HAL
open science

Structure électronique des interfaces Co(OOOl)/MoS2 et Ni(lll)/WSe2 pour l'injection de spin dans un semi-conducteur bidimensionnel

Thomas Garandel

To cite this version:

Thomas Garandel. Structure électronique des interfaces Co(OOOl)/MoS2 et Ni(lll)/WSe2 pour l'injection de spin dans un semi-conducteur bidimensionnel. Physique [physics]. INSA de Toulouse, 2017. Français. NNT : 2017ISAT0030 . tel-02043243

HAL Id: tel-02043243

https://theses.hal.science/tel-02043243v1

Submitted on 20 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue le *13/11/2017* **par :**

Thomas Garandel

Structure électronique des interfaces $Co(0001)/MoS_2$ et $Ni(111)/WSe_2$ pour l'injection de spin dans un semi-conducteur bidimensionnel

---

JURY

Dr Cyrille Barreteau	Rapporteur
Dr Laurent Lombez	Rapporteur
Pr Corinne Dufaure-Lacaze	Examinatrice
Dr Christine Goyhenex	Examinatrice
Pr Lionel Calmels	Co-directeur de thèse
Pr Pierre Renucci	Co-directeur de thèse

École doctorale et spécialité :
SDM : Physique de la matière - CO090
Unité de Recherche :
Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales (UPR 8011)
Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (UMR 5215)
Directeur(s) de Thèse :
Pr Lionel CALMELS et *Pr Pierre RENUCCI*
Rapporteurs :
Dr Laurent LOMBEZ et *Dr Cyrille BARRETEAU*

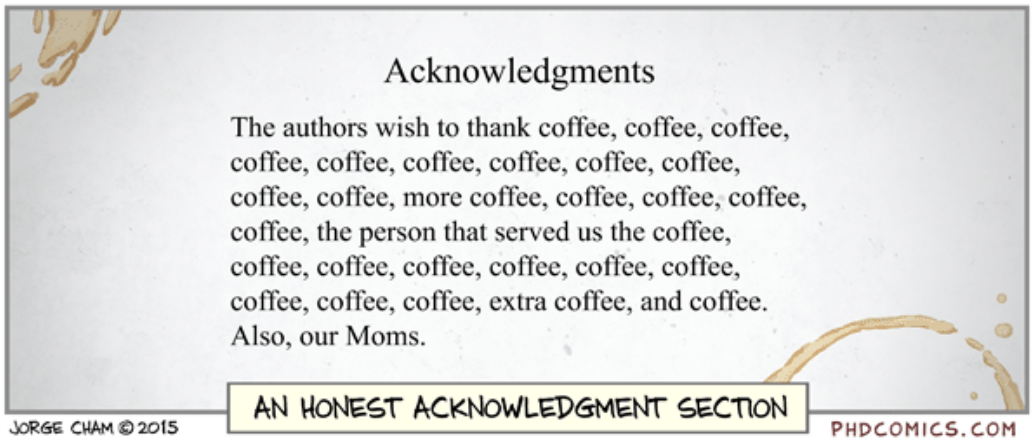
"*Tu me dis, j'oublie.*
Tu m'enseignes, je me souviens.
Tu m'impliques, j'apprends"

Benjamin Franklin

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier les membres du jury pour le travail de correction de thèse qu'ils ont réalisé mais également pour leur bienveillance lors de la soutenance et leur curiosité vis-à-vis des perspectives de ce travail de thèse. Je tiens également à remercier La Comue et la Région (anciennement Midi-Pyrénnée) pour le financement de ma thèse et les laboratoires du CEMES et du LPCNO pour m'avoir accueilli physiquement pour ma thèse. Enfin je souhaite remercier le mésocentre de calcul CALMIP, grâce auquel les résultats de cette thèse ont été obtenus.

A l'instar du moyen de calcul numérique que j'ai utilisé trois années durant, je voulais réaliser une allégorie du calcul parallèle, certes un peu margiconne. Dans un calcul parallèle, si la méthode de calcul le permet chaque point d'une courbe (non corrélés entre eux) peuvent être calculés indépendamment les un des autres. Ainsi ces deux bouts de vies parallèles prendront la forme de deux colonnes, l'une pour la sphère privé et l'autre pour la sphère professionnelle.



Je voudrais tout d'abord remercier mes parents d'avoir cru en moi, de m'avoir soutenu avec tout leur amour. Je voudrais aussi remercier Luis d'avoir été là pour m'encourager et m'aider dans les moments heureux comme malheureux. Je remercie également mes deux grand-mères pour d'une part m'avoir donné le goût de la débrouillardise et d'autre part d'avoir corrigé sans relâche mes nombreuses fautes d'accords et de pluriels.

