sorte à ce que la fonction d'onde Ψ minimise l'énergie de l'état fondamental décrit par les équations de Schrödinger à un électron :

$$[h(\mathbf{r}) + \Omega(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

En d'autres termes le potentiel $\Omega(\mathbf{r})$ est retrouvé en minimisant :

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d(r) \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \longrightarrow \min. \quad (2.15)$$

Avec l'expression de l'hamiltonien comme la somme de l'opérateur mono-électronique $h(\mathbf{r})$ et du champ effectif $\Omega(\mathbf{r})$ dans 2.15, nous pouvons satisfaire la condition d'une énergie fondamentale minimale en utilisant un multiplicateur de Lagrange ε_i [6]. L'équation aux valeurs propres résultante, appelée équation d'Hartree-Fock, s'écrit comme :

$$\begin{aligned} & \left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r})}_{h(\mathbf{r})} + 2 \underbrace{\sum_{j=1}^{N/2} \int \frac{e^2|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'}_{V_c(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) \\ & - \left\{ \underbrace{\sum_{j=1}^{N/2} \int \frac{e^2\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \delta s_i, s_j d\mathbf{r}'}_{V_x(\mathbf{r})} \right\} \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

C'est une formulation de l'équation de Schrödinger mono-électronique, où le potentiel d'interaction électron-électron ($V_{e-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$) est remplacé par le potentiel "self-consistent" $\Omega(\mathbf{r})$ d'Hartree qui contient le potentiel d'interaction Coulombien (V_c) de tous les électrons (avec les deux composantes de spin) et le potentiel d'échange ($V_x(\mathbf{r})$)

entre tous les électrons avec le même spin. L'expression d'Hartree-Fock peut être reformulée simplement comme :

$$\left[h(\mathbf{r}) + \underbrace{V_c(\mathbf{r}) - V_x(\mathbf{r})}_{\Omega_i(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

Le potentiel $V_c(\mathbf{r})$ contient l'interaction d'un électron à la position \mathbf{r} avec lui-même ("self-interaction term"). Ce terme est annulé dans l'équation d'Hartree-Fock par un même terme dans $V_x(\mathbf{r})$.

Le traitement de cette équation commence en prenant une fonction d'onde d'essai ψ_n^0 , un set d'équations indépendantes de la forme [2.16](#) est alors résolu de manière itérative pour produire les vecteurs propres et valeurs propres. Le processus itératif est appelé "Self Consistent Field" (SCF). En pratique la tâche est très complexe pour les systèmes qui possèdent plusieurs électrons (comme les solides et les molécules) et l'approche Hartree-Fock doit être reformulée et rendue plus traitable numériquement. Comme, par exemple, la formulation de Roothaan [7](#) où les orbitales d'Hartree-Fock sont exprimées comme un développement linéaire dans une base non-orthonormale.

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans l'approximation de Hartree-Fock-Roothaan le problème original à N-corps est réduit à une expression matricielle qui peut être efficacement traitée numériquement et donne d'excellent résultats pour des molécules suffisamment petites. Néanmoins, l'approche par fonction d'onde échoue lamentablement, dès que l'on cherche à décrire un système assez complexe, dû à ce qui a été décrit par Walter Kohn comme "le mur exponentiel" [8](#). L'exemple donné par Blöchl permet d'avoir une intuition de ce concept ; On veut décrire la fonction d'onde de la molécule N_2 , qui possède 2 noyaux et 14 électrons. Pour N particules, l'équation de Schrödinger est à $3N$ dimensions. En exprimant la fonction d'onde sur une grille de 100 points dans chaque direction de l'espace et en considérant les états de spin pour chaque électron. Une telle fonction d'onde sera représentée par $2^{14}100^{3 \times 16} \approx 10^{100}$, un ensemble de serveurs de données modernes qui contiendrait un aussi grand nombre de données occuperait un volume de diamètre 10^{10} années lumière !

L'approche alternative, la DFT, permet de réduire sensiblement le nombre de paramètres en faisant intervenir à la place de particule indépendantes (comme dans l'approche d'Hartree-Fock) des densités en interaction. Cette théorie trouve ses origines dans le modèle de Tomas-Fermi [6], où l'énergie est calculée comme la somme de l'énergie cinétique, du potentiel externe et de l'énergie d'échange-corrélation locale. Ce dernier est une approximation trop simpliste du problème et n'est valide que lorsqu'on s'intéresse à des atomes individuels à cause du fait que les déformations du nuage électronique, dues à la formation de liaisons, ne sont pas prises en considération. Néanmoins, le modèle de Thomas-Fermi a pu établir les bases nécessaires pour la formulation des théorèmes d'Hohenberg et Kohn, qui sont les piliers de la DFT.

2.3.1 Les théorèmes d'Hohenber-Kohn

Théorème 1 : Pour n'importe quel système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est déterminé de manière unique, à une constante près, par la densité à l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Corollaire 1 : Du moment que l'Hamiltonien est complètement déterminé, toutes les fonctions d'onde du système à N-corps sont alors entièrement retrouvées à partir de la densité à l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Théorème 2 : Une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[n]$ en fonction de la densité $n(\mathbf{r})$ peut être définie, valide pour n'importe quel potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$:

$$E_{V_{\text{ext}}}[n(\mathbf{r})] = F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}; \quad (2.18)$$

l'énergie à l'état fondamental du système sera la valeur minimale de cette fonctionnelle, et la densité $n(\mathbf{r})$ qui minimise la fonctionnelle sera la densité à l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Corollaire 2 : La fonctionnelle $E[n]$ seule est suffisante pour déterminer l'énergie et la densité à l'état fondamental. En règle générale les propriétés de l'état excité doivent être déterminées en utilisant d'autres méthodes. Cependant il a été établi que certaines propriétés à l'équilibre thermique, comme la chaleur spécifique, peuvent être déterminées directement par la fonctionnelle de l'énergie libre. [6]

Le terme F_{HK} dans l'équation (2.18) est la fonctionnelle universelle d'Hohenberg-Kohn qui contient les termes d'énergie cinétique et d'interactions électron-électron dans l'énergie totale. Le terme d'interaction électron-noyau est exprimé comme fonctionnelle de la densité électronique dans le second membre de l'équation (2.18).

Il s'ensuit que si la fonctionnelle $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ est connue, alors en minimisant l'énergie du système, équation (2.18), en fonction des variations de la fonction $n(\mathbf{r})$, on peut trouver la formulation exacte de la densité et de l'énergie à l'état fondamental. Il est à noter que la fonctionnelle ne détermine que les propriétés à l'état fondamental et ne donne aucune indication quant aux états excités.

2.3.2 Les équations de Kohn-Sham

Les théorèmes d'Hohenberg et Kohn stipulent que la connaissance de la densité à l'état fondamental est suffisante pour déterminer les propriétés à l'état fondamental. Malheureusement, aucune indication n'est donnée concernant les formes explicites de $E[n]$ et $F[n]$. L'approche ingénieuse développée par Kohn-Sham (KS) repose sur l'hypothèse que la densité à l'état fondamental d'un système en interaction est égale à celle d'un système non interagissant supposé soluble de manière exacte (de manière numérique en pratique). On écrit alors les équations indépendantes du système non interagissant avec les difficultés du problème à N-corps incorporées dans la fonctionnelle d'échange corrélation E_{xc} . En résolvant ces équations on retrouve alors la densité et l'énergie à l'état fondamental du système original, avec une précision limitée seulement par les approximations sur la fonctionnelle d'échange-corrélation [6]. L'expression d'Hohenberg et Kohn pour l'énergie à l'état fondamental est alors reformulée comme :

$$E_{KS} = T_s[n] + \int n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.19)$$

La densité à l'état fondamental qui minimise cette équation à N électrons est :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

où les fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i sont solutions des équations de Kohn-Sham :

$$\hat{H}_{KS}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

\hat{H} est exprimé comme :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_s + \hat{V}_{Hartree} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{xc}. \quad (2.22)$$

Dans l'équation (2.19), $T_s[n]$ est définie comme étant l'énergie cinétique du système libre avec la densité $n(\mathbf{r})$.

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla\psi_i|^2. \quad (2.23)$$

L'énergie d'interaction Coulombienne classique (électron-électron) est définie comme :

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.24)$$

Les interactions électron-noyau ont été définies dans l'équation (2.19) et ont été incorporées dans le terme $\int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d(\mathbf{r})$. Si on considère les interactions d'électrons dans un volume $d(\mathbf{r}_i)$ et de noyaux de charge Z_j , l'énergie d'interaction peut être écrite comme :

$$E_{en}[n] = \int n(\mathbf{r}_i) \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_{ij}|} \longrightarrow E_{en}[n] = \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

L'énergie d'échange-corrélation peut être approximée comme une fonctionnelle locale ou semi-locale de la densité :

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

Où $\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$ est une énergie par électron d'un gaz d'électrons homogène au point \mathbf{r} . Il existe plusieurs approximations qui permettent de trouver une expression analytique de E_{xc} , dont certaines seront décrites par la suite.

Les termes d'énergie (2.24) et (2.26) dépendent explicitement de la densité n et peuvent donc être inclus dans un potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.27)$$

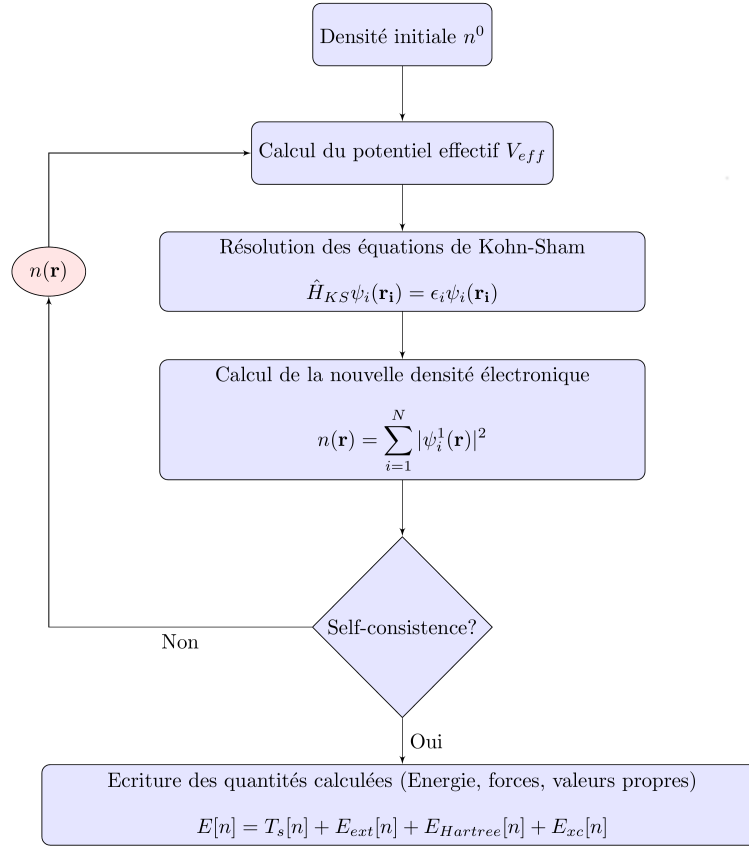


FIGURE 2.1 – Diagramme du processus de résolution "self-consistent".

L'Hamiltonien mono-électronique de Kohn-Sham est alors reformulé comme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.28)$$

De manière similaire à la méthode "self-consistent" d'Hartree-Fock, un processus itératif permet de retrouver les valeurs propres de l'Hamiltonien de Kohn-Sham. En introduisant une densité d'essai initiale n^0 dans l'équation (2.27), nous pouvons évaluer le potentiel V_{eff} , qui en retour permet de résoudre le set d'équations indépendantes de Kohn-Sham (2.28). La fonction d'onde résultante est alors utilisée pour calculer une nouvelle densité n qui peut être utilisée encore pour calculer le nouveau potentiel effectif. Cette méthode de résolution, dite "self-consistent" est illustrée dans la figure 2.1.

2.4 Approximations additionnelles de la DFT

L'implémentation de la méthode de Kohn-Sham nécessite certaines approximations (voir figure 2.2). Les plus importantes portent sur ; le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$, les bases utilisées dans la description des fonctions d'onde et le potentiel d'interaction Coulombien.

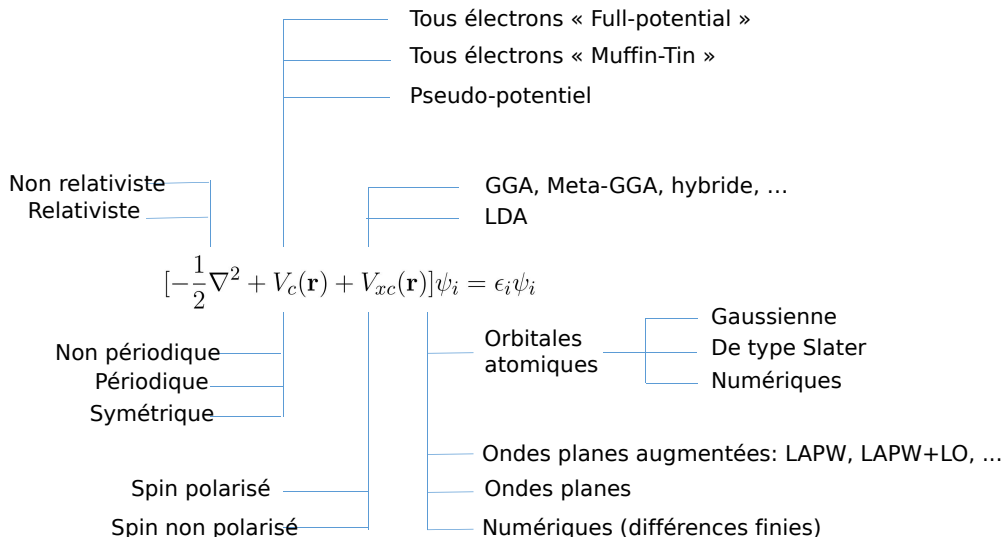


FIGURE 2.2 – Diagramme des principales approximations de la DFT.

2.4.1 L(S)DA (Local (Spin) Density Approximation) et GGA (Generalized-Gradient Approximation)

Il n'existe, malheureusement, pas d'expression analytique connue pour le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$ et sa valeur ne peut être calculée de manière exacte que pour certains systèmes simples. Néanmoins, $E_{xc}[n]$ peut être raisonnablement approximée comme une fonctionnelle locale ou semi-locale de la densité.

Kohn et Sham ont établi que la plupart des solides pouvaient être considérés comme

étant dans la limite du gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, les effets d'échange-corrélation sont de caractère local. L'énergie d'échange-corrélation est simplement calculée comme l'intégrale sur tout l'espace de la densité d'énergie d'échange-corrélation ϵ_{xc}^{hom} en chaque point, supposé être le même dans un gaz homogène avec la même densité. C'est l'approximation LDA, ou plus généralement L(S)DA en tenant compte du spin de l'électron,

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) \\ &= \int d^3r n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))]. \end{aligned} \quad (2.29)$$

En pratique, la formulation analytique de Dirac est utilisée pour l'énergie d'échange :

$$\epsilon_{xc}^D[n] = -\frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3} = -\frac{4}{3} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} a.u., \quad (2.30)$$

où $r_s = (3/4\pi)^{1/3}$ est la distance inter-électronique moyenne, exprimée en unités atomiques (1 Bohr = 0.529177 Å). Pour l'énergie de corrélation, plusieurs approximations sont disponibles, dont les plus précises sont celles basées sur des simulations Monte Carlo quantiques de Ceperley et Adler [9]. Ces fonctionnelles de corrélation sont exactes, dans la limite de la précision numérique, et ont été paramétrisées par Perdew et Zunger dans le cas d'un gaz homogène d'électrons [10]. Dans sa forme la plus simple, la LDA arrive à décrire de manière précise la quasi-totalité des éléments du tableau périodique. Toutefois, elle a tendance à surestimer les distances inter-atomiques dans les solides, et à sous-estimer les band gap en énergie dans le cas des semi-conducteurs et des isolants. L'une des améliorations proposées pour la LDA, est d'inclure une fonctionnelle de la norme du gradient de la densité $|\nabla n|$ ainsi que la densité n dans la formulation de E_{xc} . Nous obtenons alors une approximation à gradient généralisé (GGA), où la fonctionnelle d'échange-corrélation est définie comme :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(n, |\nabla n|) d(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Plusieurs formes ont été proposées pour F_{xc} . Les plus utilisées restent celles de : Becke(B88) [11], Perdew et Wang (PW91)[12] et Perdew, Burke et Enzerhof (PBE)[13]. La GGA corrige les énergies de liaison de la LDA, et permet d'obtenir de meilleures

approximations pour le band-gap, qui se situe entre les valeurs de la LDA et les valeurs expérimentales. Bien que la LDA et la GGA constituent de bonnes approximations pour les solides et molécules, elles échouent à décrire correctement certaines propriétés telles que les électrons fortement corrélés et les interactions à longue portée de type van der Waals.

Il existe d'autres approximations qui vont au-delà de la LDA et de la GGA, telle les approximations non-locale et hybrides, qui permettent d'obtenir des résultats remarquablement précis, pour la plupart des systèmes que les deux premières approximations échouent à décrire correctement.

2.4.2 Base d'ondes planes

Le choix de la base où nous voulons représenter les fonctions d'ondes de KS est l'un des principaux moyens pour optimiser et accélérer les calculs numériques. Il existe une multitude de bases, chacune avec ses avantages et inconvénients. Un bon choix serait de prendre la somme du minimum de fonctions de base nécessaires pour représenter la fonction d'onde avec précision, ces dernières ne doivent pas être dépendantes d'une solution spécifique ou d'une position nucléaire déterminée.

Pour les solides cristallins une base de fonctions qui serait indépendante et qui prendrait avantage de la périodicité du réseau est la base de fonctions d'ondes planes (PW²). Le théorème de Bloch [3] stipule que les fonctions d'ondes doivent être composées d'un facteur de phase et d'une partie périodique qui satisfait $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$, avec a_i vecteur du réseau. Les PW sont des solutions de l'équation de Schrödinger en présence d'un potentiel extérieur constant et périodique. Autours du noyau, le potentiel n'est plus constant et la solution de l'équation de Schrödinger n'est plus représenté par une onde plane unique, mais peut être exprimé comme une combinaison linéaire d'ondes planes.

Pour un système cristallin de dimensions $L_1 = N_1|a_1|$, $L_2 = N_2|a_2|$ et $L_3 = N_3|a_3|$, avec a_i les vecteurs primitifs du réseau, nous définissons le vecteur d'onde du réseau réciproque \mathbf{k} comme :

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b}_3, \quad (2.32)$$

2. Plane Waves

où n_i sont des entiers et \mathbf{b}_i les vecteurs primitifs du réseau réciproque satisfaisant la relation :

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.33)$$

avec δ_{ij} le delta de Kronecker.

En imposant des conditions au limites périodique, et suivant le théorème de Bloch, les fonctions d'onde peuvent s'écrire comme :

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = f_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.34)$$

j est l'indice de bande, f_j est la fonction qui tient compte de la périodicité du réseau et le dernier terme est l'onde plane. Le réseau réciproque étant périodique, deux ondes de vecteur d'onde \mathbf{k} sont équivalentes si elle diffèrent par un vecteur du réseau réciproque \mathbf{G} , défini comme :

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3, \quad (2.35)$$

avec m_i des nombres entiers.

La fonction f_j , de même périodicité que le réseau, peut être formulée comme une transformée de Fourier :

$$f_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{G}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (2.36)$$

et la fonction d'onde peut être réécrite comme :

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}^{j,\mathbf{k}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}}, \quad (2.37)$$

avec Ω le volume de la cellule primitive.

Nous pouvons aussi exprimer le potentiel effectif ressenti par les électrons dans le cristal, qui est aussi périodique, et introduit dans l'équation mono-électronique de Kohn-Sham (équation 2.28) comme :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m\mathbf{r}} \quad (2.38)$$

L'équation de Kohn-Sham devient alors :

$$\sum_{m'} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{eff}}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) \right\} \mathbf{C}_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}_{m'}} = \varepsilon_i \mathbf{C}_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}, \quad (2.39)$$

où $\mathbf{K}_m = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ et $\mathbf{K}_{m'} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$, satisfont la relation :

$$\langle \mathbf{K}_m | \mathbf{K}_{m'} \rangle = \delta_{m,m'}$$

De manière similaire à la méthode de Roothaan, les équations de Kohn-Sham sont réduites à un simple problème matriciel. Pour retrouver les valeurs propres en énergie, nous devons calculer la transformée de Fourier de la fonction d'onde, et évaluer les coefficients $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}$. L'ensemble d'ondes planes requis pour représenter la fonction d'onde reste infini, cet ensemble est alors restreint en pratique aux ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à certaine valeur appelée énergie de coupure E_{cut} :

$$\frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m} \leq E_{\text{cut}}. \quad (2.40)$$

L'énergie de coupure doit être optimisée en fonction de la convergence de l'énergie total afin d'assurer une bonne précision dans les calculs en DFT.

Pour retrouver l'énergie totale ou n'importe quelle propriété physique, nous avons recours à l'évaluation d'un ensemble d'opérateurs sur la fonction d'onde dans la zone de Brillouin. Par exemple, la densité électronique est donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{2\pi^3} \int_{BZ} n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{k},$$

avec

$$n_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N |\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.41)$$

L'évaluation de l'intégrale (2.41) de manière exacte dans la zone de Brillouin est très demandant en ressources. En pratique, cette intégrale continue est remplacée par une somme discrète sur un ensemble de points \mathbf{K} généré sur une grille uniforme dans la zone de Brillouin irréductible. De manière similaire à l'énergie de coupure, le nombre de points \mathbf{K} nécessaires pour obtenir des résultats précis, doit être optimisé en fonction

de l'énergie totale.

L'inconvénient principal de la méthode "ondes planes" est le nombre de fonctions de base nécessaires à la représentation des équations de Kohn-Sham. Néanmoins, leur coût computationnel peut être réduit de manière drastique en les associant avec des pseudo-potentiels. L'approche "pseudo-potentiels + ondes planes" sont à la base des codes de calcul que nous utilisons, à savoir, Quantum Espresso [14, 15] et Vasp [16, 17].

2.4.3 Pseudo-potentiels

L'idée du pseudo-potential (PP) est de remplacer le fort potentiel Coulombien des noyaux et des électrons fortement liés, avec un potentiel effectif qui interagit avec les électrons de valence tout en restant consistant avec les propriétés physiques du matériau. Idéalement, un pseudo-potential est généré en considérant un atome isolé, mais reste utilisable si l'atome est placé dans n'importe quel environnement sans avoir à réajuster ce dernier. Cette propriété est appelée transférabilité du pseudo-potential.

Un PP est construit de sorte à reproduire le comportement du potentiel exact au-delà d'un certain rayon de coupure r_c (voir figure 2.3) qui correspond au rayon de cœur. De manière similaire les pseudo-fonctions d'onde se superposent aux fonctions d'onde réelles, au-delà de r_c . La région qui présente beaucoup d'oscillations, dues au fort potentiel, est alors négligée. Cette approximation permet de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire la fonction d'onde.

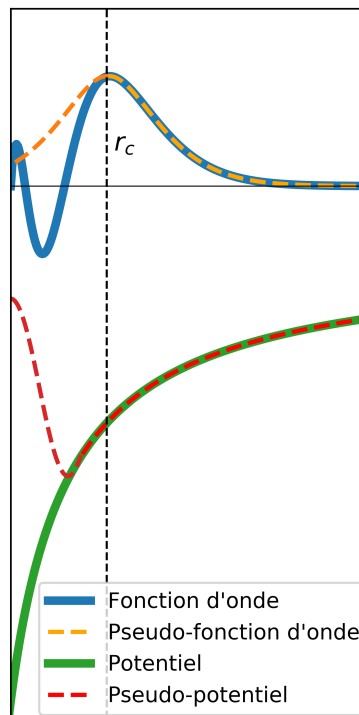


FIGURE 2.3 – Représentation schématique d'une fonction d'onde tout-électron et la pseudo-fonction d'onde correspondante, avec, respectivement, le potentiel Coulombien externe et le pseudo-potential.

Les principaux pseudo-potentiels utilisés, sont ceux à norme conservée (NCPP³) et ultrasoft (USPP⁴). Les NCPP reposent sur 4 critères, proposés par Hamann[18] afin d'assurer une allure optimale et leur transportabilité dans la configuration de référence (i.e la configuration électronique pour laquelle le pseudo-potentiel est généré). Ces critères sont :

1. Les valeurs propres tout-électron (AE) et les pseudo-valeurs propres s'accordent pour une la configuration électronique de référence.

$$\begin{aligned}\hat{H} |\psi^{AE}\rangle &= \epsilon |\psi^{AE}\rangle \\ \hat{H} + \hat{V} |\psi^{PP}\rangle &= \epsilon |\psi^{PP}\rangle\end{aligned}\tag{2.42}$$

2. Les fonctions d'onde tout-électron (AE) et les pseudo-fonctions d'onde (PS) s'accordent au delà d'un certain rayon r_c .

$$\psi^{AE}(\mathbf{r}) = \psi^{PP}(\mathbf{r}) \quad \text{pour } r \geq r_c.\tag{2.43}$$

3. Les carrés de la vraie norme et de la pseudo-norme intégrées de 0 à R pour tout $R < r_c$ sont égaux.

$$\int_0^R |\phi^{AE}|^2 r^2 d\mathbf{r} = \int_0^R |\phi^{PP}|^2 r^2 d\mathbf{r}\tag{2.44}$$

4. Les dérivées par rapport à l'énergie des dérivées logarithmiques des fonctions d'onde tout-électron et des pseudo-fonctions d'onde s'accordent pour tout $R < r_c$.

$$\left[(\mathbf{r}\phi^{AE}(\mathbf{r}))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \phi^{AE}(\mathbf{r}) \right]_R = \left[(\mathbf{r}\phi_{nl}^{PP}(\mathbf{r}))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \phi^{PP}(\mathbf{r}) \right]_R\tag{2.45}$$

La propriété 3 est la condition de conservation de la norme, elle permet d'assurer que le pseudo peut être utilisé dans un autre environnement chimique où les gammes d'énergie

3. Norm-Conserving Pseudopotentials
4. Ultrasoft Pseudopotentials

qui ne sont pas trop éloignées de celle où le PP a été généré. La propriété 4 permet d'améliorer la transférabilité du PP, elle implique qu'un léger changement dans les valeurs propres causées par le changement du potentiel externe (l'environnement) ne produit que des différences du second ordre dans les dérivées logarithmiques. Lorsqu'un atome est dans une molécule, ou un solide, ses électrons subissent l'influence des atomes qui les entourent (champ moléculaire ou cristallin). Ce qui implique que les valeurs propres électroniques sont décalées par rapport aux valeurs propres de l'atome isolé. Ces deux propriétés permettent d'obtenir des PP transportables, avec des pseudo-fonctions d'onde qui coïncident avec les fonctions d'onde réelles (tout-électron) au-delà du rayon r_s .

Les deux principales propriétés qu'un PP cherche à satisfaire sont :

- La précision et la transférabilité, qui sont typiquement liés à un petit rayon de coupure r_s . Le pseudo doit reproduire autant que possible le vrai potentiel autour de la région de cœur.
- Les pseudo-fonctions d'onde doivent être aussi lisses que possible. Un large rayon de coupure r_s et des potentiels doux permettent de réduire le nombre de fonctions de base nécessaires pour reproduire la fonction d'onde.

Les USPP, développés initialement par Vanderbilt [19], permettent une optimisation du lissage des pseudo-fonctions d'onde en Relaxant la contrainte de conservation de norme. Nous obtenons alors des PP qui nécessitent de faibles énergies de coupure, d'où l'appellation "ultra-soft".

En règle générale, ne prendre en compte que les électrons de valence dans les calculs, nous permet d'avoir des résultats assez précis. En effet, les électrons de cœur, qui sont fortement localisés autour du noyau, ne contribuent pas dans les liaisons chimiques et leurs fonctions d'ondes ne s'hybrident que très peu. Nous pouvons alors considérer ces électrons comme étant "gelés"⁵. Dans certains cas, l'hybridation des fonctions d'ondes de valence est très important, ne considérer que les états de valence devient alors insuffisant pour calculer les propriétés du système. Nous devons alors inclure certains électrons de cœur, dans une approximation qu'on appelle "semi-cœur"⁶. Les pseudo-potentiels ont beaucoup évolués depuis leur introduction et il existe aujourd'hui une multitude d'approximations qui permettent de choisir un PP spécifiquement optimisé selon le

5. Approximation du cœur gelé.

6. Cas du Molybdène par exemple, où les 4s et 4p sont considérées comme des états de valence.

système qu'on veut étudier et les principales propriétés que nous voulons déterminer.

2.5 Interaction spin-orbite et DFT

L'Hamiltonien des interactions spin-orbite s'exprime comme,

$$H_{\text{SOI}} = -\frac{1}{4c^2} \sigma \cdot (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}). \quad (2.46)$$

c est la vitesse de la lumière, σ l'opérateur de spin de Pauli et $V(\mathbf{r})$ le potentiel agissant sur les électrons qui dans les équations de Kohn-Sham correspond au potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Dans les surfaces, l'asymétrie d'inversion apparaît dans le gradient du potentiel, $\nabla V(\mathbf{r})$.

