

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

## MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Physique

Spécialité : Nanophysique

Présenté par :

**Lyes MESBAHI**

Thème

*Étude DFT des propriétés électroniques  
de films minces  $MoSe_2$ .*

Devant le jury d'examen composé de :

BENBRAHIM	Nassima	Professeur	U. M. M. T. O.	Président
SAAD	Farida	Maître de Conférences B	U. M. M. T. O.	Examineur
BOUZAR	Hamid	Professeur	U. M. M. T. O.	Rapporteur

Soutenu publiquement le : 12/07/2018

# Résumé

L'intérêt autour des TMDCs (Métal de Transition Di-Chalcogénides) est grandissant à cause de leurs propriétés électroniques intéressantes. L'objet de ce mémoire est l'étude de couches minces de MoSe<sub>2</sub> effectué dans un cadre DFT à l'aide du logiciel Quantum Espresso. Dans un premier temps, nous avons montré que le gap d'une monocouche est direct mais il devient indirect dans les autres cas (bicouche, tricouche... Volume). Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de structures 2D composés d'une monocouche de métal de transition 3*d* déposée sur le MoSe<sub>2</sub>. Nos résultats montrent que les propriétés du système dépendent de la nature du métal déposé. Entre autre le système (Fe,Co)/MoSe<sub>2</sub> est demi-métallique alors que le Ni/MoSe<sub>2</sub> est semi-conducteur. Des résultats préliminaires sur le Mn/MoSe<sub>2</sub> sont également présentés. **Mot clés:**TMDCs,DFT,Semiconducteur,Demi-Métallique

# Abstract

The growing interest around TMDCs (Metal Transition Di-Chalcogenides) is due to their interesting electronic properties. we have studied MoSe<sub>2</sub> thin films in a DFT framework using the Quantum Espresso software. At first, we showed that the gap of a monolayer is direct and it becomes indirect in the other cases (bilayer, trilayer ... Bulk). Then, we investigated 2D structures composed of a 3 *d* transition metal monolayer deposited on MoSe<sub>2</sub>. Our results show that the properties of the systems depend on the nature of the deposited metal. In particular, the (Fe, Co)/MoSe<sub>2</sub> systems are half-metallic while Ni/MoSe<sub>2</sub> is semi-conductor. Preliminary results on Mn/MoSe<sub>2</sub> are also presented. **Key Words:**TMDCs,DFT,Semiconductor,Half-metallic

# Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de Tizi Ouzou, sous la direction du Professeur Bouzar Hamid que je tiens personnellement à remercier pour sa disponibilité, son soutien, sa patience et sa disponibilité. Je le remercie aussi en sa qualité de chef de laboratoire pour avoir rendu notre passage à moi et aux autres masters au LPCQ agréable et fort enrichissant.

Je remercie aussi grandement le Doctorant Omar Messaoudi pour son aide, ses idées et son franc parler qui m'ont permis de grandir en tant que physicien. Il a sû seconder mon directeur de stage à merveille et je l'en remercie.

Mes remerciement vont aussi aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail.

Je n'oublie pas d'exprimer ma profonde gratitude à tout les enseignants de l'UMMTO pour avoir contribué à mon éducation scientifique. Plus particulièrement je tiens à remercier le Professeur Said Bouarab et le professeur Mourad Zemirli pour les cours et surtout les travaux pratiques fait pendant mon cursus universitaire et dont ce travail s'inspire beaucoup. C'est sans nul doute grâce à vous que j'ai un tel attrait et que je me suis autant intéressé à la Physique du solide à tel point que je ne saurais vous exprimer ma gratitude.

Je tiens aussi particulièrement à remercier le professeur Omar Lamrous qui en qualité de doyen de la faculté des sciences à faciliter mon retour ici à Tizi Ouzou et sans qui je serais sans nul doute pas à ce stade dans mes études. Je n'oublierais pas de le remercier pour ses différents conseils, sa sympathie et ses enseignements qui m'ont été d'une grande aide.

Je tenais aussi à remercier toutes l'équipe du LPCQ, les secrétaires et les différents agents sans qui notre séjour dans le laboratoire n'aurait pas été le même

Je ne peux oublier de remercier pour ces deux merveilleuses années passés ensemble tout les masters en général avec lesquels je me suis très bien entendu. Je tenais particulièrement à remercier tout ceux avec lesquels je suis en stage au LPCQ pour leur soutien morale et tout les moments passés ensemble lors de cette expérience.

Mes remerciements vont aussi aux doctorants de l'UMMTO qui ont sû m'orienter durant tout le long de mon stage, je citerais particulièrement A.Chikh, I.Mitiche, M.Braik et S.Mesli.

Je tiens aussi à remercier les personnes sans qui je ne serais pas celui que je suis aujourd'hui, mes grand-parents, mes parents, mon petit frère "Said", mes tantes: "Djamila", "Karima", "Leila" et mes oncles "Djamel", "Nordine", "Lounis", "Said" pour leur aide et leur soutien inconditionnel et tout les moments que nous avons passé ensemble.

Enfin je tenais à remercier mes amis pour tout les moments drôles, cocasses et toutes les différentes aventures que nous avons vécu ensemble et qui m'ont permis d'oublier maintes fois les tracas liés aux études.

# Contents

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Cadre théorique: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</b>	<b>3</b>
2.1	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	3
2.1.1	L'équation de Shrodinger . . . . .	3
2.1.2	L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer . . . . .	4
2.1.3	Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock . . . . .	4
2.2	Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) . . . . .	5
2.2.1	Introduction . . . . .	5
2.2.2	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn . . . . .	5
2.2.3	Les équations de Kohn-Sham . . . . .	6
2.2.4	Les approximations d'échange-corrélation . . . . .	6
2.3	Code de calcul: Quantum ESPRESSO . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Calculs et Résultats</b>	<b>8</b>
3.1	Optimisation de l'environnement de calcul . . . . .	8
3.1.1	K-points . . . . .	8
3.1.2	Paramètres de mailles . . . . .	9
3.1.3	Energie de coupure . . . . .	10
3.1.4	Distance Interlayer . . . . .	11
3.1.5	Occupations . . . . .	12
3.1.6	Conclusion . . . . .	13
3.2	3D MoSe <sub>2</sub> . . . . .	14
3.2.1	Etude de la structure atomique. . . . .	14
3.2.2	Etude des structures électroniques. . . . .	15
3.2.3	Conclusion. . . . .	15
3.3	2D MoSe <sub>2</sub> . . . . .	16
3.3.1	Etude des structures électroniques . . . . .	17
3.3.2	Etude des structures électroniques avec SOC <sup>1</sup> . . . . .	18
3.3.3	Conclusion . . . . .	20
3.4	Metal/MoSe <sub>2</sub> . . . . .	20
3.4.1	Fe/MoSe <sub>2</sub> . . . . .	20
3.4.2	Co/MoSe <sub>2</sub> . . . . .	22
3.4.3	Ni/MoSe <sub>2</sub> . . . . .	23
3.4.4	Mn/MoSe <sub>2</sub> . . . . .	27
3.4.5	Conclusion . . . . .	29

---

<sup>1</sup>Couplage spin-orbite.

# List of Figures

1.1	Nombre de publications à propos des matériaux 2D entre 2004 et 2015. [1] . . . .	2
1.2	Présentation des structures des différents polymorphes des TMDCs, en partant de la gauche vers la droite 1T, 2H, 3R. . . . .	2
2.1	Processus itératif "self consistant" permettant de résoudre les équations de Kohn et Sham . . . . .	7
3.1	Energie totale en fonction du nombre de point K . . . . .	9
3.2	Energie totale en fonction du paramètre de maille en GGA . . . . .	9
3.3	Energie totale du système en fonction du paramètre de maille en LDA . . . . .	10
3.4	Energie totale en fonction du paramètre de $E_{cutrho}$ (a), temps de calcul en fonction de $E_{cutrho}$ (b) . . . . .	10
3.5	Energie totale en fonction du paramètre de $E_{cut}$ (a), temps de calcul en fonction de $E_{cut}$ (b) . . . . .	11
3.6	Représentation de la maille primitive d'un monolayer de MoSe <sub>2</sub> . . . . .	11
3.7	Energie du système (eV) en fonction de la Distance interlayer(Å) . . . . .	12
3.8	Comparaison de deux densités d'états du monolayer MoSe <sub>2</sub> l'une calculée avec <i>occupation = "smearing mp"</i> , l'autre avec <i>occupation = "tetrahedra"</i> . . . . .	12
3.9	Représentation de la maille primitive 2H du MoSe <sub>2</sub> Bulk (a) . . . . .	14
3.10	Première zone de Brillouin dans l'espace réciproque du MoSe <sub>2</sub> (noir), chemin choisi pour l'étude de la structure de bande (vert). . . . .	15
3.11	Structure de bande (d) et densité d'état (e) du MoSe <sub>2</sub> bulk en LDA (a), GGA (b) . . . . .	16
3.12	Représentation de la maille primitive 2H du MoSe <sub>2</sub> en surface en GGA dans le cas d'un monolayer (a), bilayer (b), trilayer (c) . . . . .	16
3.13	Structure de bande (d) et densité d'état (e) du MoSe <sub>2</sub> dans le cas d'un monolayer (a), bilayer (b),trilayer (c) . . . . .	17
3.14	Evolution du transition en fonction du nombre de layer. . . . .	18
3.15	Structure de bande du MoSe <sub>2</sub> dans le cas d'un monolayer (a) et d'un bilayer (b) en incluant le couplage spin-orbite . . . . .	19
3.16	Représentation de la structure Fe/MoSe <sub>2</sub> vu du dessus. . . . .	21
3.17	Représentation de la maille primitive du Fe/MoSe <sub>2</sub> dans le cas Fe/[MoSe <sub>2</sub> ] (a), Fe/[MoSe <sub>2</sub> ]*2 (b) . . . . .	21
3.18	Structure de bande et densité d'état du Fe/MoSe <sub>2</sub> dans le cas Fe/[MoSe <sub>2</sub> ] (a), Fe/[MoSe <sub>2</sub> ]*2 (b). Spin-up(rouge), Spin-down(bleu) . . . . .	22
3.19	Représentation de la maille primitive du Co/MoSe <sub>2</sub> (a). . . . .	23
3.20	Structure de bande et densité d'état du Co/MoSe <sub>2</sub> dans le cas Co/[MoSe <sub>2</sub> ].Spin-up(rouge), Spin-down(bleu) . . . . .	24
3.21	Représentation de la maille primitive du Ni/MoSe <sub>2</sub> (a) . . . . .	24

3.22	Structure de bande et densité d'état du Ni/MoSe <sub>2</sub> en surface dans le cas Ni/[MoSe <sub>2</sub> ], Ni/[MoSe <sub>2</sub> ]*2. Spin-up(rouge), Spin-down(bleu).	25
3.23	Densité d'état par atome du système Ni/[MoSe <sub>2</sub> ] (a), Densité d'état de l'orbital <i>d</i> du Ni (b), du Mo (c) et de l'orbital <i>p</i> du Se (d).	26
3.24	Représentation de la maille primitive utilisée pour le calcul du système Mn/MoSe <sub>2</sub>	27
3.25	Structure de bande et densité d'état du Mn/MoSe <sub>2</sub> dans le cas Mn/[MoSe <sub>2</sub> ]	28
3.26	Evolution des distances interatomique selon le métal de transition 3d choisi	29

# List of Tables

3.1	Paramètre de maille du MoSe <sub>2</sub> Bulk. . . . .	9
3.2	Distance inter-atomique du MoSe <sub>2</sub> bulk. . . . .	14
3.3	Distance inter-atomique du monolayer de MoSe <sub>2</sub> en contact avec le Fer. . . . .	22
3.4	Distance inter-atomique du monolayer de MoSe <sub>2</sub> en contact avec le Cobalt. . . . .	23
3.5	Distance inter-atomique du monolayer de MoSe <sub>2</sub> en contact avec le Nickel. . . . .	24
3.6	Distance inter-atomique du monolayer de MoSe <sub>2</sub> en contact avec le Manganèse. . . . .	28

# Chapter 1

## INTRODUCTION

Les TMDCs<sup>1</sup>, sont présent dans la nature depuis très longtemps, le plus ancien échantillon de MoS<sub>2</sub> daté à ce jour étant vieux de 2.9 milliard d'années [2], ils représentent une classe intéressante de matériaux. Malgré leur ressemblance structurale ils possèdent des propriétés électroniques très différentes les uns des autres. Ils peuvent ainsi présenter un gap au niveau de Fermi (semi-conducteur), posséder des propriétés supraconductrices ou avoir un comportement métallique [3]. La diversité de leurs propriétés est principalement dûe au degré d'occupation de la bande  $d$  du métal qui les compose.

L'intérêt autour de ces matériaux n'a vu le jour qu'après la découverte des propriétés électroniques uniques du graphène qui a valu à K.S. Novoselov et A.K. Geim le prix nobel de physique en 2010. Il existe néanmoins d'anciennes publications [4] sur les TMDCs qui remontent aux années "60" principalement faites sur le MoSe<sub>2</sub> et le MoS<sub>2</sub> mais qui n'ont pas eu beaucoup d'écho dans le monde scientifique à leur époque .

Le succès des études sur le graphène créa un intérêt puissant autour des TMDCs (Figure 1.1). L'étude des TMDCs en surface (2D) devint rapidement l'un des sujets les plus étudiés en physique du solide. Plus particulièrement ceux possédant des propriétés semi-conductrices ont été mis en lumière à cause de la possibilité de modifier leur gap en changeant le nombre de couche ce qui les rend intéressant pour diverses applications.

Les TMDCs à cause de leur particularités diverses possèdent de nombreuses applications dans des domaines variés. Ils peuvent être utilisés en électronique (transistor à effet de champs, transistors ambipolaires, amplificateurs pouvant être intégrés dans des circuits complexes), en optoelectronique (diodes électroluminescentes, lasers, photodétecteurs et cellules photovoltaïques), pour des applications en vallétronique et spintronique, ou bien dans des dispositifs de stockage de l'information. Ce sont les principales raisons de notre intérêt envers ses matériaux.

Nous allons dans le cadre de ce master nous intéresser au MoSe<sub>2</sub> qui est un semi-conducteur dont le gap varie d'indirect à direct en passant de l'état bulk (massif) à celui de monocouche (monolayer).

Ce travail est divisé en deux parties, dans la première partie de notre travail nous parlons de l'histoire de la théorie de la fonctionnelle de la densité, avant de finir par une brève description de notre code de calcul (chapitre 2). Dans la deuxième partie (chapitre 3) nous présentons les résultats de nos simulations et leurs discussions, elle est divisé en quatre partie. Dans la première nous détaillons les tests fait pour optimiser l'environnement de calcul. Dans la deuxième nous présentons l'étude faite sur le Bulk MoSe<sub>2</sub> tandis que dans la troisième nous nous intéressons au MoSe<sub>2</sub> en surface principalement dans les configurations monolayer, bilayer (bicouche) et trilayer (tricouche). Enfin dans la dernière partie nous étudions l'effet du dépôt d'une couche

---

<sup>1</sup>Transition Metal Di-Chalcogenide



de différents métaux de transition  $3d$  sur le  $\text{MoSe}_2$  en surface.