Merci à ma deuxième famille, Laurent pour son calme, Anne pour sa tendresse débordante, Noémie pour sa joie de vivre, Jonas pour son optimisme infaillible et Simon pour sa bonté cachée.

Merci à tous mes amis qui ont été présents et m'ont soutenu. Merci à toi mon frérot Killian pour ces visionnages de vieux films muets. Merci Mons et Mag (M&M) d'avoir ouvert de supers blocs et surtout de m'avoir fait relativiser sur le travail et la vie en générale. Merci Rico pour ces discussions sur le matos et l'histoire de l'alpinisme. Merci Léa et JB pour votre simplicité de vie. Merci Camille pour ces supers discussions de linguistique. Merci aux ornithos et votre riche enseignement de la margiconnerie. Merci également aux doctorants et en particulier Barth, Xavier et Thibaut pour ces belles discussions philosophiques où l'on a refait mille fois le monde.

Pour faire une thèse il faut, à n'en pas douter, des personnes pour vous aiguiller, alors merci à vous deux Lionel et Pierre d'avoir tenu ce rôle durant trois ans. Durant une thèse, ou tout autre travail au long cours, les choses ne sont pas si faciles et l'on a vite fait de critiquer ou de ne voir que le négatif. Alors certes, ces trois années n'auront pas été du 4 sup, tant humainement qu'idéologiquement, tout comme un système physique qui au bout d'un temps assez long converge vers une position d'équilibre. Il aura fallu s'apprivoiser et se comprendre les uns les autres pour arriver à construire quelque chose. Merci à vous deux d'avoir été patient. En parlant de patience merci Rémi d'avoir répondu à toutes mes questions aussi incongrues soient-elles.

Merci à Nicolas Renon de m'avoir formé sur CALMIP et de son aide pour optimiser l'installation de wien2k et merci à Pierrette Barbaresco pour sa patience à tout remettre dans l'ordre lorsque je surchargeais régulièrement les noeuds de CALMIP.

Merci Cécile, Geneviève, Élodie, Florence (désolé du bazar perpétuel de mon bureau) pour votre bonne humeur et les discussions toujours agréables. Enfin merci à ceux du CEMES que j'ai croisés durant ces trois années et que je n'ai pas cités car sinon il me faudrait trois pages, merci pour vos discussions et vos encouragements.

Comme souvent je garde la meilleure pour la fin, alors merci à toi ma Zaza, de me supporter depuis tant d'années et de bien vouloir encore le faire. Merci de ton soutien sans faille et de ta patience durant ces trois années (en fait une thèse se fait en couple même s'il n'y a qu'un nom à la fin!). Merci pour ton aide avisée dans les corrections et l'entraînement à l'oral. Merci pour ta confiance, je suis à toi.

En conclusion pour cette thèse il aura fallu quelques ingrédients, deux directeurs de thèse patients, des amis géniaux, une famille au top et une fiancée qui gère du ptéridophyte.

PS : j'allais oublier un chat aussi adorable qu'indécis. Un chat quoi!

Contents

Remerciements iii

Introduction **1**

1 Rappels sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) **5**

1.1 Le problème à N corps 5

1.2 Le formalisme de la DFT 6

1.2.1 Les théorèmes de Hohneberg et Kohn 6

1.2.2 L'équation de Kohn et Sham 7

1.2.3 Les différentes fonctionnelles 9

La fonctionnelle de la densité locale (LDA) 9

La GGA et la fonctionnelle PBE (J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof) 10