SOI est un effet relativiste qui couple le spin de l'électron à son mouvement orbital, il est obtenu par une expansion en série de Taylor de l'équation de Dirac à l'ordre $(v/c)^2$ [20]. Comme conséquence, cet effet n'a d'importance que dans les éléments "lourds" (numéro atomique ≥ 70) où la vitesse des électrons se rapproche de celle de la lumière. L'ordre de grandeur de la séparation des niveaux d'énergies, induit par le SOI dans ces éléments est de 0.1eV, 2 ordres de grandeur de plus que dans les matériaux plus légers.

Pour incorporer le SOI dans la DFT, les équations de Kohn-Sham doivent être généralisées pour le cas de la non-colinéarité. Comme démontré par Barth et Hedin, ces équations prennent la forme,

$$\sum_{s'=\pm} \left(-\frac{1}{2} \delta_{ss'} + V_{\text{eff}}^{ss'}(\mathbf{r}) \right) |\psi_{n\mathbf{k}}^{s'}\rangle = \epsilon_n^s(\mathbf{k}) |\psi_{n\mathbf{k}}^s\rangle, \quad (2.47)$$

où le nombre quantique de spin est explicitement considéré. Les $|\psi_{n\mathbf{k}}^{\pm}\rangle$ qui entrent dans les équations de Kohn-Sham prennent la forme de spineurs,

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \begin{pmatrix} |\psi_{n\mathbf{k}}^+\rangle \\ |\psi_{n\mathbf{k}}^-\rangle \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

Dans l'équation (2.47) les spineurs $|\psi_{n\mathbf{k}}^{\pm}\rangle$ sont couplés à cause de la dépendance en spin du potentiel effectif qui prend la forme d'une matrice 2×2 . Le potentiel d'échange-correlation est approximé par spin-LDA ou spin-GGA [21, 22]. La résolution des équations de Kohn-Sham est la même que dans le formalisme de la DFT classique. Le

processus est itératif pour la densité, qui devient une matrice 2×2 ,

$$n_{ss'}(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_{\mathbf{k}}^{\text{BZ}} f_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}^{s*}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}^{s'}(\mathbf{r}). \quad (2.49)$$

2.5.1 Pseudo-potentiels relativistes

Pour incorporer les effet des SOI dans la DFT nous avons recours à un type de pseudo-potentiels dits "Fully relativistic" (entièrement relativistes) [23, 24, 25]. Ces derniers se possèdent les mêmes propriétés qu'un pseudo-potentiel standard, sauf que l'équation de Schrödinger contient tous les effets relativistes à l'ordre $(v/c)^2$ [25]. Le terme SOI qui apparait dans l'équation de Schrödinger fait que les valeurs propres sont dépendantes du moment orbital total $j = l + s$. Ces pseudos doivent alors incorporer une dépendance en ce nombre quantique.

Il existe aussi un autre type de pseudo-potentiels appelés "scalar relativistic", qui incluent tous les effets relativistes à l'exception des SOI.

Bibliographie

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864–B871, nov 1964.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), 1965.
- [3] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8 edition, 2004.
- [4] Eberhard Engel and Reiner M. Dreizler. *Density Functional Theory*. Number c in Theoretical and Mathematical Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [5] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [6] Richard M. Martin. *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [7] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23 :69–89, Apr 1951.
- [8] W. Kohn. Nobel lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71 :1253–1266, Oct 1999.
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566–569, Aug 1980.
- [10] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23 :5048–5079, May 1981.
- [11] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38 :3098–3100, Sep 1988.
- [12] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45 :13244–13249, Jun 1992.

- [13] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, Oct 1996.
- [14] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Stefano Fabris, Guido Fratesi, Ralph Gebauer, Uwe Gerstmann, Christos Gougoussis, Anton Kokalj, Michele Lazzeri, Layla Martin-Samos, Nicola Marzari, Francesco Mauri, Riccardo Mazzarello, Stefano Paolini, Alfredo Pasquarello, Lorenzo Paulatto, Carlo Sbraccia, Sandro Scandolo, Gabriele Scлаuzero, Ari P Seitsonen, Alexander Smogunov, Paolo Umari, and Renata M Wentzcovitch. Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39) :395502 (19pp), 2009.
- [15] P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio Jr, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero de-la Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu, and S Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 29(46) :465901, 2017.
- [16] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186, Oct 1996.
- [17] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1) :15 – 50, 1996.
- [18] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work : From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 26 :4199–4228, Oct 1982.

- [19] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41 :7892–7895, 1990.
- [20] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. Dover books on physics. Dover Publications, 1999.
- [21] Ph. Kurz, F. Förster, L. Nordström, G. Bihlmayer, and S. Blügel. Ab initio treatment of noncollinear magnets with the full-potential linearized augmented plane wave method. *Phys. Rev. B*, 69 :024415, Jan 2004.
- [22] Juan E. Peralta, Gustavo E. Scuseria, and Michael J. Frisch. Noncollinear magnetism in density functional calculations. *Phys. Rev. B*, 75 :125119, Mar 2007.
- [23] Leonard Kleinman. Relativistic norm-conserving pseudopotential. *Phys. Rev. B*, 21 :2630–2631, Mar 1980.
- [24] Gerhard Theurich and Nicola A. Hill. Self-consistent treatment of spin-orbit coupling in solids using relativistic fully separable ab initio pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 64 :073106, Jul 2001.
- [25] Andrea Dal Corso and Adriano Mosca Conte. Spin-orbit coupling with ultrasoft pseudopotentials : Application to au and pt. *Phys. Rev. B*, 71 :115106, Mar 2005.

Chapitre 3

Base théorique et traitement post-DFT

Ce chapitre est une brève description des fondements théoriques à la base des méthodes utilisées pour obtenir les spectres d'absorption de lumière et le taux de transitions impliquant une inversion de spin (spin-flip). L'idée principale, est l'application d'un champ électromagnétique externe dépendant du temps, et d'analyser les transitions induites en utilisant une combinaison du formalisme de la DFT et la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre. Les éléments de matrices associés à ces transitions impliquent des dérivées d'orbitales de Kohn-Sham dans l'espace \mathbf{k} . Ces dernières possèdent une indétermination de phase inhérente dans l'espace réciproque qui rend les dérivées dans \mathbf{k} mal définies. Pour palier à ce problème, nous utilisons alors la représentation de Wannier qui nous permet d'interpoler les éléments de matrices des transitions dans l'espace \mathbf{k} .

Cette approche est basée sur le traitement des données du système à l'état fondamental issues des calculs DFT, d'où l'appellation "traitement post-DFT".

3.1 Fonctions de Wannier Maximalement localisées

Dans la description de l'état fondamental d'un solide périodique, dans l'approximation des particules-indépendantes, on assigne aux orbitales mono-électroniques un vecteur d'onde \mathbf{k} et un indice de bande n . Bien que cette représentation soit très répandue dans les calculs de structure électronique, il est parfois nécessaire de choisir

une représentation alternative selon le type de problème. La représentation de Wannier [1, 2] est essentiellement une image dans l'espace réel des orbitales localisées, qui assigne comme nombres quantique le vecteur du réseau \mathbf{R} de la cellule où l'orbitale est localisée et un pseudo-index de bande n . Cette méthode, initialement introduite par Gregory Wannier en 1937 [1], consiste en la construction d'un ensemble de fonctions comme combinaison linéaire des $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$. La base de la représentation de Wannier est un ensemble de fonctions appelées fonctions de Wannier (WFs¹) définies comme :

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

La notation $|\mathbf{R}n\rangle$ réfère à la fonction de Wannier dans la cellule \mathbf{R} associée avec bande n . L'équation (3.1) prend la forme d'une transformée de Fourier des orbitales de Bloch de l'espace- \mathbf{k} à son espace réciproque réel, d'où le label \mathbf{R} . La relation inverse est définie comme :

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle. \quad (3.2)$$

Ces équations établissent une transformation linéaire entre les fonctions de Bloch et les fonctions de Wannier. Les deux bases sont appropriées pour la description de propriétés électroniques, même si les WFs ne sont pas vecteurs propres de l'Hamiltonien. L'intérêt pour les WFs vient dans la localisation dans l'espace réel de ces dernières contrairement aux fonctions de Bloch tout en véhiculant les mêmes informations.

3.1.1 Liberté de jauge

Les fonctions de Bloch possèdent une indétermination de phase inhérente dans l'espace- \mathbf{k} . En effet, si $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ est une solution alors

$$|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\varphi(\mathbf{k})} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (3.3)$$

ou de manière équivalente

$$|\tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{i\varphi(\mathbf{k})} |u_{n\mathbf{k}}\rangle, \quad (3.4)$$

est une solution valide tant que $\varphi(\mathbf{k})$ est réelle et périodique dans l'espace des

1. Wannier functions

phases. C'est ce qu'on appelle la "liberté de jauge" caractéristique (*Gauge freedom*) des orbitales de Bloch, et peut être exploitée pour obtenir des fonctions de Wannier localisées dans l'espace réel. Une jauge lisse peut être choisie de sorte à ce que $\nabla_{\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle$ soit bien défini pour tous les \mathbf{k} . On présume alors que les fonctions de Bloch, le terme à droite dans l'équation (3.1) appartient à une jauge lisse, autrement les fonctions de Wannier résultantes ne seront pas bien localisées dans l'espace réel. Ceci découle d'une propriété fondamentale des transformées de Fourier : plus l'objet est lisse dans l'espace réciproque, plus le résultat de la transformée dans l'espace réel est localisé, et vice versa.

Il est aussi important de noter que la liberté de jauge des équations 3.3 et 3.4 se propage dans les WFs. Tout choix de jauge lisse résulte en un différent groupe de WFs qui possèdent en général différentes formes et extensions spatiales. Il faut aussi rappeler qu'il n'y a pas de jauge préférentielle assignée par l'équation de Shrödinger pour les orbitales de Bloch et donc la non-unicité des WFs est inévitable [3].

Dans le cas le plus général, où la condition que la bande n doit être unique et isolée est levée, on considère un groupe de bandes M , qui reste séparé des autres bandes en dehors du groupe, où des dégénérescences et croisements entre ces dernières peuvent se produire. Le cas le plus simple à considérer sont les bandes occupées d'un isolant, mais de manière plus générale c'est tout groupe de bandes séparé par un gap des autres bandes dans toute la zone de Brillouin. On peut alors généraliser la liberté de jauge des M orbitales de Bloch occupées comme :

$$|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m=1}^M U_{mn}^{(\mathbf{k})} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle. \quad (3.5)$$

$U_{mn}^{(\mathbf{k})}$ est une matrice unitaire de dimension $M \times M$ et périodique dans l'espace $-\mathbf{k}$, l'équation 3.3 est un cas spécial où la matrice U est diagonale. Dans le cas général, les éléments non-diagonaux de la matrice U est un mix des contributions de plusieurs orbitales de Bloch, il en résulte que la fonction $|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$ n'est pas un état propre de l'Hamiltonien. Dans ce cas, le nombre quantique n ne peut plus être identifié comme indice de bande réel, mais correspond à un mélange de bandes.

Avant d'arriver à l'obtention de WFs localisées, et ainsi résoudre le problème de la non-unicité de ces dernières, une autre étape est nécessaire. Il est question du choix d'une jauge suffisamment lisse exprimée dans l'équation 3.5. Le problème survient lorsqu'une

dégénérescence des bandes est observée dans certaines parties de la zone de Brillouin. Dans ce cas l'étape 3.5 est obligatoire, elle reste optionnelle dans le cas des systèmes à bandes discrètes où les bandes ne se touche jamais dans la zone de Brillouin. La procédure est de prendre des états propres de l'Hamiltonien $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ qui ne sont pas réguliers (lisses) dans \mathbf{k} , et d'introduire des rotations unitaires $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$ qui permettent "d'annuler" les discontinuités de sorte à rétablir la condition de lissage qui fait que $\nabla_{\mathbf{k}}|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$ reste régulier en tout \mathbf{k} . Quand on remplace les états résultants de 3.5 dans l'équation 3.1, on devrait obtenir de WFs bien localisées.

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{m=1}^M U_{mn}^{(\mathbf{k})} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (3.6)$$

Le choix de la matrice $U_{mn}^{(\mathbf{k})}$ n'est pas évident, ses éléments non diagonaux viennent de la contribution de plusieurs bandes, donc chercher à améliorer la régularité d'une seule pourrait empirer une autre. Nous avons alors besoin de définir un critère sur "la régularité globale" sur toutes les orbitales de Bloch, et un autre sur "la localisation globale" des fonctions de Wannier.

3.1.2 La fonctionnelle de localisation de Marzari-Vanderbilt

Marzari et Vanderbilt [3] ont développé une méthode pour déterminer de manière optimale un groupe de WFs localisées associées à un set d'orbitales de Bloch, et plus tard généralisée pour le cas des bandes intriquées par Souza, Marzari et Vanderbilt [4]. Cette approche est basée sur la définition d'un critère Ω de localisation pour les WFs,

$$\Omega = \sum_n [\langle \mathbf{0}n | r^2 | \mathbf{0}n \rangle - \langle \mathbf{0}n | r | \mathbf{0}n \rangle^2] = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2]. \quad (3.7)$$

Cette équation mesure la somme des dispersions quadratiques des WFs dans la cellule d'origine $\mathbf{R} = \mathbf{0}$.

L'approche se base sur la minimisation de cette dispersion en fonction des matrices unitaires $U_{mn}(\mathbf{k})$ qui apparaissent dans l'équation (3.6). Pour cela, nous avons besoin de calculer les éléments de matrices de l'opérateur position [1, 5],

$$\langle \mathbf{R}n | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle = i \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{m\mathbf{k}} \rangle, \quad (3.8)$$

et

$$\langle \mathbf{R}n | r^2 | \mathbf{0}n \rangle = -\frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}}^2 | u_{m\mathbf{k}} \rangle. \quad (3.9)$$

Ces deux expressions permettent d'exprimer Ω en fonction des éléments de matrices de $\nabla_{\mathbf{k}}$ et $\nabla_{\mathbf{k}^2}$. Ces dérivées sont évaluées en utilisant une approche par différences finies, après avoir déterminé les fonctions de Bloch $|u_{m\mathbf{k}}\rangle$ dans une grille régulière de points \mathbf{k} .

Le gradient d'une fonction $f(\mathbf{k})$ lisse en \mathbf{k} , peut s'exprimer par différences finies comme :

$$\nabla f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{b}} w_b \mathbf{b} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})] + O(b^2), \quad (3.10)$$

\mathbf{b} est un vecteur reliant un point \mathbf{k} à son plus proche voisin et w_b un facteur géométrique approprié qui dépend du nombre de points dans la cellule (voir section 3.2 Mostofi *et al.* 2008 [6] pour une description détaillée). Il devient alors facile d'évaluer les dérivées dans l'espace $-\mathbf{k}$, toute l'information nécessaire pour l'évaluation de ces dernières est encodée dans le recouvrement des orbitales de Bloch aux points \mathbf{k} voisins :

$$M_{mn}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} = \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n, \mathbf{k} + \mathbf{b}} \rangle. \quad (3.11)$$

Une fois que ces matrices sont évaluées, aucune interaction avec un code de structure électronique, qui calcule les fonctions d'ondes à l'état fondamental, n'est alors nécessaire, et le processus devient du post-traitement. En pratique la matrice de recouvrement (3.11) est calculée via un processus itératif où les matrices de rotations unitaires $U_{mn}(\mathbf{k})$ sont mises à jour à chaque itération afin d'assurer une minimisation globale de la dispersion dans l'équation (3.7). L'algorithme en question, et celui utilisé dans ce travail, est le code de post-traitement WANNIER90 [6].

Les fonctions de Wannier obtenues via ce processus sont appelées fonctions de Wannier maximale-ment localisées (MLWFs). Elles représentent un set de WFs avec le plus haut degré de localisation. Dans la plupart des cas ces fonctions sont réelles, l'exception est dans le cas où le couplage spin-orbite est pris en compte.

3.1.3 Applications des MLWFs

Les MLWFs sont largement utilisées en physique du solide. L'application la plus simple est l'interpolation de quantités \mathbf{k} -dépendantes en des grilles très fines de \mathbf{k} . On considère comme exemple, un set de fonctions de Bloch, $|\phi_{n\mathbf{q}}\rangle$, calculées de manière *ab initio* dans une grille réciproque "grossière" notée \mathbf{q} , auxquelles on associe des MLWFs $|\mathbf{R}n\rangle$. L'équation (3.2) permet de revenir de la représentation de Wannier vers la représentation de Bloch, pour des MLWFs proprement localisées, on peut alors interpoler les orbitales de Bloch en un point \mathbf{k} arbitraire même si ce dernier n'était pas inclus dans la grille d'origine. Calculer une transformée de Fourier inverse est d'un coût computationnel négligeable comparé à un calcul *ab initio* des orbitales de Bloch. L'interpolation de Wannier nous offre un moyen efficace de considérer des grilles de points \mathbf{k} très fines qui seraient inaccessibles autrement.

Au delà des schémas d'interpolation, les MLWFs trouvent des applications dans divers autres domaines. La description moderne de la polarisation électrique dans les solides repose sur les MLWFs afin de compenser la non-localité des orbitales de Bloch, et de manière similaire, les récentes descriptions de la magnétisation orbitale des solides et le formalisme de la phase de Berry [7, 8]. Elles trouvent aussi des applications dans la dynamique moléculaire, les interactions électrons-phonons, l'effet Hall quantique et plus encore (voir Marzari *et al.* 2012 [3]).

3.2 Excitations à inversion de spin (spin-flip) induites par un champ électrique dépendant du temps

Cette section décrit la base théorique pour l'étude des transitions induites par un champ électrique dépendant du temps. Pour ce faire, les calculs *ab initio* sont combinés la théorie des perturbations au premier ordre. Les éléments de matrice associées à ces transitions impliquent des dérivées des équations de Kohn-Sham. Comme il a été mentionné auparavant, ce type d'orbitales possède une indétermination de phase inhérente dans l'espace réciproque qui rend les dérivées dans l'espace- \mathbf{k} mal définies. Pour palier à ce problème, nous utilisons la représentation de Wannier qui nous permet d'interpoler ces éléments de matrice dans \mathbf{k} .

3.2.1 Intérêt

Les systèmes qui présentent un couplage spin-orbite important en surface sont d'un grand intérêt technologique et plus spécialement en spintronique. L'une des possibilités d'application, est la capacité à manipuler le spin de l'électron via des champs électriques externes. Des excitations spin-flip permettent de contrôler l'orientation du spin, ceci se produit lorsque le champ électrique se couple à la vitesse de l'électron qui devient alors dépendante de l'orientation du spin à cause du fort couplage spin-orbite en surface [9]. Un champ électrique étant facile à produire et à manipuler, ce mécanisme offre de grandes perspectives d'application.

3.2.2 Théorie

On considère un champ électromagnétique externe qui dépend du temps, de fréquence ω et de vecteur d'onde $\mathbf{q} = q\hat{e}_z$ se propageant perpendiculairement à la surface. Il est décrit par un potentiel vecteur

$$\mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0^{(\alpha)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} + \mathbf{A}_0^{(\alpha)\star} e^{-\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t}. \quad (3.12)$$

Dans cette expression, α exprime la polarisation du champ externe et $\mathbf{A}_0^{(\alpha)}$ est un vecteur restreint au plan (x, y) . Dans ce travail, nous considérons principalement les polarisations circulaires droite (R) et gauche (L), $\mathbf{A}_0^{(R,L)} = \mathbf{A}_0(\hat{e}_x \pm i\hat{e}_y)/\sqrt{2}$.

L'interaction entre un champ externe et l'Hamiltonien dans les surfaces en présence du couplage spin-orbite s'exprime comme [10] :

$$H_{int}(t) = -\frac{1}{c}\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t), \quad (3.13)$$

avec \mathbf{v} l'opérateur vitesse des électrons (voir théorème d'Ehrenfest),

$$\mathbf{v} = \frac{\partial\mathbf{r}}{\partial t} = -i[\mathbf{r}, H_0] = \nabla_{\mathbf{p}}H_0, \quad (3.14)$$

H_0 est l'Hamiltonien de l'état fondamental qui incorpore les interactions spin-orbite (SOI), l'opérateur vitesse acquiert une dépendance en spin comme conséquence des SOI (voir complément pour plus de détails),

$$\mathbf{v} = \mathbf{p} - \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V(\mathbf{r}), \quad (3.15)$$

avec \mathbf{p} la contribution canonique usuelle. A cause de la dépendance en spin de la vitesse, l'Hamiltonien des interactions de l'équation (3.13) peut induire des transitions entre les états de polarisation de spin opposée, i.e. des transitions spin-flip.

Les taux de transitions associés à ce processus sont calculés à l'aide de la règle d'or de Fermi. Dans l'approximation dipolaire (limite $\mathbf{q} \rightarrow 0$), le taux de transitions au premier ordre est donné par :

$$\gamma_{mn}^{(\alpha)}(\omega) = 2\pi \int (f_{m\mathbf{k}} - f_{n\mathbf{k}}) |C_{mn}^{(\alpha)}(\mathbf{k})|^2 \times \delta(\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_m(\mathbf{k}) - \omega) \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2}, \quad (3.16)$$

avec les éléments de matrice de transitions

$$C_{mn}^{(\alpha)}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{c} \mathbf{A}_0^{(\alpha)} \cdot \langle \phi_{m\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (3.17)$$

On peut directement considérer l'expression (3.15) et calculer les éléments de matrice (3.17). Mais cette approche présente un inconvénient important, les éléments de matrice ainsi calculés ne peuvent pas être interpolés dans l'espace réciproque à cause de l'indétermination de phase caractéristique des orbitales de Bloch. Ce qui veut dire que toutes les quantités, qui rentrent dans l'équation (3.16), doivent être déterminées par un calcul *ab initio* en chaque point \mathbf{k} individuel. Pour contribuer à cette intégrale, un des états doit être vide tandis que l'autre doit être occupé. La région de l'espace- \mathbf{k} qui contribue à l'intégrale est alors très restreinte, et comme conséquence, un quadrillage très fin de \mathbf{k} est alors nécessaire pour assurer une bonne convergence. Ce type de calculs peut être très demandant en terme de ressources et temps de calcul [11, 12, 13].

Ce problème est résolu en utilisant le schéma d'interpolation de Wannier. L'opérateur vitesse est remplacé par l'expansion du commutateur $[r, H_0]$ de l'expression (3.14). En remplaçant dans l'équation (3.17) l'expression des éléments de matrice devient,

$$C_{mn}^{(\alpha)}(\mathbf{k}) = -\frac{(\epsilon_n(\mathbf{k}) - \epsilon_m(\mathbf{k}))}{c} \mathbf{A}_0^{(\alpha)} \cdot \langle u_{m\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (3.18)$$

Le terme $\langle u_{m\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle$ de l'équation est appelé connexion de Berry généralisée [14], il introduit des dérivées dans l'espace- \mathbf{k} qui sont mal définies dans la représentation de

Bloch. L'utilisation de la représentation de Wannier permet de palier à ce problème, dans ce formalisme [12] les MLFWs assurent une représentation lisse des éléments de matrice $C_{mn}(\mathbf{k})$ pour qu'ils soient interpolés vers une grille fine de points \mathbf{k} . L'algorithme en question fait usage des "Fast Fourier Transforms" (FFT) qui représentent un moindre coût computationnel comparé à un calcul *ab initio*. Ce qui en fait une approche idéale pour l'évaluation de l'intégrale (3.16) qui requiert un grand nombre de points \mathbf{k} .

Pour conclure, il est important de noter que la connexion de Berry de l'équation (3.18) est en générale non nulle à cause de la non-colinéarité induite par le couplage spin-orbite. En l'absence de l'interaction spin-orbite, l'opérateur $\nabla_{\mathbf{k}}$ est diagonal dans la base de spin et les éléments de matrice de l'équation (3.18) et ces derniers s'annulent un à un. Tandis qu'en présence du spin-orbite, ces derniers acquièrent des éléments non-diagonaux qui permettent d'évaluer $\langle u_{m\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle$.

Bibliographie

- [1] Gregory H. Wannier. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.*, 52 :191–197, Aug 1937.
- [2] W. Kohn. Analytic properties of bloch waves and wannier functions. *Phys. Rev.*, 115 :809–821, Aug 1959.
- [3] Nicola Marzari, Arash A. Mostofi, Jonathan R. Yates, Ivo Souza, and David Vanderbilt. Maximally localized Wannier functions : Theory and applications. *Reviews of Modern Physics*, 84(4) :1419–1475, 2012.
- [4] Ivo Souza, Nicola Marzari, and David Vanderbilt. Maximally-localized Wannier functions for entangled energy bands. *Physical Review B*, 65(3) :035109, aug 2001.
- [5] E.I. Blount. Formalisms of band theory. volume 13 of *Solid State Physics*, pages 305 – 373. Academic Press, 1962.
- [6] Arash A. Mostofi, Jonathan R. Yates, Young Su Lee, Ivo Souza, David Vanderbilt, and Nicola Marzari. wannier90 : A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Computer Physics Communications*, 178(9) :685–699, 2008.
- [7] Ivo Souza, Jorge Íñiguez, and David Vanderbilt. Dynamics of berry-phase polarization in time-dependent electric fields. *Phys. Rev. B*, 69 :085106, Feb 2004.
- [8] Ivo Souza and David Vanderbilt. Dichroic f -sum rule and the orbital magnetization of crystals. *Phys. Rev. B*, 77 :054438, Feb 2008.
- [9] Emmanuel I. Rashba. Spin currents in thermodynamic equilibrium : The challenge of discerning transport currents. *Phys. Rev. B*, 68 :241315, Dec 2003.
- [10] E. Ya. Sherman. Minimum of spin-orbit coupling in two-dimensional structures. *Phys. Rev. B*, 67 :161303, Apr 2003.
- [11] Xinjie Wang, David Vanderbilt, Jonathan R. Yates, and Ivo Souza. Fermi-surface calculation of the anomalous hall conductivity. *Phys. Rev. B*, 76 :195109, Nov 2007.

- [12] Xinjie Wang, Jonathan R. Yates, Ivo Souza, and David Vanderbilt. Ab initio calculation of the anomalous hall conductivity by wannier interpolation. *Phys. Rev. B*, 74 :195118, Nov 2006.
- [13] Yugui Yao, Leonard Kleinman, A. H. MacDonald, Jairo Sinova, T. Jungwirth, Ding-sheng Wang, Enge Wang, and Qian Niu. First principles calculation of anomalous hall conductivity in ferromagnetic bcc fe. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :037204, Jan 2004.
- [14] Michael Victor Berry. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 392(1802) :45–57, 1984.

Chapitre 4

Calculs et résultats *ab initio*

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des calculs *ab initio* qui caractérisent l'état fondamental des systèmes étudiés, à savoir ; les structures MoS₂ et WS₂, les hétérostructures films monoatomiques de métaux de transitions (Fe, Co, Ni) déposés sur des monocouches TMDs.

4.1 Bulk WS₂ et MoS₂

Les propriétés en volume des TMDs ont été caractérisées dès le début des années 70, ces derniers ont été largement utilisés depuis, principalement pour des applications impliquant leurs propriétés mécaniques (ex. lubrification). Avec le succès du graphène, les TMDs ont vu un regain d'intérêt en tant que matériaux à 2 dimensions, mais aussi sous leur forme en volume, comme il est reflété par la littérature abondante disponible à ce sujet.

L'étude en volume constitue alors un bon point de départ pour notre travail et servira comme référence pour les calculs d'optimisation des divers paramètres DFT.

4.1.1 Calculs d'optimisation

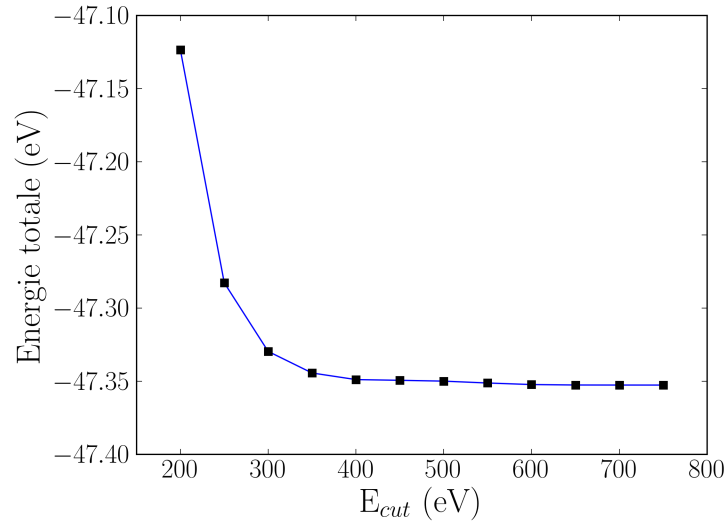
Différents paramètres doivent être optimisés afin d'assurer une bonne convergence des calculs DFT et leur fiabilité. Les résultats présentés dans ce chapitre sont obtenus avec le code de calcul VASP. Les paramètres principaux qui permettent de contrôler la

précision, dans ce dernier, sont : L'énergie de coupure pour les ondes planes, l'échantillonnage de la zone de Brillouin (nombre de points \mathbf{k}) et l'épaisseur du slab (i.e la distance séparant deux cellules successives) pour les surfaces. Il existe aussi d'autres paramètres d'optimisation spécifiques au code qui sont ajustés et contrôlés selon le type de calculs réalisés.