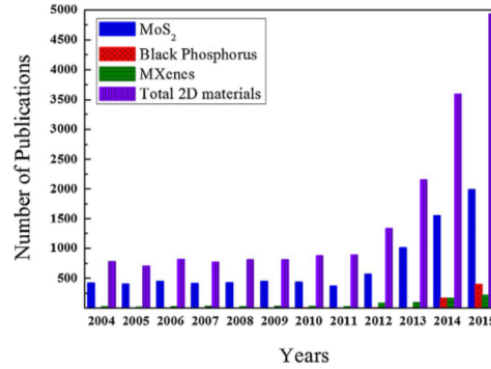


Figure 1.1 – Nombre de publications à propos des matériaux 2D entre 2004 et 2015. [1]

Les TMDCs dont la formule chimique s’écrit sous la forme  $\text{MX}_2$  (M pour métal de transition et X pour chalcogène) possèdent une structure lamellaire. Dans une couche les liaisons M-X sont d’origines covalentes et donc fortes, tandis qu’entre les couches les liaisons X-X sont de types Van der Waals et donc beaucoup plus faibles. À l’intérieur d’une couche l’atome de métal procure 4 électrons pour remplir les différents états vacants, le métal est donc à l’état d’oxydation  $+4$  tandis que les deux chalcogènes sont à l’état d’oxydation  $-2$ .

Les TMDCs possèdent trois types de polymorphes notés 1T, 2H, 3R. Le chiffre représentant le nombre de layers dans la cellule primitive tandis que la lettre indique la symétrie (T trigonal, H hexagonal, R rhomboédrique).

Le polymorphe 1T présente une symétrie tétragonale, il possède une couche par période. Le polymorphe 2H présente une symétrie hexagonale la couche inférieure est tournée de  $180^\circ$  par rapport à celle au-dessus d’elle, le Molybdène et le Sélénium de la couche supérieure se placent au-dessus respectivement des Sélénium et du Molybdène de la couche inférieure. Il y a donc une périodicité toutes les deux couches. Dans le polymorphe 3R chaque couche est translatée dans le plan  $xy$  de  $1/3$  par rapport à celle en dessous d’elle tout en gardant la même orientation, la périodicité se fait donc toutes les trois couches selon l’axe  $z$ . (Figure 1.2)

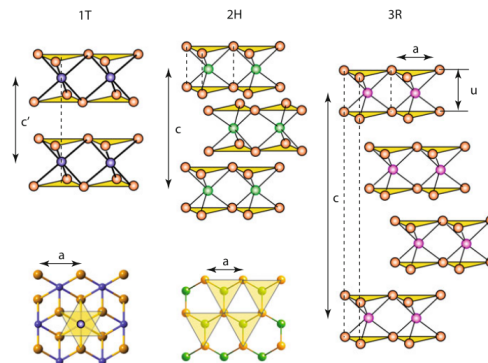


Figure 1.2 – Présentation des structures des différents polymorphes des TMDCs, en partant de la gauche vers la droite 1T, 2H, 3R.

# Chapter 2

## Cadre théorique: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

*La DFT est une méthode de calcul quantique utilisée par les chercheurs dans le cadre de la simulation numérique en physique et en chimie. Elle permet de reproduire la structure électronique de systèmes complexes généralement de manière fidèle et dans un laps de temps assez court grâce au développement des ordinateurs. Elle est considérée "méthode ab-initio" car elle utilise des théorèmes rigoureux ("Hohenberg-Kohn", "Kohn-Sham"...), les résultats ne dépendent donc pas d'un paramètre ajustable par l'utilisateur. Néanmoins le terme d'échange et de corrélation rend toute solution exacte impossible. Comme dans les méthodes semi-empiriques il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle. Ce qui la classe comme une méthode à part (entre semi-empirique et ab-initio) parmi les méthodes de calculs numériques.*

*Nous commençons dans ce chapitre par évoquer l'histoire du développement de cette méthode. De l'équation de Schrödinger jusqu'aux équations de Kohn-Sham puis nous finissons par une courte présentation de Quantum Espresso, logiciel utilisé dans le cadre de ce mémoire.*

### 2.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

#### 2.1.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger mise au point en 1925 par Erwin Schrödinger est pour la mécanique quantique ce que la relation fondamentale de la dynamique est pour la mécanique classique. Le but de la DFT est de résoudre cette équation sans introduire de paramètre lié à l'expérience. Ce qui se résume à déterminer l'énergie et la fonction d'onde, respectivement  $E$  et  $\Psi$ , de l'équation suivante:

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

$\hat{H}$  étant l'hamiltonien totale du système quantique étudié. Dans le cas non relativiste il s'écrit sous la forme:

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

Où  $\hat{T}_n$  et  $\hat{T}_e$  représentent respectivement l'énergie cinétique des noyaux et des électrons. Tandis que  $\hat{V}_{n-e}$ ,  $\hat{V}_{n-n}$  et  $\hat{V}_{e-e}$  représentent l'interaction coulombienne respectivement, entre les noyaux et les électrons, entre les noyaux et entre les électrons. Elle est attractive pour le premier terme à cause des charges opposées du noyau et de l'électron, alors qu'elle est répulsive pour les deux autres, noyaux-noyaux, électrons-électrons.

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

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

Les propriétés physiques observables sont toutes contenues dans cette dernière équation (2.3). Néanmoins de part sa complexité (équation à N+M particules) il est impossible de la résoudre de manière directe, il est donc fait recours à de nombreuses approximations présentées ci suit.

### 2.1.2 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

Conçue deux années seulement après la parution de l'équation de Shrodinger en 1925, l'approximation de Born-Oppenheimer est la première étape dans la simplification de cette dernière [5]. Nous la devons à Max Born et Robert Oppenheimer qui ont prouvé qu'en raison de la différence importante entre la masse du noyau et celle de l'électron ( $M_n = 1836M_e$ ), les électrons ont une vitesse beaucoup plus importante. Ceci qu'ils s'adaptent instantannément aux changements de position du noyau. Cela permet de découpler les deux mouvements (celui du noyau et des électrons), la fonction d'onde totale est donc égale au produit de la fonction d'onde nucléaire  $\Phi(\mathbf{R})$  et électronique  $\psi_R(\mathbf{r})$ .

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

Les changements qu'apportent cette approximation à l'équation (2.2) est qu'il est maintenant possible de considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nulle (que les noyaux sont fixes)  $\hat{T}_n = 0$  à cause du mouvement rapide des électrons par rapport à celui des noyaux. Ce qui conduit à poser  $\hat{V}_{n-n} = C^{ste}$ . Le problème passe donc d'une complexité à N électrons + M noyaux à une complexité à N électrons. Le nouvel hamiltonien s'écrit comme suit:

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

Malgré cette simplification conséquente, la résolution de cette équation est toujours très difficilement réalisable à cause de la complexité des mouvements électroniques et des interactions qui la régissent.

### 2.1.3 Les modèles de Hartree et de Hartree-Fock

Dans la continuation de ce qui a été fait pour pouvoir résoudre l'équation de Shrodinger, Douglas Hartree proposa en 1928 [6] sa méthode. Elle consiste à écrire une équation polyélectronique de N électrons en N équations monoélectroniques. Ainsi la fonction d'onde totale s'écrit comme le produit des N fonctions d'onde de chaque électron:

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

Néanmoins, Slater et Vladimir Fock démontrèrent en 1930 que la méthode d'Hartree ne satisfaisait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique au même instant  $t$ .

Ce n'est qu'en 1935 que la méthode Hartree-Fock vit le jour. Contrairement à la méthode Hartree où la fonction polyélectronique s'écrit comme un produit, elle s'écrit dans la méthode

Hartree Fock comme un déterminant de Slater qui prend en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

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

Où la fonction d'onde s'écrit sous la forme  $\Psi_i(\mathbf{x}) = \phi_i(\mathbf{x}_i)\alpha(\chi_i)$ . Avec  $\alpha$  la fonction orthonormée de spin( $\pm\frac{1}{2}$ ).

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

### 2.2.1 Introduction

Hohenberg, Kohn et Sham ont conçu la théorie de la fonctionnelle de la densité en 1964, soit bien après les travaux de Hartree Fock. Contrairement aux travaux ultérieurs qui prennent la fonction d'onde comme le paramètre clé, la DFT démontre que le niveau fondamentale peut être parfaitement déterminé en utilisant la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Inspirés par les travaux de Thomas et Fermi qui ont montré que l'énergie fondamentale d'un gaz d'électron peut être directement obtenue en utilisant sa densité électronique, Hohenberg et Kohn ont généralisé ces travaux pour tout systèmes électroniques.

### 2.2.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Mise au point en 1964 les travaux de Hohenberg et Kohn représentent un grand pas dans la résolution de l'équation de Shrodinger [7]. Ils ont émis deux thèorèmes qui constituent une base pour la DFT.

#### Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier théorème stipule que l'énergie d'un système électronique est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  ce qui peut s'écrire comme suit:

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

avec  $F(\rho) = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ .  $T[\rho]$  représentant la fonctionnelle d'énergie cinétique et  $V_{ee}$  le terme d'interaction electron-electron. L'importance de ce thèroème est primordial car il montre qu'il est possible d' **obtenir toute les caractéristiques d'un système électronique grâce à sa densité.**

#### Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le deuxième théorème de Hohenber-Kohn stipule que pour la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  la fonctionnelle de l'énergie du système est minimale  $E_\rho = Min(E_\rho)$ .

Les travaux d'Hohenberg et de Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Shrodinger, néanmoins  $F[\rho]$  reste impossible à calculer à cause de la complexité du système à N électrons.

### 2.2.3 Les équations de Kohn-Sham

Le dernier problème laissé par les théorèmes de Hohenberg-Kohn fut résolu une année après la publication de leur travaux par Lu Jeu Sham et Walter Kohn en 1964 [8]. La résolution de  $F[\rho]$  a été accomplie en remplaçant le problème de  $N$  électrons interagissant entre eux, en un problème à  $N$  particules fictives indépendantes possédant la même densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  et baignant dans un potentiel effectif  $V_S$ .

Ainsi l'équation de Shrodinger se transforme en  $N$  équations mono-électroniques de Shrodinger communément appelées équations de Kohn-Sham:

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

avec:

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

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

Où  $V_s$  représente le champs effectif dans lequel baigne les électrons,  $V_H$  le potentiel d'Hartree,  $V_{noy}$  le potentiel crée par les noyaux,  $V_{XC}$  le potentiel d'échange et corrélation,  $\rho_s$  la densité électronique du système,  $\Phi_i$  et  $\varepsilon_i$  respectivement, la fonction d'onde monoélectronique et l'énergie qui lui correspond.

Dans les équations (2.9), (2.10), (2.11) seul  $V_{XC}[\rho_s(\mathbf{r})]$  a besoin d'être approximé car toujours impossible à calculer jusqu'à nos jour.

### 2.2.4 Les approximations d'échange-corrélation

#### L'approximation de la densité locale(LDA)

Fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron elle est considérée comme le 1<sup>er</sup> degré d'approximation de l'énergie d'échange et corrélation:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

La méthode LDA a tendance à sous estimer le terme d'échange alors qu'elle surestime le terme de corrélation, ce qui à cause de la compensation entre ces deux termes donne au final d'assez bon résultat. Néanmoins elle ne décrit pas bien les systèmes où la densité varie brusquement.

#### L'approximation des gradients généralisés(GGA)

La GGA considérée comme le 2<sup>me</sup> degré d'approximation tente de corriger les défauts de la LDA en implémentant une dépendance au gradient de  $\rho(\mathbf{r})$  au terme d'échange-corrélation. Cela dans le but de décrire les variations locales de la densité électronique.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

Avec dans les équations (2.13) et (2.12),  $E_{XC}^{GGA}$  et  $E_{XC}^{LDA}$  représentent l'énergie d'échange et corrélation calculée respectivement en GGA et en LDA,  $\varepsilon_{XC}$  l'énergie d'échange et corrélation par électron baignant dans un gaz de densité uniforme  $\rho$ .

## 2.3 Code de calcul: Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO est un acronyme de **opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization**. Comme son acronyme l'indique Quantum Espresso est une suite de programme gratuite pour la recherche, le programme est sous licence **GNU GPL**. Basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il peut fonctionner en utilisant plusieurs types de pseudopotentiels (NCPPS, Ultrasoft, PAW). Les calculs self-consistent se font à l'aide du programme PWscf et se font de manière itérative au sein du programme. La figure ci dessous montre le processus itératif utilisé par la plupart des logiciels basés sur la densité électronique dont fait partie **QE**:

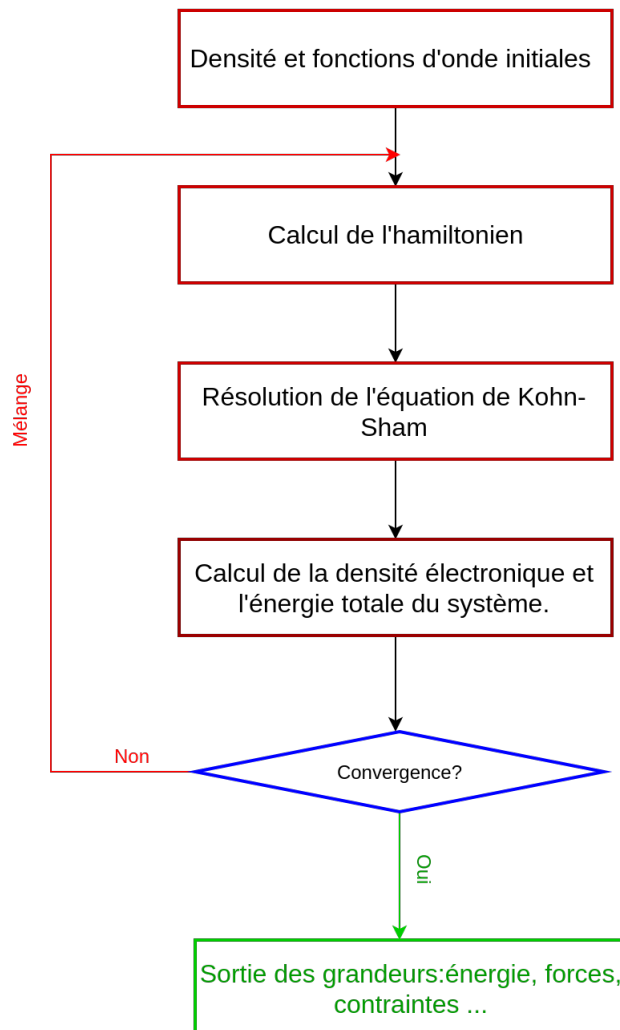


Figure 2.1 – Processus itératif "self consistant" permettant de résoudre les équations de Kohn et Sham

# Chapter 3

## Calculs et Résultats

*Dans ce chapitre nous présentons et nous discutons les différents résultats obtenus lors de ce stage de Master. Nous présentons les résultats selon l'ordre d'obtention, ainsi nous commençons par discuter les différents tests fait pour optimiser l'environnement de calcul. Ensuite nous passons à une étude du MoSe<sub>2</sub> à l'état massif en GGA et en LDA, avant de passer à l'étude des Monolayer/Bilayer/Trilayer de MoSe<sub>2</sub>. Puis nous étudierons les effets d'une couche de metal de transition déposée sur du MoSe<sub>2</sub> en 2D.*

### 3.1 Optimisation de l'environnement de calcul

Le fichier d'entrée utilisé dans Quantum Espresso nous donne la possibilité de modifier plusieurs paramètres qui jouent sur la précision des résultats obtenus et le temps de calcul. Nous allons dans cette section exposer les tests effectués sur chacun de ces paramètres. Lors de ce travail nous utilisons un pseudopotentiel **PBE**<sup>1</sup> pour la GGA et **PZ**<sup>2</sup> pour la LDA car ils prennent bien en compte les forces de Van Der Walls. Ces tests ont tous été effectués sur le MoSe<sub>2</sub> en bulk mis à part pour ceux concernant la distance intercouche (interlayer) et l'occupation qui ont été effectués sur un monolayer de MoSe<sub>2</sub>.