Remarques sur la non prise en compte des forces de Van-der-Waals 12

1.3 Le code $Wien2k$ 12

1.4 Les bases de fonctions utilisées par $Wien2k$ 15

1.4.1 La base des Ondes Planes Augmentées (APW) 15

1.4.2 La base des Ondes Planes Augmentées Linéarisées 17

1.4.3 La base LAPW+LO 18

1.4.4 la base APW+lo 19

1.5 Calcul de la structure de bandes et des densités d'états totale et partielles avec $Wien2k$ 20

2 Les dichalcogénures de métaux de transition et leurs applications dans des dispositifs pour l'électronique **21**

2.1 Les Dichalcogénures de Métaux de Transition 21

2.1.1 MoS_2, un semi-conducteur bidimensionnel 22

Structure atomique de MoS_2 23

Structure de bandes de MoS_2 24
Avantages de MoS_2 par rapport au graphène 27
2.1.2 WSe_2, un autre semi-conducteur bidimensionnel 28
Structure électronique de WSe_2 29
2.2 h-BN un isolant bidimensionnel 31
2.3 Contacts Métal ferromagnétique-TMDC 33
2.3.1 Nécessité des contacts Métal/TMDC 33
2.3.2 Les dispositifs de la spintronique et l'injection de spin dans un semi-conducteur 34
2.3.3 Bilan bibliographique sur les interfaces métal/MoS_2 et dispositifs associés 37
A. Interfaces métal (ferromagnétique)/$1H - MoS_2$ 37
B. Dispositifs à base de contacts métal/MoS_2 pour la nanoélectronique, la spintronique et l'optoélectronique 40
Interfaces métal/MoS_2 dans des dispositifs pour la nanoélectronique ou la spintronique 41
Interfaces métal/MoS_2 dans des dispositifs pour l'optoélectronique 42
2.3.4 Bilan bibliographique sur les dispositifs métal/WSe_2 43

3 Introduction aux barrières Schottky 47
3.1 Introduction 47
3.2 Modèle de Schottky-Mott 48
3.2.1 Contact métal/semi-conducteur à l'équilibre : Cas où $\phi_m > \phi_s$ 50
3.2.2 Calcul de l'énergie de courbure de bandes : la Zone de Charge d'Espace (ZCE) 51
3.3 Ancrage du niveau de Fermi, modèle de Bardeen, modèle de Cowley et Sze 53
3.3.1 Ancrage du niveau de Fermi, Modèle de Bardeen 53
3.3.2 Cas intermédiaire : modèle de Cowley et Sze [96] 55

4 Structure électronique de l'interface $Co(0001)/MoS_2$ 59
4.1 Paramètres de calcul et construction de la supercellule 59
4.2 Structure atomique de la supercellule Co/MoS_2 61
4.3 Structure électronique de l'interface Co/MoS_2 65

4.3.1 Préambule : Structure de bandes du mono-feuillet de MoS_2 4×4 65
4.3.2 Structure de bandes de l'interface Co/MoS_2 67
4.3.3 Densité d'états à l'interface $Co(0001)/MoS_2$ 73
4.3.4 Polarisation en spin à l'interface $Co(0001)/MoS_2$ 75
4.4 Moments magnétiques de spin à l'interface Co/MoS_2 76
4.5 Transferts de charge à l'interface $Co(0001)/MoS_2$ 78
4.6 Perspectives : vers l'injection de spin dans MoS_2 par contact électrique 81

5 Structure électronique de l'interface $Ni(111)/WSe_2$ 85
5.1 Paramètres et supercellule utilisés pour le calcul 87
5.2 Structure atomique de la supercellule Ni/WSe_2 89
5.3 Structure électronique de l'interface Ni/WSe_2 91
5.3.1 Structure de bandes de l'interface $Ni(111)/WSe_2$ 91
5.3.2 Densité d'états à l'interface $Ni(111)/WSe_2$ 96
5.4 Moments magnétiques de spin à l'interface $Ni(111)/WSe_2$ 102
5.5 Transferts de charge à l'interface $Ni(111)/WSe_2$ 103
5.6 Effets du couplage spin-orbite 105

Bilan et perspectives 115

A Codes AWK pour le traitement de données pour tracer les structures de bandes 119

Bibliography 125

Introduction

A la suite des études portant sur le Graphène couronnées par le prix Nobel attribué à A. Geim et K. Novoselov en 2010, le domaine des semi-conducteurs bidimensionnels basés sur les mono-couches de dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) tels que MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2 , a connu des développements spectaculaires ces dernières années. Cette nouvelle classe de matériaux conventionnellement préparés par exfoliation ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) présente des caractéristiques originales et excitantes. Leur bande interdite directe permet des investigations par des techniques optiques et le fort couplage spin-orbite combiné avec l'absence de symétrie d'inversion donne naissance à deux groupes de vallées non équivalentes dans l'espace réciproque indicées par K^+ et K^- [1, 2]. D'un point de vue de la nanoélectronique et de l'optoélectronique, de récents travaux expérimentaux ont proposé d'utiliser ces semi-conducteurs bidimensionnels à gap direct dans un nouveau type de transistors à effet de champ (FET) avec des taux d'extinction élevés [3], ainsi que dans des dispositifs tels que des photo-transistors, mémoires et capteurs, tous basés sur des structures FET [4].