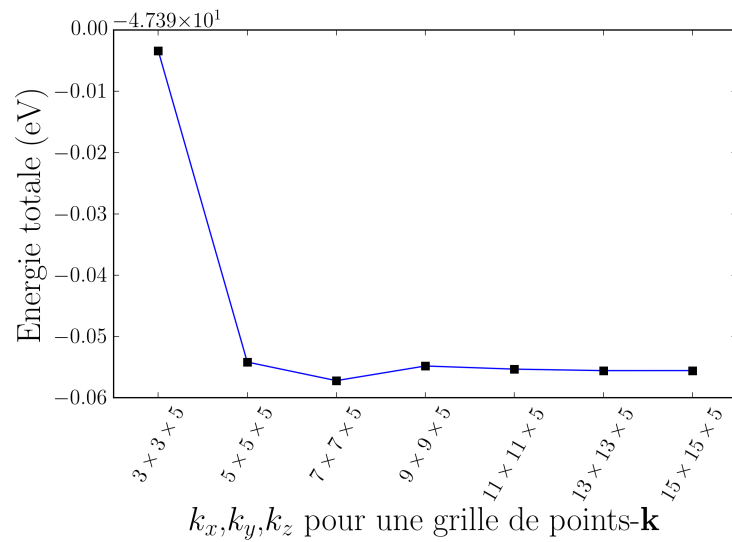
Dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques, le nombre de points- \mathbf{k} est aussi infini, en pratique nous devons choisir un échantillonnage de la zone de Brillouin est nécessaire de sorte à ce que la fonction d'onde varie très lentement sur des petites régions de l'espace- \mathbf{k} . Les fonctions d'ondes électroniques calculées pour des points- \mathbf{k} très proches vont être quasiment identiques. De ce fait, une région de l'espace réciproque peut être représentée par un point- \mathbf{k} individuel. Il existe plusieurs schémas d'échantillonnage efficace de la zone de Brillouin, dont le plus utilisé est l'algorithme Monkhorst-Pack [1]. Des opérations de symétrie permettent de réduire le nombre de points utilisés pour décrire la zone de Brillouin, cette dernière peut être rendue irréductible en appliquant les opérations de symétries du réseau qui ne laissent aucun point- \mathbf{k} lié par symétrie à un autre.

Il est nécessaire, avant de calculer les propriétés d'un système, de faire attention à choisir un échantillonnage adéquat de la zone de Brillouin et une bonne énergie de coupure. En pratique, ceci revient à tester la convergence d'une certaine quantité (ex. Énergie totale) en incrémentant l'énergie de coupure et en choisissant des grilles de plus en plus fines pour les points- \mathbf{k} jusqu'à ce que cette dernière se stabilise.

Les calculs d'optimisations sont réalisés sur les systèmes WS_2 et MoS_2 en volume, en utilisant les paramètres de réseaux expérimentaux et des pseudo-potentiels du type PAW-PBE [1, 2, 3, 4], afin d'étudier le comportement de l'énergie totale comme indicateur de convergence. Un exemple de ces tests de convergence est montré sur la figure 4.1 pour WS_2 .



(a)



(b)

FIGURE 4.1 – **(a)**, Évolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour les ondes planes (E_{cut}), on remarque que l'énergie est stable à partir d'une valeur de 600 eV pour E_{cut} . **(b)**, Évolution de l'énergie totale en fonction de la densité de points \mathbf{k} . Un bon compromis vitesse/précision des calculs est d'utiliser un échantillonnage de $11 \times 11 \times 5$ comme on peut le voir sur la figure (k_z étant préalablement optimisé).

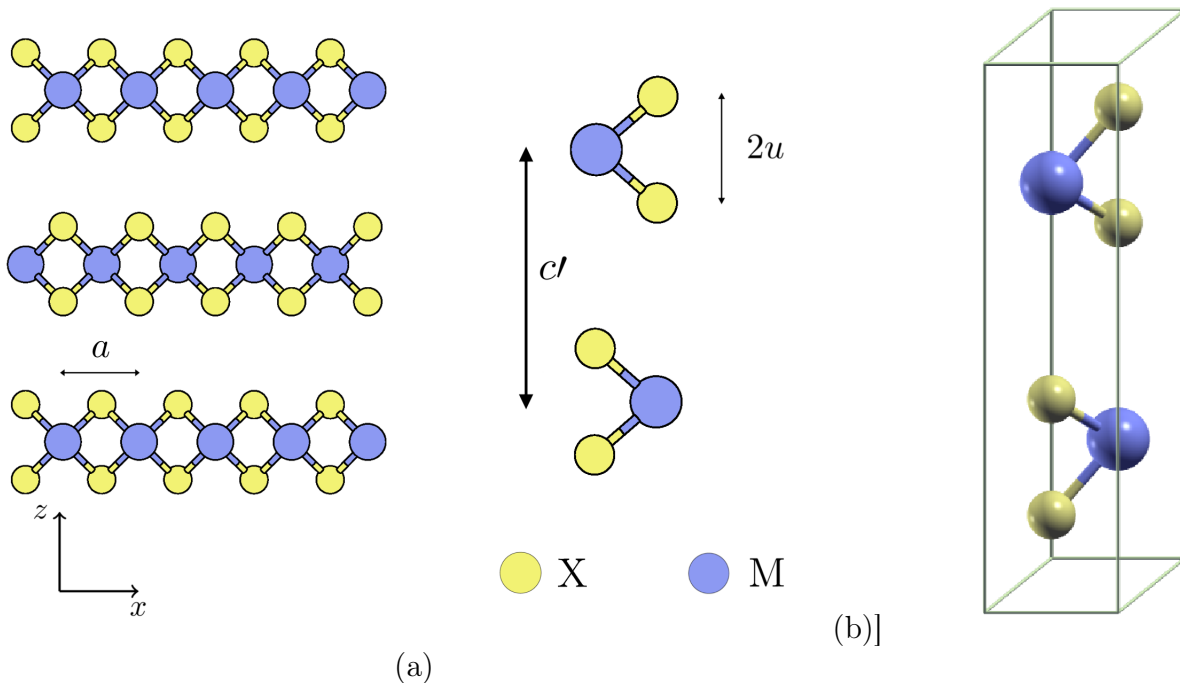


FIGURE 4.2 – **a**, Représentation schématique de la structure $2H-MX_2$, à gauche un empilement successif de couches MX_2 forme la structure en volume. A droite, la représentation schématique de la maille élémentaire pour le volume avec les paramètres structuraux décrits dans le texte. **b**, Représentation de la cellule élémentaire hexagonale $2H-MX_2$.

4.1.2 Propriétés structurales

WS_2 et MoS_2 cristallisent en volume dans la structure hexagonale (2H) du groupe d'espace $P6_3/mmc$. Ils sont constitués de plans $X-M-X$ liés par des interactions type van der Waals. Les plans $X-M-X$ constitue la monocouche, qui consiste en deux plans hexagonaux d'atomes du chalcogène (X) et d'un plan intermédiaire d'atomes du métal de transition (M) interagissant via des liaisons ioniques-covalentes. Voir figure [4.2](#)

Les différents paramètres caractéristiques sont : le paramètre de maille a qui représente la distance interatomique M-M, u la distance interne entre le plan M et le plan X, et c' la distance entre deux plans M successifs, comme indiqués sur la figure [4.2](#). En volume, le paramètre de maille selon l'axe- z c est donné par $c = 2c'$.

1. Des tests préliminaires et une revue de la littérature nous ont fait opter pour les pseudos PAW-PBE.

Afin d'assurer la fiabilité des résultats *ab initio*, il est crucial d'assurer une bonne relaxation du système simulé. La procédure consiste à minimiser les forces entre les atomes et d'avoir le volume et les positions atomiques pour lesquels l'énergie est minimale. La structure d'un matériau relaxée dans VASP peut être différente de sa structure expérimentale à cause du fait que ce dernier soit défini par un pseudo-potentiel.

Un exemple de minimisation de l'énergie en fonction des paramètres de maille pour MoS₂ est donné sur la figure 4.3. Les positions atomiques sont relaxées à chaque itération avec un critère sur les forces de $10^{-04} \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ et un critère sur l'énergie de 10^{-06} eV . Un simple fit permet alors d'extraire à partir des courbes de l'énergie totale les paramètres optimaux de nos systèmes². Les résultats sont rapportés sur la table 4.1.

	WS2			MoS2		
	Calc.	Exp.	Err. (%)	Calc.	Exp.	Err. (%)
a (Å)	3.187	3.154	1.04	3.182	3.160	0.69
u (Å)	1.570	1.571	0.06	1.558	1.586	1.76
ct (Å)	7.4358	6.160	20.71	7.366	6.140	19.96

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des paramètres de maille calculés et expérimentaux [5, 6, 7] ainsi que l'erreur associée.

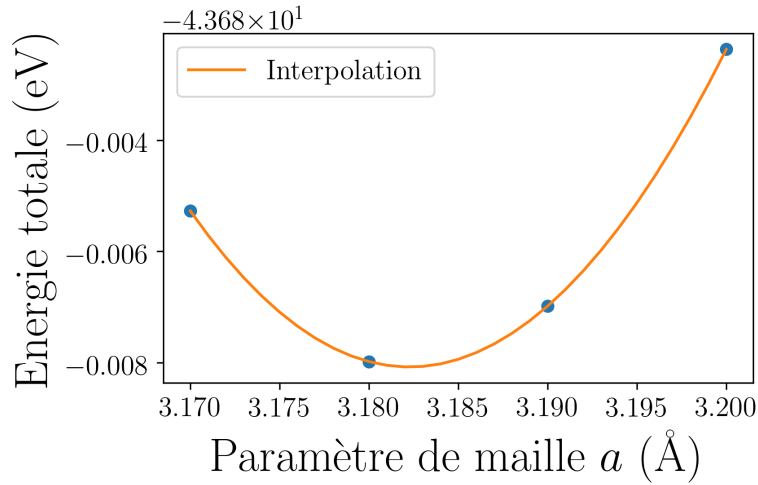
On remarque qu'il y a une surestimation assez importante ($\sim 20\%$) du paramètre de maille c , qui peut s'expliquer par la nature des liaisons, du type van der Waals, qui lient deux plans X–M–X successifs. La description de ces dernières requiert l'introduction de corrections empiriques sur l'énergie dans le code de calcul³. Les autres paramètres de maille sont proches des valeurs expérimentales avec une erreur ne dépassant pas les 2%, ce qui est très acceptable compte tenu du fait que les pseudo-potentiels de type GGA ont tendance à surestimer les paramètres de maille [8]. Les résultats retrouvés pour les paramètres structuraux constituent une première validation pour les pseudo-potentiels choisis.

Remarque : Le travail principal présenté dans cette thèse porte principalement sur

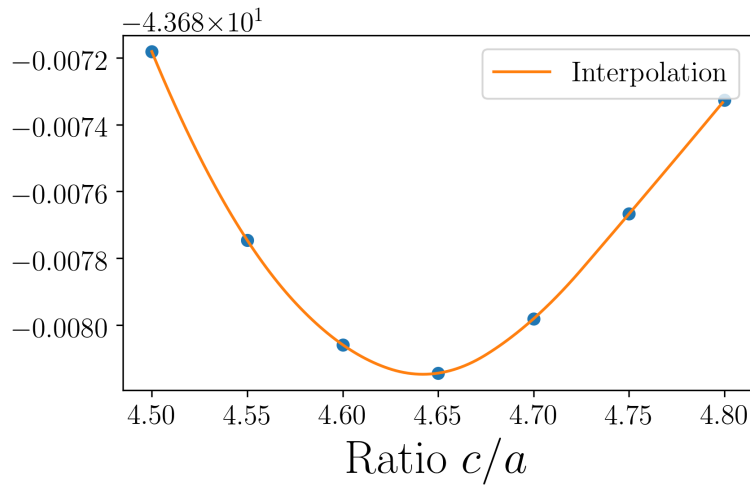
2. Une double vérification consiste à augmenter la densité de points autour du minimum localisé, selon la précision désirée

3. De plus récentes versions de VASP et de Quantum Espresso prennent en charge les corrections vdW

les monocouches TMDs. Nous pouvons alors faire abstraction de la forte surestimation du paramètre c tant que les autres paramètres de maille sont bien définis.



(a)



(b)

FIGURE 4.3 – **a**, Minimisation de l'énergie en fonction du paramètre de maille a pour le bulk MoS_2 . **b**, Minimisation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour le même système.

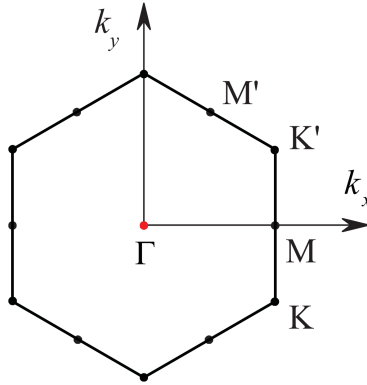


FIGURE 4.4 – a, Zone de Brillouin à 2 dimensions avec les points de haute symétrie.

4.1.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques sont représentées sur la figure 4.5 avec les structures de bandes et densités d'états projetées par atome pour les 2 systèmes en volume. La structure de bandes a été calculée dans la zone de Brillouin le long des points de haute symétrie $\Gamma - M - K - \Gamma$ (voir figure 4.4), en incluant le couplage spin-orbite. Nos calculs indiquent que les matériaux sont semi-conducteurs avec des band-gap indirects situés entre Γ et K avec les valeurs 1.56 eV et 1.42 eV pour WS_2 et MoS_2 respectivement. Les valeurs expérimentales pour le band-gap sont 1.35 eV pour WS_2 et 1.23 eV pour MoS_2 [9, 10]. Cependant, nos résultats situent la transition entre le point Γ et K (représenté par une flèche dans la figure 4.5) tandis que les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux situent ce band-gap entre Γ et $(\Gamma - K)/2$ (noté Q). Nous pouvons expliquer cette déviation par la surestimation de la distance inter-plans qui résulte de la relaxation. Une description du caractère orbitale des bandes de la référence [11] permet de voir que les contributions principales pour le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction viennent de l'hybridation des orbitales d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} du métal de transition M, et les orbitales p_x, p_y et p_z du chalcogène X. La contribution la plus importante pour la bande de valence au point K vient de l'hybridation des orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ du métal avec p_x, p_y du chalcogène tandis que la contribution principale de la bande de conduction vient de d_{z^2} . On peut aussi prédire que la forme de la bande de conduction et celle de la bande de valence autour de Γ sont sensibles à la distance inter-plans en impliquant les extensions spatiales des orbitales hybridées qui

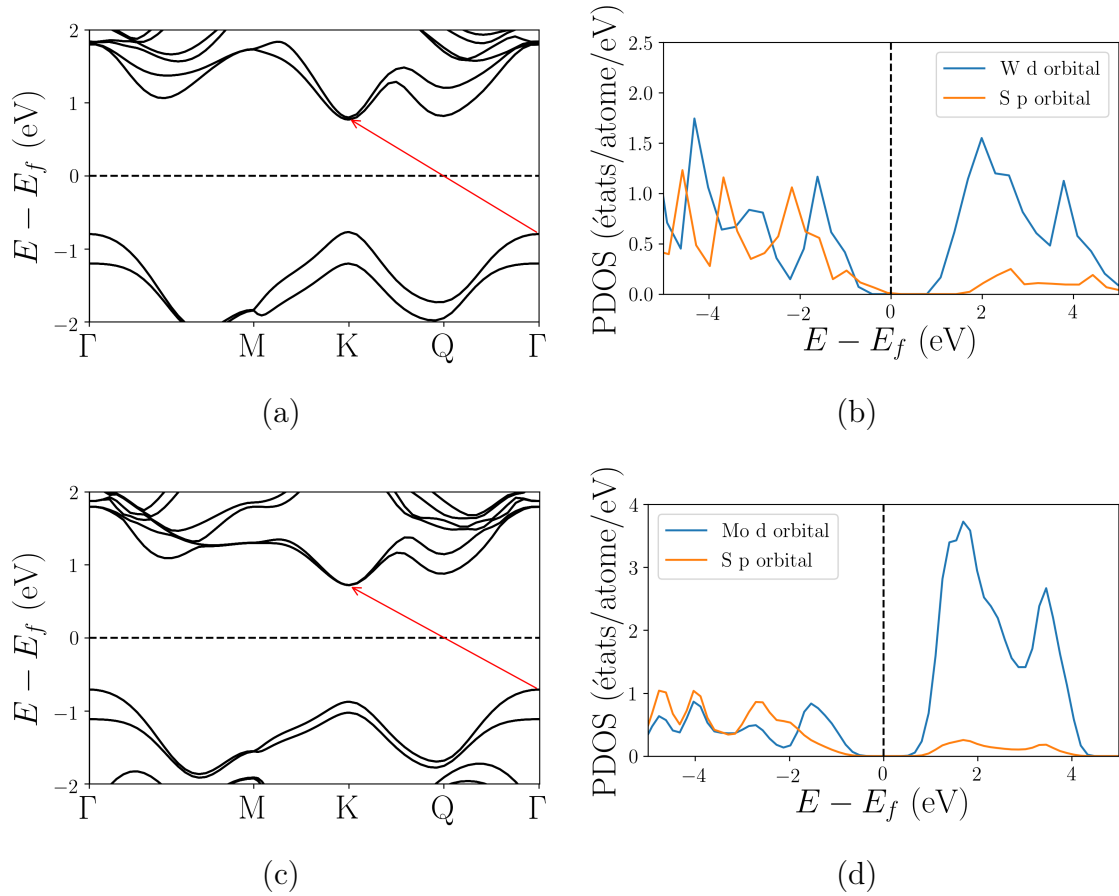


FIGURE 4.5 – **a**, Structure de bandes électroniques avec couplage spin-orbite du bulk WS₂, la flèche représente, le gap indirect. **b**, Densité d'états projetée par atome pour le bulk WS₂. **c**, Structure de bandes électroniques avec couplage spin-orbite du bulk MoS₂. **d**, Densité d'états projetée par atome pour le bulk MoS₂

les constituent [12, 11].

Les calculs *ab initio* des références [11, 10, 13, 5, 14] prennent comme paramètres de départ les paramètres expérimentaux pour la structure cristalline. Afin d'obtenir des résultats comparables, nous avons décidé de simuler les propriétés électroniques en utilisant le rapport c/a expérimental dans nos calculs. Ceci nous permet de corriger la surestimation de la distance inter-plans qui tend à minimiser les interactions et l'hybridation. Les résultats sont présentés sur la figure 4.6

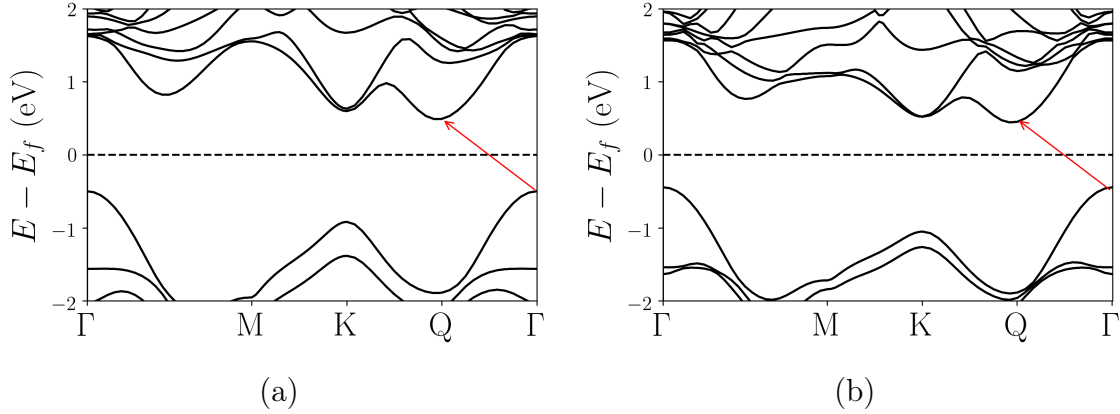


FIGURE 4.6 – **a**, Structure de bandes électroniques avec couplage spin-orbite du bulk WS_2 , la flèche rouge représente, le gap indirect. **b**, Structure de bandes électroniques avec couplage spin-orbite pour le bulk MoS_2 .

	Calcul E_g	Theor.			Exp.
		LDA	GGA	GW	
WS_2	$1.52^{(d)}$	$0.89^{(i)}$ [5]	$1.65^{(d)}$ [15]	$2.13^{(d)}$	-
	$0.98^{(i)}$	-	$0.94^{(i)}$ [15]	$1.30^{(i)}$ [15]	1.35 [9]
MoS_2	$1.57^{(d)}$	$1.71^{(d)}$	$1.62^{(d)}$	$2.07^{(d)}$	-
	$0.89^{(i)}$	$0.72^{(i)}$ [16]	$0.88^{(i)}$ [15]	$1.23^{(i)}$ [15]	1.23 [9]

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif des valeurs du band-gap E_g . Les super-scripts (i) et (d) représentent le gap indirect et le gap direct, respectivement.

On remarque tout de suite que le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction aux alentours de Γ ont changé de manière drastique, ceci nous permet de rendre compte de la transition indirecte $\Gamma - Q$ caractéristique des TMDs en volume. Les valeurs retrouvées sont rapportées dans la table 4.2 où l'on peut lire le band-gap calculé $E_g^{(i)}$ pour la transition indirecte $\Gamma - Q$ et $E_g^{(d)}$ pour une transition entre les sommets de la bande de valence et le bas de la bande de conduction au point K .

Les résultats obtenus sont en concordance avec les valeurs théoriques, néanmoins ils sous-estiment le band-gap observé expérimentalement ($\sim 20\%$). Cependant, l'allure des bandes et la position du gap sont mieux décrites et correspondent aux résultats de référence. Comme on peut le voir sur le tableau, utiliser une méthode avancée tel l'approximation GW [17] permet de mieux caractériser le gap et de se rapprocher le

plus des valeurs expérimentales.

4.2 Monocouches WS_2 et MoS_2

L'intérêt principal pour les TMDs est motivé par leurs propriétés électroniques et optiques dans la limite à 2 dimensions, plus spécialement sous leur forme monocouche. La nature des liaisons van der Waals qui lient les plans X-M-X pour former la structure en volume, permet d'obtenir des échantillons stables monocouches par simple clivage mécanique [18] ou exfoliation liquide [19]. Le confinement quantique impacte de manière importante les propriétés électroniques et diélectriques de ces derniers [20]. Nous présentons dans cette section les résultats *ab initio* pour les propriétés électroniques des TMDs WS_2 et MoS_2 dans la limite monocouche.

Structure

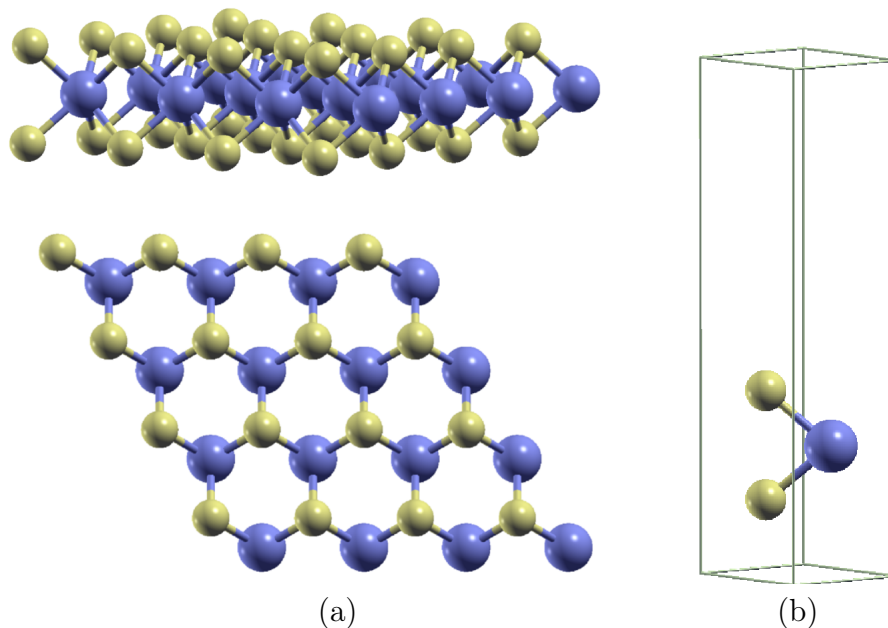


FIGURE 4.7 – **a**, la figure du haut représente une vue de coté d'une monocouche 1H-MX_2 , la figure du bas représente une vue de haut. **b**, Représentation d'un slab pour la simulation d'une monocouche TMD.

La structure de la monocouche TMD, représentée schématiquement sur la figure 4.7(a), est composée comme pour le bulk d'un plan hexagonal d'atomes M entouré de deux autres plans hexagonaux d'atomes X. Si l'on note b la distance entre un atome

M et son plus proche voisin X, et u la distance entre le plan M et le plan X, le cristal ainsi formé produit une structure trigonale prismatique quasi parfaite (figure 4.7.(a)) avec les paramètres b et u proches de leurs valeurs idéales $b \approx \sqrt{7/12}a$ et $u \approx a/2$. Le paramètre a utilisé dans nos calculs, après relaxation, reste le même que pour le bulk [21].

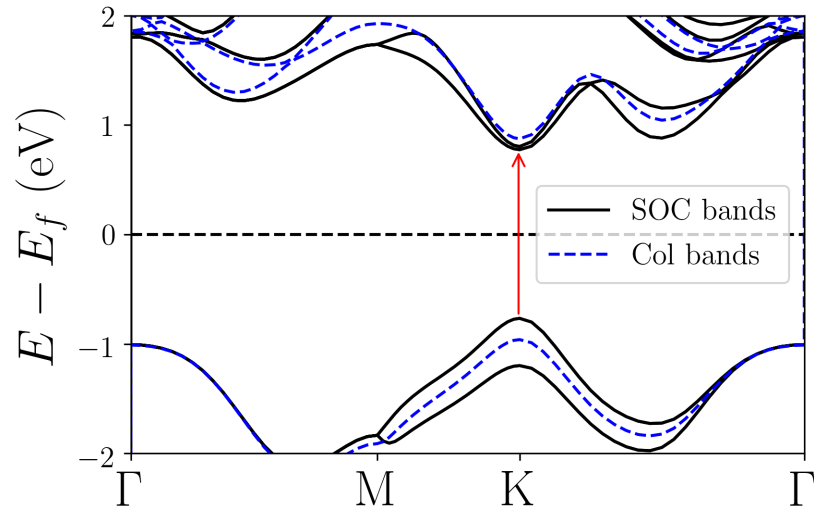
Afin de simuler la surface TMD, nous avons construit une super-cellule (slab, voir figure 4.7.(b)) avec 3 atomes qui constituent notre maille élémentaire, un vide de plus de 15Å est laissé selon la direction z afin de minimiser (voir éliminer) les interactions lorsque l'unité est répétée selon z . Ceci nous permet d'isoler la monocouche et de simuler ses propriétés électroniques.

Propriétés électroniques de la monocouche TMD

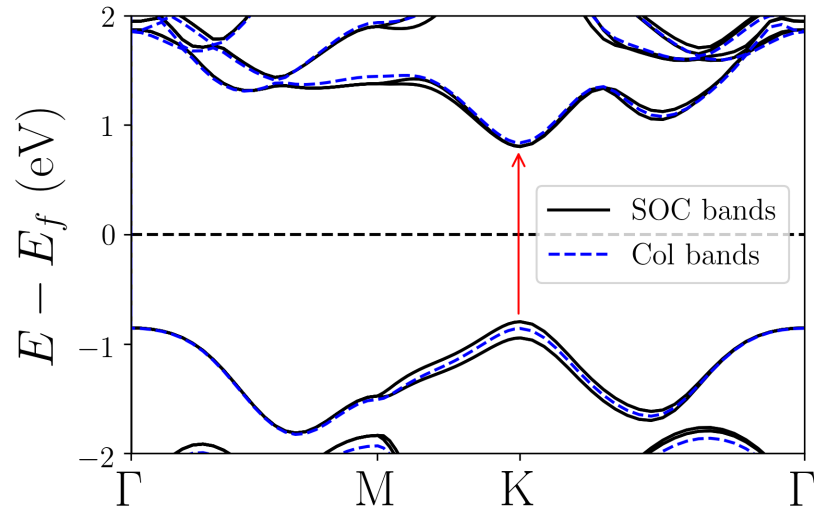
La figure 4.8 représente les structures de bandes calculées pour WS₂ (4.8.(a)) et MoS₂ (4.8.(b)) avec ou sans couplage spin-orbite. Les lignes discontinues en bleue représentent les bandes déterminées dans le cas d'un calcul colinéaire (Col.) et celles en noir représentent les bandes en présence du couplage spin-orbite (SOC). En superposant les deux résultats, pour chaque élément, nous pouvons caractériser les changements induits par le couplage spin-orbite, qui est intrinsèque en réalité, dans la structure électronique de ces deux éléments.