#### 3.1.1 K-points

Quantum Espresso utilise le théorème de Bloch pour simplifier l'équation de Shrodinger en reproduisant ce qui se produit dans la première zone de brillouin à l'infini. Bien mailler la première zone de Brillouin est la première étape de notre travail. La figure 3.1a montre la variation de l'énergie totale de notre système en fonction du nombre de point K avec  $K_x = K_y = K_z$ . Nous voyons bien que la convergence est atteinte très rapidement. Nous fixons dans un premier temps le nombre de point  $K$  à 9 puis nous faisons varier uniquement le point  $K_z$ . La maille primitive étant plus grande dans la direction z dans l'espace directe elle est donc plus petite dans l'espace réciproque il nous faut donc moins de point  $K$  pour la décrire. Nous voyons dans la figure 3.1b que les fluctuations sont de l'ordre de  $10^{-4}$ , ces fluctuations sont considérées comme insignifiantes. Nous fixons donc la densité de point  $K$  à (9, 9, 3) ce qui nous semble être un bon compromis entre rapidité de calcul et précision des résultats.

---

<sup>1</sup>Perdew/Burke/Ernzerhof

<sup>2</sup>Perdew-Zunger

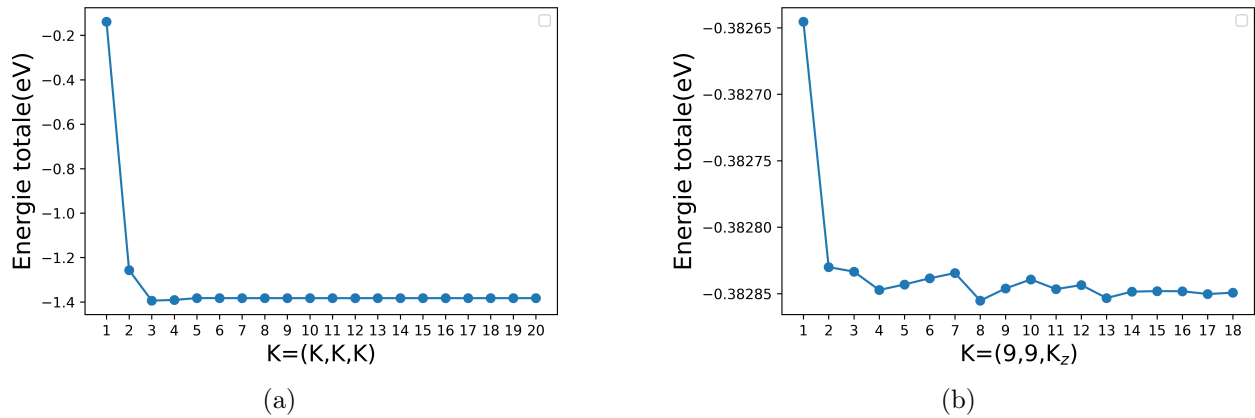


Figure 3.1 – Energie totale en fonction du nombre de point K

### 3.1.2 Paramètres de mailles

Dans le but de retrouver les paramètres de maille de notre structure hexagonal de manière numérique nous commençons par faire varier le paramètre a en restant proche de la valeur expérimentale 3.288Å, avant de fixer ce dernier paramètre et de faire varier le rapport c/a autour de la valeur expérimentale 3.936Å . Figures (3.2a, 3.2b), Figures (3.3a, 3.3b).

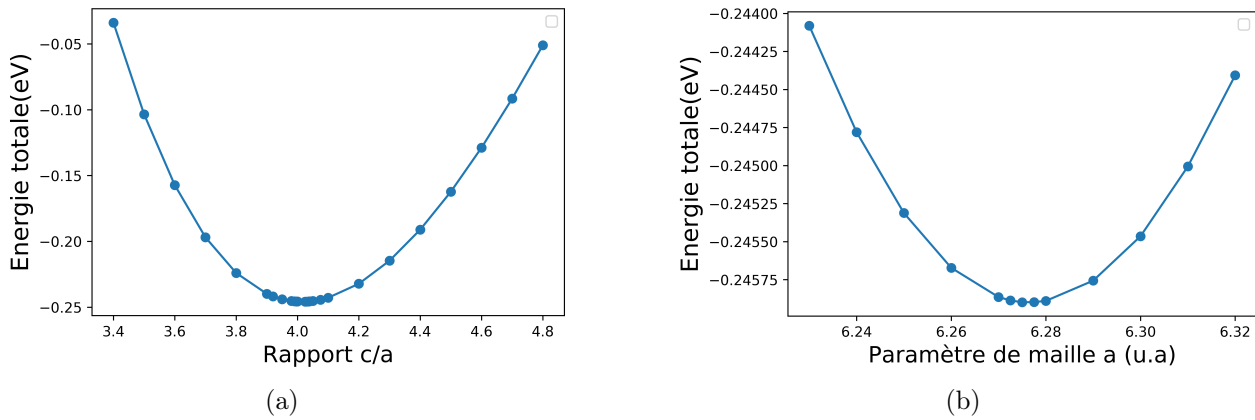


Figure 3.2 – Energie totale en fonction du paramètre de maille en GGA

Les paramètres de maille calculés sont présentés dans le tableau 3.1. Par rapport à l'expérimental l'erreur relative du calcul LDA est de 2.11% pour le rapport c/a, et de 0.09% pour le paramètre a. En GGA l'erreur relative du calcul par rapport à l'expérimental est de 2.35% pour le rapport c/a, et de 0.997% pour le paramètre a.

Paramètre de maille	LDA (Å)	GGA (Å)	Expérimental (Å) [4]
c/a	3.85	4.02	3.936
a	3.29	3.32	3.288

Table 3.1 – Paramètre de maille du MoSe<sub>2</sub> Bulk.



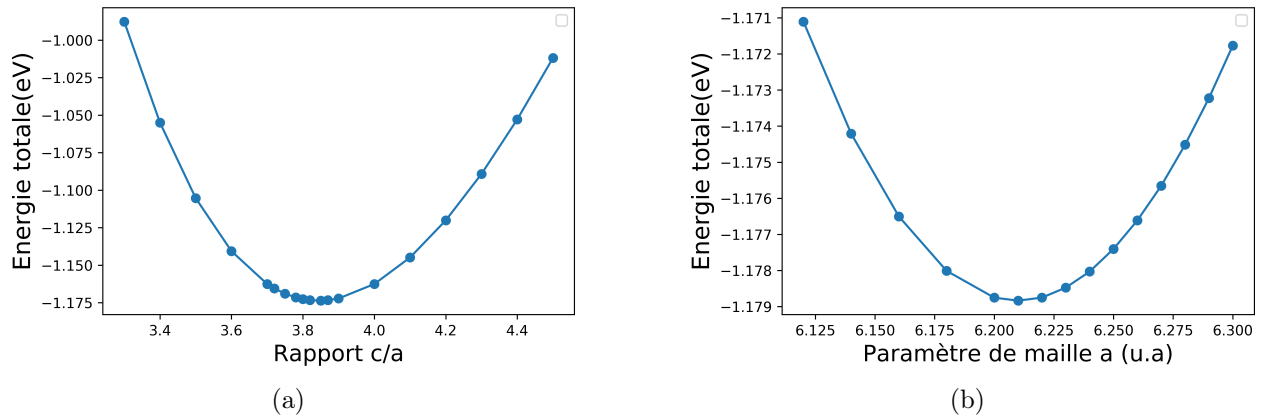


Figure 3.3 – Energie totale du système en fonction du paramètre de maille en LDA

### 3.1.3 Energie de coupure

Lorsque l'on fait un calcul en DFT avec des ondes planes, la fonction d'onde électronique est représentée comme une somme infinie d'ondes planes qui doivent être tronquées afin de pouvoir les manipuler de façon numérique. Ainsi plus il y a d'onde plane, plus le calcul est précis mais le coût de calcul augmente lui aussi. L'énergie de coupure est l'énergie maximale d'intégration. Utilisant un pseudopotentiel PAW<sup>3</sup>, la fonction d'onde n'est pas uniquement la somme sur les ondes planes. Elle possède une partie supplémentaire autour de chaque atome qui nécessite une meilleure résolution pour pouvoir la décrire. Il nous faut donc aussi optimiser le paramètre  $E_{cutrho}$  qui représente l'énergie de coupure de la densité de charge. Le but de ce test est donc de trouver un bon compromis entre précision et temps de calcul. Les deux figures 3.5a 3.4a ont été faites avec un maillage en K grossier pour réduire le temps de calcul.

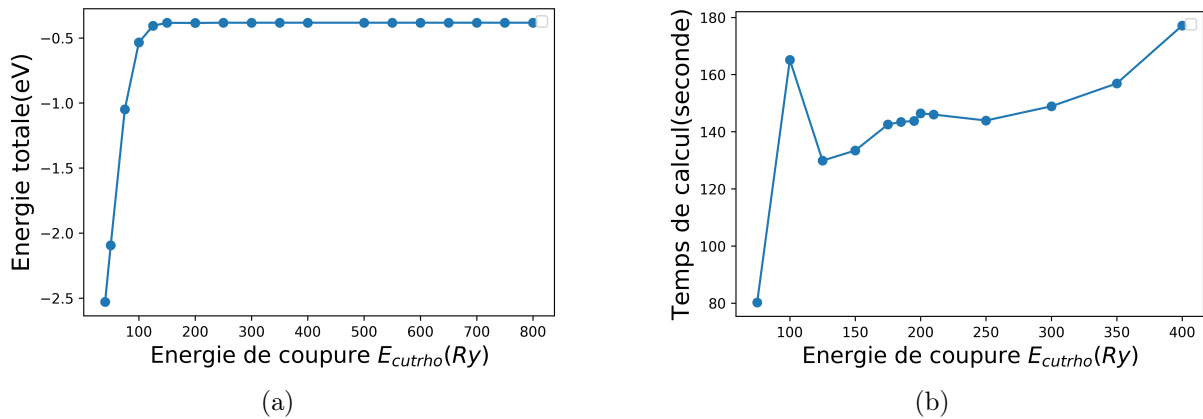


Figure 3.4 – Energie totale en fonction du paramètre de  $E_{cutrho}$  (a), temps de calcul en fonction de  $E_{cutrho}$  (b)

Pour le calcul de  $E_{cutrho}$  nous avons pris  $E_{cut} = 400Ry$  et pour  $E_{cut}$  nous avons pris  $E_{cutrho} = 500Ry$ . Prendre des valeurs importantes pour le paramètre non étudié nous assure que les variations sur l'énergie sont causées par le paramètre étudié.

<sup>3</sup>Projected Augmented Wave

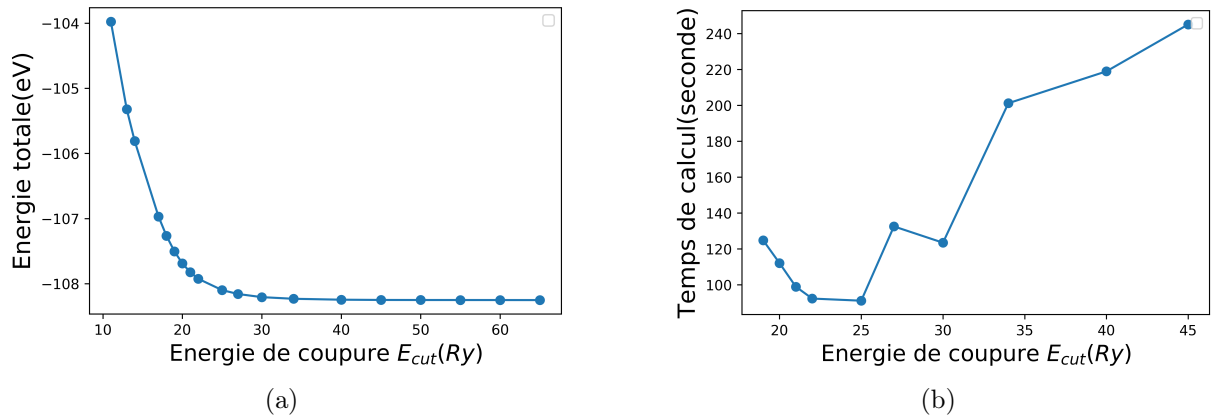


Figure 3.5 – Energie totale en fonction du paramètre de  $E_{cut}$  (a), temps de calcul en fonction de  $E_{cut}$  (b)

Nous remarquons sur les figures 3.4b 3.5b que le temps nécessaire pour compléter le calcul est dans certains cas plus grand pour de petites énergies de coupure. Nous pouvons expliquer cela par le fait que la base de calcul est si mauvaise que le calcul auto-cohérent a besoin de plus de cycles pour converger vers le résultat final. Nous pouvons voir dans la figure 3.4b que le temps de calcul augmente à partir de  $200Ry$ , il est donc inutile de payer un tel temps de calcul pour une amélioration si petite de l'ordre de  $10^{-3}$ . Nous remarquons exactement le même comportement dans la figure 3.5b pour les valeurs supérieures à  $35Ry$ . Nous avons donc décidé de fixer  $E_{cutrho}$  à  $200Ry$  et  $E_{cut}$  à  $35Ry$ .

### 3.1.4 Distance Interlayer

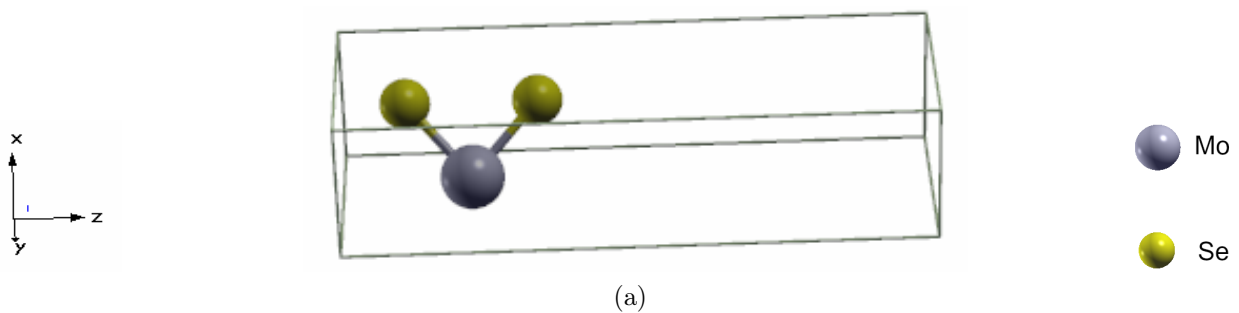


Figure 3.6 – Représentation de la maille primitive d'un monolayer de MoSe<sub>2</sub>

Dans l'optique de faire une étude sur un nombre fini de layer de MoSe<sub>2</sub> nous simulons un cristal fini dans la direction z et infini dans les deux autres directions. Pour cela nous utilisons la technique de la super cellule qui consiste à mettre assez de "vide" dans la direction z pour séparer les différents systèmes créés tandis que les systèmes restent infinis dans les deux autres directions.