Au delà de la connaissance des propriétés intrinsèques des monocouches de TMDCs, il a donc été essentiel d'analyser en détail le contact électrique à l'interface entre les TMDCs et les électrodes métalliques dans les FET mentionnés ci-dessus. On peut distinguer deux situations. Dans certains cas, les liaisons entre la couche métallique et le TMDC sont de type Van der Waals, dans d'autres cas elles sont covalentes [5]. Les contacts résultants sont essentiellement de type Schottky. Concernant les FETs, il est très important pour obtenir des hautes performances de réduire la hauteur de barrière Schottky. Plusieurs couples de métaux/TMDC ont ainsi été étudiés dans ce but, basés sur des métaux comme Sc, In, Pd , Ti, Mo, Au ou Ni.

Outre leur utilisation dans les transistors à effet de champ, les TMDCs présentent des potentialités dans le domaine de la spintronique (où le degré de liberté de spin porte l'information), mais aussi de la “ valléetronique ”. Cette dernière tendance

repose sur l'exploitation de l'indice de vallée (K+, K-) qui pourrait constituer un nouveau degré de liberté pour transporter et traiter l'information. Dans les TMDCs, il est important de noter que les nombres quantiques de spin des porteurs et les indices de vallée dans l'espace réciproque sont couplés, de sorte que la réalisation de l'injection électrique de courants de spin dans les TMDCs ouvrirait la voie non seulement à la mise au point de dispositifs spintroniques (comme ceux envisagés dans $GaAs$, Si, Ge), mais aussi à des dispositifs basés sur la valléetronique (pourvu que l'énergie des porteurs injectés soit contrôlée). Dans cette optique, l'utilisation de contacts ferromagnétiques a été envisagée [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. L'injection électrique de spin nécessitant de travailler en régime tunnel à travers une barrière de potentiel (matérialisée par une couche diélectrique ou une fine barrière Schottky) [13], il est important de déterminer les caractéristiques de l'interface entre le métal ferromagnétique et le TMDC : conservation ou pas du caractère semi- conducteur du TMDC sous le contact métallique, polarisation en spin des porteurs et hauteur de la barrière Schottky à l'interface. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de déterminer les propriétés électroniques et de spin des interfaces $Co(0001)/MoS_2$ et $Ni(111)/WSe_2$ par simulations numériques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, afin d'évaluer leur potentiel en vue de l'injection électrique de spin dans MoS_2 et WSe_2.

Le manuscrit se décompose en 5 chapitres. Dans le premier chapitre sont exposés les rappels sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie est utilisée pour calculer les structures de bandes et les densités d'états des chapitres 4 et 5. Le chapitre 2 introduit les propriétés des matériaux étudiés (MoS_2 , WSe_2 , h-BN), ainsi qu'un état de l'art concernant les contacts Métal ferromagnétique/TMDC en vue de l'injection électrique de spin, du point de vue expérimental et des simulations numériques. Le principe de la formation d'une barrière Schottky est brièvement rappelé au chapitre 3. Le chapitre 4 présente les résultats numériques concernant l'interface $Co(0001)/MoS_2$. Les courbes de dispersion et les densités d'état résolues en spin sont calculées, ainsi que les transferts de charges et leur incidence sur les moments magnétiques d'interface. Il est possible d'estimer la polarisation en spin au niveau de Fermi pour le TMDC sous le contact, ainsi la hauteur de la barrière Schottky ainsi formée. Le chapitre 5 présente des calculs similaires sur l'interface $Ni(111)/WSe_2$. Enfin, des perspectives sont données dans la conclusion concernant

l'intercalation d'une couche de h-BN entre une électrode de cobalt et une monocouche de MoS_2, afin de préserver le caractère semi-conducteur de cette dernière sous le contact.

Chapter 1

Rappels sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

1.1 Le problème à N corps

Une méthode pour calculer les fonctions d'onde des électrons dans un cristal fut développée par Hartree en 1928. Cette méthode est connue sous le nom "d'approximation de Hartree". Elle consiste à obtenir la fonction d'onde du système d'électrons en multipliant les fonctions d'onde à une particule, telle que :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot ... \cdot \psi_N(\mathbf{r}_N) \tag{1.1}$$