La première chose qu'on remarque est que dès le passage à la monocouche, le band-gap transite d'un band-gap indirecte $\Gamma - Q$ en volume à un band-gap directe en surface situé dans la vallée K (et K' par symétrie). Cette transition constitue justement l'une des principales propriétés de ces matériaux, ceci peut être rapporté à l'effet du confinement quantique dans ces derniers. Les valeurs calculées du band-gap sont de 1.55 eV pour WS₂ et 1.61 eV pour MoS₂ contre les valeurs expérimentales de 1.98 eV et 1.83 eV respectivement. On réfère aux extrema présentés par la structure de bandes autour de K par vallée.

Les propriétés électroniques des deux matériaux est quasiment identique, la différence principale que l'on observe est dans la séparation (le splitting) de la bande de



(a)



(b)

FIGURE 4.8 – **a**, Structure de bandes électroniques du WS₂. **b**, Structure des bandes électroniques du MoS₂. Les lignes continues (noir) représentent la structure de bandes en présence du couplage spin-orbite (SOC) et les lignes discontinues (bleu) représentent la structure de bandes en l'absence du couplage spin-orbite (Col.). La flèche rouge représente la transition directe (band-gap).

valence autour du point de haute symétrie K , qui est due au couplage spin-orbite. Tandis qu'elle est de l'ordre de ~ 150 meV pour MoS₂ en parfait accord avec les résultats expérimentaux de 150 [22] et 170 [23] meV, pour l'élément plus lourd WS₂ elle est de l'ordre de ~ 420 meV aussi en parfait accord avec les prédictions théoriques 456 et 425 [23] meV et résultats expérimentaux ~ 400 meV [24]. Le couplage spin-orbite induit aussi un splitting, moins important, dans la bande de conduction, comme il peut être observé sur la figure 4.8. La présence du couplage spin-orbite la dégénérescence de Kramer est établie dans le bulk MX₂ $E^\uparrow(\mathbf{k}) = E^\downarrow(\mathbf{k})$ par la combinaison de la symétrie d'inversion du temps $E^\uparrow(\mathbf{k}) = E^\downarrow(-\mathbf{k})$ et de la symétrie d'inversion $E^\uparrow(\mathbf{k}) = E^\uparrow(-\mathbf{k})$ [25, 26]. Mais en l'absence de la symétrie d'inversion, qui est explicitement brisée dans la monocouche TMD, le système montre un spin-splitting des bandes d'énergie, excepté pour des points \mathbf{k} avec des symétries spéciales dans la zone de Brillouin. Dans notre cas, ce splitting se produit le long de $\Gamma - K$, et diffère en magnitude entre WS₂ et MoS₂.

On peut assigner un signe à la séparation (splitting) d'une bande n en calculant différence $\Delta_n^{SOC}(\mathbf{k}) = E^\uparrow(\mathbf{k}) - E^\downarrow(\mathbf{k})$. La présence de la symétrie de renversement du temps implique que $\Delta_n^{SOC}(\mathbf{k}) = -\Delta_n^{SOC}(-\mathbf{k})$, ce qui indique un splitting de signe opposé aux points K et K' [27, 26].

Dans les matériaux à 2D avec une structure hexagonale, les vallées K et K' sont liées entre elles par la symétrie de renversement du temps. Afin de pouvoir manipuler ce degré de liberté binaire il faut introduire une quantité physique mesurable qui permet de distinguer les vallées $\pm K$. Cet indice est introduit sous forme de pseudo-spin de vallée $\tau_z = \pm 1$ [28]. Ce concept est à la base de la vallée-tronique des matériaux à 2D. [29]

Une projection de spin sur l'axe S_z permet de voir qu'au niveau de Fermi les bandes de valence et de conduction aux vallées K et K' exhibent une forte contribution de spins polarisés up (\uparrow) ou down (\downarrow). L'autre effet remarquable est que le spin est verrouillé à la vallée où il se trouve, sur la figure 4.9 la bande de valence au niveau de Fermi présente un spin up à la vallée K et un spin down à la vallée K' et inversement pour la bande de conduction, malgré le faible splitting associé à cette dernière. Cet effet est connu sous le nom de *spin-valley locking* [28, 30, 31, 32]. Nous pouvons voir alors que ces vallées sont inéquivalentes mais dégénérées. Un des effets découlant de cette inéquivalence est

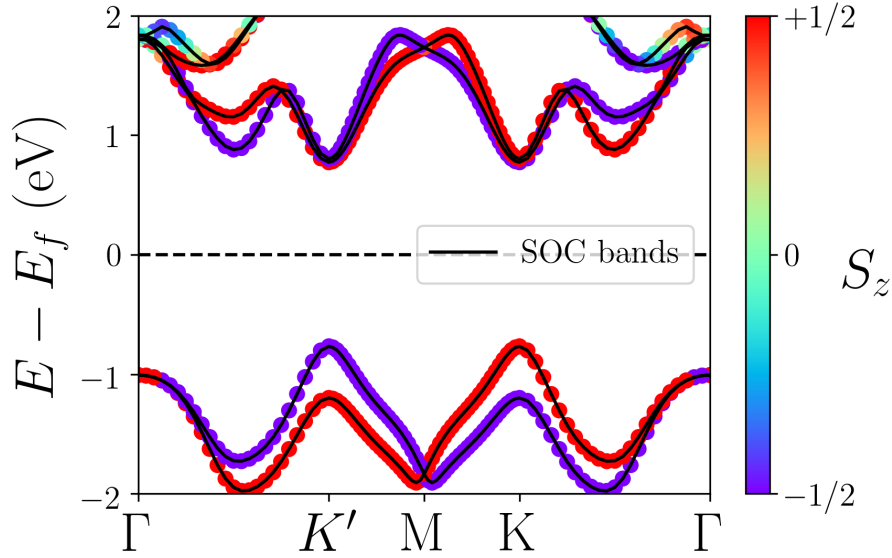


FIGURE 4.9 – a, Structure de bandes électroniques du WS_2 en présence du couplage spin-orbit (SOC bands) avec une projection de spin sur l'axe S_z .

l'effet Hall de vallées [33].

La brisure de la symétrie d'inversion engendre un moment magnétique orbital \mathbf{m} (issue de la précession du paquet d'onde électronique) [28, 33, 30], qui établit des règles de sélection uniques dépendantes des vallées lorsqu'il est couplé à un champ magnétique externe. L'absorption de la lumière circulairement polarisée gauche (σ^+) ou droite (σ^-) correspondant à une transition où $\Delta m = \pm 1$ n'est permise que sur une vallée spécifique [34] (voir chapitre 1). Ce phénomène est appelé dichroïsme circulaire vallée-sélectif [35].

De récents travaux ont montré que la dégénérescence des vallées dans les TMD peut être levée avec l'application d'un champ magnétique externe, dans un processus appelé *Valley Zeeman splitting* [37, 36, 38]. La figure 4.10 est une représentation schématique du shift Zeeman induit par un champ magnétique externe. Les lignes discontinues (continues) sont les bandes de valence et de conduction à champ magnétique nul (positif), avec les couleurs bleue et rouge qui dénotent les spins up et down respectivement. Dans leur interprétation, le shift Zeeman total observé est déterminé par la somme de trois contributions au moment magnétique total, qui mène à considérer un facteur g effectif

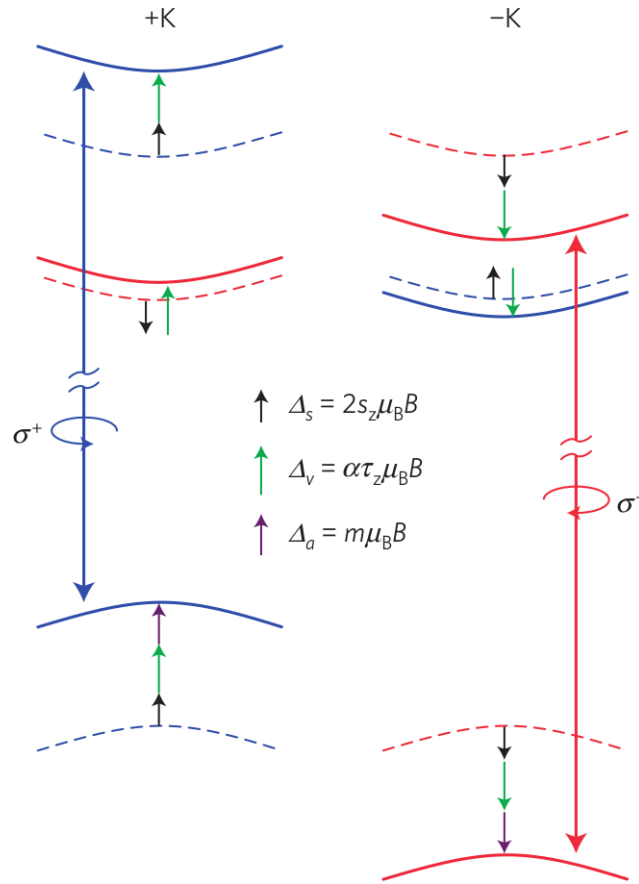


FIGURE 4.10 – Représentation schématique des niveaux d'énergie qui montre les principales contributions aux shifts Zeeman (noir pour le spin, vert pour les vallées, violet pour les orbitales atomiques) [36].

différent de 2.

Le shift dû au moment magnétique de spin $\Delta_s = s_z \mu_B \mathbf{B}$ (flèche noire sur la figure 4.10) n'affecte pas la résonance optique vu que les transitions optiques conservent le spin de sorte à ce que l'effet sur l'état initial et final reste le même. Cependant, la contribution des orbitales atomiques affecte les transitions optiques à cause du fait que les bords de la bande de conduction sont principalement constitués d'orbitales d avec $m = 0$, tandis que la bande de valence provient principalement de contributions d avec $m = 2$ sur la vallée $+K$ et $m = -2$ sur la vallée $-K$. Ceci contribue à l'observation

d'un shift de $\Delta_\alpha = 2\tau\mu_B\mathbf{B}$, où $\tau = \pm 1$ est l'indice pour les vallées $\pm K$, pour le sommet de la bande de valence (flèche en violet) tandis que le shift n'est pas présent pour la bande de conduction. La contribution du moment magnétique de vallée (flèche en vert sur la figure 4.10) au shift Zeeman est donnée par $\Delta_v = m_\tau\mathbf{B}$, avec $m_\tau = \alpha_i\tau\mu_B$ où α_i le facteur g pour les bandes i ($i = c, v$).

Dans notre travail nous investiguons l'effet de la brisure de la symétrie de renversement du temps, non pas par l'application d'un champ magnétique extérieur, mais en rajoutant une surcouche magnétique d'un métal de transition à la monocouche TMD créant ainsi un matériau qui associe les propriétés du TMD au magnétisme du métal. Matériau dont les propriétés restent à déterminer.

4.3 Couches monoatomiques de métaux de transition déposées sur une monocouche TMD :

Dans cette section, nous présentons les résultats DFT pour des couches monoatomiques des métaux de transitions Fe, Co et Ni, déposées sur les monocouches TMD. Nous entamons notre description par une analyse de la structure cristalline, puis nous calculons les propriétés électroniques de ces matériaux qui présentent plusieurs caractéristiques héritées de la monocouche TMD (Fort couplage spin-orbite, absence de la symétrie d'inversion) et d'autres apportées par les métaux de transition déposés (magnétisme, brisure de la symétrie de renversement du temps), qui laissent présager de nouvelles propriétés remarquables dans ces nouveaux composés.

4.3.1 Structure

Afin de simuler le dépôt d'une couche monoatomique sur une monocouche TMD, nous avons relaxé plusieurs configurations possibles pour les positions atomiques des atomes du métal de transition (MT) déposé. La figure 4.11, qui représente la vue de haut du système, montre la structure la plus stable, où les atomes du MT se retrouvent au-dessus des atomes du métal TMD. La structure est toujours caractérisée par l'absence d'un centre d'inversion.

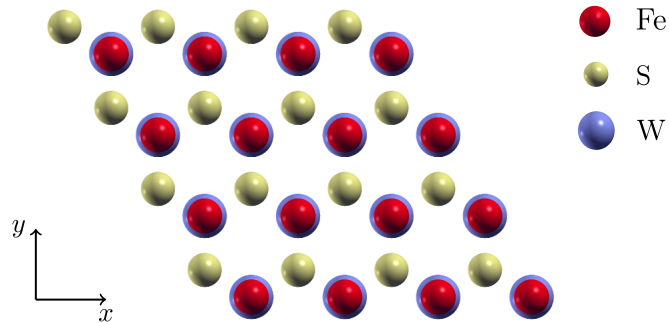
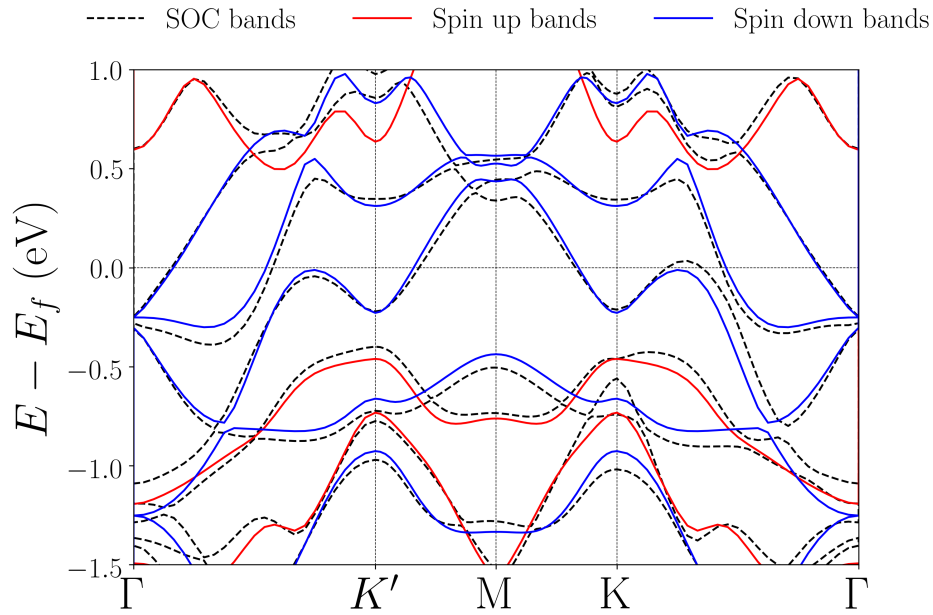
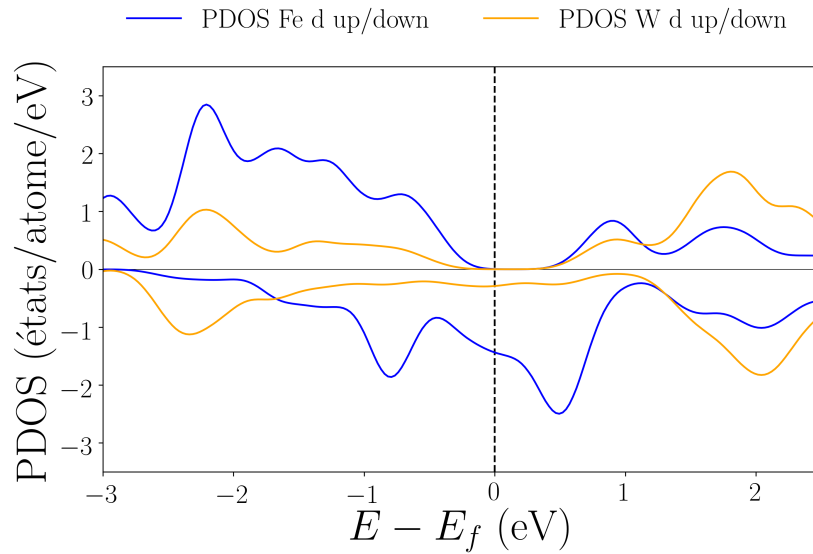


FIGURE 4.11 – **a**, Structure du Fe/WS₂, vue de haut.

La relaxation des différentes structures MT/MX₂ a été réalisée en assurant un critère de convergence de 10^{-07} eV sur l'énergie et 10^{-04} eV · Å⁻¹ sur les forces.

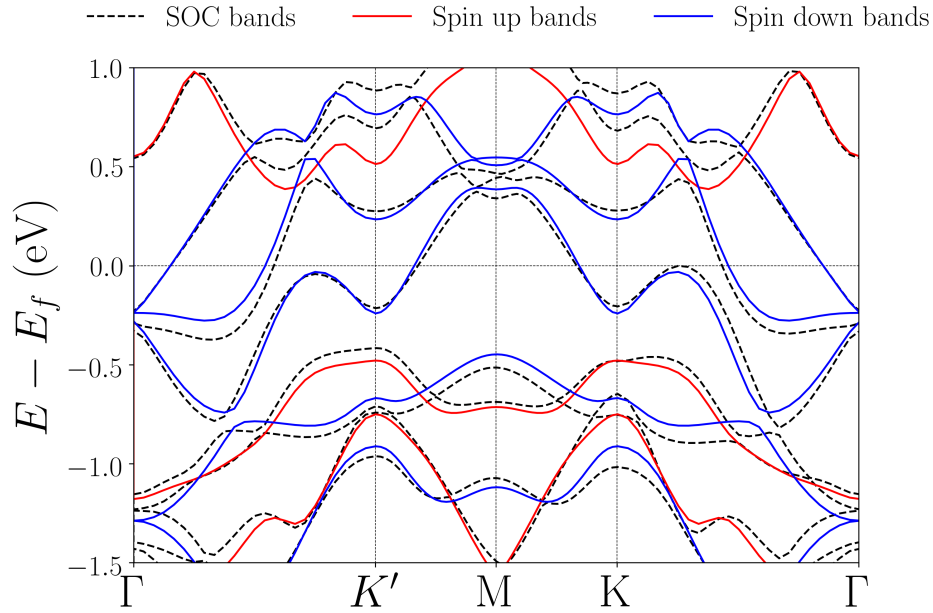


(a)

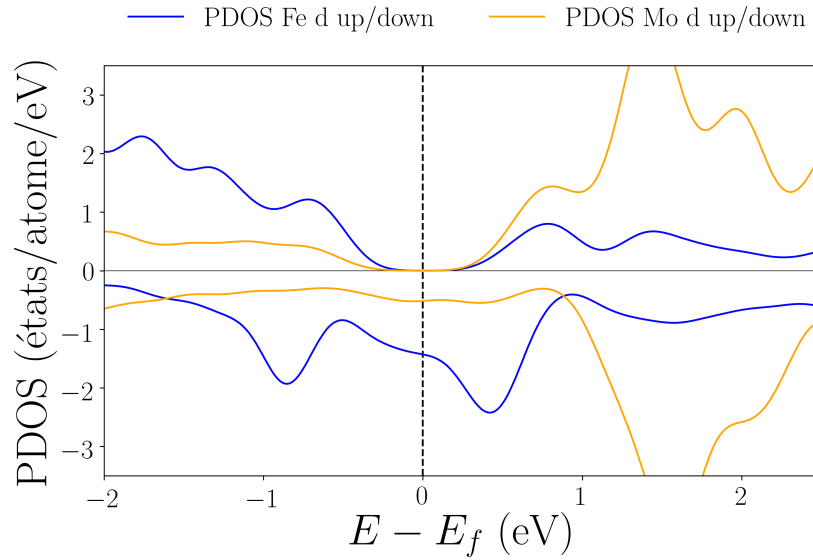


(b)

FIGURE 4.12 – **a**, Structure de bandes pour Fe/WS₂, les lignes continues rouges et bleues représentent les bandes en l'absence du couplage spin-orbite pour les spin up et down, respectivement. Les lignes discontinues représentent les bandes en présence du couplage spin orbit (SOC). **b**, Densité d'états projetée par atomes pour le Fe/WS₂.



(a)



(b)

FIGURE 4.13 – **a**, Structure de bandes pour Fe/MoS₂, les lignes continues rouges et bleues représentent les bandes en l’absence du couplage spin-orbite pour les spin up et down, respectivement. Les lignes discontinues représentent les bandes en présence du couplage spin orbit (SOC). **b**, Densité d’états projetée par atomes pour le Fe/MoS₂.

4.3.2 Propriétés électroniques du Fe/MX₂

Dans cette section nous analysons les propriétés électroniques du Fe/WS₂ et Fe/MoS₂ à partir des calculs DFT. Nous entamons notre analyse par le système Fe déposé sur WS₂, la figure 4.12.(a) représente la structure de bandes électronique calculée dans la zone de Brillouin à 2 dimensions suivant le chemin $\Gamma - K' - M - K - \Gamma$. Les lignes continues représentent la structure de bandes en l'absence du couplage spin-orbite avec les lignes rouges pour la composante spin-up (\uparrow) et les lignes bleues pour la composante spin-down (\downarrow). Les lignes discontinues (noir) sont les bandes en présence du couplage spin-orbite.

La figure 4.12.(b) représente la densité d'états projetée par atome pour les orbitales *d*.

Les résultats DFT montrent que le système est ferromagnétique avec un moment total de $2 \mu_B$, en accord avec de précédents résultats [39].

Nous commençons par analyser la structure de bandes en l'absence du couplage spin-orbite (lignes continues) de la figure 4.12.(a), nous remarquons que seules les bandes de nature spin down peuplent le niveau de Fermi, ce qui montre un comportement demi-métallique. Cette observation est confirmée dans la densité d'états projetée de la figure 4.12.(b) qui montre qu'un gap de ~ 0.8 eV est présent pour les spins majoritaires et que les états au niveau de Fermi viennent principalement des orbitales *d* du Fe avec une légère hybridation avec les états *d* du W. On peut considérer que les propriétés du matériau au niveau de Fermi sont principalement dictées par les états du Fe. On note aussi que la structure électronique en l'absence du couplage spin-orbite est symétrique pour les vallées *K* et *K'* (C'est-à-dire que sous la transformation $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ les énergies sont égales i.e $E_{n\mathbf{k}} = E_{n(-\mathbf{k})}$).

En considérant les effets du couplage spin-orbite sur la structure de bandes nous obtenons la structure montrée par les lignes discontinues noires de la figure 4.12.(a). Deux effets majeurs peuvent être remarqués. Le premier étant un shift des états d'énergie généralisé \mathbf{k} -dépendant des bandes par rapport aux états colinéaires, pour atteindre un maximum de ~ 170 meV en *K* situé autour de -0.7 . Le second effet remarquable,

est l'inéquivalence des vallées K et K' , où $E_{n\mathbf{k}} \neq E_{n(-\mathbf{k})}$. C'est le splitting Zeeman de vallées, causé principalement par la brisure de la symétrie de renversement du temps par le magnétisme induit par la monocouche de Fe, l'absence de la symétrie d'inversion dans le système et la présence du couplage spin-orbite [29]. Cette levée de dégénérescence donne naissance à une propriété unique pour la structure de bandes autour de K qui n'as pas de contrepartie autour de K' . On remarque l'apparition de ce qu'on peut appeler une poche de trous le long $\Gamma - K$ tandis que les états le long de $\Gamma - K'$ sont entièrement occupés. La somme de ces propriétés rend ce matériau intéressant pour l'exploration des propriétés optique qui peuvent prendre avantage du degré de liberté de vallée.

Même chose que pour le Fe/WS₂, la structure de bandes du Fe/MoS₂, figure 4.13.(a) montre que le comportement reste globalement le même. En l'absence du couplage spin-orbite le système présente la même occupation pour le niveau de Fermi que pour le Fe/WS₂, c'est-à-dire, une exclusivité des bandes à caractère spin down qui suggèrent le même comportement demi-métallique. La densité d'états projetée, représentée sur la figure 4.13, définit les états au niveau de Fermi comme venant principalement de la contribution des orbitales d du Fe avec une faible hybridation avec les états d du Mo. Sans la contribution du couplage spin-orbite, nous avons la même symétrie dans la structure de bandes, où on observe le même comportement autour des vallées K et K' .

Lors de l'inclusion du couplage spin-orbite dans nos calculs, les changements apportés à la structure de bandes restent, eux aussi, globalement les mêmes que pour le Fe/WS₂. Les bandes se déplacent par rapport à celles calculée dans le cas colinéaire avec la même dépendance en \mathbf{k} . Il est à noter par contre que l'effet est moindre que pour le W, ce dernier étant plus lourd que le Mo les effets relativistes y sont plus important. On remarque aussi que malgré la dissymétrie apportée par le SOC qui a quasiment le même effet sur les bandes du Fe/MoS₂ que pour le Fe/WS₂, nous n'observons plus la poche de trous qui apparaissait autour de la vallée K pour le second. Ceci peut être lié justement au shift plus faible des bandes dans le cas du Mo.

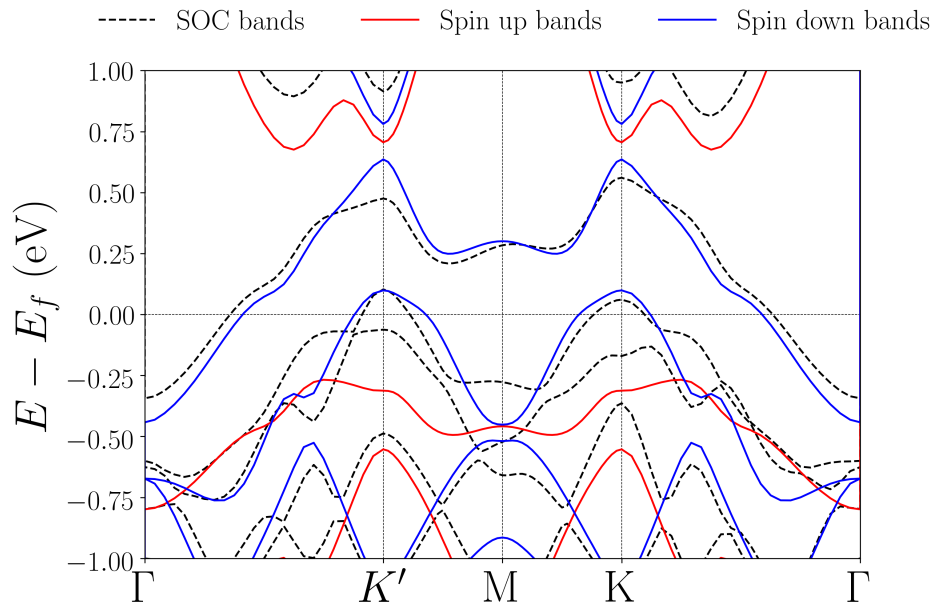
On peut alors résumer les effets apportés par le dépôt d'une monocouche magnétique de Fe sur MX₂ par les principales observations sur les propriétés électroniques :

- Les deux systèmes Fe/WS₂ et Fe/MoS₂ sont ferromagnétiques avec un moment de $2 \mu_B$.
- Les deux systèmes exhibent un comportement demi-métallique, avec un gap pour les spins majoritaires ~ 0.8 eV.
- Le couplage spin-orbite induit un shift global et \mathbf{k} -dépendant des niveaux d'énergie avec un maximum de ~ 170 meV dans le cas du W et ~ 82 meV dans le cas du Mo. Ce dernier induit aussi une levée de dégénérescence aux points de croisement des bandes.
- Le shift des bandes d'énergie se fait de manière asymétrique autour des vallées K et K' .
- L'apparition, dans le cas du Fe/WS₂, d'une région non occupée le long de $\Gamma - K$ sans équivalent le long de $\Gamma - K'$.
- De manière globale, le comportement du Fe/MoS₂ est similaire à celui du Fe/WS₂, mais le couplage spin-orbite est plus fort dans le second.

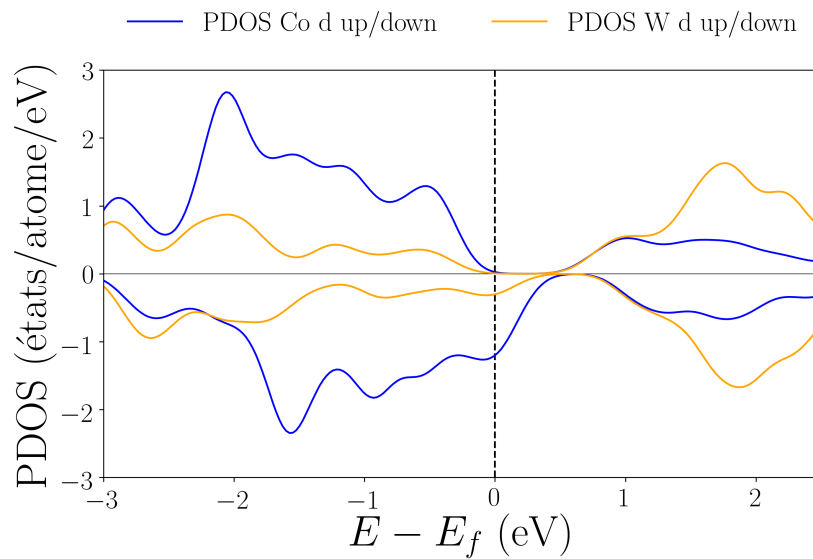
4.3.3 Propriétés électroniques du Co/MX₂

Le dépôt d'une couche monoatomique de Co sur WS₂ et MoS₂ présente la même configuration structurale que pour le Fe/WS₂. les systèmes se trouvent être ferromagnétiques avec un moment magnétique de $0.87 \mu_B$ pour Co/WS₂ et $0.68 \mu_B$ pour Co/MoS₂.