Pour ce faire nous augmentons la taille de la cellule primitives après avoir fixé la position des atomes pour ainsi "créer du vide". Nous avons testé cela sur plusieurs distances interlayers

(Figure 3.7) pour savoir à quelle distance il n'y a plus d'interaction entre le monolayer étudié et les autres. Nous constatons qu'à partir de 10Å l'énergie totale du système ne varie plus de manière significative, nous pouvons donc dire que notre monolayer est isolé à partir de cette distance qui est équivalente à une taille de 15Å de la cellule primitive dans le cas du monolayer.

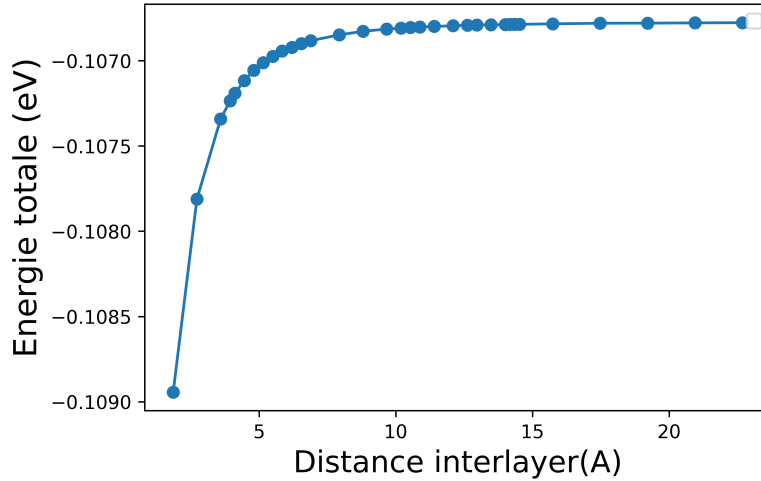


Figure 3.7 – Energie du système (eV) en fonction de la Distance interlayer(Å)

### 3.1.5 Occupations

L'un des problème majeur lié aux calculs impliquant des systèmes métalliques est que l'on doit intégrer une fonction discontinue sur la zone de Brillouin du fait du remplissage partiel de la bande  $d$ . Dans le cas des calculs numériques cela nécessite un maillage très fin. L'une des facons de contourner ce problème est d'utiliser une fonction de Fermi Dirac de température  $T$  finie. Néanmoins les résultats obtenus en utilisant la fonction de Fermi Dirac sont loin d'être exacte des approximations plus sophistiquées ont donc vu le jour.

Nous avons testé deux des approximations incluses dans Quantum espresso, "Smearing Methfessel-Paxton" [9] et la méthode "Tetrahedra" proposée par Bloch [10].Figure (??).

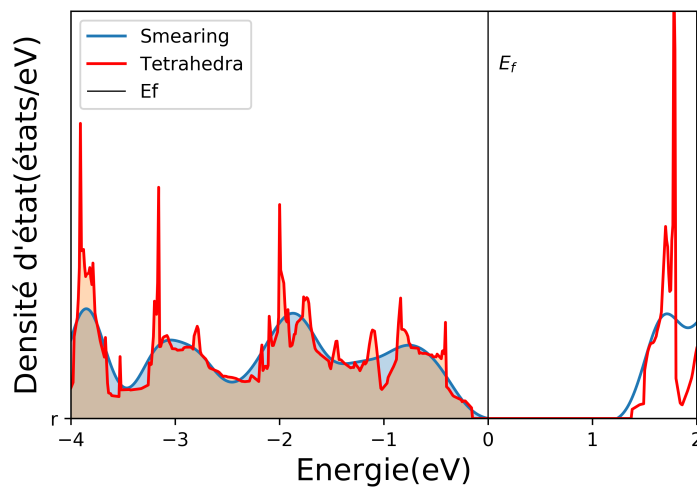


Figure 3.8 – Comparaison de deux densités d'états du monolayer MoSe<sub>2</sub> l'une calculée avec *occupation* = "smearing mp", l'autre avec *occupation* = "tetrahedra".

La première utilise les polynômes orthogonaux d'Hermite pour approximer la fonction d'occupation tandis que la deuxième méthode consiste à diviser la première zone de Brillouin en tétraèdre, puis faire une intégration de manière analytique par interpolation linéaire des valeurs propres de Kohn-Sham dans chaque tétraèdre. Nous avons décidé d'opter pour *occupation = tetrahedra* car le gap est mieux défini, les valeurs de l'énergie sont nulles ce qui n'est pas le cas de *occupation = smearing mp* où les énergies sont de l'ordre de  $10^{-3}$ . En plus de cela les variations de la densité d'états sont mieux définies dans le cas de l'approximation *tetrahedra*, nous considérons que la courbe obtenue avec *smearing* est trop lisse.

### 3.1.6 Conclusion

- En résumé nous présentons un exemple de script où nous retrouvons tous les paramètres que nous avons utilisés lors de notre étude:

```
&SYSTEM
 ibrav=4,
A=3.32,
C=15,
nat=3,
ntyp=2,
ecutwfc=35,
ecutrho=200,
london=.true.
occupations="tetrahedra",
/

&electrons
  mixing_beta= 0.8
  conv_thr= 1.0d-7
  electron_maxstep= 3000
/

&IONS
/
```

Listing 3.1 – Code de calcul utilisé dans le cas d'un monolayer

## 3.2 3D $\text{MoSe}_2$

Dans cette partie nous présentons les calculs effectués sur le  $\text{MoSe}_2$  en volume. Les calculs sont dans les deux approximations de la fonction d'échange-corrélation LDA et GGA dans un but comparatif dans un premier temps, mais aussi parce que nous avons pour but de déposer une couche de différents métaux de transitions sur le  $\text{MoSe}_2$ . Or nous savons que la GGA prend mieux en compte les variations brutales de la densité que pourrait engendrer un tel dépôt. Les tests effectués précédemment sur les paramètres de mailles ont montré que les résultats obtenus par la méthode LDA sont plus proches de l'expérimental. Nous comparons ces deux approximations par rapport aux différentes distances inter-atomiques et par rapport à l'énergie de la bande interdite la valeur du bandgap.

### 3.2.1 Etude de la structure atomique.

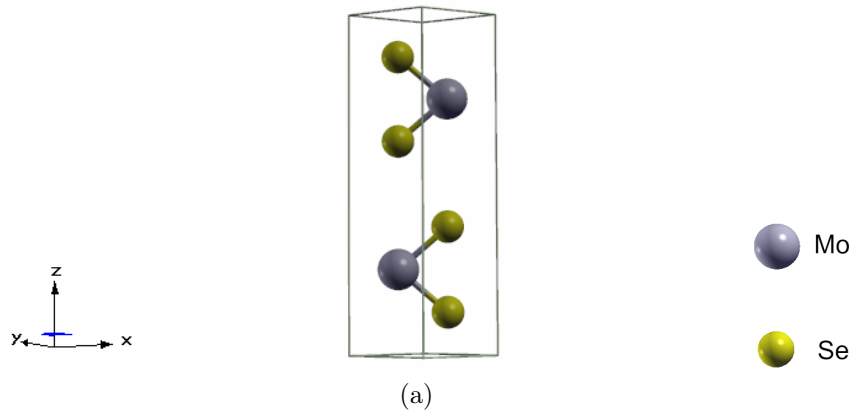


Figure 3.9 – Représentation de la maille primitive 2H du  $\text{MoSe}_2$  Bulk (a)

Le  $\text{MoSe}_2$  possède comme tous les TMDCs trois types de polymorphe 1T, 2H, 3R. Le nombre représentant le nombre de layer dans la cellule primitive tandis que les lettres indiquent la symétrie (T trigonal, H hexagonal, R rhomboédrique). Notre étude ne se porte que sur le type 2H car c'est le plus stable à l'état naturel. De plus nous avons rencontré des problèmes dans la relaxation des deux autres structures. La structure 2H est comme citée précédemment constituée de deux layers avec un angle de 180 degrés entre les deux couches.

Les deux structures relaxées en LDA et en GGA sont similaires. Nous nous intéressons donc aux distances inter-atomiques et inter-layers que nous comparons avec l'expérience dans le tableau 3.2.

Distance inter-atomique	LDA(Å)	GGA(Å)	Expérimental(Å)
$d_{\text{Mo-Se}}$	2.48	2.55	2.49 [4]
$d_{\text{Se-Se}}$	3.20	3.36	3.23[11]
distance interlayer	3.13	3.34	3.24
$d_{\text{Mo-Mo}}$	6.33	6.69	6.53 [12]

Table 3.2 – Distance inter-atomique du  $\text{MoSe}_2$  bulk.

Les erreurs relatives sont respectivement, en LDA de 0.4%, 1%, 3.4%, 3.1% pour  $d_{Mo-Se}$ ,  $d_{Se-Se}$ , La distance interlayer et  $d_{Mo-Mo}$ , alors qu'en GGA elles sont de 2.4%, 4.0%, 3.0%, 2.5%. Nous remarquons que la LDA reproduit mieux la structure du layer ( $d_{Mo-Se}$ ,  $d_{Se-Se}$ ), néanmoins la GGA reproduit mieux les interactions entre les layers (distance interlayer).

### 3.2.2 Etude des structures électroniques.

Dans cette partie les calculs NSCF<sup>4</sup> qui permettent de retrouver la densité d'états ont tout les deux été effectués avec une densité de points K (14, 14, 6). Augmenter le nombre de points K nous permet de mieux définir le niveau de Fermi. Pour la structure de bande nous avons décidé d'étudier le MoSe<sub>2</sub> suivant le chemin  $\Gamma$ ,  $Q$ ,  $K$ ,  $M$ ,  $K'$ ,  $Q'$ ,  $\Gamma$  (Figure 3.10) et de prendre un nombre de point K important pour avoir une structure de bande "lisse".

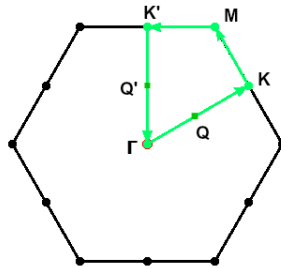


Figure 3.10 – Première zone de Brillouin dans l'espace réciproque du MoSe<sub>2</sub> (noir), chemin choisi pour l'étude de la structure de bande (vert).

Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures (3.11a, 3.11b). La bandes de conduction pour les calculs LDA et GGA possède un minimum au niveau des points de basse symétrie  $Q$  et  $Q'$ , tandis que la bandes de valences possède un maximum au niveau du point de haute symétrie  $\Gamma$ . Le gap est indirect ( $\Gamma$ - $Q$ ) et est de  $0.96eV$  pour le calcul en GGA et de  $0.81eV$  pour le calcul en LDA. La valeur expérimental du gap du MoSe<sub>2</sub> en bulk est de  $0.85eV$  [13], comme attendu la valeur calculée en LDA est plus basse tandis que le calcul en GGA est plus haute, les erreurs relatives sont respectivement de 4.7% et 12.9%. Nous remarquons aussi l'existence d'une symétrie par rapport à l'axe verticale passant par le point de haute symétrie  $M$  qui est causé par la présence d'une T-symétrie entre les points de haute symétrie  $K$  et  $K'$  et les points de basses symétrie  $Q$  et  $Q'$ .

### 3.2.3 Conclusion.

- Malgré le fait que les résultats soient meilleures en LDA, les calculs en GGA ne sont pas très loin de la réalité et ils retranscrivent assez bien l'expérience.
- En prenant en compte le fait que la GGA soit une méthode plus complexe que la LDA vu qu'elle prend en compte le gradient de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  et faute de temps dans le cadre d'un mémoire de Master nous avons décidé de continuer nos calculs uniquement en GGA.

<sup>4</sup>Non self consistent

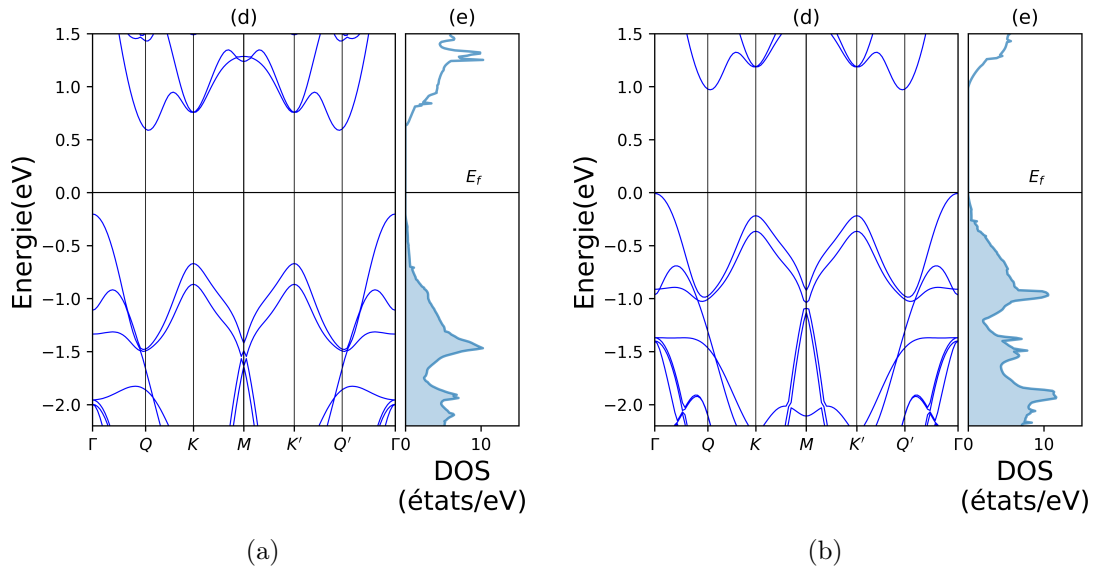


Figure 3.11 – Structure de bande (d) et densité d'état (e) du  $\text{MoSe}_2$  bulk en LDA (a), GGA (b)

### 3.3 2D $\text{MoSe}_2$

Dans cette partie nous allons présenter les calculs effectués sur le  $\text{MoSe}_2$  en surface dans trois systèmes (monolayer, bilayer et trilayer). Tous les calculs ont été fait en GGA tout en prenant soin de créer assez de vide pour isoler les surfaces étudiées. Un "vide" de 10Å suivant l'axe z a ainsi été choisi pour chacun des systèmes étudiés Figures (3.12a, 3.12b, 3.12c).