Chaque fonction d'onde $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ est solution d'une équation de Schrödinger à une particule, avec un potentiel moyen créé par les autre électrons. Cependant, cette approximation ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli. C'est pourquoi, en 1930, Slater et Fock proposent de remplacer l'équation (1.1) par une fonction d'onde obtenue à partir d'un déterminant, appelé déterminant de Slater. Cette fonction d'onde, ainsi que l'équation à laquelle elle satisfait, l'équation de Hartree-Fock, forme le socle de la physique atomique et moléculaire actuelle. Cette méthode est applicable à de petits systèmes simples, mais pas à des système complexes, car elle conduit à des équations trop compliquées pour être facilement résolues. Les difficultés de résolution poussèrent Dirac à développer "*une méthode approximative pratique pour appliquer la mécanique quantique*" [14], afin d'expliquer le comportement des systèmes complexes. En 1930, Dirac améliora le modèle de Thomas-Fermi de 1928, basé uniquement sur la densité $\rho(\mathbf{r})$, notamment en y incluant un terme d'échange, comme c'était le cas dans la théorie de Hartree-Fock. Cette théorie de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) donne, malgré tout, une description assez grossière de

la densité ainsi que du potentiel atomique. Entre autres problèmes, la théorie TFD conduit à une densité de charge avec un comportement incorrect loin des noyaux : la décroissance de la densité est en r^{-6} et non exponentielle comme elle devrait être. De plus, cette théorie n'explique pas les liaisons entre atomes neutres.
Par ailleurs, Dirac affirma en 1930 que si l'on connaissait la densité électronique à un instant t on pourrait la retrouver à n'importe quel instant ultérieur, grâce aux équations du mouvement.

1.2 Le formalisme de la DFT

1.2.1 Les théorèmes de Hohneberg et Kohn

La physique du solide tente de donner la description la plus complète possible du comportement des électrons dans la matière condensée et en particulier dans les cristaux. Ces derniers sont composés de noyaux, qui constitueront le potentiel extérieur et d'électrons. L'Hamiltonien décrivant ce système s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} H = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\mathbf{R}_i}}{M_i} &- \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_i}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \end{aligned} \tag{1.2}$$

Avec M_i la masse d'un noyau situé en $\mathbf{R}_i$ et m_e la masse de l'électron en $\mathbf{r}_j$. Les deux premiers termes décrivent l'énergie cinétique et les trois derniers termes décrivent l'interaction coulombienne. Même si cette représentation est plus explicite, il est cependant impossible de résoudre l'équation de Schrödinger pour cet Hamiltonien, compte tenu du nombre élevé de particules. La résolution de ce problème fera appel à la méthode formelle de P. Hohenberg & W. Kohn (HK), plus commode pour les calculs. Dans la suite, nous ne ferons que rappeler les principes de cette méthode. La première méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité fut décrite par deux articles de P. Hohenberg & W. Kohn [15] et de W. Kohn & L. J. Sham [16]. Ce furent les premiers travaux où l'on essayait de donner une description complète de l'hamiltonien, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et prenant en compte aussi bien le potentiel d'échange (déjà prit en compte par J. C. Slater en 1937), que le potentiel de corrélation. On peut énoncer les théorèmes de Hohenberg-Kohn comme suit:

théorème 1. *Il est possible de développer formellement un principe variationnel exact, où la densité $\rho(\boldsymbol{r})$ est la variable. Il existe une correspondance bi-univoque entre la densité $\rho(\boldsymbol{r})$ et le potentiel extérieur $v_{ext}(\boldsymbol{r})$ qui représente l'action des ions sur les électrons.*

théorème 2. *Il existe une fonctionnelle $F[\rho(\boldsymbol{r})]$ permettant de décrire l'énergie qui, appliquée à un système électronique dans son état fondamental, est indépendante du potentiel extérieur v_{ext}. Autrement dit, peu importe le système que l'on veut décrire, la fonctionnelle F sera formellement toujours la même.*

A la suite du deuxième théorème, on peut définir l'énergie comme une fonctionnelle, c'est-à-dire une fonction de la fonction $\rho(\mathbf{r})$. Cette fonctionnelle $E[\rho]$ s'écrit:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{1.3}$$

Cette fonctionnelle atteindra une valeur minimale pour la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental.