L'analyse des propriétés électronique du Co/WS₂ montre que la structure de bandes, figure 4.14(a) au niveau de Fermi est peuplée de bandes à caractère spin down qui suggère le même comportement demi-métallique que pour le cas du Fe. La même observation est faite dans l'analyse de la densité d'états, représentée sur la figure 4.14(b), où les états au niveau de Fermi viennent majoritairement de la contribution de la couche d du Co avec une faible hybridation avec les orbitales d du W. Les deux bandes de valence immédiatement au niveau de Fermi, qui sont de spin opposé sont intéressantes pour l'investigation de transition induisant un retournement de spin (spin-flip). La bande de valence au niveau de Fermi présente des états non occupés exactement aux vallées K et K' suggérant des transitions entre la bande entièrement occupée de caractère spin up (rouge) et les états non occupés de la bande supérieure exactement aux vallées, prenant ainsi avantage de l'inéquivalence de ces dernières.



(a)



(b)

FIGURE 4.14 – **a**, Structure de bandes pour Co/WS_2 , les lignes continues rouges et bleues représentent les bandes en l'absence du couplage spin-orbite pour les spins up et down, respectivement. Les lignes discontinues représentent les bandes en présence du couplage spin orbit (SOC). **b**, Densité d'états projetée par atomes pour le Co/WS_2 .

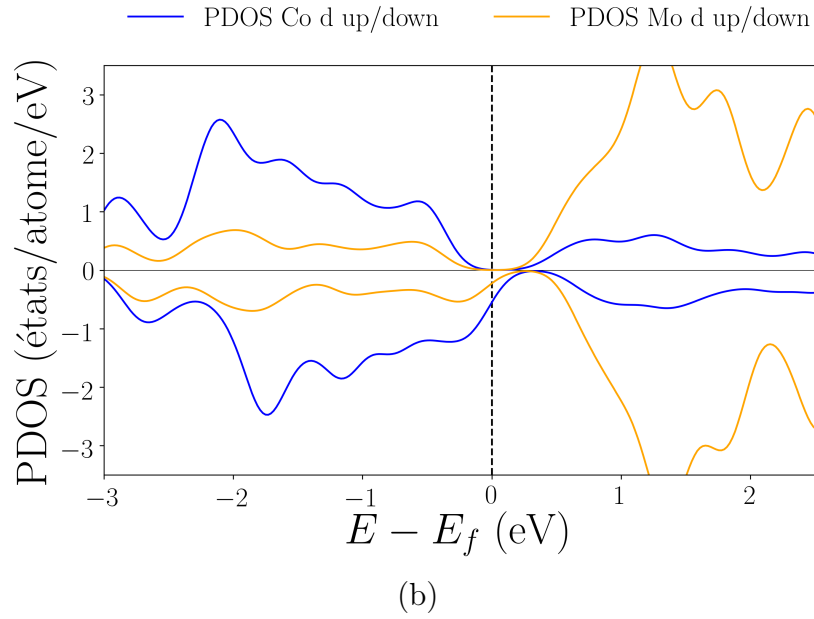
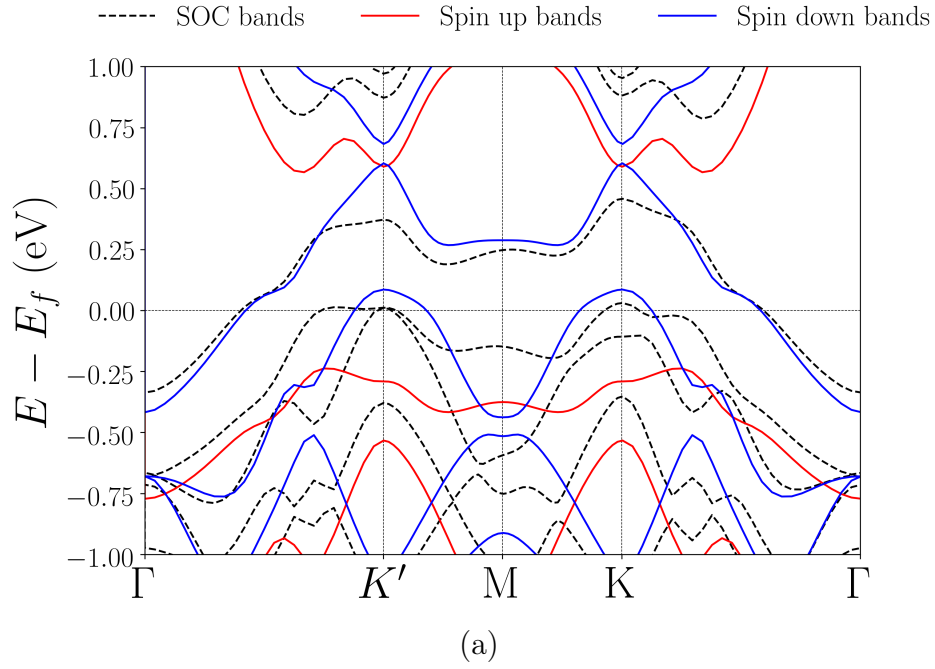


FIGURE 4.15 – **a**, Structure de bandes pour Co/MoS₂, les lignes continues rouges et bleues représentent les bandes en l’absence du couplage spin-orbite pour les spins up et down, respectivement. Les lignes discontinues représentent les bandes en présence du couplage spin orbit (SOC). **b**, Densité d’états projetée par atomes pour le Co/MoS₂.

L'inclusion du couplage spin-orbite produit un grand impact sur la structure de bandes, principalement celles qui sont proches du niveau de Fermi. On observe toujours le même shift \mathbf{k} -dépendant, avec un maximum de 260 meV situé sur K' . La dégénérescence de vallées est aussi levée par la contribution du fort couplage spin-orbite et la brisure de la symétrie de renversement du temps, induite par le magnétisme du Co.

La même étude est réalisée sur le Co/MoS₂. Elle montre que la structure de bandes, représentée sur la figure 4.15.(a), est quasiment identique à celle du Co/WS₂, et que le comportement des deux matériaux reste le même, avec un moment magnétique plus faible dans ce dernier. Comme on peut le voir sur la densité d'états (figure 4.15.(b)) qui montre des orbitales d du Co faiblement hybridées avec les orbitales d du Mo, avec un niveau de Fermi situé quasiment à la limite de ces contributions. Le gap entre les états occupés et les états non occupés pour les spins majoritaires est d'environ $\sim 0.5\text{ eV}$.

Les bandes calculées en incluant le couplage spin-orbite (lignes discontinues), présentent les mêmes effets que pour les systèmes précédents, i.e levée de la dégénérescence aux points d'intersection des bandes, shift des niveaux d'énergies k -dépendant et vallée-dépendant. Effets qui sont relativement plus faibles que pour le W, avec un maximum de $\sim 200\text{ meV}$ situé au point K' .

4.3.4 Propriétés électroniques du Ni/MX₂

Le système construit par le dépôt de la couche monoatomique de Ni sur la monocouche TMD MX₂ se révèle être non-magnétique, contrairement aux Co et Fe.

La structure de bandes du Ni/WS₂, représentée sur la figure 4.16.(a), en l'absence du couplage spin-orbite présente des bandes spin up confondues avec les bandes spin down, ces dernières sont alors énergétiquement dégénérées en l'absence de magnétisme. Ceci peut être observé sur la densité d'états du système, représentée sur la figure 4.16.(b), où on peut voir que les densités pour les spins up et down sont symétriques, on y voit aussi que la position du niveau de Fermi suggère que le système est un semi-conducteur avec un gap direct de $\sim 0.85\text{ eV}$ situé sur les vallées K et K' qui sont dégénérées. L'inclusion

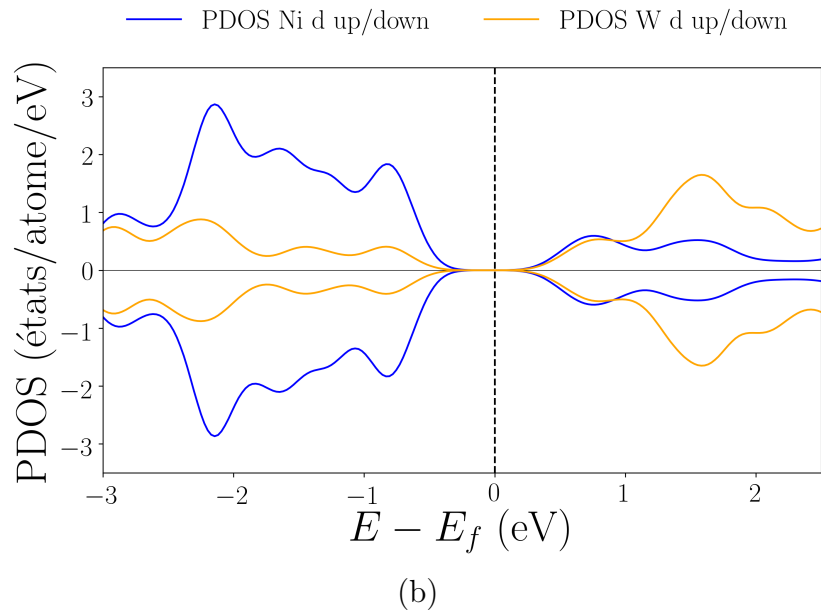
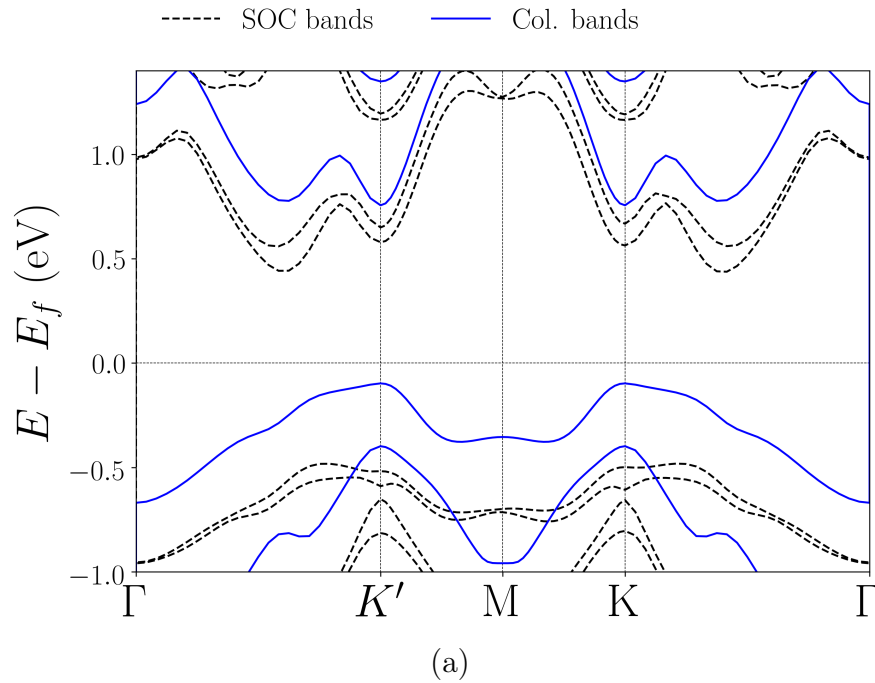


FIGURE 4.16 – **a**, Structure de bandes pour Ni/WS₂, les lignes continues rouges et bleues représentent les bandes en l’absence du couplage spin-orbite pour les spins up et down, respectivement. Les lignes discontinues représentent les bandes en présence du couplage spin orbit (SOC). **b**, Densité d’états projetée par atome pour le Ni/WS₂.

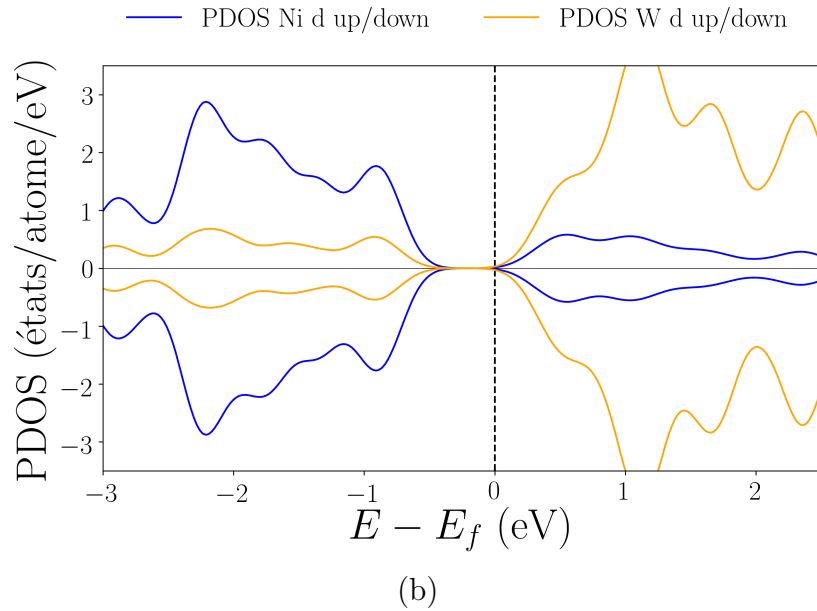
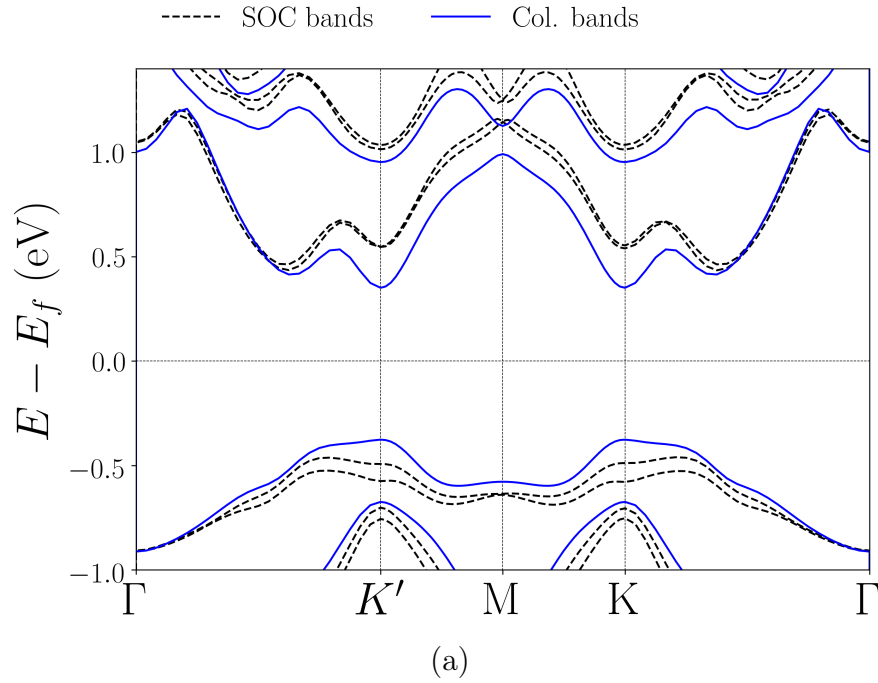


FIGURE 4.17 – **a**, Structure de bandes pour Ni/MoS₂, les lignes continues rouges et bleues représentent les bandes en l’absence du couplage spin-orbite pour les spin up et down, respectivement. Les lignes discontinues représentent les bandes en présence du couplage spin-orbite (SOC). **b**, Densité d’états projetée par atomes pour le Ni/MoS₂.

du couplage spin-orbite a principalement comme effet la levée de la dégénérescence de spin. Comme on peut le voir (sur la figure 4.16.(a)), chaque bande est scindée en deux branches, sauf au point de haute symétrie M où ces dernières s'entre coupent. L'effet du couplage spin-orbite montre un maximum d'environ ~ 145 meV aux alentours -0.5 eV pour les vallées K et K' . Une analyse de la projection de spin sur S_z permet de voir que les vallées K et K' sont inéquivalentes, où le caractère de spin est bloqué sur la vallée à l'instar de ce qui a été observé sur la monocouche TMD. Le second effet important du couplage spin-orbite est la transition vers un band gap indirect situé entre Γ et K (K'), le shift en énergie est important pour la bande de conduction sur les vallées, ce qui fait que le minimum de la bande n'est plus situé sur K (K') mais entre Γ et K (K'). Pour la bande de valence, on observe un aplatissement des bandes sur les vallées et un shift en énergie autour de ses dernières qui définit le maximum de la bande en un point situé entre Γ et K (K').

Un moment magnétique total infinitésimal apparaît lors de l'inclusion du SOC qui a pour effet une légère déviation des niveaux d'énergie sur K et K' d'environ ~ 20 meV, qui permet de distinguer entre ces deux vallées.

À l'instar du Ni/WS₂, le Ni/MoS₂ présente globalement le même comportement. En l'absence du couplage spin-orbite le système est non magnétique et la densité d'états représentée sur la figure 4.17 suggère aussi un caractère semi-conducteur avec un gap ~ 0.73 eV. Le couplage spin-orbite produit la levée de la dégénérescence de spin et le band gap subit la même transition vers un gap indirect à cause du shift en énergie \mathbf{k} -dépendant qui change la forme de la bande de valence et de conduction.

Dans ce chapitre nous avons rapporté les résultats *ab initio* trouvés pour les films monoatomiques de différents métaux de transition (Fe,Co et Ni) déposés sur les monocouches TMD (WS₂ et MoS₂). Nous avons pu simuler les différentes propriétés qui résultent de la combinaison de différents effets dont certains sont inhérents à la structure 2D TMD et d'autres apportées par la surcouche magnétique. Pour la suite de notre travail, nous avons décidé de retenir le système Fe/WS₂, que nous avons estimé être le plus intéressant pour l'étude des excitations optiques induite par un champ externe. La structure de bande calculée pour ce dernier a montré plusieurs propriétés intéressantes pour des applications technologiques la demi-métallicité et la levée de la dégénérescence

de vallée qui, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, permet le contrôle de ce nouveau degré de liberté.

Bibliographie

- [1] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, Jun 1976.
- [2] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, Jan 1999.
- [3] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, Dec 1994.
- [4] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, Oct 1996.
- [5] A. Kumara and P. K. Ahluwalia. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W ; X = S, Se, Te) from ab-initio theory : New direct band gap semiconductors. *European Physical Journal B*, 85(6) :18–22, 2012.
- [6] R A Bromley, A D Yoffe, and R B Murray. Band Structures of Some Transition-Metal Dichalcogenides .3. Group Vi a - Trigonal Prism Materials. *Journal of Physics Part C Solid State Physics*, 5(7) :759–&, 1972.
- [7] W J Schutte, J L D E Boer, and F Jellinek. Structures of Tungsten Disulfide and Diselenide. *System*, 209(2) :207–209, 1987.
- [8] Lianhua He, Fang Liu, Geoffroy Hautier, Micael J. T. Oliveira, Miguel A. L. Marques, Fernando D. Vila, J. J. Rehr, G.-M. Rignanese, and Aihui Zhou. Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations. *Phys. Rev. B*, 89 :064305, Feb 2014.
- [9] K. K. Kam and B. A. Parkinson. Detailed photocurrent spectroscopy of the semi-conducting group VIB transition metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(4) :463–467, feb 1982.
- [10] Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W and X = S, Se). *Annalen der Physik*, 526(9-10) :347–357, 2014.

- [11] E. Cappelluti, R. Roldán, J. A. Silva-Guillén, P. Ordejón, and F. Guinea. Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS₂. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88(7) :1–18, 2013.
- [12] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Letters*, 10(4) :1271–1275, apr 2010.
- [13] Th. Böker, R. Severin, A. Müller, C. Janowitz, R. Manzke, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur, and J. Pollmann. Band structure of MoS₂, MoSe₂, and MoTe₂ : Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 64 :235305, Nov 2001.
- [14] S. Lebegue and O. Eriksson. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Phys. Rev. B*, 79 :115409, Mar 2009.
- [15] Hong Jiang. Electronic band structures of molybdenum and tungsten dichalcogenides by the gw approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14) :7664–7671, 2012.
- [16] Wen Huang, Xin Luo, Chee Kwan Gan, Su Ying Quek, and Gengchiao Liang. Theoretical study of thermoelectric properties of few-layer MoS₂ and WSe₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 :10866–10874, 2014.
- [17] Lars Hedin. New method for calculating the one-particle green’s function with application to the electron-gas problem. *Phys. Rev.*, 139 :A796–A823, Aug 1965.
- [18] Changgu Lee, Huguen Yan, Louis E Brus, Tony F Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu. *ACS nano*, 4(5) :2695–700, may 2010.
- [19] Mustafa Coleman, Jonathan N Lotya, Arlene O’Neill, Shane D Bergin, Paul J King, Umar Khan, Karen Young, Alexandre Gaucher, Sukanta De, and Ronan J Smith. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, 331(6017) :568—571, 2011.
- [20] A Kuc, N Zibouche, and T Heine. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide. 245213(June) :1–4, 2011.

- [21] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30) :10451–10453, Jul 2005. 16027370[pmid].
- [22] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin MoS₂ : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :136805, Sep 2010.
- [23] Ashwin Ramasubramaniam. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, 86 :115409, Sep 2012.
- [24] Bo Zhou, L.X. Yang, Fei Chen, Min Xu, Tao Wu, Gang Wu, X.H. Chen, and D.L. Feng. Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂. *ACS nano*, 7(Xx) :1, 791–797, 2013.
- [25] Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, and Ph. Hofmann. Strong spin-orbit splitting on bi surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :046403, Jul 2004.
- [26] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(15) :1–5, 2011.
- [27] K. Komider, J. W. González, and J. Fernández-Rossier. Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88(24) :1–7, 2013.
- [28] Xiaodong Xu, Wang Yao, Di Xiao, and Tony F. Heinz. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. *Nature Physics*, 10(5) :343–350, apr 2014.
- [29] John R. Schaibley, Hongyi Yu, Genevieve Clark, Pasqual Rivera, Jason S. Ross, Kyle L. Seyler, Wang Yao, and Xiaodong Xu. Valleytronics in 2D materials. *Nature Reviews Materials*, 1(11) :16055, aug 2016.
- [30] Di Xiao, Gui Bin Liu, Wanxiang Feng, Xiaodong Xu, and Wang Yao. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides. *Physical Review Letters*, 108(19) :196802, 2012.

- [31] Hualing Zeng, Gui-Bin Liu, Junfeng Dai, Yajun Yan, Bairen Zhu, Ruicong He, Lu Xie, Shijie Xu, Xianhui Chen, Wang Yao, and Xiaodong Cui. Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Scientific reports*, 3 :1608, 2012.
- [32] Nonlinear optical selection rule based on valley-exciton locking in monolayer WS₂. *Light : Science & Applications*, 4(12) :e366–e366, 2015.
- [33] Di Xiao, Ming-Che Chang, and Qian Niu. Berry phase effects on electronic properties. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :1959–2007, Jul 2010.
- [34] Kin Fai Mak and Jie Shan. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nature Photonics*, 10(4) :216–226, 2016.
- [35] Ting Cao, Gang Wang, Wenpeng Han, Huiqi Ye, Chuanrui Zhu, Junren Shi, Qian Niu, Pingheng Tan, Enge Wang, Baoli Liu, and Ji Feng. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nature Communications*.
- [36] G Aivazian, Zhirui Gong, Aaron M Jones, Rui-lin Chu, J Yan, D G Mandrus, Chuanwei Zhang, David Cobden, Wang Yao, and X Xu. Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe₂. *Nature Physics*, 11(2) :148–152, 2015.
- [37] Yilei Li, Jonathan Ludwig, Tony Low, Alexey Chernikov, Xu Cui, Ghidewon Arefe, Young Duck Kim, Arend M. van der Zande, Albert Rigosi, Heather M. Hill, Suk Hyun Kim, James Hone, Zhiqiang Li, Dmitry Smirnov, and Tony F. Heinz. Valley Splitting and Polarization by the Zeeman Effect in Monolayer MoSe₂. *Physical Review Letters*, 113(26) :266804, sep 2014.
- [38] Ajit Srivastava, Meinrad Sidler, Adrien V Allain, Dominik S Lembke, Andras Kis, and A. Imamo. Valley Zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer WSe₂. *Nature Physics*, 11(2) :141–147, 2015.
- [39] S. Polesya, S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, W. Bensch, and H. Ebert. Dzyaloshinskii-Moriya interactions and magnetic texture in Fe films deposited on transition-metal dichalcogenides. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 10(3) :218–221, mar 2016.

Chapitre 5

Transitions induites par une lumière polarisée et dichroïsme circulaire dans le système Fe/WS₂

Dans ce chapitre nous analysons les transition induites par un champs électrique extérieur dépendant du temps par l'application d'une lumière circulairement polarisée. La brisure des symétries d'inversion et de renversement par le temps couplée au fort couplage spin-orbite induit par le tungsten (W) laissent présager des propriétés remarquables pour l'état excité. Principalement pour les vallées K et K' , qui comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, sont inéquivalentes et non-dégénérées.

5.1 Propriétés à l'état fondamental

Dans cette section, nous avons recalculé les propriétés à l'état fondamental du Fe/WS₂, plus spécialement, le caractère de spin pour les bandes autour du niveau de Fermi. Pour ce faire nous avons utilisé la suite **Quantum Espresso** pour des raisons de compatibilité avec notre algorithme d'analyse des transitions induites par une lumière polarisée. Nous avons utilisé des pseudo-potential du type PBE-GGA à norme conservée. La structure a été entièrement relaxée avec un critère sur les forces de 1×10^{-04} eV · Å⁻¹. La convergence de l'état fondamental à été assurée avec une grille de points \mathbf{k} $15 \times 15 \times 1$ suivant le schéma de Monkhorst-Pack pour les calculs self-consistants et une grille carrée de $51 \times 51 \times 1$ pour les calculs non self-consistants, une précision nécessaire

pour l'étude envisagée.

5.1.1 Structure de bande

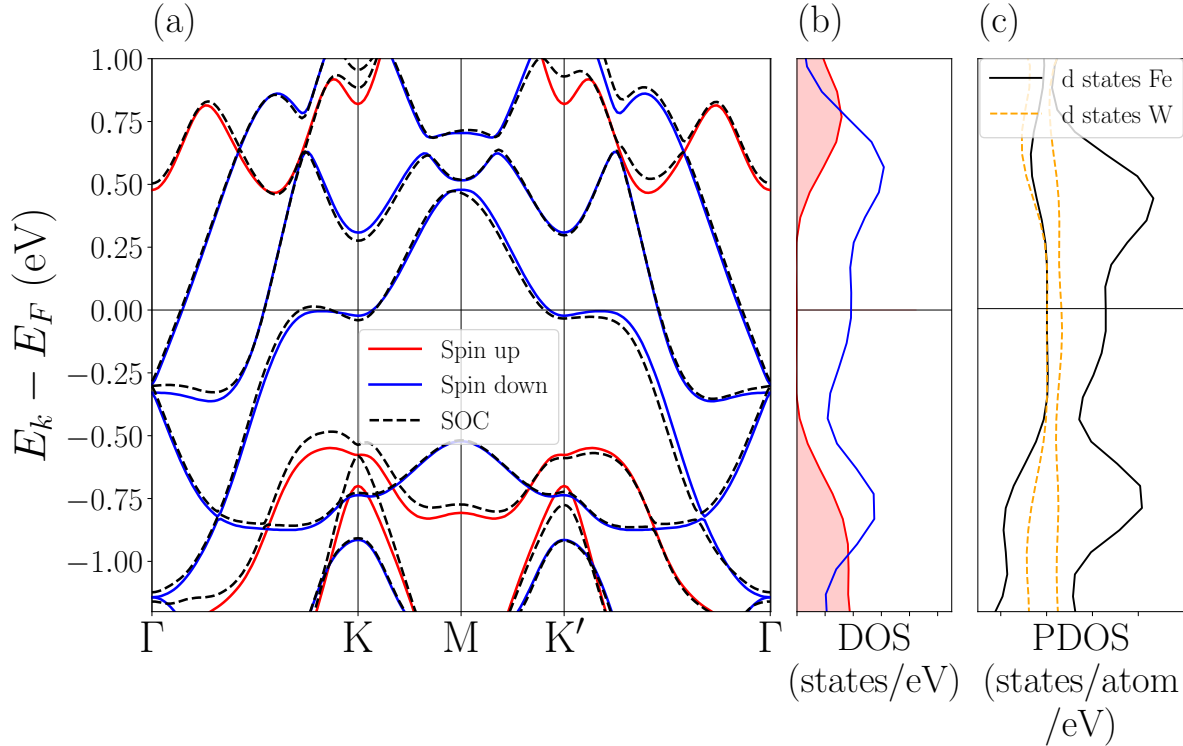


FIGURE 5.1 – (a), Structure de bandes pour Fe/WS₂, les lignes continues rouges et bleues représentent les bandes en l'absence du couplage spin-orbite pour les spin up et down, respectivement. Les lignes discontinues représentent les bandes en présence du couplage spin-orbite (SOC). (b), Densité d'états totale pour Fe/WS₂

Nous avons recalculé la structure de bandes électronique (figure 5.1.(a)) ainsi que les densités d'états totale (figure 5.1.(b)) et projetée (figure 5.1.(c)) pour le Fe/WS₂ afin de vérifier que les pseudo-potentiels utilisés rendent bien compte des principales propriétés de ces dernières en les comparant avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent avec **VASP**. Nous trouvons un bon accord qualitatif pour les principales propriétés électroniques observées.