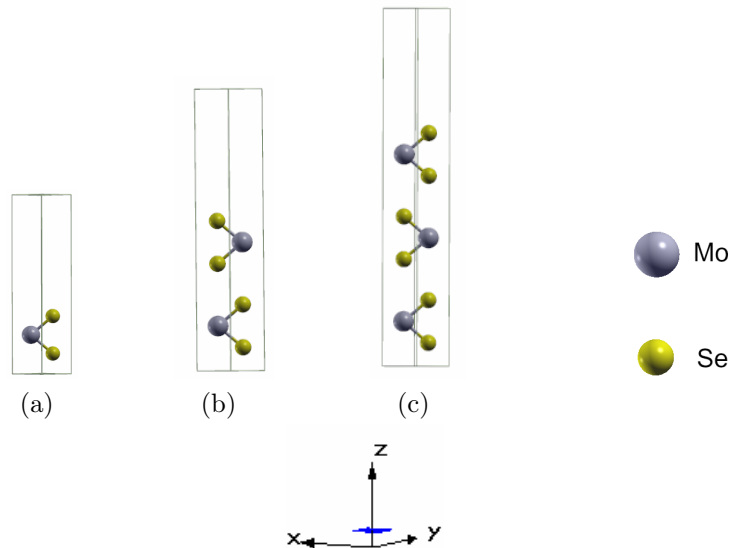


Figure 3.12 – Représentation de la maille primitive  $2H$  du  $\text{MoSe}_2$  en surface en GGA dans le cas d'un monolayer (a), bilayer (b), trilayer (c)

### 3.3.1 Etude des structures électroniques

Nous omettons l'étude de la structure atomique dans cette section car les layers sont reliés entre eux par une force de Van Der Waals. Le fait de passer du volume à la surface n'altère donc pas de manière significative la structure atomique contrairement à ce qui se produit quand on coupe des liaisons covalentes induisant une reconstruction et/ou une relaxation de la surface. Les densités d'états et les structures de bandes du monolayer, bilayer et trilayer sont respectivement présentées dans les Figures (3.13a, 3.13b, 3.13c).

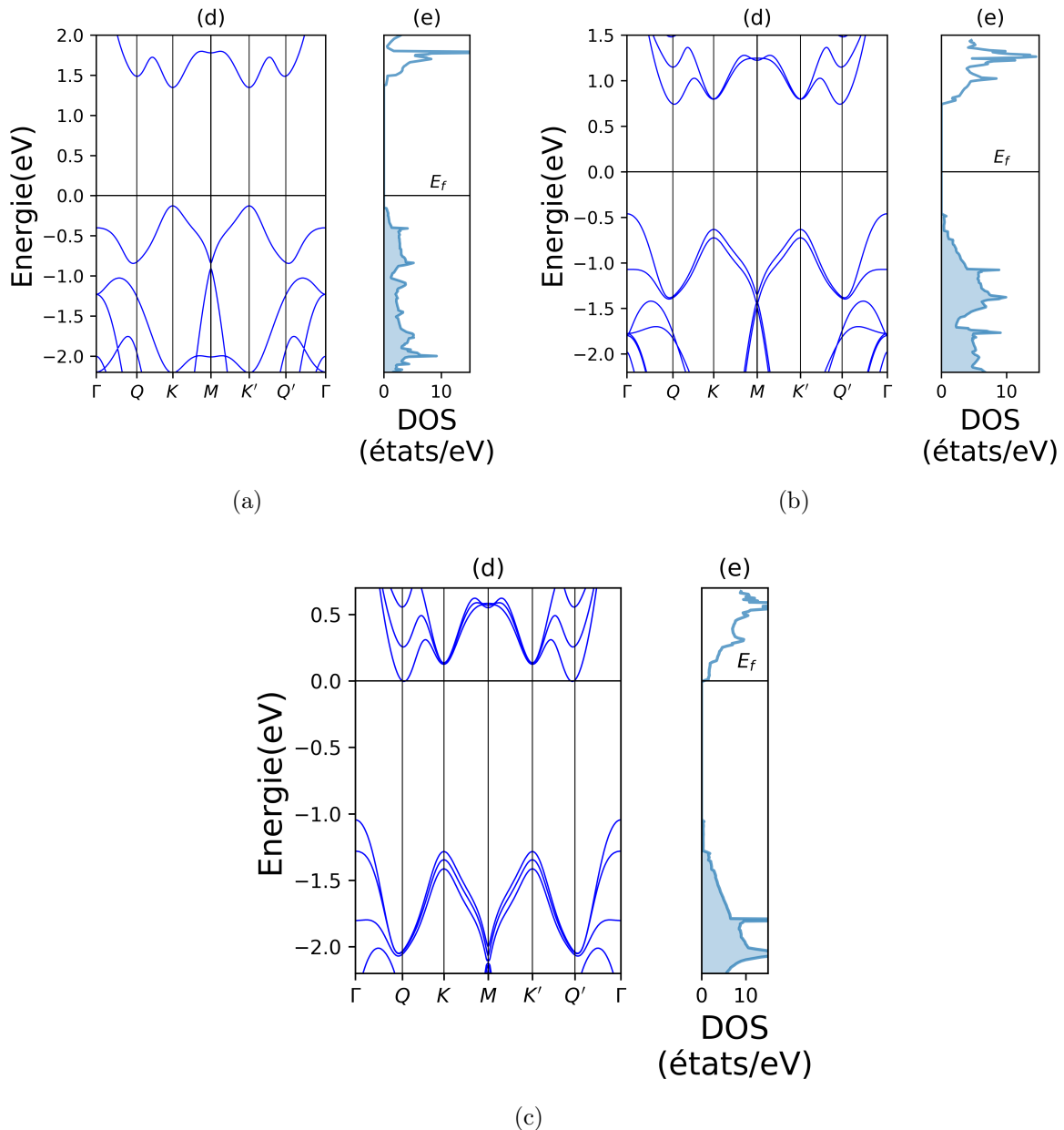


Figure 3.13 – Structure de bande (d) et densité d'état (e) du  $\text{MoSe}_2$  dans le cas d'un monolayer (a), bilayer (b), trilayer (c)

Nous remarquons que la valeur du gap a augmenté par rapport à celui du Bulk dans les trois courbes et, plus important encore, le monolayer possède un gap direct de  $1.48\text{eV}$  contrairement



aux deux autres et au bulk Figure (3.11b). La valeur du gap retrouvé pour le monolayer est proche des résultats expérimentaux (1.55[14], 1.58[15])

La variation des transitions est représentée dans la Figure (3.14). Tandis que les transitions  $\Gamma - K$  et  $\Gamma - Q$  décroissent assez rapidement tout en semblant tendre vers les valeurs du bulk, le gap  $K - K$ , lui décroît très lentement. Ainsi la valeur de la transition  $K - K$  pour un monolayer n'est plus grande de celle du bulk que de 4.9%. Cette pseudo invariance est expliquée par le fait que le plus haut point de la bande de valence en  $K$  est le résultat de l'hybridation entre les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  du Molybdène et  $p_x$ ,  $p_y$  du Sélénium. Le plus bas point de la bande de conduction en  $K$  est lui principalement dû à l'orbitale  $d_{3z^2-r^2}$  du Molybdène avec de faible contribution des orbitales  $p_x$  et  $p_y$  du Sélénium[16] [17]. Changer la distance interlayer ne provoque pas un grand changement de la transition  $K - K$  car les orbitales qui le composent sont localisées dans le plan  $xy$ , l'influence d'un changement de la distance interlayer sur l'axe  $z$  est donc minime en ce point.

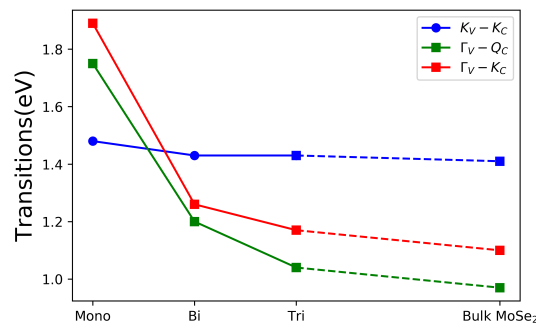


Figure 3.14 – Evolution du transition en fonction du nombre de layer.

Les branches autour des point de haute symétrie  $\Gamma$  et  $Q$  sont elles dûes à une combinaison linéaire des orbitales  $d_z$  du Molybdène et  $p_z$  du Sélénium, lesquelles ont une nature antiliante tout en étant assez délocalisées dans le plan  $z$ . Sensibles aux changements de la distance interlayer en  $z$ , leur énergie décroît quand nous augmentons cette distance.[17]

Cette interaction entre les layers crée aussi un splitting de la branche de valence la plus grande en énergie au point  $\Gamma$ ,  $K$  et de la branche de conduction la plus basse en énergie au point  $Q$ . Ces deux branches sont splittées en  $n$  branches,  $n$  étant le nombre de layers du  $\text{MoSe}_2$  étudié. La structure de bande du bulk 3.11b et celle du bilayer se ressemblent ( $n = 2$ ), nous pouvons expliquer cela par le fait que la maille primitive du bulk est un bilayer.

Au même moment nous observons aucun splitting de la branche de conduction la plus basse en énergie au point  $K$ . Ceci est dû à la symétrie de la structure  $2H$  et des fonctions de Bloch de chaque monolayer. Ainsi le splitting est permis au point  $K$  dans les branches de valence les plus hautes en énergie mais n'est pas permis dans les branches de conduction [18].

### 3.3.2 Etude des structures électroniques avec SOC <sup>5</sup>.

En incluant le Spin Orbit Coupling dans nos calculs nous remarquons que le nombre  $n$  cité précédemment de branche les plus hautes en énergie dans la bande de valence au point  $K$  et  $K'$  ne dépend plus du nombre de layer,  $n$  devient constant et est égale à 2. Le splitting est de l'ordre de  $130\text{meV}$  et il représente un ordre de grandeur de l'interaction interlayer. La valeur retrouvée concorde parfaitement avec d'autres calculs effectués [19] et reste quasi constant pour

<sup>5</sup>Couplage spin-orbite.

le monolayer et bilayer. Le SOC est causée par les  $e^- d$  du métal ce qui explique que le splitting qu'il induit soit beaucoup plus prononcé au point  $K$  et  $K'$  qui sont principalement dûs aux  $e^- d$  du Mo . Il est important de noter que le splitting en ces deux points n'est plus dû qu'au couplage spin-orbite, l'influence de la symétrie étant devenue négligeable par rapport à cette dernière. Le fait que ce splitting soit dû qu'au métal fait qu'en changeant le Molybdène pour un atome plus lourd le splitting devient plus intense. [19]

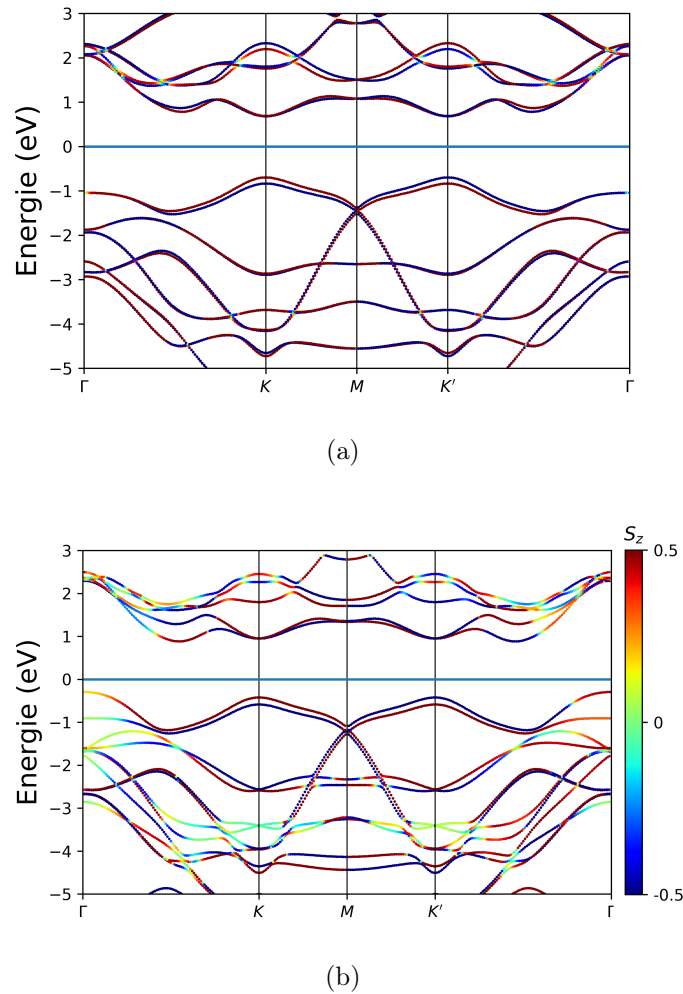


Figure 3.15 – Structure de bande du  $\text{MoSe}_2$  dans le cas d'un monolayer (a) et d'un bilayer (b) en incluant le couplage spin-orbite

Pour la bande de conduction le splitting existe aussi aux points  $K$  et  $K'$  mais il est seulement de l'ordre de  $4meV$ . Alors qu'aux points  $Q$  et  $Q'$  il est de l'ordre de  $60meV$  pour le monolayer mais devient de l'ordre de quelques centaines  $meV$  dans le cas du Bilayer, notre résultat concernant le monolayer étant en accord avec [20]. Nous pouvons expliquer ce changement brusque par le fait qu'aux points  $Q$  et  $Q'$  l'influence de l'ajout d'un layer est beaucoup plus grande que celle du spin-orbite ce qui la rend négligeable. L'autre fait remarquable qu'induit l'ajout du SOC est l'effet de la T-symétrie qui induit que le spin splitting en  $K$  et  $K'$  doit avoir la même magnitude mais avec un signe opposée, ce qui fait qu'au point  $K$  le spin up est le plus haut alors qu'au point  $K'$  c'est le spin down qui a la plus haute énergie. Il y a donc une brisure de la symétrie par rapport à l'axe verticale passant par le point M que nous avons pour le calcul

sans SOC [21]. L'absence de splitting pour certaines branches au point  $\Gamma$  et au point  $M$  est causé respectivement par, la T-symétrie pour le premier [22] et un mélange entre la T-symétrie et une symétrie de translation pour le second [23].

### 3.3.3 Conclusion

- Le MoSe<sub>2</sub> est un semi-conducteur avec un gap direct pour le monolayer et un gap indirecte dès que nous augmentons le nombre de layer (2, 3, 4 .... Bulk). Sans SOC il existe une symétrie par rapport à l'axe verticale d'ordre 2 passant par le point  $M$ . Le passage d'une bande directe à une bande indirecte et principalement dûe à l'origine des bandes, ainsi au point  $K$  elles sont insensibles aux changements de la distance interlayer alors qu'au point  $Q$  et  $\Gamma$  elles y sont particulièrement sensibles. Ainsi le bandgap  $K - K$  reste constant alors que les gaps  $\Gamma - Q$  et  $\Gamma - K$  diminuent en ajoutant des couches de MoSe<sub>2</sub>.
- En prenant en compte le SOC dans nos calculs nous n'observons plus de splitting en rapport avec le nombre de layer dans les bandes les plus hautes de la bande de valence aux points  $K$  et  $K'$ , car l'influence du SOC rend négligeable celle de la symétrie de la structure. Il y a aussi une brisure de la symétrie par rapport à l'axe verticale d'ordre 2 passant par le point de haute symétrie  $M$ .

## 3.4 Metal/MoSe<sub>2</sub>

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus en déposant une couche d'un métal de transition sur le MoSe<sub>2</sub>. Nous commençons par étudier l'effet d'un dépôt d'une couche d'un ferromagnétique (Fe, Co, Ni), puis d'un antiferromagnétique (Mn) sur un monolayer (que nous appelons Métal/[MoSe<sub>2</sub>]), plus dans certains cas un bilayer de MoSe<sub>2</sub> (que nous appelons Métal/[MoSe<sub>2</sub>]\*2). Les structures sont toutes ressemblantes, le métal se positionnant au dessus du Molybdène en formant trois liaisons avec les Séléniums les plus proches (Figure 3.16). Nous notons dans la suite du mémoire les atomes de  $Se$  formant une liaison avec l'atome de métal déposé par  $Se_M$ . Tous les calculs ont été faits sans SOC.

### Ferromagnétique/MoSe<sub>2</sub>

#### 3.4.1 Fe/MoSe<sub>2</sub>

Inspiré du travail d'Omar Messaoudi et *al.* [24] nous avons décidé de commencer cette partie de notre travail par l'étude d'une couche de Fer déposée sur le MoSe<sub>2</sub>. Nous avons fait cela sous deux configurations du MoSe<sub>2</sub> (monolayer, bilayer). Figure (3.17a, 3.17b)

#### i) Etude Structurale

Dans le cas du Fe/[MoSe<sub>2</sub>]\*2, les changements de la structure sont notables au niveau du monolayer qui est au voisinage de l'atome de Fer et peuvent s'expliquer par l'ajout d'une nouvelle liaison entre le Fer et le Sélénium. Les distances interatomiques sont représentées dans le Tableau 3.3. Nous remarquons que les distances entre le Mo et  $Se_M$  et celle entre les deux Séléniums sont devenues plus grandes par rapport à ce que nous avons pour le bulk, tandis que la distance entre le Mo et le  $Se$ , et la distance interlayer entre le monolayer en contact avec le fer et celui en dessous de lui sont devenues plus petites. Ces différences s'estompent dès

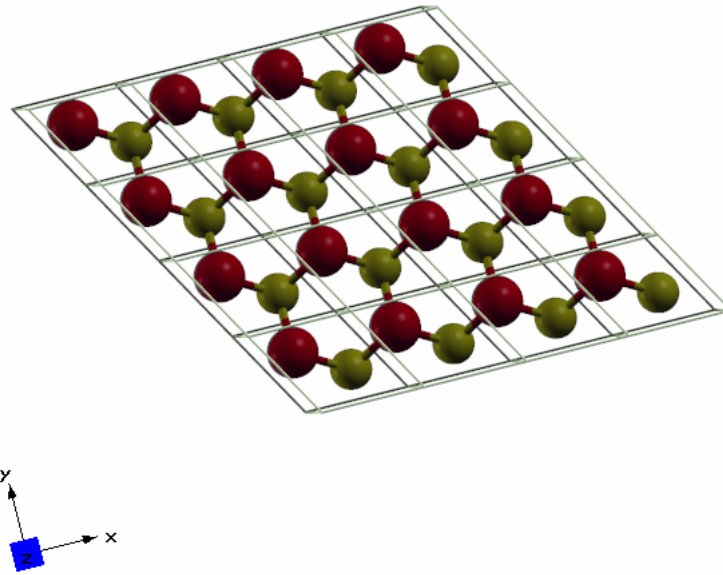


Figure 3.16 – Représentation de la structure Fe/MoSe<sub>2</sub> vu du dessus.

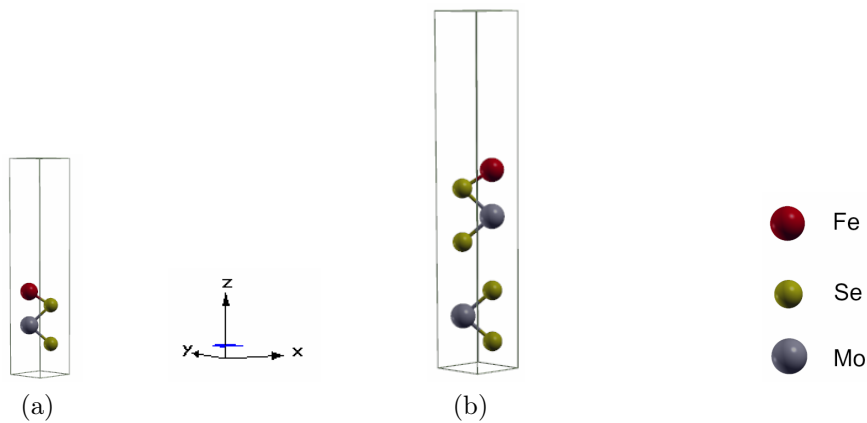


Figure 3.17 – Représentation de la maille primitive du Fe/MoSe<sub>2</sub> dans le cas Fe/[MoSe<sub>2</sub>] (a), Fe/[MoSe<sub>2</sub>]\*2 (b)

que nous nous intéressons au monolayer en dessous avec des différences avec le bulk de l'ordre de 0.1%. Les moments magnétiques sont respectivement,  $2.8416\mu B$ ,  $0.0153\mu B$ ,  $-0.7277\mu B$ ,  $0.0495\mu B$  pour le *Fe*, *Se<sub>M</sub>*, *Mo*, et le second Sélénium constituant le layer. Le système est ferromagnétique avec un moment total égal à  $2\mu B$  dans les deux cas.

Dans le cas du Fe/[MoSe<sub>2</sub>] les distances interatomiques sont identiques à celle du monolayer au voisinage du Fe dans le cas du Fe/[MoSe<sub>2</sub>]\*2 .

Ainsi nous concluons que l'effet du Fer est vraiment localisé sur le monolayer avec lequel il est en contact.

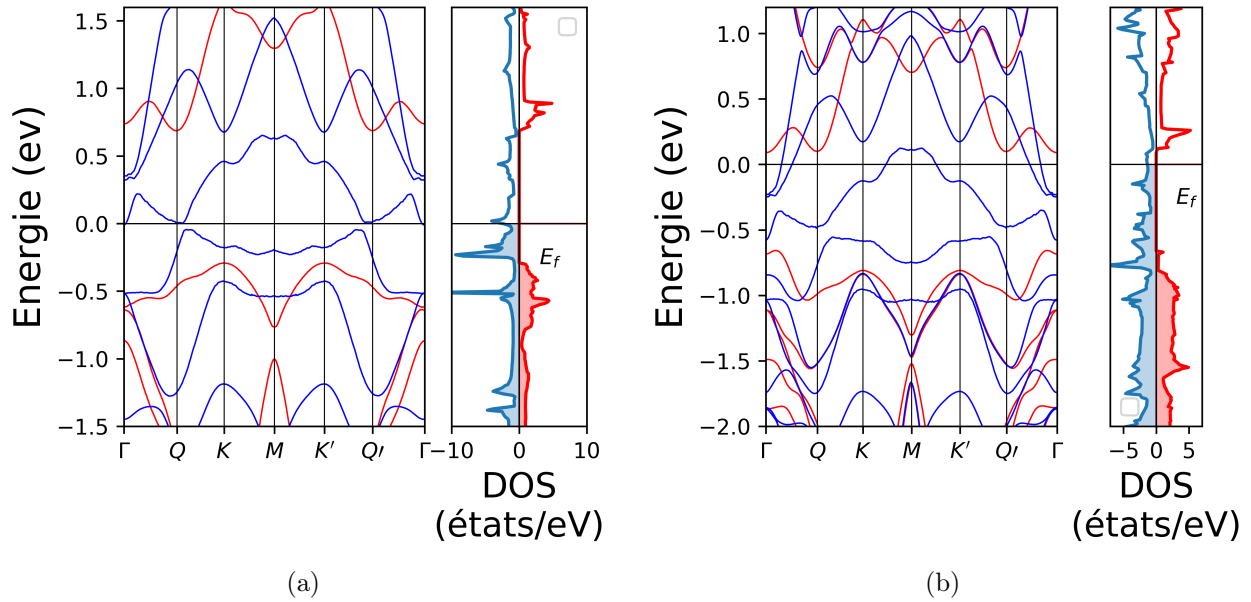
## ii) Etude des structures électroniques

Les densités d'états et les structures de bande obtenues sont présentées dans les Figures (3.18a, 3.18b). De ces deux figures nous remarquons que les deux systèmes étudiés sont demi-métalliques, c'est à dire qu'il existe dans notre cas un gap pour les spin up alors que les bandes

Distance inter-atomique	Fe/MoSe <sub>2</sub>	Bulk MoSe <sub>2</sub>	Différence relative
$d_{Mo-Se}$	2.53	2.55	0.7%
$d_{Mo-Se_M}$	2.62	2.55	2.7%
$d_{Se-Se}$	3.48	3.36	3.5%
$d_{Fe-Se_M}$	2.23	//	//
distance interlayer	3.17	3.34	5.1%

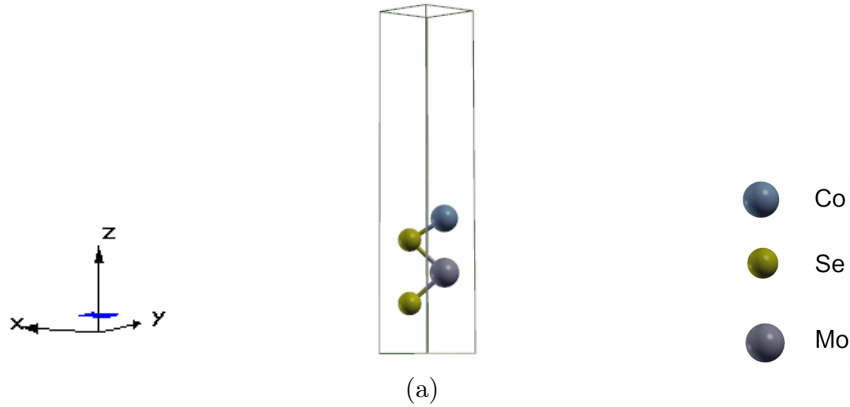
Table 3.3 – Distance inter-atomique du monolayer de MoSe<sub>2</sub> en contact avec le Fer.

de spin down coupent le niveau de fermi. Ce gap est de  $0.94eV$  pour le monolayer et de  $0.74eV$  pour le bilayer de MoSe<sub>2</sub>. Il existe aussi comme dans le cas de l'étude du MoSe<sub>2</sub> sans SOC une symétrie par rapport à l'axe verticale d'ordre 2 passant par le point M causée par la T-Symétrie. Sa nature demi-métallique rend ce système attrayant pour des applications dans l'optique et dans la spintronique.

Figure 3.18 – Structure de bande et densité d'état du Fe/MoSe<sub>2</sub> dans le cas Fe/[MoSe<sub>2</sub>] (a), Fe/[MoSe<sub>2</sub>]\*2 (b). Spin-up(rouge), Spin-down(bleu)

### 3.4.2 Co/MoSe<sub>2</sub>

Dans la continuation du travail fait précédemment nous avons choisi de substituer le Fer par du Cobalt qui est placé juste à sa droite dans le tableau périodique. Le Cobalt est à l'état naturel un ferromagnétique comme le Fer, sa structure électronique est  $[AR]3d^74s^2$ . A cause de la ressemblance des résultats obtenus avec ceux du Fer, seul le cas où une couche de Cobalt est déposée sur un monolayer de MoSe<sub>2</sub> a été étudié. La maille primitive obtenue est représentée dans la Figure (3.19a)

Figure 3.19 – Représentation de la maille primitive du Co/MoSe<sub>2</sub> (a).

Distance inter-atomique	Co/MoSe <sub>2</sub>	Bulk MoSe <sub>2</sub>	Différence relative
$d_{Mo-Se}$	2.53	2.55	0.7%
$d_{Mo-Se_M}$	2.61	2.55	2.7%
$d_{Se-Se}$	3.47	3.36	3.5%
$d_{Co-Se_M}$	2.24	//	//

Table 3.4 – Distance inter-atomique du monolayer de MoSe<sub>2</sub> en contact avec le Cobalt.

### i) Etude Structurale

Du tableau 3.4 nous remarquons des similitudes avec ce que nous avons trouvé dans le cas du Fer. Les moments magnétiques sont respectivement de,  $1.7103\mu B$ ,  $0.0242\mu B$ ,  $-0.6371\mu B$ ,  $0.0468\mu B$  pour le *Co*, *Se<sub>M</sub>*, *Mo*, et le second Sélénium constituant le layer. Le système est ferromagnétique avec un moment total égal à  $1\mu B$ .

### ii) Etude des structures électroniques

Comme pour le cas du Fe/MoSe<sub>2</sub> nous observons de la Figure (3.20) que notre système est demi-métallique avec un gap de  $0.73eV$  pour les spins up tout en présentant une symétrie par rapport à l'axe verticale passant par le point de haute symétrie M.

### 3.4.3 Ni/MoSe<sub>2</sub>

Le Nickel est le troisième métal ferromagnétique utilisé. Il se trouve à droite du Cobalt dans le tableau périodique et possède une structure électronique avec une bande *d* presque pleine, 9 électrons alors que la couche 3*d* peut en compter au total 10. Il est à l'état naturel plus ferromagnétique que les deux autres étudiés précédemment. Nous avons étudié le Ni/MoSe<sub>2</sub> sous deux configurations, Ni/[MoSe<sub>2</sub>] et Ni/[MoSe<sub>2</sub>]\*2. Figures (3.21a, 3.21b).