En l'absence du couplage spin-orbite, les bandes sont représentées par les lignes continues rouges (spin up) et bleues (spin down) sur la figure 5.1.(a), on note que seules les bandes à caractère spin-down peuplent le niveau de Fermi, ce qui révèle que le système est demi-métallique mais avec un gap de 1 eV qui est plus élevé que ce qui a été estimé dans nos calculs précédents avec VASP (0.8 eV). Cette propriété peut être appréciée sur les densités d'états des figures 5.1.(b) et 5.1.(c) qui révèlent aussi que les principales propriétés aux alentours du niveau de Fermi sont dictées par les états d du Fe. La structure de bandes est symétrique sous la transformation $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$, i.e., $E_{n\mathbf{k}} = E_{n-\mathbf{k}}$.

Les bandes obtenues pour le cas relativiste avec l'inclusion du couplage spin-orbite sont représentées sur la figure 5.1.(a) par les lignes discontinues noires. Le premier effet observé est le shift généralisé et \mathbf{k} -dépendant des bandes par rapport à celles obtenues sans SOC, le maximum est atteint aux alentours de -0.7 eV autour des points K et K' avec une magnitude de ~ 120 meV (qui est du même ordre de grandeur que la valeur obtenue précédemment). Le second effet remarquable, est la levée de la dégénérescence sur les énergies propres pour \mathbf{k} et $-\mathbf{k}$, i.e., $E_{n\mathbf{k}} \neq E_{n-\mathbf{k}}$. Ceci résulte de la combinaison des effets de la brisure de la symétrie de renversement par le temps et du couplage spin-orbite. On note aussi l'apparition de la singulière poche de trous près de K (le long de $\Gamma - K$) qui n'a pas de contrepartie en K' .

En résumé, nous retrouvons toutes les propriétés et effets observés dans les calculs du chapitre précédent, le comportement globale de la structure de bande reste le même, à quelques différences près dans l'estimation du gap pour les spins majoritaires (1 eV contre 0.8 eV) et la magnitude du couplage spin-orbite (~ 120 meV contre ~ 170 meV) qui restent, néanmoins, en excellent accord.

Nous avons obtenus les mêmes résultats en utilisant deux approches différentes avec deux types de pseudo-potentiels différents (PAW pour VASP et Norm-conserving pour Quantum Espresso) ce qui confirme les prédictions pour ce système et valide notre approche pour la suite de ce travail.

5.1.2 Polarisation de spin \mathbf{k} -dépendante

Nous avons vu dans le chapitre théorique qu'afin d'évaluer les éléments de matrice de transitions nous avons besoin de calculer les éléments de matrice $\langle u_{\mathbf{k}m} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{\mathbf{k}n} \rangle$. Dans le cas colinéaire, et puisque l'opérateur $\nabla_{\mathbf{k}}$ est diagonal dans la base de spin, ces éléments s'annulent de manière identique. La présence de l'interaction spin-orbite introduit une dépendance explicite avec la fonction d'onde spineur, $u_{\mathbf{k}i} = \begin{pmatrix} g_{\mathbf{k}i}^+(\mathbf{r}) \\ g_{\mathbf{k}i}^-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$. Dans ce cas le spineur $\nabla_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}n} = \begin{pmatrix} \nabla_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}n}^+(\mathbf{r}) \\ \nabla_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}n}^-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ ne décrit pas généralement la même orientation de spin que pour le spineur original $u_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})$. Comme conséquence directe de la non-colinéarité de spin induite par l'interaction spin-orbite les éléments $\langle u_{\mathbf{k}m} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{\mathbf{k}n} \rangle$ deviennent non-nuls.

Nous analysons la polarisation de spin \mathbf{k} -dépendante définie par :

$$\mathbf{m}_n(\mathbf{k}) = \int \Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{\sigma} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (5.1)$$

avec n l'indice de bande et $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ l'état de Bloch spinoriel. Cette quantité permet de mesurer la non-colinéarité de spin induite par l'interaction spin-orbite [1, 2].

Nous portons notre attention sur deux bandes spécifiques, représentées sur la figure 5.2.(a), ce sont les bandes de valence (A) et de conduction (B) aux points K et K' , et donc les plus intéressante pour les propriétés liées à la physique de vallées.

Les polarisations de spin calculées sont représentées sur la figure 5.2.(b) pour les bandes A et B , la composante perpendiculaire au plan est représentée par un arrière plan coloré tandis que les composantes planaires sont représentées par des flèches. Nous avons aussi représenté par dessus la polarisation de spin les surfaces de Fermi correspondant à chaque bande, ces dernières sont une aide visuelle qui permet de distinguer les états occupés et inoccupés d'une bande. Il est à noter qu'en l'absence du couplage spin-orbite la polarisation de spin aurait été complètement colinéaire. Ce qui implique que les bandes A et B seraient polarisées spin down (voir figure 5.1), et donc l'illustration de la quantité $\mathbf{m}_n(\mathbf{k})$ indiquerait une zone de Brillouin de couleur uniforme (bleue) dépourvue de flèches. En raison de cela, toute déviation de la couleur uniforme doit être interprété comme conséquence du couplage spin-orbite et de la non-colinéarité

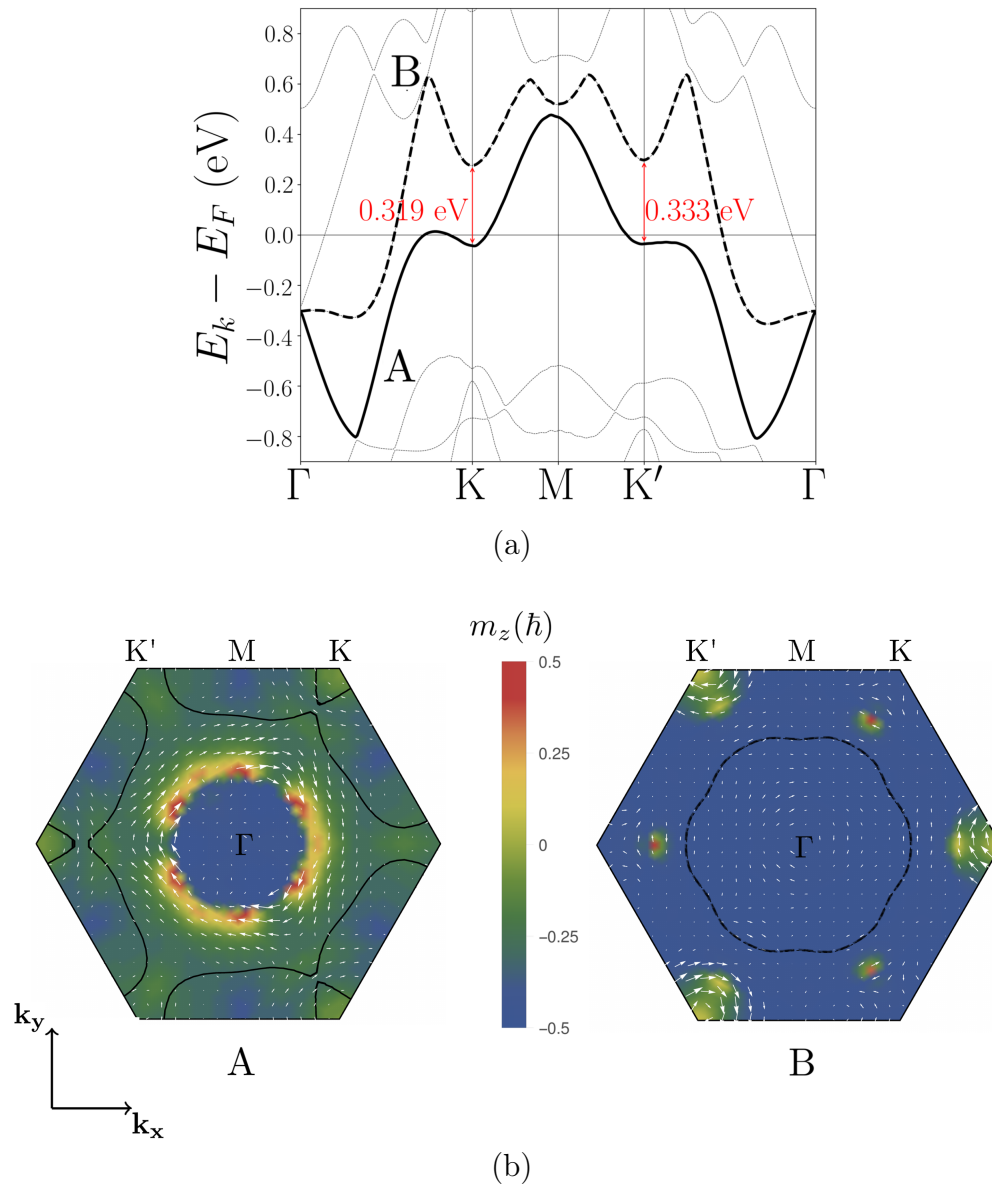


FIGURE 5.2 – Texture de spin pour la bande de valence et la bande de conduction. **(a)**, Structure de bandes où les bandes d’intérêt sont surlignées. La ligne continue noire en gras représente la bande de conduction qui porte le label A alors que la ligne discontinue en gras représente la bande de conduction qui porte le label B. Le reste des bandes est représenté par des lignes discontinues avec une haute transparence. **(b)**, Polarisation de spin \mathbf{k} -dépendante représentée dans toute la zone de Brillouin. La couleur de l’arrière plan représente la polarisation le long de l’axe z et les flèches (blanches) représentent les composantes dans le plan. Les lignes continues et discontinues représentent les surfaces de Fermi calculées pour les bandes A et B, respectivement.

induite par ce dernier.

L'analyse de la surface de Fermi pour la bande A montre que les seules régions inoccupées de cette dernière sont situées entre $K - M$ et $M - K'$ (Comme on peut aussi le voir sur la structure de bandes) mais aussi le long de $\Gamma - K$ où cette dernière présente deux coupes qui sont le résultat de l'apparition de la poche de trous dont il a été fait mention auparavant. Tandis que la bande B est quasi entièrement inoccupée à l'exception de la région autour de Γ .

Dans le calcul de la polarisation de spin pour la bande A représenté à gauche sur la figure 5.2.(b), on note la présence d'un anneau de spots de haute intensité entourant le point Γ , leur origine peut être attribuée aux points qui présentaient originalement un croisement des bandes où la polarisation de spin devient mal définie à cause de la dégénérescence de ces dernières, comme on peut le vérifier sur la figure 5.1 le long de $\Gamma - K$, $\Gamma - K'$, et $\Gamma - M$ aux alentours de ~ 0.8 eV. Cependant, les propriétés les plus intéressantes pour nous sont celles autour des points K et K' . Nos calculs révèlent que A est polarisée approximativement le long de la direction spin down autour de K et K' avec une valeur à peu près constante de $\mathbf{m} \simeq -0.1\hbar\hat{\mathbf{z}}$.

En contraste, B à droite sur la figure 5.2.(b) présente un comportement totalement différent ; Tandis que le spin est presque entièrement polarisé le long de la direction spin down en K avec $\mathbf{m} \simeq -0.5\hbar\hat{\mathbf{z}}$, le voisinage de K' affiche une forte non-colinéarité avec de fortes composantes planaires. Exactement au point K' , les composantes planaires tendent à disparaître et le spin est polarisé selon la direction spin up avec $\mathbf{m} \simeq +0.2\hbar\hat{\mathbf{z}}$. Cette alternance de la polarisation de spin en K et K' a un impact sur l'absorption de la lumière, comme nous allons l'analyser dans la section suivante.

5.2 Transitions induites par une lumière circulairement polarisée

Dans cette section nous nous intéressons aux transitions électroniques induites par un champ électrique externe dépendant du temps, entre la bande de valence et la

bande de conduction, ainsi que la possibilité d'observer un signal dichroïque dans notre matériau. Ce type de réponse peut être mesuré expérimentalement à l'aide de techniques telle la magnéto-photoluminescence résolue par polarisation [3] [4].

Nous calculons le taux de transitions entre les bandes A et B qui résulte de l'absorption d'un photon de fréquence ω à l'aide de la règle d'or de Fermi :

$$\gamma_{mn}^{(\alpha)}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \int (f(\epsilon_{\mathbf{k}m}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}n})) |T_{mn}^{(\alpha)}(\mathbf{k})|^2 \times \delta(\epsilon_{\mathbf{k}n} - \epsilon_{\mathbf{k}m} - \hbar\omega) \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2}. \quad (5.2)$$

Dans cette équation, $f(E_{\mathbf{k}n})$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac et l'intégrale est évaluée dans toute la zone de Brillouin. Les éléments de matrice de transitions $T_{AB}^{(\alpha)}(\mathbf{k})$ pour les bandes A et B sont donnés par :

$$T_{AB}^{(\alpha)}(\mathbf{k}) = -\frac{e}{2c} \mathbf{A}_0^{(\alpha)} \cdot \langle \Psi_{\mathbf{k}A} | \hat{\mathbf{v}} | \Psi_{\mathbf{k}B} \rangle, \quad (5.3)$$

avec $\mathbf{A}_0^{(\alpha)}$ le vecteur potentiel associé avec le champ électrique externe et α sa polarisation. Dans ce travail, nous nous intéressons aux polarisations circulaires gauche (LCP) et droite (RCP) décrites par $\mathbf{A}_0^{(R,L)} = A_0(\hat{\mathbf{i}} \pm i\hat{\mathbf{j}})/\sqrt{2}$, avec A_0 l'amplitude. On note que \mathbf{A}_0^L et \mathbf{A}_0^R possèdent un moment angulaire de spin de $+\hbar$ et $-\hbar$, respectivement. La figure [5.3] est une représentation schématique de ce processus.

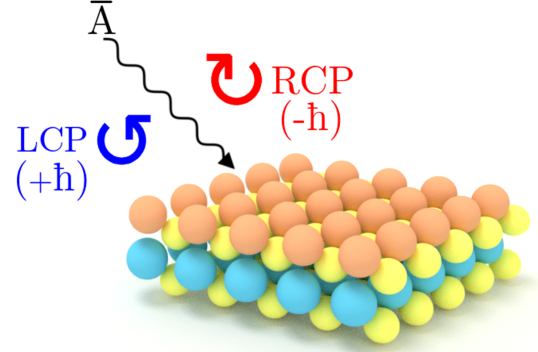


FIGURE 5.3 – Représentation schématique d'une lumière circulairement polarisée appliquée sur le système Fe/WS₂. On note que la polarisation circulaire gauche (LCP) porte un moment $+\hbar$ tandis que la polarisation circulaire droite possède un moment $-\hbar$.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre théorique, le calcul des $T_{AB}^{(\alpha)}(\mathbf{k})$ implique des gradients dans l'espace des phases qui nécessitent un traitement spécial dû à l'inhérente indétermination de phase des fonctions d'onde de Bloch. Afin de faire face à cette limitation, nous avons utilisé les fonctions de Wannier maximallement localisées pour nous assurer que les éléments de matrice entrants dans l'équation [5.2] soient lisses dans l'espace- \mathbf{k} . Suivant cette procédure [5] [6], nous avons pu interpoler ces éléments de matrices en une grille de points- \mathbf{k} hautement dense afin d'assurer une bonne convergence

de l'intégrale de l'équation 5.2. Ceci nous a permis d'interpoler les éléments de matrices en un set de 1000×1000 points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin irréductible avec un faible coût computationnel.

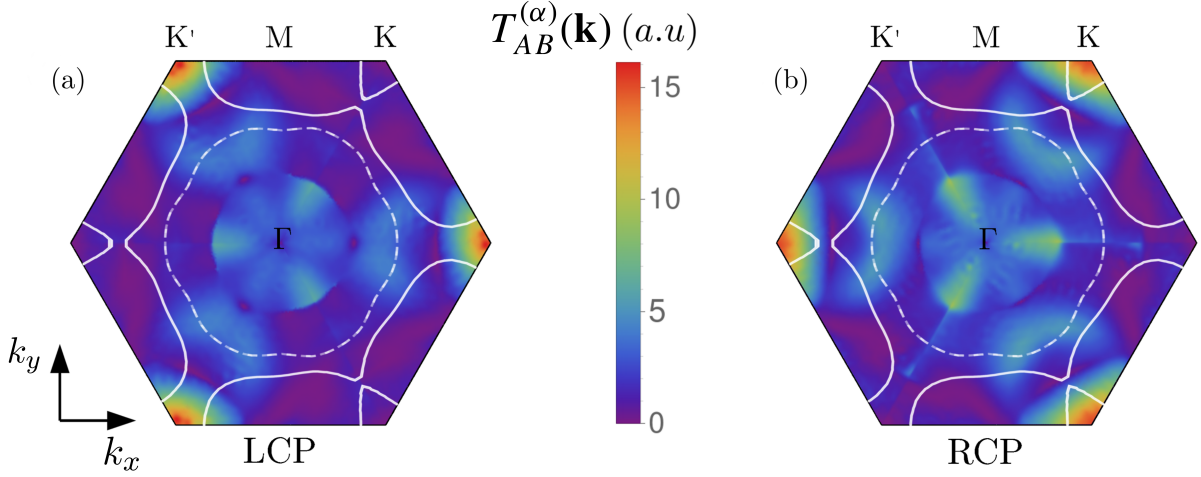


FIGURE 5.4 – (a) et (b), Éléments de matrice de transition pour une lumière circulairement polarisée associés à la bande de valence A et la bande de conduction B pour une polarisation circulaire gauche (LCP) et droite (RCP), respectivement. La surface de Fermi est représentée pour la bande A par une ligne blanche continue et celle de la bande B est représentée par une ligne blanche discontinue.

Nous présentons sur la figure 5.4 les matrices de transitions calculées pour une lumière polarisée gauche (LCP) et une lumière polarisée droite (RCP), on peut définir la probabilité associée à ces matrices comme $P_{AB}^{(\alpha)}(\mathbf{k}) \equiv |T_{AB}^{(\alpha)}(\mathbf{k})|^2 / |\mathbf{A}_0^{(\alpha)}|^2$ (voir eq. 5.3). La propriété principale observée sur les figures 5.4.(a) et 5.4.(b) est la haute localisation des probabilités de transition dans des régions autour de K et K' . L'émergence de ces régions de haute probabilité est intimement liée à la polarisation de spin aux alentours de K et K' telle que représentée sur les figures 5.2.(b) ainsi qu'au moment angulaire transféré par la lumière polarisée. Nos calculs montrent qu'en présence du couplage spin-orbite, la probabilité de transitions dépend fortement de la texture de spins et de la forte non-colinéarité induite. La lumière circulairement polarisée gauche transfère un moment angulaire total de $+\hbar$ et induit, de ce fait, des transitions qui sont maximales dans les régions de l'espace \mathbf{k} où la polarisation de spin peut augmenter lors d'une

transition A vers B . Au point K' et aux alentours de ce dernier le changement dans la polarisation de spin observée est d'environ $\sim +0.3\hbar$, et de ce fait correspondent plus à la condition de l'augmentation du moment de spin lors d'une transition induite par une lumière portant un moment $+\hbar$. L'inverse se produit dans le cas d'une lumière circulairement polarisée droite, où cette dernière transmet un moment $-\hbar$, le point K et la région autour correspondent à cette condition, en effet, on y observe une diminution du moment de spin d'environ $\sim -0.4\hbar$ entre A et B .

On note que la probabilité $P_{AB}^\alpha(\mathbf{k})$ pour K et K' sur les figures 5.4 est au moins trois fois plus élevée que pour n'importe quelle autre région de la zone de Brillouin. Le maximum de la probabilité dans les régions à haute intensité est inéquivalent entre LCP et RCP, étant 33% plus importante dans pour LCP. Ce qui important dès qu'il s'agit du dichroïsme dans l'absorption de la lumière polarisée, sachant que les régions à hautes intensité se situent dans les régions où A est occupée et B inoccupée comme on peut le voir avec les surfaces de Fermi représentées sur les figures (lignes blanches). Les facteurs d'occupation de Fermi permettent des transitions dans les régions avec des probabilités maximales, améliorant grandement le taux d'absorption.

On peut estimer l'absorption de la lumière associée au champ en incidence normale par l'expression :

$$\Omega_{AB}^{(\alpha)}(\omega) = \frac{\hbar\omega \cdot \gamma_{AB}^{(\alpha)}(\omega)}{\mathcal{P}}, \quad (5.4)$$

où $\mathcal{P} = |\mathbf{A}_0^{(\alpha)}|^2 \omega^2 / 8\pi c$ la puissance optique par unité de surface du champ incident. $\Omega_{AB}^{(\alpha)}(\omega)$ est alors défini comme la mesure du pourcentage d'absorption de la lumière dans les processus d'excitation de A vers B . Et puisque les transitions permises se situent dans la gamme d'énergie $[0, \sim 3]$ eV, les propriétés d'absorption du système observées expérimentalement doivent être bien décrites par $\Omega_{AB}^{(\alpha)}(\omega)$.

Le pourcentage d'absorption calculé $\Omega_{AB}^{(\alpha)}(\omega)$ est illustré sur la figure 5.5 pour une lumière incidente LCP et RCP. Il est apparent que l'absorption est dépendante de la polarisation et de l'énergie des photons incidents. Le pic observé aux alentours de ~ 0.2 eV, environ 2% de la lumière incidente est absorbée lorsqu'elle est circulairement

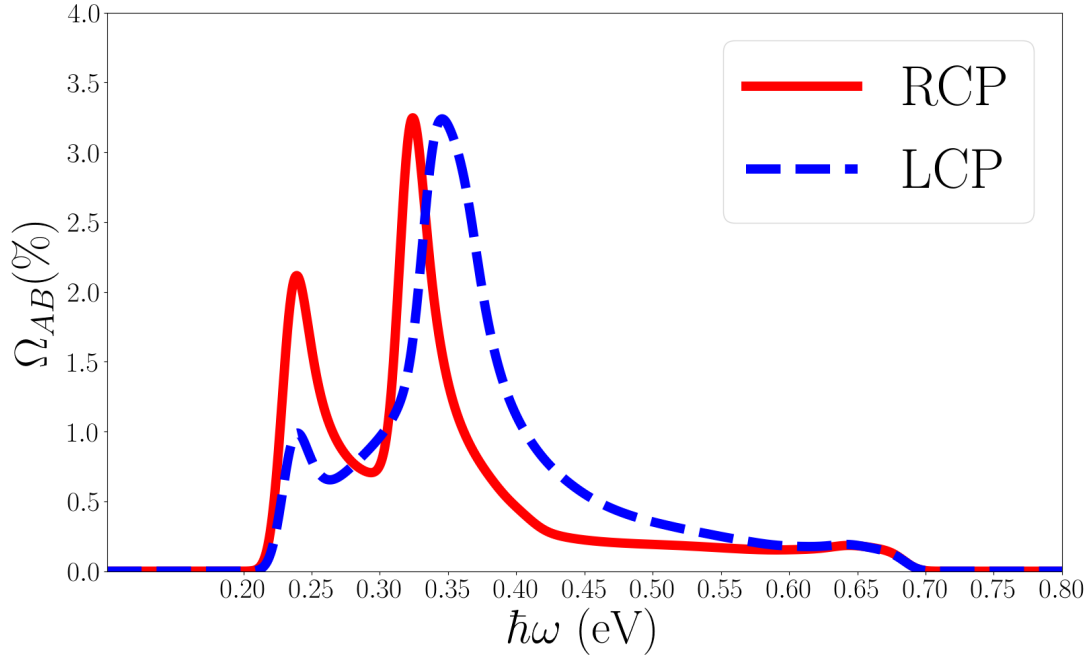


FIGURE 5.5 – Taux d’absorption calculé pour les transitions, les lignes discontinues bleues et continues rouges correspondent à l’absorption d’une lumière circulairement polarisée gauche (LCP) et droite (RCP), respectivement.

polarisée droite, alors que ce pourcentage est réduit de moitié lorsque cette dernière est circulairement polarisée gauche, impliquant ainsi un large signal dichroïque. L’origine de ce pic peut être associée à la structure de bandes à mi-chemin entre $\Gamma - K$ et $\Gamma - K'$, où A et B sont quasi parallèles et sont séparées par une énergie de ~ 0.2 eV. Le maximum d’absorption est d’environ $\sim 3.25\%$ aux alentours de ~ 0.32 eV pour RCP et ~ 0.34 eV pour LCP. Comme il est montré sur la figure 5.2(a), ces énergies correspondent au gap entre les deux bandes aux points K et K' . Les régions de hautes intensités des éléments de matrices de transitions de la figure 5.4 sont une conséquence directe du maximal d’absorption observé dans la figure 5.5.

Il est important de noter que la largeur à mi-hauteur des deux pics diffère de manière significative, étant quasiment deux fois plus large pour LCP. Cet effet peut être expliqué à travers la structure de bandes, et retracé à la présence de la poche de trous observée le long de $\Gamma - K$ (5.1). Cette région réduite, proche de K où la bande A est inoccupée,

restreint l'intervalle d'énergie où les transitions se produisent et a de ce fait un effet direct sur l'absorption d'une lumière circulairement polarisée droite, comme on peut le voir grâce aux coupes de Fermi de la figure 5.4. De manière contrastée, cette poche de trous n'est pas observée aux alentours de K' , ce qui explique pourquoi la lumière circulairement polarisée gauche est absorbée dans une plus large gamme d'énergie. Cette observation est une conséquence directe des effets de la brisure des symétries d'inversion et de renversement par le temps associés à un fort couplage spin-orbite, et un exemple de comment ces derniers affectent les propriétés du système.

En résumé, notre analyse révèle la présence d'un fort dichroïsme dans le processus d'absorption d'une lumière circulairement polarisée. Le maximum d'absorption est d'environ $\sim 3.25\%$ situé à des énergies différentes pour les deux polarisations, ce maximum d'absorption est situé sur les points de haute symétrie K et K' qui sont inéquivalents (à cause de la brisure de la symétrie d'inversion) mais dégénérés en l'absence du couplage spin-orbite. L'inclusion de ce dernier permet de lever la dégénérescence de vallées comme conséquence de la brisure de la symétrie de renversement par le temps induite par la présence du magnétisme apporté par la couche de Fe comme démonstration de l'effet Zeeman de vallées.

Bibliographie

- [1] Julen Ibañez-Azpiroz, Asier Eiguren, and Aitor Bergara. Relativistic effects and fully spin-polarized Fermi surface at the Tl/Si(111) surface. *Physical Review B*, 84(12) :125435, sep 2011.
- [2] Ming-Hao Liu and Ching-Ray Chang. Upstanding Rashba spin in honeycomb lattices : Electrically reversible surface spin polarization. *Physical Review B*, 80(24) :241304, dec 2009.
- [3] Ajit Srivastava, Meinrad Sidler, Adrien V Allain, Dominik S Lembke, Andras Kis, and A. Imamo. Valley Zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer WSe₂. *Nature Physics*, 11(2) :141–147, 2015.
- [4] Yilei Li, Jonathan Ludwig, Tony Low, Alexey Chernikov, Xu Cui, Ghidewon Arefe, Young Duck Kim, Arend M. Van Der Zande, Albert Rigosi, Heather M. Hill, Suk Hyun Kim, James Hone, Zhiqiang Li, Dmitry Smirnov, and Tony F. Heinz. Valley splitting and polarization by the zeeman effect in monolayer MoSe₂. *Physical Review Letters*, 113(26) :1–5, 2014.
- [5] Julen Ibañez-Azpiroz, Aitor Bergara, E. Ya Sherman, and Asier Eiguren. Spin-flip transitions and departure from the Rashba model in the Au(111) surface. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 88(12) :1–8, 2013.
- [6] Julen Ibañez-Azpiroz, Asier Eiguren, E. Ya Sherman, and Aitor Bergara. Spin-flip transitions induced by time-dependent electric fields in surfaces with strong spin-orbit interaction. *Physical Review Letters*, 109(15) :1–5, 2012.

Conclusion générale

A travers notre travail, nous avons fait usage de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des fonctions de Wannier maximales localisées (MLFWs) pour le calcul de diverses propriétés dans les TMDs MX_2 , et les systèmes MT/ MX_2 . Plus spécialement, les transitions induites par une lumière circulairement polarisée dans Fe/WS_2 . Cette analyse a été rendue possible par les MLFWs qui permettent d'interpoler, à un faible coût computationnel, les quantités d'intérêt en une grille très dense dans l'espace réciproque.

Le calcul des propriétés des TMDs WS_2 et MoS_2 en volume montre certaines limites quant à l'application de la DFT pour la description de ce type de systèmes. En raison de la nature des liaisons, qui sont du type van der Waals, existant entre deux couches successives, il est difficile d'estimer les paramètres de mailles optimaux sans l'inclusion de corrections empiriques et semi-empiriques. Comme nous l'avons vu à travers nos résultats, la surestimation du rapport $\frac{c}{a}$ dans ces systèmes a un impact direct sur la nature et la position du band-gap. Nous avons pu contourner cette limitation en utilisant dans nos calculs un rapport $\frac{c}{a}$ issu des valeurs expérimentales. Cette démarche nous a permis de décrire de manière fidèle les propriétés électroniques de ces derniers. Notre travail étant axé principalement sur les propriétés des systèmes constitués par les mono-couches TMDs, le problème lié aux interactions van der Waals ne constitue pas une entrave pour la suite de notre travail.

Nous avons analysé les propriétés électroniques des mono-couches TMDs WS_2 et MoS_2 , la propriété principale de ces derniers est le passage d'un gap indirect en volume à un gap direct sous la forme mono-couche dont les valeurs calculées relativement proches de celles retrouvées dans la littérature. Lors de l'inclusion du couplage spin-orbite dans

nos simulations, on observe que la bande de valence se scinde en deux branches autours des vallées K et K' , et de manière moins prononcée pour la bande de conduction. Ceci est le résultat de la brisure de la symétrie d'inversion lors du passage à deux dimensions et le fort couplage spin-orbite induit par les atomes de W (Mo). La levée de la dégénérescence de spin qui en résulte se fait de manière in-équivalente que l'on se situe sur K ou K' , comme nous l'avons vu, le spin de l'électron est bloqué sur la vallée sur la quelle il se trouve. Cette propriété donne naissance à des observations uniques lors de l'interaction avec une lumière circulairement polarisée. En d'autres termes, les vallées peuvent être adressées de manière sélective par l'application d'un champ électromagnétique externe. Bien que K et K' soient in-équivalents, ils restent énergétiquement dégénérés à cause de la présence de la symétrie de renversement par le temps.

L'idée de rajouter une mono-couche magnétique d'un métal de transition (MT) permet de briser la symétrie de renversement par le temps et de lever la dégénérescence de vallées, à l'instar de l'application d'un fort champ magnétique extérieur. Nous avons étudié les effets apportés sur la structure électronique par les trois MT (Fe, Co, Ni). Nous nous sommes intéressés, principalement, au système Fe/WS₂. Ce dernier se révèle être un demi-métal avec un gap pour les spins majoritaires d'environ ~ 0.8 eV, les états qui peuplent le niveau de Fermi viennent principalement d'une contribution des états du Fe avec une légère hybridation avec les états du W. De plus, nous avons observé une levée de la dégénérescence autour des vallées K et K' , ce qui est une conséquence directe des effets du couplage spin-orbite, la brisure de la symétrie de renversement par le temps apportée par le magnétisme du fer, et l'absence de la symétrie d'inversion pour ce système. Ce qui nous permet d'illustrer l'effet Zeeman de vallées qui provient des contributions inéquivalentes des vallées.

Lors de l'application d'une lumière circulairement polarisée gauche (LCP) et droite (RCP), les vallées absorbent de manière sélective et non équivalente l'onde incidente. Le calcul des probabilités de transition montre que les transitions induites par LCP sont $\sim 33\%$ plus importantes que pour RCP, mettant ainsi en évidence la présence d'un dichroïsme magnétique circulaire assez prononcé dans notre système. Les régions à fortes probabilités de transitions se concentrent autour des régions K et K' restreignant ainsi

le dichroïsme observé aux vallées. Ces propriétés présagent une large gamme d'applications en spin-tronique et vallée-tronique et un exemple des possibilités offertes par la combinaison des TMD avec d'autres matériaux pour former de nouveaux systèmes aux propriétés qui suscitent un grand intérêt technologique.

Dans le futur, nous envisageons d'étendre cette étude (de manière systématique) à différentes configurations Metal/TMD, incluant les multilayers et les impuretés magnétiques, afin d'établir une méthode qui permettrait de contrôler et d'affiner les propriétés selon des besoins spécifiques. La possibilité de contrôler le degré de liberté de vallée en plus du spin et de la charge, est à la base de dispositifs spintroniques futurs qui permettraient d'accéder à des densités d'intégration plus élevées, à de hautes vitesses de traitement, avec une moindre dissipation d'énergie en étant moins volatiles. Au delà, les propriétés uniques observées sur les TMD proviennent principalement d'effets topologiques, et nous estimons que ces derniers sont de parfaits candidats pour l'étude de phénomènes exotiques pouvant provenir de la manipulation des différentes structures, comme il a été démontré récemment pour la supraconductivité non-conventionnelle dans les superstructures graphène¹.

1. Cao, Yuan, et al. "Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices." *Nature* 556.7699 (2018) : 43.



Annexe A

Spin et pseudo-spin dans les matériaux à 2 dimensions

L'importance de l'étude des degrés de libertés quantiques internes des électrons est indéniable en physique du solide. L'exemple le plus proéminent est celui du spin de l'électron, auquel est associé un moment magnétique. L'exploitation de ce degré de liberté a permis l'émergence du domaine de la spin-tronique. L'intérêt pour le spin s'étend à d'autres degrés de liberté binaires qu'on peut qualifier de pseudo-spins. Ainsi on fait référence aux extrema d'énergie dégénérés dans l'espace réciproque comme le pseudo-spin de vallée. A l'instar de la spin-tronique, l'investigation des propriétés liées au pseudo-spin de vallée a donné naissance à la vallée-tronique. [\[1\]](#)

Le contrôle du spin de l'électron est très versatile, par exemple, par l'application d'un champ magnétique via le moment magnétique de spin, l'application d'un champ électrique à travers le couplage spin-orbite et par la lumière via les règles de selection optiques pour les transitions inter-band. De manière contraste, le contrôle du pseudo-spin de vallée était limité, à cause de l'absence de propriétés intrinsèques associées à l'occupation de vallées.

L'émergence des systèmes 2D comme le graphène et les TMD ont renouvelé l'intérêt pour la vallée-tronique et l'exploration des propriétés liées au pseudo-spin de vallée.

1. Ce complément est un bref résumé d'une review, parue dans Nature Physics, ref : Xiaodong Xu, Wang Yao, Di Xiao, and Tony F. Heinz. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. Nature Physics, 10(5) :343-350, apr 2014.

Suivant les prédictions théoriques pour les propriétés physiques intrinsèques associées à ce nouveau degré de liberté binaire, des progrès expérimentaux sont venus confirmer rapidement ces dernières prédictions par le biais du contrôle de la polarisation et de la cohérence de vallées qui permettent de contrôler de manière similaire au spin réel le pseudo-spin de vallée.

La vallée-tronique dans le réseau hexagonal à 2 dimensions

Dans les matériaux 2D qui se présente comme une structure hexagonale, les extrema de la courbe de dispersion de l'énergie dans l'espace réciproque sont généralement situés aux bords de la zone de Brillouin, les points K et $-K$. Ces vallées sont liées la symétrie de renversement du temps. Afin de manipuler ce degrés de liberté, on a besoin d'une quantité physique mesurable qui puisse distinguer les vallées $\pm K$. Dans le cas du spin de l'électron, les spins up et down sont des images temporellement renversées l'une de l'autre et peuvent être distinguées grâce à des valeurs opposées du moment magnétique. Le moment magnétique étant un pseudo-vecteur il est de parité impaire. Cette quantité permet au spin d'être couplé au champ magnétique et de détecter sa polarisation comme une magnétisation. Les quantités physiques présentant une parité impaire sous la symétrie de renversement du temps sont donc de bons candidats pour distinguer les états du pseudo-spin de vallée.

La courbure de Berry ($\mathbf{\Omega}$) et le moment magnétique orbital (\mathbf{m}) sont deux quantités physiques qui caractérisent les effets de la phase de Berry des électrons de Bloch. La première est responsable de l'apparition d'une vitesse anormale perpendiculaire à un champ électrique appliqué (Effet Hall) et la deuxième provoque un shift en énergie lors de l'application d'un champ magnétique. Comme ($\mathbf{\Omega}$) et (\mathbf{m}) sont des pseudo-vecteurs, les vallées $\pm K$ peuvent avoir des valeurs opposées de ces quantités. La condition de la brisure de symétrie d'inversion est, cependant, nécessaire pour que $\pm K$ montrent des valeurs contrastes de ces quantités.

Dans le monolayer MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}$ ou W ; $\text{X} = \text{S}$ ou Se) les atomes forment un réseau hexagonal à 2 dimensions qui ne possède pas de symétrie d'inversion. Les bandes extrema de la bande de valence et de conduction se situent aux bords de la zone de Brillouins, aux points $\pm K$. Ces matériaux constituent une plateforme de choix pour l'exploration des propriétés liées au pseudo-spin de vallée. En présence d'un champ électrique, Ω engendre un courant Hall des porteurs de charge de signe différent dépendant de l'indice de vallée. Cet effet Hall de vallée est analogue à l'effet Hall de spin. La dépendance en \mathbf{m} rend possible le couplage du pseudo-spin de vallée à un champ magnétique et d'ainsi avoir la possibilité de détecter la polarisation de vallée comme un signal magnétique. Les valeurs contrastes de \mathbf{m} aux vallées engendrent aussi des règles de sélection pour les excitations optiques avec une polarisation circulaire, où les transitions inter-bandes en $K(-K)$ ne se couplent qu'avec les polarisations circulaires $\sigma^+(\sigma^-)$. Ces règles de sélection sont analogues aux règles de sélection optique de spin. Elles permettent le contrôle et la détection du pseudo-spin de vallée et sa polarisation.

L'émergence du contraste observé dans les propriétés physiques liées aux vallées n'est, qu'au final, que la conséquence générique de la brisure de la symétrie d'inversion dans les systèmes hexagonaux à 2 dimensions.



Annexe B

Transformation de jauge

Cette annexe est une brève description du formalisme introduit par Wang *et al.*^[1] pour exprimer les éléments de matrice de la représentation de Bloch impliquant des dérivées dans l'espace- \mathbf{k} en terme d'éléments de matrices impliquant des MLFWs.

On suppose qu'on a M MLFWs par cellule unitaire notées $|\mathbf{R}n\rangle$. La partie périodique d'une fonction du type Bloch peut s'exprimer en termes des MLFWs comme,

$$|u_{n\mathbf{k}}^{(W)}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} |\mathbf{R}n\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Ces états ne sont pas vecteurs propres de l'Hamiltonien, on dit qu'ils appartiennent à une jauge de Wannier (W). Les états de Bloch, qui sont des vecteurs propres de l'Hamiltonien, peuvent être obtenus par une transformation unitaire,

$$|u_{n\mathbf{k}}^{(H)}\rangle = \sum_m |u_{m\mathbf{k}}^{(W)}\rangle U_{mm}(\mathbf{k}). \quad (\text{B.2})$$

On réfère à l'équation [B.2](#) comme la jauge de l'Hamiltonien (H). Les deux jauges sont liées par la matrice de rotation $U(\mathbf{k})$, et on appelle cette relation une transformation de jauge.

$H(\mathbf{k})$ est l'Hamiltonien mono-électronique du système. On peut définir l'Hamiltonien réduit $H^{(H)}$, qui est une matrice $M \times M$, comme,

$$H^{(H)}(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{B.3})$$

1. X. Wang, J. R. Yates, I. Souza, and D. Vanderbilt, Physical Review B 74, 195118 (2006).

avec la condition,

$$\left\langle u_{n\mathbf{k}}^{(H)} \left| H^{(H)}(\mathbf{k}) \right| u_{n\mathbf{k}}^{(H)} \right\rangle = \delta\epsilon_n(\mathbf{k}). \quad (\text{B.4})$$

C'est pour cette raison que l'on réfère aux $|u_{n\mathbf{k}}^{(H)}\rangle$ comme jauge de l'Hamiltonien, plus spécifiquement parce que l'Hamiltonien est diagonal dans cette jauge. Nous pouvons alors construire l'Hamiltonien réduit $H_{nm}^{(W)}$ qui est une Matrice $M \times M$ dans la jauge de Wannier,

$$H_{nm}^{(W)} = \left\langle u_{n\mathbf{k}}^{(W)} \left| H^{(H)}(\mathbf{k}) \right| u_{m\mathbf{k}}^{(W)} \right\rangle. \quad (\text{B.5})$$

Cette matrice est généralement non-diagonale, et on retrouve les matrices unitaires $U(\mathbf{k})$ en diagonalisant $H_{nm}^{(W)}$,

$$H^{(H)}(\mathbf{k}) = U^\dagger(\mathbf{k})H^{(W)}(\mathbf{k})U(\mathbf{k}) \quad (\text{B.6})$$

B.1 Dérivées dans l'espace réciproque

La matrice exprimée dans une jauge $j = H$ ou W avec les éléments

$$A_{nm,i}^{(j)}(\mathbf{k}) = \left\langle u_{n\mathbf{k}}^{(j)} \left| \partial_i \right| u_{m\mathbf{k}}^{(j)} \right\rangle, \quad (\text{B.7})$$

avec $\partial_i = \frac{\partial}{\partial k_i}$ la dérivée dans l'espace- \mathbf{k} dans la direction i . Ces éléments sont mal définis dans la jauge de l'Hamiltonien à cause de l'indétermination de phase inhérente aux états de Blochs, alors que dans la jauge de Wannier, comme la phase est fixée par les MLFWs, ces derniers sont bien définis.

En général, pour un opérateur comme l'Hamiltonien, le passage entre les jauges de Wannier et de l'Hamiltonien se fait par une matrice de rotation (voir l'équation [B.6](#)). Mais les quantités $A_{nm,i}^{(j)}(\mathbf{k})$ introduisent un terme supplémentaire dans la transformation comme conséquence de la dérivée explicite dans l'espace- \mathbf{k} :

$$A_i^{(H)} = U^\dagger A_i^{(W)} U + U^\dagger \partial_i U, \quad (\text{B.8})$$

la dépendance en \mathbf{k} a été omise pour simplification. Le terme supplémentaire $U^\dagger \partial_i U$ prend en compte la variation dans l'espace réciproque de la matrice de rotation. Ce terme peut être calculé à partir de la théorie des perturbations pour les variations dans

l'espace \mathbf{k} (méthode $\mathbf{k.p}$ ²)

$$(U^\dagger \partial_i U)_{nm} = \begin{cases} \frac{(U^\dagger H_i^{(W)} U)_{nm}}{\epsilon_m - \epsilon_n} & \text{si } n \neq m \\ 0 & \text{si } n = m, \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

avec $H_i^{(W)} = \partial_i H^{(W)}$ la dérivée dans l'espace- \mathbf{k} de l'Hamiltonien réduit dans la jauge de Wannier. On note que le choix de jauge implicite dans l'équation précédente est $(U^\dagger H_i^{(W)} U)_{nn} = 0$, qu'on réfère comme la jauge de transport parallèle.

La dernière étape est d'exprimer les éléments de matrice $A_{nm,i}^{(H)}$ en termes de MLFW. Pour ce faire, nous avons besoin des quantités suivantes :

$$H_{nm}^{(W)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \langle \mathbf{0}n | H | \mathbf{R}m \rangle, \quad (\text{B.10})$$

$$H_{mm,i}^{(W)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \langle \mathbf{0}n | H | \mathbf{R}m \rangle, \quad (\text{B.11})$$

$$A_{mm,i}^{(W)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \langle \mathbf{0}n | r_i | \mathbf{R}m \rangle. \quad (\text{B.12})$$

2. R.M. Martin, *Electronic structure : basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, 2004).



Annexe C

Effet d'un champ électromagnétique externe dépendant du temps

Nous considérons l'effet induit par un champ électromagnétique externe de fréquence ω et de vecteur d'onde $\mathbf{q} = q\mathbf{e}_z$ se propageant perpendiculairement à la surface dans la direction z . Pour décrire ce dernier, nous nous plaçons dans une jauge où le potentiel scalaire est nul, i.e $\Phi_{ext}(\mathbf{r}, t) = 0$; ceci correspond à la jauge de Weyl^[1] aussi appelée jauge temporelle. Le champ électromagnétique externe est alors entièrement décrit par le vecteur potentiel^[2]

$$\mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)} = \mathbf{A}_0^{(\alpha)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} + \mathbf{A}_0^{(\alpha)*} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} \quad (\text{C.1})$$

α représente la polarisation du champ externe, et $\mathbf{A}_0^{(\alpha)}$ est le vecteur contenu dans le plan (x, y) .

Les expressions des champs électrique et magnétique associés à l'onde externe sont données par

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{ext}^\alpha(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ &= i\frac{\omega}{c} \mathbf{A}_0^{(\alpha)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} - i\frac{\omega}{c} \mathbf{A}_0^{(\alpha)*} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

1. H.Weyl, Zeitschrift für Physik 56, 330 (1929), ISSN 0044-3328.

2. C.Cohen-Tannoudji, B.Diu, F.Laloe, and B. Dui, Quantum Mechanics (2 vol. set) (Wiley-Interscience, 2006), ISBN 0471569526.

Dans cette jauge le champ électrique est parallèle au vecteur potentiel à l'inverse du champ magnétique, $\mathbf{B}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t)$, qui lui est perpendiculaire.

L'Hamiltonien qui décrit l'interaction avec le champs électromagnétique est donné par³ :

$$H = \frac{\left(\mathbf{p} - \frac{1}{c} \mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t) \right)^2}{2} + V_{sc}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t)) - \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \mathbf{V}(\mathbf{r}) \times (\mathbf{p} - \frac{1}{c} \mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t))), \quad (\text{C.3})$$

Le potentiel $V_{sc}(\mathbf{r})$ est considéré contenir le terme de correction à l'énergie cinétique et le terme de Darwin dont l'importance est négligeable dans notre contexte.

En omettant le terme quadratique dans $\mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t)$, l'Hamiltonien peut se décomposer en :

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2} + V(\mathbf{r}) - \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \quad (\text{C.4})$$

$$H_1(t) = -\frac{1}{c} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t)) - \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t)) \quad (\text{C.5})$$

$$H_2(t) = -\frac{1}{2c} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla \times \mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t)) \quad (\text{C.6})$$

Le terme dominant, H_0 est l'Hamiltonien à l'état fondamental qui contient les interactions relativistes spin-orbite. $H_1(t)$ inclut le couplage du vecteur potentiel externe à la quantité de mouvement. $H_2(t)$ est la contribution Zeeman qui couple le spin au champ magnétique externe.

Une analyse des ordres de grandeur (voir thèse⁴) nous permet de ne considérer que le terme H_1 comme perturbation dominante et d'omettre le terme H_2 dans notre analyse.

3. A.M.Messiah, Quantum Mechanics (Whiley & Sons, North Holland.,1966).

4. Julen Ibañez Azpiroz : Applications of maximally localized Wannier functions :spin-flip excitations, plasmon dispersion and tight binding models for optical lattices, 2013

Opérateur vitesse

Le théorème d'Erhenfest donne l'expression générale de l'opérateur vitesse comme :

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = -i[\mathbf{r}, H_0] = \nabla_{\mathbf{p}} H_0 \quad (\text{C.7})$$

,

en utilisant l'expression de H_0 de l'équation [C.4](#), l'opérateur vitesse associé est donné par

$$\mathbf{v} = \mathbf{p} - \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla \mathbf{V}(\mathbf{r}). \quad (\text{C.8})$$

Cette expression nous permet d'écrire l'Hamiltonien H_1 (équation [C.5](#)) comme le couplage de l'opérateur vitesse au potentiel vecteur de l'onde électromagnétique,

$$H_1(t) = -\frac{1}{c} \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}_{ext}^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t). \quad (\text{C.9})$$

Dans notre approche, l'Hamiltonien d'interaction $H_{int}(t) \equiv H_1(t)$. Comme le potentiel vecteur est parallèle au champ électrique [C.2](#), cette dernière expression est identifiée comme le couplage électrique que l'on distingue du couplage magnétique Zeeman dans le terme $H_2(t)$.

Nondegenerate valleys in the half-metallic ferromagnet Fe/WS₂

Omar Messaoudi,^{1,2} Julen Ibañez-Azpiroz,¹ Hamid Bouzar,² and Samir Lounis¹

¹*Peter Grünberg Institut and Institute for Advanced Simulation, Forschungszentrum Jülich & JARA, D-52425 Jülich, Germany*

²*Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ), Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, BP 17 RP, 15000 Tizi-Ouzou, Algérie*



(Received 11 October 2017; revised manuscript received 18 December 2017; published 3 January 2018)

We present a first-principles investigation of the electronic properties of monolayer WS₂ coated with an overlayer of Fe. Our *ab initio* calculations reveal that the system is a half-metallic ferromagnet with a gap of ~ 1 eV for the majority spin channel. Furthermore, the combined effect of time-reversal symmetry breaking due to the magnetic Fe overlayer and the large spin-orbit coupling induced by W gives rise to nondegenerate K and K' valleys. This has a tremendous impact on the excited-state properties induced by externally applied circularly polarized light. Our analysis demonstrates that the latter induces a singular hot-spot structure of the transition probability around the K and K' valleys for right and left circular polarization, respectively. We trace back the emergence of this remarkable effect to the strong momentum dependent spin-noncollinearity of the valence band involved. As a main consequence, a strong valley-selective magnetic circular dichroism is obtained, making this system a prime candidate for spintronics and photonics applications.

DOI: [10.1103/PhysRevB.97.035404](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.035404)

I. INTRODUCTION

Thin films obtained by exfoliating van der Waals bounded layers of bulk crystals [1,2] demonstrate remarkable electronic and optical properties [3–6]. Noteworthy, two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDs) belong to this class of materials. These consist of multiple chemical compositions of the form MX₂ [7], where M is the transition metal and X the chalcogene atom. The resulting crystals are highly tunable and thus offer a wide variety of applications [8], including energy storage [9] and biosensors [10]. Interestingly, when taken to the limit of a monolayer, group-VI TMDs emerge as the most promising candidates, especially the MoX₂ and WX₂ (X = S, Se) configurations. Indeed, these compounds have been shown to be good semiconductors with a direct band gap laying in the near-infrared-to-visible range of the spectrum [4,11,12], a property that makes them excellent candidates for electronics and photonics applications [5,11,13,14]. Moreover, given their low-cost fabrication process [15–17], they constitute a basic building block for new material engineering, either by alloying, coating, or impurity deposition [13,18,19].

Group-VI TMDs arrange in a honeycomb lattice structure with broken inversion symmetry. Owing to this feature, a valley degree of freedom arises in the form of a pseudospin [20–24] that describes the two inequivalent but energy-degenerate band edges at the corners of the hexagonal Brillouin zone, the so-called K and K' valleys [22,25]. Manipulation of this new degree of freedom forms the basis of valleytronics [26]. New valley-dependent optical selection rules [27] emerge from the valley magnetic moment, where circularly polarized light excites electron-hole pairs in a specific valley depending on its polarization [23,25,28,29]. Noteworthy, recent studies [21,30,31] have shown that applying a magnetic field normal to the surface causes opposite energy shifts in the K and K' valleys as a consequence of contributions arising from the valley magnetic moment. This mechanism is described as a valley Zeeman effect, which enables the control of the

the valley polarization via a static magnetic field plus time dependent circularly polarized light.

In this paper, we present a first principles study of the electronic properties of the Fe/WS₂ heterostructure. The goal achieved by adding a magnetic overlayer to a monolayer TMD is to break time-reversal symmetry, thus mimicking the effect of the static magnetic field leading to the aforementioned valley Zeeman effect. Our *ab initio* calculations reveal that the system is a half-metallic ferromagnet with a gap of ~ 1 eV for the majority spin channel, thus making it attractive for spintronics and photonics applications. On top of that, due to the combined effect of time-reversal and inversion symmetry breaking, the latter being strongly enhanced by the large spin-orbit coupling (SOC) induced by W, the K and K' valleys become nondegenerate. This leads to several remarkable effects: on one hand, the momentum-dependent spin-polarization of the valence band becomes highly noncollinear and furthermore strongly asymmetric in the neighborhood of the K and K' high symmetry points. As a second and most important effect, valley-dependent physics is also present in the excited-state properties of the system, which we probe after applying circularly polarized light. Our analysis reveals that the transitions induced by left and right circularly polarized light are structured in high-probability hot-spot regions around the K and K' points, respectively. Furthermore, the maximum probability at the two inequivalent valleys differs by nearly 33%, giving rise to a strong valley-selective magnetic circular dichroism in the absorbed light that should be experimentally observable at energies around 0.3 eV.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

The electronic ground-state calculations were performed using density functional theory with a plane wave basis as implemented in the QUANTUM ESPRESSO [32] package. A plane wave cutoff $E_c = 150$ Ry was needed to ensure convergence.

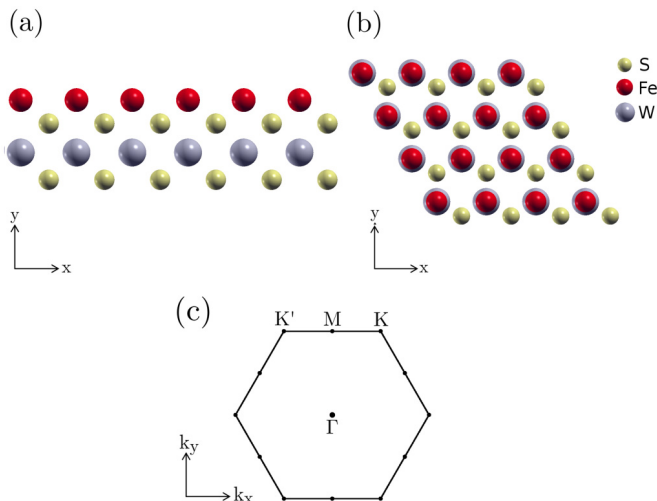


FIG. 1. Crystal structure of Fe/WS₂. Panels (a) and (b), respectively, show the side and top views. (c) Primitive two-dimensional Brillouin zone with high symmetry labels.

Exchange-correlation effects were treated with the PBE-GGA [33] pseudopotentials. SOC was included in our calculations by using a fully relativistic norm-conserving pseudopotential [34] for W. The slab method was used to model the system where a thick vacuum layer of 30 Å was used to avoid the interactions between periodic repetitions. The converged ground states were obtained using a $15 \times 15 \times 1$ Monkhorst-Pack [35] \mathbf{k} -mesh for the self-consistent calculations and a rectangular \mathbf{k} -mesh of $51 \times 51 \times 1$ for the non-self-consistent ones. The structure has been fully relaxed with a convergence criterion of 1.0×10^{-4} Ry Å⁻¹ for the forces acting on each individual atom and 1.0×10^{-8} Ry for the total energy.

Following the approach of Refs. [36] and [37], the transition matrix elements induced by an external time-dependent electric field have been calculated making use of maximally localized Wannier functions [38–39]. This allowed us to interpolate the matrix elements to a dense 1000×1000 \mathbf{k} -mesh in the irreducible Brillouin zone at a low computational cost.

III. GROUND-STATE PROPERTIES

Let us begin by analyzing Fig. 1, which shows the crystal structure of the system consisting of a monolayer of WS₂ with an overlayer of Iron. Figures 1(a) and 1(b), respectively, represent the side and top views of the system, which consists of a stacking of four layers in a hexagonal honeycomb lattice structure, where the Fe layer aligns itself on top of W. Our first principles calculations show that the system is ferromagnetic with a total magnetic moment of $2.02 \mu_B$, in agreement with previous works [40–41]. Finally, in Fig. 1(c) we display the primitive Brillouin zone of the system denoting the high symmetry points labels.

In Fig. 2, we present the calculated band structure [Fig. 2(a)], density of states (DOS) [Fig. 2(b)], and the projected DOS (PDOS) [Fig. 2(c)] of Fe/WS₂. Let us first focus on the scalar relativistic band structure (i.e., without including SOC) represented by the light (red) and dark (blue) lines in Fig. 2(a), which denote, respectively, spin-up and

spin-down bands. As a first main feature, we note that only the spin-down bands cross the Fermi level, revealing that the system is half-metallic and thus attractive for spintronics [42–47]. This property can be further appreciated in Fig. 2(b), where the calculated DOS reveals a gap of 1 eV for the majority spin channel. Furthermore, the calculated PDOS [Fig. 2(c)] reveals that Iron d states give rise to the major contribution in the $[E_F - 0.25, E_F + 0.25]$ eV range, the other being the contribution of W, which is finite but small. Considering that the band gap of the bare WS₂ monolayer is nearly 2 eV [12], we conclude that albeit some mixing between the electron states of W and Fe, the main properties near the Fermi level are dictated by Iron. Finally, to conclude with the analysis of the scalar relativistic calculation, we note that the eigenenergies are symmetric under $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ transformation, i.e., $E_{n\mathbf{k}} = E_{n-\mathbf{k}}$.

Next, we consider the effect of SOC in the band structure: this is illustrated by the dashed black lines of Fig. 2(a), which correspond to a fully relativistic calculation. Two main effects can be remarked. The first one is a generalized and \mathbf{k} -dependent shift of the bands with respect to the scalar relativistic calculation, reaching a maximum of ~ 120 meV for the bands near the K and K' points at around -0.7 eV [see Fig. 2(a)]. The second main feature revealed by the figure is that the eigenenergies are not degenerate at \mathbf{k} and $-\mathbf{k}$, i.e., $E_{n\mathbf{k}} \neq E_{n-\mathbf{k}}$, the so-called valley-Zeeman splitting. This comes as a consequence of the combined effect of broken time-reversal symmetry induced by the Fe overlayer and broken inversion symmetry characterized by a finite SOC [48]. Noteworthy, this gives rise to a singular feature around the Fermi level, namely the appearance of a hole pocket near the K point (along Γ -K) that has no counterpart in the reversed \mathbf{k} -space region near K' (along Γ -K'), where the corresponding band is totally occupied.