### i) Etude Structurale

Nous remarquons du Tableau (3.5) une différence nette avec les deux précédents résultats obtenus Tableau (3.3, 3.4), la distance entre le Nickel et *Se<sub>M</sub>* étant plus grande alors que les

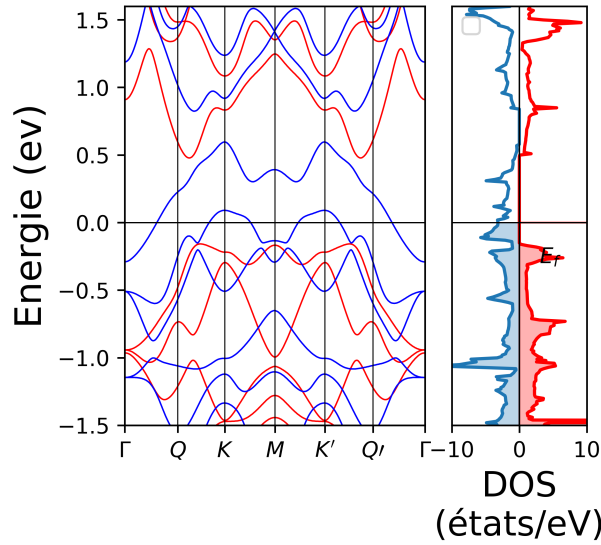


Figure 3.20 – Structure de bande et densité d'état du Co/MoSe<sub>2</sub> dans le cas Co/[MoSe<sub>2</sub>]. Spin-up(rouge), Spin-down(bleu)

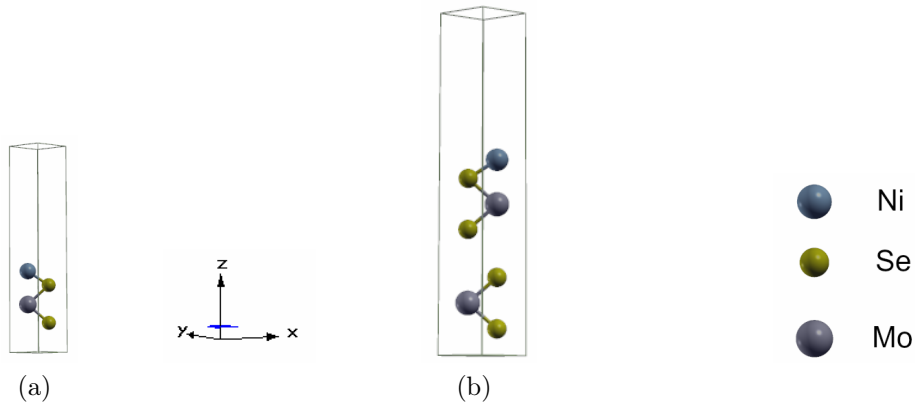


Figure 3.21 – Représentation de la maille primitive du Ni/MoSe<sub>2</sub> (a)

Distance inter-atomique	Ni/MoSe <sub>2</sub>	Bulk MoSe <sub>2</sub>	Différence relative
$d_{Mo-Se}$	2.53	2.55	0.7%
$d_{Mo-Se_M}$	2.59	2.55	1.5%
$d_{Se-Se}$	3.44	3.36	2.6%
$d_{Ni-Se_M}$	2.29	//	//

Table 3.5 – Distance inter-atomique du monolayer de MoSe<sub>2</sub> en contact avec le Nickel.

autres distances sont plus petites dans notre cas. De plus contrairement à ce qui se produit avec le Fer et le Cobalt, notre système est cette fois faiblement magnétique que se soit dans le cas d'un monolayer ou d'un bilayer de MoSe<sub>2</sub>, le magnétisme totale du système étant égale à  $0.10\mu B$ . Le Nickel, les deux Séléniums et le Molybdène ayant respectivement un moment de  $0\mu B$ ,  $0.004\mu B$ ,  $0.0767\mu B$ .

## ii) Etude des structures électroniques

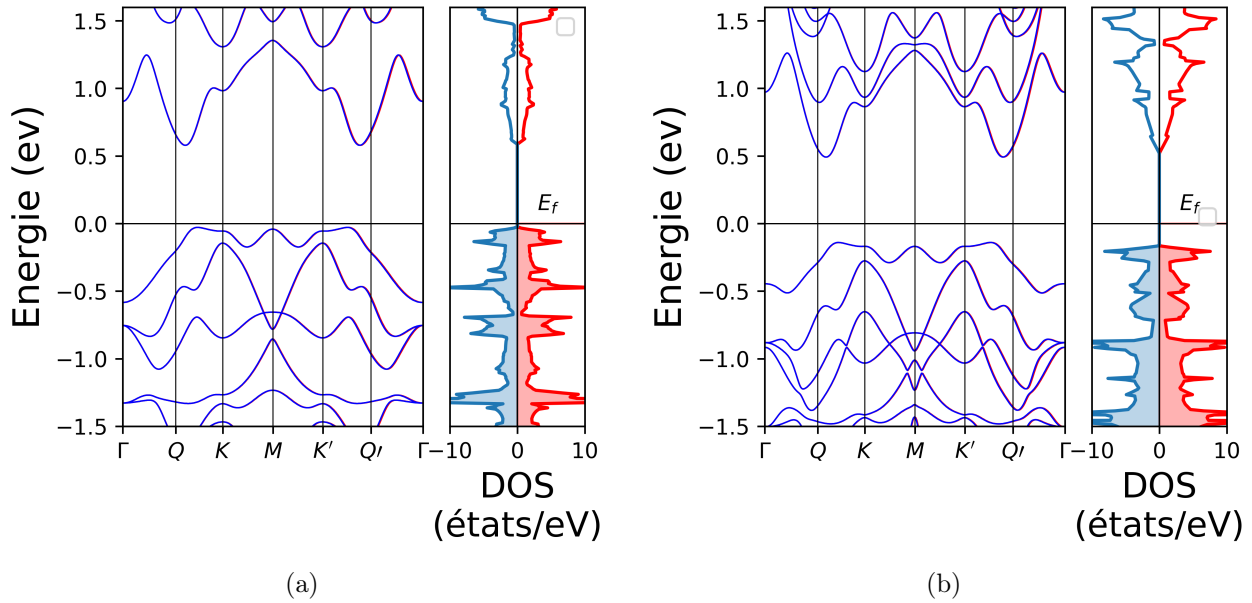
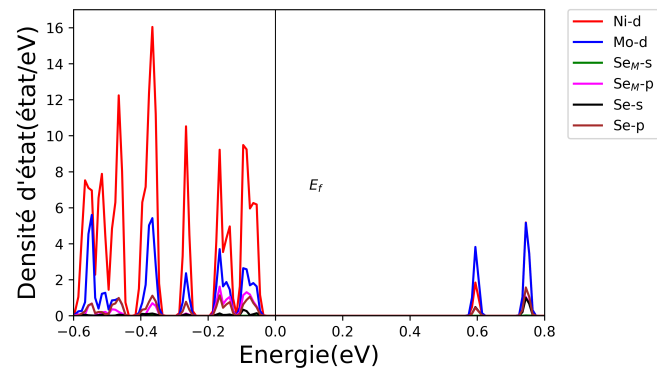


Figure 3.22 – Structure de bande et densité d'état du Ni/MoSe<sub>2</sub> en surface dans le cas Ni/[MoSe<sub>2</sub>], Ni/[MoSe<sub>2</sub>]\*2. Spin-up(rouge), Spin-down(bleu).

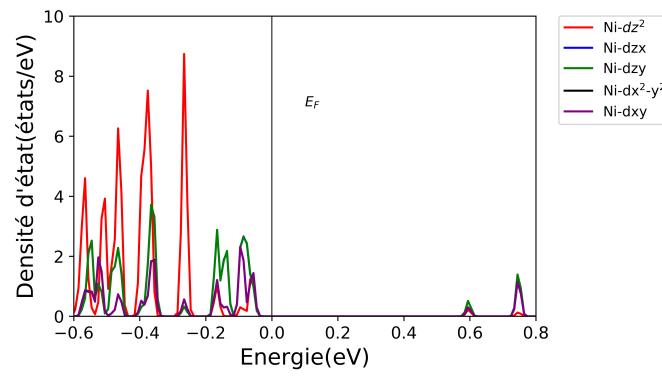
Contrairement aux systèmes Fe/MoSe<sub>2</sub> et Co/MoSe<sub>2</sub>, le Ni/MoSe<sub>2</sub> est paramagnétique dans les deux cas étudiés. A l'opposé de ce que nous retrouvons pour le MoSe<sub>2</sub>/2D le gap ne varie plus d'une manière aussi grande quand nous passons d'un système comportant une couche de MoSe<sub>2</sub> à celle où le système en compte deux. Les valeurs du gap sont respectivement de  $0.68\text{eV}$  et  $0.61\text{eV}$  alors que dans le cas du MoSe<sub>2</sub> représentés dans les Figures (3.13a, 3.13b) il passe de  $1.47\text{eV}$  à  $1.20\text{eV}$ . Nous pouvons donc supposer que la liaison Ni-Se contribue à la branche la plus haute de valence et à la branche la plus basse de conduction. Nous remarquons aussi comme dans les Figures (3.13a, 3.13b) un dédoublement de la bande au niveau des points  $K$ ,  $K'$ ,  $Q$  et  $Q'$  lié à l'ajout d'un layer. Néanmoins dans le Ni/MoSe<sub>2</sub> cela ne se produit plus dans la bande la plus haute de la bande de valence mais celle juste en dessous, le splitting est aussi beaucoup plus important que ce que nous avons observé précédemment, étant maintenant de l'ordre de  $350\text{meV}$ . Cela nous pousse aussi à supposer d'une influence de la nouvelle liaison ajoutée Ni-Se pour les branches inférieures et plus précisément aux points de haute symétrie  $K$  et  $K'$ . Pour mieux comprendre ce qui se produit dans ce cas et essayer de confirmer nos différentes suppositions nous projetons les densités d'états, tout d'abord en traçant la densité de chaque atome constituant notre système séparément Figure (3.23a). Ensuite en traçant la densité des orbitales les plus importantes Figures (3.23b, 3.23c, 3.23d).

Avant de commencer cette étude nous avons commencé par nous assurer de la "vérité" du calcul en intégrant l'aire en dessous de chaque courbe pour retrouver le nombre d'électron de chaque orbital étudiée. Pour cela nous avons implémenté un calcul d'intégral dans le code "Python" qui nous a servi à tracer toutes les densités de ce mémoire. Nous retrouvons pour les bandes  $d$  du Nickel et du Molybdène respectivement  $8.92e^-$ ,  $4.87e^-$ , pour la bande  $p$  du sélénium nous retrouvons  $3.94e^-$  ces valeurs sont proches des valeurs atomiques isolé la différence étant sûrement dûe au fait que nous avons utilisé la méthode Simpson pour faire notre intégral, cette méthode n'étant pas exacte plus le fait que nous faisons du calcul numérique induit l'existence de

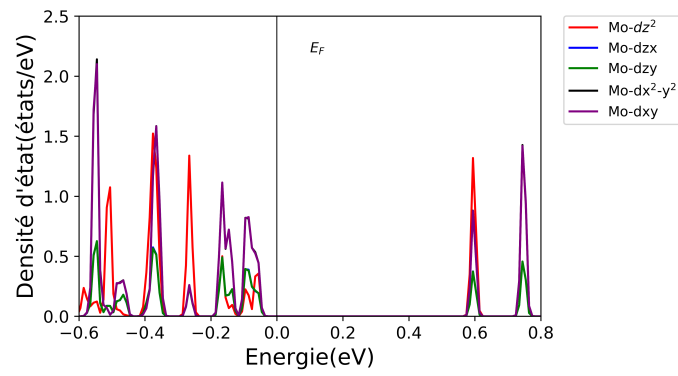




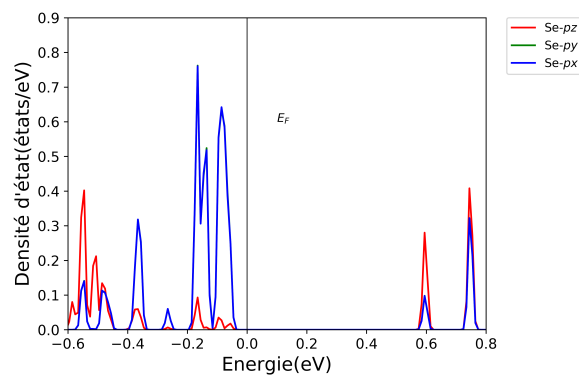
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.23 – Densité d'état par atome du système Ni/[MoSe<sub>2</sub>] (a), Densité d'état de l'orbital *d* du Ni (b), du Mo (c) et de l'orbital *p* du Se (d).

cette petite différence avec la réalité. De ces courbes nous pouvons tirer plusieurs informations. Premièrement nous voyons dans la Figure (3.23a) que la contribution du Nickel pour les énergies inférieurs au niveau de Fermi est très grande par rapport à la contribution des autres atomes, tandis que pour les énergies supérieurs au niveau de Fermi elles sont principalement dûe au Molybdène avec des contributions du Nickel et du Sélénium. Nous pouvons faire un parallèle entre les structures de bande obtenues précédemment Figures (3.22a, 3.22b) et les densités projetées du système Ni/[MoSe<sub>2</sub>] Figures (3.23b, 3.23c, 3.23d). Ainsi nous pouvons expliquer la variation très légère du bandgap par le fait que la bande la plus haute de valence soit principalement dûe aux orbital  $d_{zy}$ ,  $d_{xy}$  du Ni avec des contributions des orbitales  $d_{xy}$  du Molybdène et  $p_x$ ,  $p_y$  du Sélénium les deux dernières densités étant superposées d'où le fait que  $p_y$  n'apparaissent pas sur la courbe. Ces orbitales sont assez localisées, ajouter une couche de MoSe<sub>2</sub> n'influe donc pas d'une grande manière sur la branche la plus haute de valence. Pour les bandes de valence correspondante à une énergie comprise entre  $-0.4eV$  et  $-0.6eV$  nous voyons de la figure (3.23b) qu'elles sont principalement dûe à l'orbital  $d_{z^2}$  du Ni et du Molybdène ceci peut expliquer l'augmentation du splitting des bandes K qui est passé de  $100meV$  à  $350meV$ .

## Antiferromagnétique/MoSe<sub>2</sub>

### 3.4.4 Mn/MoSe<sub>2</sub>

Le Mn est un métal de transition  $3d$  "de milieu de tableau", il est antiferromagnétique à l'état naturel, sa structure électronique est  $[Ar]3d^54s^2$ . Nous l'avons étudié seulement dans le cas où il est déposé sur un monolayer de MoSe<sub>2</sub> à cause du coût élevé en temps de calcul. Pour ce faire nous avons crée une cellule  $4 \times 4$  de la maille primitive du MoSe<sub>2</sub> sur lesquels sont déposés les atomes manganèse. Avant de calculer les énergies et les moments magnétique à l'aide d'un calcul **SCF** nous avons posé comme configuration initiale une alternance de spin positif et négatif pour créer l'état antiferromagnétique comme montré dans la Figure (3.24) et cela dans le but d'accélérer le calcul **scf**.