We now turn to analyze the \mathbf{k} -dependent spin-polarization, which is defined by

$$\mathbf{m}_n(\mathbf{k}) = \int \Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{\sigma} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (1)$$

with n the band index and $\Psi_{n\mathbf{k}}$ the spinor Bloch state. The above quantity is a convenient way of measuring the spin noncollinearity induced by SOC [49–51]. We will focus our attention on the two specific bands represented in Fig. 3(a). These are the conduction (A) and valence (B) bands at K and K' points, hence the most interesting ones concerning valley-related physics. The calculated spin-polarization for A and B is shown in Figs. 3(b) and 3(c), respectively, where arrows represent the in-plane components while the background describes the out-of-plane component. We also plot, on top of the spin-polarization, the Fermi surfaces corresponding to each band. Noteworthy, the Fermi surface of A [Fig. 3(b)] displays two cuts along Γ -K, which are induced by the aforementioned hole pocket present in the fully relativistic band structure [see Fig. 2(a)]. In contrast, there are no cuts of the Fermi surface along Γ -K', revealing a clear asymmetry between the two regions.

Let us next note that, in absence of SOC, the spin-polarization of every state would be collinear. In particular, A and B would be polarized along the spin-down direction [see scalar relativistic bands in Fig. 2(a)], implying that the illustration of $\mathbf{m}_n(\mathbf{k})$ would be a totally blue map with no

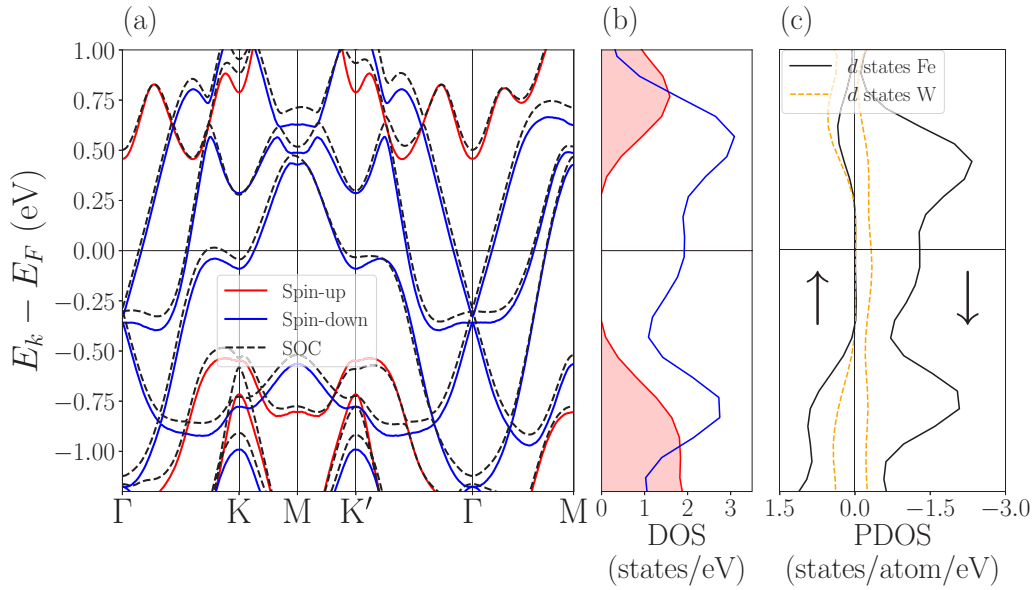


FIG. 2. Calculated electronic structure for Fe/WS₂. (a) Calculated Band structure both in the scalar relativistic and fully relativistic cases. The red and blue lines represent, respectively, the spin-up and spin-down of the scalar relativistic calculation, while the dashed black line represents the fully relativistic bands. (b) Calculated scalar density of states, where as for the band structure the red and blue lines represent, respectively, the spin-up and spin-down contributions. (c) Calculated projected density of states for the main contributions near the Fermi level. The black line represents the electron *d* states of Fe and the dashed orange line represents the electron *d* states of W. The rest of channels have a negligible contribution in this energy range.

in-plane arrows. Therefore, any deviation from the blue background present in Figs. 3(b) and 3(c) must be attributed to the effect of SOC. Focusing first on *A* [Fig. 3(b)], we note that the nearly circular bright spot structure encircling the Γ point takes place at a band crossing where the spin-polarization becomes ill-defined due to the band-degeneracy, as it can be checked in Fig. 2(a) along Γ -K, Γ -K', and Γ -M at ~ -0.8 eV. The most interesting features for our purposes, however, are those close to the K and K' points. Our calculations reveal that *A* is spin-polarized approximately along the spin-down direction around

both K and K', with a roughly constant value of $\mathbf{m} \simeq -0.1\hbar\hat{z}$. In contrast, *B* [Fig. 3(c)] displays a totally different behavior; while the spin is almost completely polarized along the spin-down direction at K with $\mathbf{m} \simeq -0.5\hbar\hat{z}$, the neighborhood of K' displays a strong noncollinearity with substantial in-plane components. Exactly at the K' point, however, the in-plane components vanish and the spin is polarized along the spin-up direction with $\mathbf{m} \simeq +0.2\hbar\hat{z}$. This alternating spin-polarization structure at K and K' points has a strong impact on light absorption, as we analyze in the next paragraphs.

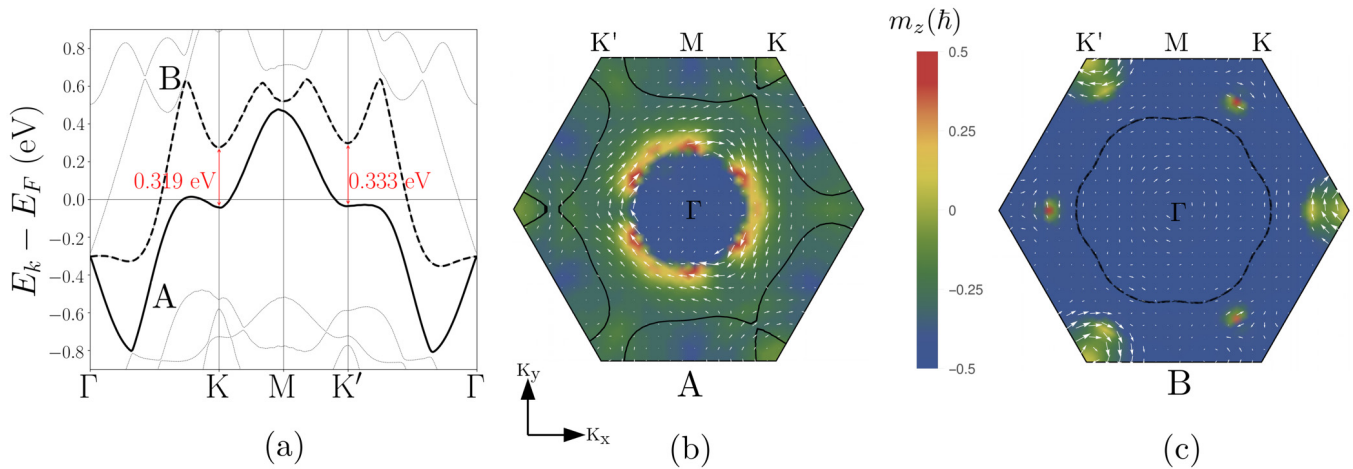


FIG. 3. Momentum-dependent spin-polarization for the conduction and valence bands. (a) Fully relativistic band structure highlighting the two bands of interest. The thick solid line represents the conduction band labeled *A* while the thick dashed line represent the valence band labeled *B*. The rest of the bands are represented with thin dashed lines with high transparency. (b) Momentum-dependent spin polarization plotted in the full Brillouin zone. The background color represents the spin polarization along the *z* direction while the white arrows represent the in-plane components. The solid and dashed lines represent the calculated Fermi surfaces for *A* and *B*, respectively.

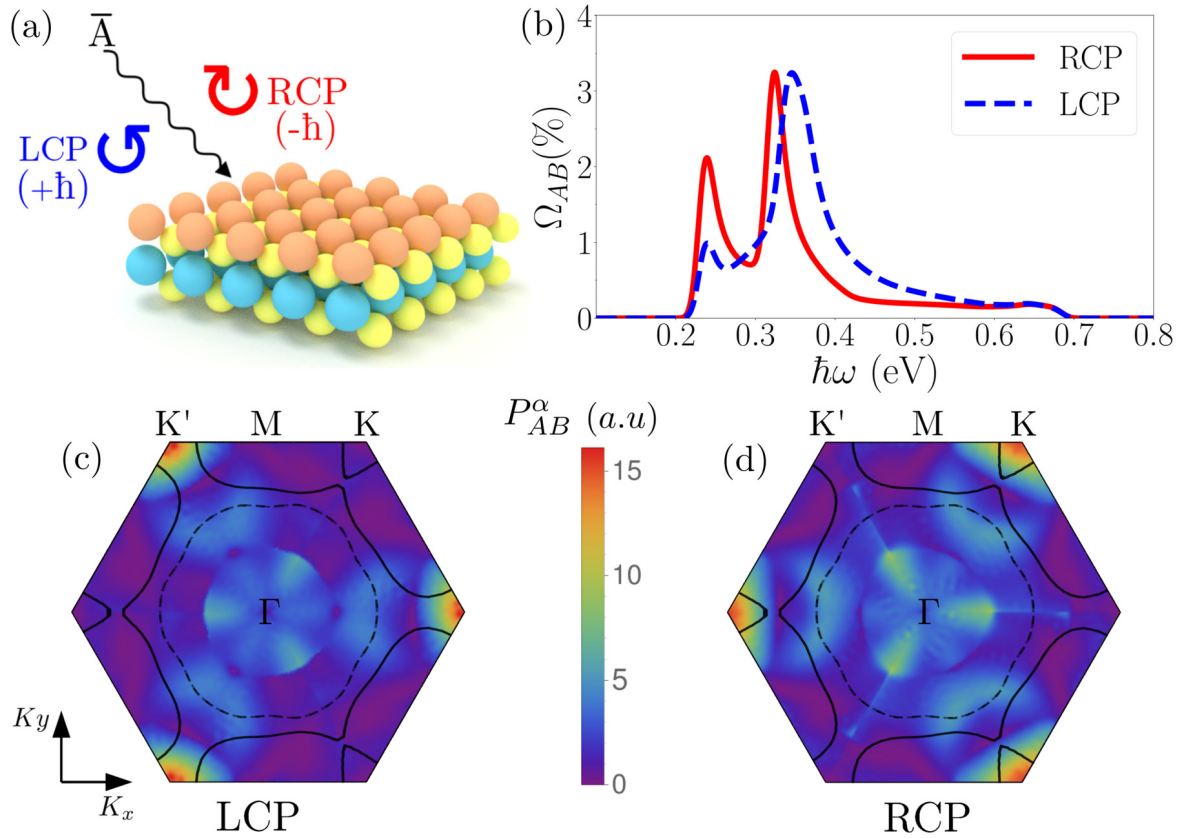


FIG. 4. (a) Schematic representation of left circularly polarized (LCP) and right circularly polarized (RCP) light excitation of Fe/WS₂. \bar{A} represents the vector potential associated with the field. LCP and RCP carry spin angular momentum $+\hbar$ and $-\hbar$, respectively. (b) Calculated absorption rate associated with the spin-flip transitions, the blue dashed and red solid lines correspond to the absorption of left circularly polarized (LCP) and right circularly polarized (RCP) light, respectively. Panels (c) and (d) represent the Spin-flip transition probabilities associated with the conduction band (A) and the valence band (B) for left circularly polarized (LCP) and right circularly polarized (RCP) light, respectively. The Fermi surface for each band is indicated by solid line for A and a dashed line for B .

IV. TRANSITIONS INDUCED BY CIRCULARLY POLARIZED LIGHT

In this section, we focus on the electronic transitions induced by an external time-dependent electric field and occur between the conduction and the valence bands, as well as the possibility of observing an associated magnetically dichroic signal in this material. We note that this type of response can be experimentally measured by polarization-resolved magnetophotoluminescence techniques [30,31]. Working within first-order perturbation theory, we analyze the transition rate between A and B due to the absorption of a photon with frequency ω using Fermi's golden rule:

$$\gamma_{mn}^{(\alpha)}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \int (f(\epsilon_{\mathbf{k}m}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}n})) |T_{mn}^{(\alpha)}(\mathbf{k})|^2 \times \delta(\epsilon_{\mathbf{k}n} - \epsilon_{\mathbf{k}m} - \hbar\omega) \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2}. \quad (2)$$

Above, $f(E_{n\mathbf{k}})$ represents the Fermi-Dirac distribution function, while the integral is evaluated over the entire surface Brillouin zone. The transition matrix elements $T_{AB}^{(\alpha)}(k)$ are given by [37,52]

$$T_{CV}^{(\alpha)}(\mathbf{k}) = -\frac{e}{2c} \mathbf{A}_0^{(\alpha)} \cdot \langle \Psi_{\mathbf{k}C} | \hat{\mathbf{v}} | \Psi_{\mathbf{k}V} \rangle, \quad (3)$$

with $\mathbf{A}_0^{(\alpha)}$ the vector potential associated with the external electric field and α its polarization. In this work, we will focus on right circularly polarized (RCP) and left circularly polarized (LCP) light described by $\mathbf{A}_0^{(R,L)} = A_0(\hat{\mathbf{i}} \pm i\hat{\mathbf{j}})/\sqrt{2}$, with A_0 the bare amplitude. We note that \mathbf{A}_0^L and \mathbf{A}_0^R carry spin angular momentum $+\hbar$ and $-\hbar$, respectively [see Fig. 4(a) for a schematic representation].

The calculation of the matrix elements $T_{mn}^{(\alpha)}(\mathbf{k})$ involves gradients in momentum space, which need a special treatment due to the inherent phase indeterminacy of the Bloch wave functions [38,53]. To overcome this fundamental obstacle, we have made use of maximally localized Wannier functions [54,56], which ensures that the matrix elements entering Eq. (2) are smooth in \mathbf{k} space. Following this procedure [36,37], we have, furthermore, been able to interpolate the $T_{AB}^{(\alpha)}(\mathbf{k})$ into a high-density \mathbf{k} -point grid needed to converge the integral of Eq. (2).

In Figs. 4(c) and 4(d) we present, respectively, the calculated transition probability for LCP and RCP light, defined as $P_{AB}^{(\alpha)}(\mathbf{k}) \equiv |T_{AB}^{(\alpha)}(\mathbf{k})|^2 / |\mathbf{A}_0^{(\alpha)}|^2$ [see Eq. (3)]. The most important feature revealed by Figs. 4(c) and 4(d) is the high localization of the transition probability in hot-spot regions around the K' and K points, respectively. Interestingly, the emergence of these hot-spots is closely related to the structure of the

spin-polarization near the K and K' points depicted in Figs. 3(b) and 3(c), as well as with the angular momentum transferred by the circularly polarized light. On one hand, LCP light transfers a total of $+\hbar$ angular momentum, hence the induced transitions are maximal in \mathbf{k} -space regions where the spin-polarization is allowed to increase when excited from A to B: the K' point and its surroundings fulfill best this condition, given that the change in the spin-polarization there is $\simeq +0.3\hbar$. On the other hand, the reverse situation takes place for RCP polarized light in the neighborhood of the K point, where the spin-polarization decreases roughly by $\simeq -0.4\hbar$. Therefore, our calculations reveal that, when the effect of SOC is considered fully *ab initio*, the transition probability strongly depends on the details of the noncollinear spin-polarization.

We next note that the magnitude of $P_{AB}^\alpha(\mathbf{k})$ in the hot-spots of Figs. 4(c) and 4(d) is at least three times larger than in any other region of the Brillouin zone. Furthermore, the maximum probability in these regions is inequivalent for LCP [Fig. 4(c)] and RCP [Fig. 4(d)] light, being $\simeq 33\%$ larger in the case of the former. This turns out to be crucial for dichroic light absorption, given that the hot-spots lie in regions where A is occupied while B is unoccupied, as it can be clearly checked in Figs. 4(c) and 4(d) (see Fermi surface cuts). In other words, Fermi occupation factors effectively allow transitions in regions with maximal probability, thus enhancing the magnitude of light absorption, which is analyzed in the next paragraph.

A convenient way of measuring the light absorption associated to the incident light is given by the following expression:

$$\Omega_{AB}^{(\alpha)}(\omega) = \frac{\hbar\omega \cdot \gamma_{AB}^{(\alpha)}(\omega)}{\mathcal{P}}, \quad (4)$$

where $\mathcal{P} = |\mathbf{A}_0^{(\alpha)}|^2 \omega^2 / 8\pi c$ is the optical power per unit area of the incident field. $\Omega_{AB}^{(\alpha)}(\omega)$ is, therefore, a measure of the percentage of light absorbed in excitation processes from A to B. Since excitations allowed by the occupation factors in the $[0, \sim 3]$ eV energy range are only those between these two bands [see Fig. 2(a)], the absorption properties of the full system as observed in a real experiment should be well described by $\Omega_{AB}^{(\alpha)}(\omega)$.

The calculated absorption percentage $\Omega_{AB}^\alpha(\omega)$ is illustrated in Fig. 4(b) for LCP and RCP incident light. It is immediately apparent from the figure that light is absorbed inequivalently depending on the polarization and the energy of the incoming photon. Focusing first on the absorption peak located at ~ 0.2 eV, nearly 2% of the incoming light is absorbed when RCP light is shined, while the percentage decreases by half in the case of LCP, thus implying a strong dichroic signal at this energy. The origin of this peak can be attributed to a band-structure effect located midway along the Γ -K and Γ -K' high-symmetry lines, where A and B are quasiparallel and separated by ~ 0.2 eV, giving rise to an interband peak at approximately this energy. At larger energies, Fig. 4(b) shows the maximum absorption peak of approximately $\sim 3.25\%$ at ~ 0.32 eV for RCP and at ~ 0.34 eV for LCP. As it is evidenced by Fig. 3(a), these energies correspond roughly to the band gaps at the K and K' points: therefore, the contribution of

the transition probability hot spots of Figs. 3(a) and 3(b) are the direct responsible for the maximum light absorption peaks of Fig. 4(b). Furthermore, we note that the full width at half maximum of the two peaks varies significantly, LCP being almost twice as big as RCP. This effect can once again be traced back to a band structure effect, namely the presence of a hole pocket for A near high symmetry point K along Γ -K [see Fig. 3(a)]: this feature restricts the energy interval at which transitions take place and, moreover, has a predominant effect on the absorption of RCP light, as it is clearly visible from the Fermi surface cuts near the hot spots around K in Fig. 4(b). In contrast, the absence of such a hole pocket around K' [see Figs. 3(a) and 3(b)] explains why LCP light is absorbed in a wider energy range, thus representing a neat example of how the combination of broken TR symmetry and strong SOC can affect to great extent the response properties of TMDs.

V. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Our analysis has quantitatively demonstrated that the valley Zeeman effect, namely the inequivalent absorption of light by different valleys due to a magnetic shift, can be achieved by coating TMDs with a magnetic overlayer such as Iron. Noteworthy, this procedure would provide a stable platform for observing and further investigating this effect without the need of applying strong external magnetic fields as the ones recently employed in the experiments of Refs. 57 and 30, while maintaining many of the interesting properties of TMDs. We note that a similar approach has been adopted in a very recent breakthrough experiment using a EuS substrate 58. In the particular system Fe/WS₂ analyzed in this work, our calculations have demonstrated a half-metallic behavior with a band gap of 1 eV for the spin majority channel, i.e., it maintains the semiconducting nature of WS₂ in one spin channel while it allows metallic charge carriers in the other one. Furthermore, the strong noncollinear spin-polarization induced by the large SOC associated to W and its effect on the dichroic light absorption revealed by our first principles analysis makes Fe/WS₂ an outstanding candidate for further experimental and theoretical investigation of the valley Zeeman effect and its manipulation via circularly polarized light.

ACKNOWLEDGMENTS

We are very grateful to A. Eiguren for sharing with us a fully relativistic pseudopotential for W. This work has been supported by the Impuls und Vernetzungsfonds der Helmholtz-Gemeinschaft Postdoc Programme, funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (ERC-consolidator Grant No. 681405 DYNASORE) and funding from the Algerian ministry of higher education under the PNE programme. The authors gratefully acknowledge the computing time Granted by the JARA-HPC Vergabegremium and provided on the JARA-HPC Partition part of the supercomputer JURECA at Forschungszentrum Jülich.

- [1] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 10451 (2005).
- [2] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, *Chem. Rev.* **113**, 3766 (2013).
- [3] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, and J. E. Goldberger, *ACS Nano* **7**, 2898 (2013).
- [4] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
- [5] K. F. Mak and J. Shan, *Nat. Photonics* **10**, 216 (2016).
- [6] H. Schmidt, F. Giustino, and G. Eda, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7715 (2015).
- [7] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **8**, 3719 (1973).
- [8] W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, and Y. H. Lee, *Mater. Today* **20**, 116 (2017).
- [9] W. Wu, L. Wang, Y. Li, F. Zhang, L. Lin, S. Niu, D. Chenet, X. Zhang, Y. Hao, T. F. Heinz, J. Hone, and Z. L. Wang, *Nature* **514**, 470 (2014).
- [10] X. Wang, F. Nan, J. Zhao, T. Yang, T. Ge, and K. Jiao, *Biosens. Bioelectron.* **64**, 386 (2014).
- [11] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
- [12] H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, and X. Cui, *Sci. Rep.* **3**, 1608 (2013).
- [13] H. Wang, H. Yuan, S. Sae Hong, Y. Li, and Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2664 (2015).
- [14] M. R. Islam, N. Kang, U. Bhanu, H. P. Paudel, M. Erementchouk, L. Tetard, M. N. Leuenberger, and S. I. Khondaker, *Nanoscale* **6**, 10033 (2014).
- [15] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699 (2012).
- [16] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, *Nat. Chem.* **5**, 263 (2013).
- [17] K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, C.-S. Lai, and L.-J. Li, *Nano Lett.* **12**, 1538 (2012).
- [18] Y. Zhang, M. M. Ugeda, C. Jin, S.-F. Shi, A. J. Bradley, A. Martín-Recio, H. Ryu, J. Kim, S. Tang, Y. Kim, B. Zhou, C. Hwang, Y. Chen, F. Wang, M. F. Crommie, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and S.-K. Mo, *Nano Lett.* **16**, 2485 (2016).
- [19] D. Zhong, K. L. Seyler, X. Linpeng, R. Cheng, N. Sivadas, B. Huang, E. Schmidgall, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. A. McGuire, W. Yao, D. Xiao, K.-M. C. Fu, and X. Xu, *Science Advances* **3**, 1 (2017).
- [20] X. Xu, W. Yao, D. Xiao, and T. F. Heinz, *Nat. Phys.* **10**, 343 (2014).
- [21] S. Wu, J. S. Ross, G.-B. Liu, G. Aivazian, A. Jones, Z. Fei, W. Zhu, D. Xiao, W. Yao, D. Cobden, and X. Xu, *Nat. Phys.* **9**, 149 (2013).
- [22] W. Yao, D. Xiao, and Q. Niu, *Phys. Rev. B* **77**, 235406 (2008).
- [23] Z. G. Song, R. G. Quhe, S. Q. Liu, Y. Li, J. Feng, Y. C. Yang, J. Lu, and J. B. Yang, *Sci. Rep.* **5**, 8 (2015).
- [24] K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, and P. L. McEuen, *Science* **344**, 1489 (2014).
- [25] D. Xiao, G. B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 196802 (2012).
- [26] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu, and J. Feng, *Nat. Commun.* **3**, 887 (2012).
- [27] G. Wang, C. Robert, M. M. Glazov, F. Cadiz, E. Courtade, T. Amand, D. Lagarde, T. Taniguchi, K. Watanabe, B. Urbaszek, and X. Marie, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 047401 (2017).
- [28] R. Suzuki, M. Sakano, Y. J. Zhang, R. Akashi, D. Morikawa, A. Harasawa, K. Yaji, K. Kuroda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Ishizaka, R. Arita, and Y. Iwasa, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 611 (2014).
- [29] K. Sugawara, T. Sato, Y. Tanaka, S. Souma, and T. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 071601 (2015).
- [30] A. Srivastava, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, and A. Imamoglu, *Nat. Phys.* **11**, 141 (2015).
- [31] Y. Li, J. Ludwig, T. Low, A. Chernikov, X. Cui, G. Arefe, Y. D. Kim, A. M. Van Der Zande, A. Rigosi, H. M. Hill, S. H. Kim, J. Hone, Z. Li, D. Smirnov, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 266804 (2014).
- [32] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, 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, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [34] A. D. Corso and A. M. Conte, *Phys. Rev. B* **71**, 115106 (2005).
- [35] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **16**, 1748 (1977).
- [36] J. Ibañez-Azpiroz, A. Eiguren, E. Y. Sherman, and A. Bergara, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 156401 (2012).
- [37] J. Ibañez-Azpiroz, A. Bergara, E. Y. Sherman, and A. Eiguren, *Phys. Rev. B* **88**, 125404 (2013).
- [38] X. Wang, J. R. Yates, I. Souza, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **74**, 195118 (2006).
- [39] M. G. Lopez, D. Vanderbilt, T. Thonhauser, and I. Souza, *Phys. Rev. B* **85**, 014435 (2012).
- [40] S. Polesya, S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, W. Bensch, and H. Ebert, *Rapid Res. Lett.* **10**, 218 (2016).
- [41] W. Y. Xu, L. L. Wang, Y. M. Mi, and Z. X. Xin, *Acta Physico-Chimica Sinica* **33**, 1765 (2017).
- [42] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [43] K. P. Kämper, W. Schmitt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2788 (1987).
- [44] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [45] C. Y. Fong, M. Shaughnessy, L. Damewood, and L. H. Yang, *Nanoscale Syst.: Math. Model., Theory Appl.* **1**, 1 (2012).
- [46] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, and M. Kläui, *Nat. Commun.* **5**, 3974 (2014).
- [47] W. Y. Xu, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* **4**, 1765 (2016).
- [48] J. R. Schaibley, H. Yu, G. Clark, P. Rivera, J. S. Ross, K. L. Seyler, W. Yao, and X. Xu, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16055 (2016).
- [49] A. Eiguren and C. Ambrosch-Draxl, *New J. Phys.* **11**, 013056 (2009).

- [50] J. Ibañez-Azpiroz, A. Eiguren, and A. Bergara, [Phys. Rev. B](#) **84**, 125435 (2011).
- [51] M.-H. Liu and C.-R. Chang, [Phys. Rev. B](#) **80**, 241304(R) (2009).
- [52] E. I. Rashba and A. L. Efros, [Phys. Rev. Lett.](#) **91**, 126405 (2003).
- [53] E. I. Blount, [Phys. Rev.](#) **126**, 1636 (1962).
- [54] N. Marzari and D. Vanderbilt, [Phys. Rev. B](#) **56**, 12847 (1997).
- [55] I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt, [Phys. Rev. B](#) **65**, 035109 (2001).
- [56] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y. S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, [Comput. Phys. Commun.](#) **185**, 2309 (2014).
- [57] G. Aivazian, Z. Gong, A. M. Jones, R.-I. Chu, J. Yan, D. G. Mandrus, C. Zhang, D. Cobden, W. Yao, and X. Xu, [Nat. Phys.](#) **11**, 148 (2015).
- [58] C. Zhao, T. Norden, P. Zhang, P. Zhao, Y. Cheng, F. Sun, J. P. Parry, P. Taheri, J. Wang, Y. Yang, T. Scrace, K. Kang, S. Yang, G.-X. Miao, R. Sabirianov, G. Kioseoglou, W. Huang, A. Petrou, and H. Zeng, [Nat. Nanotechnol.](#) **12**, 757 (2017).

Propriétés physiques de couches atomiques de Fe, Co et Ni déposées sur des films de dichalcogénures de métaux de transition (TMD).

Omar Messaoudi

Résumé

Nous présentons l'étude *ab initio* des propriétés électroniques de couches de Fer, Cobalt et Nickel (Fe,Co,Ni) déposées sur des monocouches TMD de WS_2 et MoS_2 . Nous nous intéressons principalement au système Fe/ WS_2 . Notre étude montre que le système est un demi-métal ferromagnétique avec un gap d'environ 1 eV pour le spin majoritaire. De plus, les effets combinés de la brisure de la symétrie de renversement du temps, apportée par le film magnétique Fe, et le large couplage spin-orbite induit par le tungstène (W) donnent naissance à des vallées K et K' non-dégénérées. Ceci a un fort impacte sur les propriétés de l'état excité induit par une lumière polarisée externe. Notre analyse montre que les régions K et K' de la zone de Brillouin présentent les contributions les plus importantes aux taux de transition induites. La conséquence principale est le fort dichroïsme circulaire vallée-sélectif, ce qui rend ce matériau un candidat favorable pour des applications en spintronique, en vallée-tronique et en photonique.

Abstract

We present a first-principles investigation of the electronic properties of WS_2 and MoS_2 monolayers coated with an overlayer of Iron, Cobalt and Nickel (Fe,Co,Ni). We focus primarily on the Fe/ WS_2 system. Our *ab initio* calculations reveal that the system is a half-metallic ferromagnet with a gap of 1eV for the majority spin channel. Furthermore, the combined effect of time-reversal symmetry breaking due to the magnetic Fe overlayer and the large spin-orbit coupling induced by W gives rise to non-degenerate K and K' valleys. This has a tremendous impact on the excited state properties induced by externally applied circularly polarized light. Our analysis demonstrates that the latter induces a singular hot spot structure of the transition probability around the K and K' valleys for right and left circular polarization, respectively. As a main consequence, a strong valley-selective magnetic circular dichroism is obtained, making this system a prime candidate for spintronics and photonics applications.