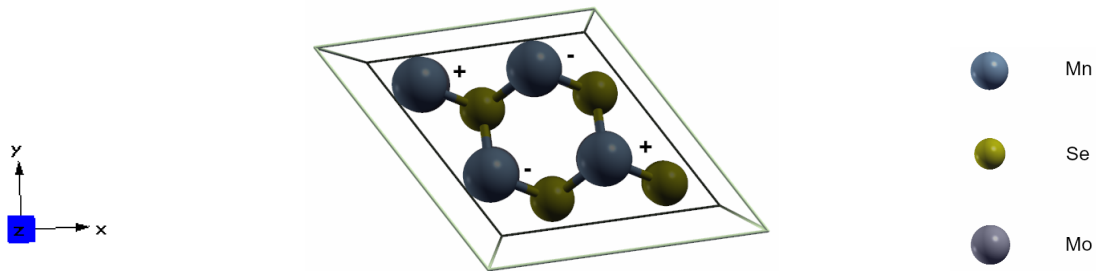


Figure 3.24 – Représentation de la maille primitive utilisée pour le calcul du système Mn/MoSe<sub>2</sub>

#### i) Etude Structurale

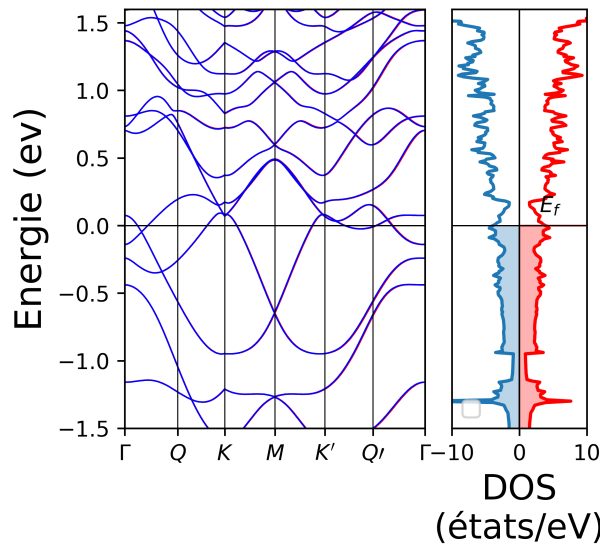
Nous constatons du Tableau (3.6) une différence nette avec ce que nous obtenons dans la partie Ferro/MoSe<sub>2</sub> (3.3, 3.4, 3.5), la distance  $d_{Mtal-Se_M}$  étant plus grande alors que les autres distances se rapprochent de plus en plus de celle du Bulk. Notre système est antiferromagnétique avec un moment total de  $0\mu B$  et un moment "absolu" obtenu en sommant les valeurs absolues des moments magnétique de  $24.92\mu B$ . Le Mn, le  $Se_M$ , le molybdène et le second sélénium ayant respectivement un moment de  $\pm 4.23\mu B$ ,  $-0.0213\mu B$ ,  $\mp 0.9218\mu B$ ,  $0.0019\mu B$ . Nous remarquons

Distance inter-atomique	Mn/MoSe <sub>2</sub>	Bulk MoSe <sub>2</sub>	Différence relative
$d_{Mo-Se}$	2.54	2.55	0.7%
$d_{Mo-Se_M}$	2.57	2.55	1.5%
$d_{Se-Se}$	3.40	3.36	2.6%
$d_{Mn-Se_M}$	2.39	//	//

Table 3.6 – Distance inter-atomique du monolayer de MoSe<sub>2</sub> en contact avec le Manganèse.

que le magnétisme du Molybdène prend un signe opposé au métal au dessus de lui, ceci étant aussi le cas dans les études faites précédemment.

## ii) Etude des structures électroniques

Figure 3.25 – Structure de bande et densité d'état du Mn/MoSe<sub>2</sub> dans le cas Mn/[MoSe<sub>2</sub>]

Notre système est cette fois ci métallique, la nature du Manganèse prenant complètement le dessus sur celle du MoSe<sub>2</sub>. Nous constatons de la densité d'état que le niveau de Fermi n'est pas loin de tomber dans un creux, comportement représentatif des matériaux antiferromagnétique. Il aurait été intéressant d'ajouter des layers de MoSe<sub>2</sub> pour voir si à un moment la nature du MoSe<sub>2</sub> influe sur la structure de bande. Cependant il nous est impossible de faire cela à cause du temps de calcul élevé (l'équivalent de 5 jours de calcul (relaxation, scf, nscf et calcul des bandes) pour obtenir la figure 3.25), un temps de calcul qui augmentera de manière significative en ajoutant des layers.

### 3.4.5 Conclusion

- L'étude faite dans cette partie consiste à déposer des couches de métaux de transition 3d sur le MoSe<sub>2</sub>. Nous avons retrouvé dans le cas du Fer et du Cobalt que le système passe de semi-conducteur paramagnétique(monolayer ou bilayer de MoSe<sub>2</sub>) à demi-métallique ferromagnétique avec un bandgap sur les spins up plus grand pour le Fe/MoSe<sub>2</sub>. Dans le cas du Nickel le système reste semi-conducteur mais son bandgap n'est plus aussi sensible à l'ajout de layer de MoSe<sub>2</sub>, nous avons vu dans notre étude que l'influence du Nickel sur les bandes contribue grandement à cette pseudo-stabilité du gap. Pour le système antiferromagnétique (Mn/MoSe<sub>2</sub>) le système est métallique.
- Les distances interlayers semblent aussi suivre une certaine logique. Ainsi plus la distance entre le métal et le Sélénium avec lequel il forme une liaison est grande plus les autres distances semblent se rapprocher de celle du monolayer (Figure (3.26)). Ceci peut être expliqué par le fait que l'influence du métal est moindre sur la structure du TMDC quand la distance entre le métal et le MoSe<sub>2</sub> est plus grande.
- Enfin nous remarquons que le système est demi-métallique quand la distance entre le Metal et le Se<sub>M</sub> est la plus petite.

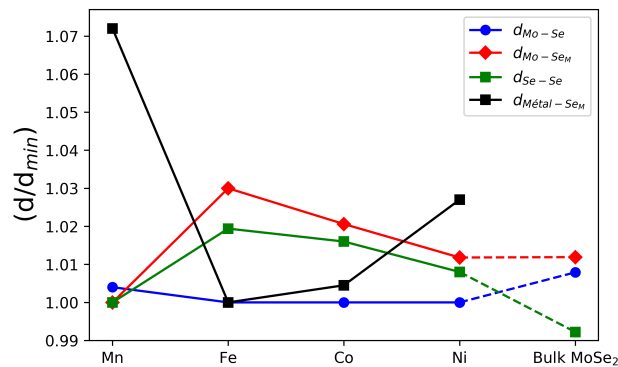


Figure 3.26 – Evolution des distances interatomiques selon le métal de transition 3d choisi

# Conclusion générale

*Dans ce mémoire, nous avons étudié à l'aide d'une méthode ab – initio, les propriétés magnétiques et structurales de différentes structures de MoSe<sub>2</sub>, avant de nous intéresser aux structures Métal/MoSe<sub>2</sub>. Les propriétés intrinsèques des TMDCs et plus particulièrement du MoSe<sub>2</sub> sont les principales raisons de notre intérêt envers ce dernier. Pour les structures métal/MoSe<sub>2</sub> nous avons principalement été inspiré du travail d'Omar Messaoudi et al. concernant une couche de Fer déposée sur le WS<sub>2</sub> [24]. Nous avons ainsi voulu voir si nous retrouvons les mêmes résultats que l'article précédemment cité, avant de tester d'autres métaux de transition et voir l'effet que cela peut entraîner:*

- Pour faire cela, nous avons tout d'abord commencé par optimiser sur l'états massif du MoSe<sub>2</sub> les différents paramètres importants utilisés dans notre calcul (le maillage de la première zone de Brillouin, les paramètres de maille, les énergies de coupure). Nous avons aussi fait des tests sur l'état 2D (occupations, distance interlayer).
- De la deuxième partie de notre travail, nous concluons que la LDA est sensiblement plus performante que la GGA dans l'étude structural et énergétique du MoSe<sub>2</sub>. Choisir un pseudopotentiel qui prend en compte les interactions de Van-Der-Walls est aussi très important, car la structure des TMDCs en dépend fortement. Néanmoins nous jugeons les résultats obtenues en GGA sont acceptables, nous l'avons choisi pour le reste de notre étude à cause du fait qu'elle prend en compte le gradient de la densité électronique que nous supposons être important dans le cas de l'étude métal/TMDCs.
- Nous retrouvons de l'étude sur le MoSe<sub>2</sub> 2D des résultats concordant avec des calculs publiés et l'expérience. Ainsi le monolayer possède un gap direct de 1.47eV, tandis que le bilayer et le trilayer possèdent tout comme le bulk un gap indirect. Ce passage de gap direct à indirect est l'une des raisons de l'intérêt des chercheurs sur ces structures. Cette particularité des TMDCs semi-conducteur a été expliquée par en prenant compte de la nature des orbitales qui entrent en jeu dans la constitution des branches au niveau de chaque point de haute symétrie. Ainsi pour les points de haute symétrie  $K$  et  $K'$  les orbitales sont localisées sur le plan  $xy$ , ajoutée une couche n'influe donc pas sur la transition en ces points. Pour les points de haute symétrie  $\Gamma$ ,  $Q$  et  $Q'$  les bandgaps sont sensibles aux changements de la distance interlayers car elles sont principalement dues à des orbitales localisées dans le plan  $z$ . De plus, la branche la plus haute en énergie est  $n$  fois splitée aux points  $K$  et  $K'$ , avec  $n$  étant le nombre de layer dans la maille primitive étudiée.

*Dans la dernière partie de notre travail nous avons montré que la nature du métal déposé sur le MoSe<sub>2</sub> influence les propriétés physiques du système:*

- Dans le cas du Fe/MoSe<sub>2</sub> et du Co/MoSe<sub>2</sub> la structure est ferromagnétique tout en ayant une nature demi-métallique. Elle garde ainsi la nature semi-conductrice du MoSe<sub>2</sub> pour

l'un des spins tandis que l'autre ne possède pas de gap. Les bandgaps sont de  $0.94eV$  et  $0.74eV$  pour le Fe/[MoSe<sub>2</sub>] et le Fe/[MoSe<sub>2</sub>]\*2. Tandis que pour le Co/[MoSe<sub>2</sub>] il est de  $0.73eV$ .

- Dans le cas du Ni/MoSe<sub>2</sub> la structure est paramagnétique tout en gardant la nature semi-conductrice du MoSe<sub>2</sub>. Les bandgaps sont respectivement de  $0.68eV$  et de  $0.61eV$  pour le Ni/[MoSe<sub>2</sub>] et le Ni/[MoSe<sub>2</sub>]\*2. La faible variation du bandgap en ajoutant un layer de MoSe<sub>2</sub> a été expliqué en projetant les densités sur les orbitales les plus influentes de chaque atome. Nous avons constaté que les orbitales qui jouent un rôle dans la branche la plus haute de la bande de valence sont localisées ce qui explique la faible variation du bandgap. L'orbital  $dz$  du Nickel est dominante pour les énergies comprises entre  $-0.4eV$  et  $-0.6eV$  et du fait de sa symétrie, induit l'augmentation du splitting entre les deux branches au niveau du point de haute symétrie K.
- Pour le dernier cas étudié, nous avons montré que le Mn/[MoSe<sub>2</sub>] est antiferromagnétique et possède une nature métallique.

## Perspective

*En nous basons sur ces résultats, nous pouvons proposer plusieurs perspectives:*

- Les layers étant liés entre eux avec des forces de Van-Der-Walls il est possible par exemple dans le cas d'un bilayer d'appliquer une rotation dans le plan  $xy$  de quelques degrés à l'un des layers par rapport à l'autre. Ceci a déjà été fait dans le cas du graphène et donne des résultats très intéressants, avec la découverte de ce qui est appelé "l'angle magique".
- Nous avons été limité par la puissance de calcul disponible. Il serait ainsi intéressant de simuler sur un ordinateur plus puissant plusieurs couche de MoSe<sub>2</sub> sur lesquelles serait déposée le Mn.
- Une expérience intéressante à réaliser serait de réaliser la structure Mn/MoSe<sub>2</sub>, pour justifier le fait d'entreprendre les simulations très lourdes en temps de calcul.

# Bibliography

- [1] W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, and Y. H. Lee, “Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications,” *Materials Today*, vol. 20, no. 3, pp. 116–130, 2017.
- [2] J. Golden, M. McMillan, R. T. Downs, G. Hystad, I. Goldstein, H. J. Stein, A. Zimmerman, D. A. Sverjensky, J. T. Armstrong, and R. M. Hazen, “Rhenium variations in molybdenite (mos<sub>2</sub>): Evidence for progressive subsurface oxidation,” *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 366, pp. 1–5, 2013.
- [3] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 11, p. 699, 2012.
- [4] P. B. James and M. Lavik, “The crystal structure of mose<sub>2</sub>,” *Acta Crystallographica*, vol. 16, no. 11, pp. 1183–1183, 1963.
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, “On the quantum theory of molecules,” *Ann. Phys*, vol. 84, no. 4, pp. 457–484, 1927.
- [6] D. Hartree, “Hartree, dr, 1928, proc. camb. philos. soc. 24, 89.,” vol. 24, p. 89, 1928.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [9] M. Methfessel and A. Paxton, “High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals,” *Physical Review B*, vol. 40, no. 6, p. 3616, 1989.
- [10] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, “Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations,” *Physical Review B*, vol. 49, no. 23, p. 16223, 1994.
- [11] H. Klug and L. Alexander, “X-ray diffraction procedures, edited j,” 1954.
- [12] J. He, K. Hummer, and C. Franchini, “Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides mos<sub>2</sub>, mose<sub>2</sub>, ws<sub>2</sub>, and wse<sub>2</sub>,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 7, p. 075409, 2014.
- [13] W. S. Yun, S. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, and J. Lee, “Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2h-m x 2 semiconductors (m= mo, w; x= s, se, te),” *Physical Review B*, vol. 85, no. 3, p. 033305, 2012.

- [14] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, J. C. Grossman, and J. Wu, “Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2d semiconductors: Mose2 versus mos2,” *Nano letters*, vol. 12, no. 11, pp. 5576–5580, 2012.
- [15] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, *et al.*, “Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial mose2,” *Nature nanotechnology*, vol. 9, no. 2, pp. 111–115, 2014.
- [16] E. S. Kadantsev and P. Hawrylak, “Electronic structure of a single mos2 monolayer,” *Solid State Communications*, vol. 152, no. 10, pp. 909–913, 2012.
- [17] E. Cappelluti, R. Roldán, J. Silva-Guillén, P. Ordejón, and F. Guinea, “Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer mos 2,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 7, p. 075409, 2013.
- [18] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, “Coupled spin and valley physics in monolayers of mos 2 and other group-vi dichalcogenides,” *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 19, p. 196802, 2012.
- [19] Z. Gong, G.-B. Liu, H. Yu, D. Xiao, X. Cui, X. Xu, and W. Yao, “Magnetoelectric effects and valley-controlled spin quantum gates in transition metal dichalcogenide bilayers,” *Nature communications*, vol. 4, p. 2053, 2013.
- [20] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, and G. Burkard, “Spin-orbit coupling, quantum dots, and qubits in monolayer transition metal dichalcogenides,” *Physical Review X*, vol. 4, no. 1, p. 011034, 2014.
- [21] H. Ochoa and R. Roldán, “Spin-orbit-mediated spin relaxation in monolayer mos 2,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 24, p. 245421, 2013.
- [22] Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. Gayone, E. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, and P. Hofmann, “Strong spin-orbit splitting on bi surfaces,” *Physical review letters*, vol. 93, no. 4, p. 046403, 2004.
- [23] Z. Zhu, Y. Cheng, and U. Schwingenschlögl, “Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 15, p. 153402, 2011.
- [24] O. Messaoudi, J. Ibañez-Azpiroz, H. Bouzar, and S. Lounis, “Nondegenerate valleys in the half-metallic ferromagnet fe/ws 2,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 3, p. 035404, 2018.