1.2.2 L'équation de Kohn et Sham

La fonctionnelle donnant l'énergie (1.3) peut être mise sous la forme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\ d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|}\ d\mathbf{r}d\mathbf{r'} + \ G[\rho(\mathbf{r})] \tag{1.4}$$

Tout l'intérêt de l'article de Kohn et Sham est de donner une définition plus précise de la fonctionnelle $G[\rho]$, qui avait été traitée de manière formelle dans l'article de Hohneberg et Kohn. A cette fin, les auteurs introduisent l'énergie d'échange et de corrélation au travers de la fonctionnelle $G[\rho]$ telle que :

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{1.5}$$

avec $T_s[\rho]$ l'énergie cinétique qui serait celle du système électronique de densité $\rho(\mathbf{r})$ s'il était sans interaction et $E_{xc}[\rho]$ l'énergie d'échange et de corrélation. Si $\rho(\mathbf{r})$ varie assez lentement en fonction des coordonnée spatiales, on a :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{1.6}$$

avec $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ l'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz d'électrons homogène. La seule hypothèse de Kohn et Sham est de supposer que l'énergie $E_{xc}[\rho]$ est la bonne pour le système considéré.

Dans tout ce qui suit, on suppose qu'il y a conservation de la charge totale dans l'espace, telle que :

$$\int \delta\rho(\mathbf{r})\ d\mathbf{r} = 0 \tag{1.7}$$

A partir de l'équation (1.4), en supposant que la densité est celle de l'état fondamental et donc quelle minimise l'énergie fonctionnelle, on a :

$$\delta E = 0 \Leftrightarrow \int \delta\rho(\mathbf{r}) \left(v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{\rho(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|}d\mathbf{r'} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + \frac{d(\rho\epsilon_{xc}(\rho))}{d\rho} \right) d\mathbf{r} = 0 \tag{1.8}$$

De gauche à droite, on a le potentiel extérieur, le potentiel coulombien de Hartree, l'énergie cinétique du système sans interaction et enfin le potentiel d'échange et de corrélation noté v_{xc}. Si l'on ne prend en compte que les termes contenant des interactions, on peut les écrire sous la forme :

$$f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}] \equiv \phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \tag{1.9}$$

avec

$$\phi(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{\rho(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|}d\mathbf{r'} \tag{1.10}$$

et

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d(\rho\epsilon_{xc}(\rho))}{d\rho} \tag{1.11}$$

Ainsi, pour un potentiel f_{xc} donné, on a une densité $\rho(\mathbf{r})$ telle que l'équation de Schrödinger à une particule est satisfaite :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) \equiv \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{1.12}$$

Cette dernière équation à une particule est aussi connue sous le nom d'équation de Kohn et Sham. La résolution de cette équation nous donne les fonctions d'onde ψ_i.

Une fois les fonctions d'onde déterminées, on définit la densité électronique comme:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{1.13}$$

avec N le nombre d'électrons du système. Cette somme est effectuée sur les N états ψ_i de plus basse énergie.

Une caractéristique importante de la DFT est de conduire à des équations dont on peut calculer la solution par des cycles auto-cohérents. De manière très schématique, on peut partir d'une densité hypothétique $\rho(\mathbf{r})$, écrire le potentiel de Kohn et Sham (1.10) et (1.11). Une fois ceci fait, on résout l'équation de Kohn et Sham (1.12) et on utilise la définition (1.13) pour écrire une nouvelle densité $\rho_{new}(\mathbf{r})$. Si cette densité minimise l'énergie E (1.4) alors on arrête la procédure, sinon on refait le même cycle, avec cette fois-ci la nouvelle densité $\rho_{new}(\mathbf{r})$. Kohn et Sham ont isolé deux cas où ce processus auto-cohérent permet de retrouver la solution exacte : le cas de la densité variant lentement dans l'espace et celui de la forte densité. Pour plus de précisions, voir l'article de Kohn et Sham [16].

1.2.3 Les différentes fonctionnelles

La fonctionnelle de la densité locale (LDA)

L'étape cruciale d'un calcul DFT est de trouver la fonctionnelle d'échange et de corrélation, pour laquelle on doit utiliser des approximations qui donnent des résultats acceptables. Si celle-ci était connue, alors la seule difficulté serait de résoudre numériquement l'équation de Kohn et Sham. Or, la fonctionnelle d'échange et de corrélation universelle n'est pas connue de façon exacte, il nous faut donc l'approximer. La première des fonctionnelles utilisées fut l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation), proposée par Kohn et Sham en 1965 [16]:

$$E_{xc}^{LD} = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{1.14}$$

où $\epsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron pour un gaz d'électrons uniforme de densité ρ. La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être partitionnée en deux parties, une d'échange et une de corrélation comme suit:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \tag{1.15}$$

Si l'on néglige la contribution de la fonctionnelle de corrélation ϵ_c, on obtient la contribution de Hartree-Fock, reformulée par Dirac sous la forme suivante :

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4\pi r_s}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \text{en Hartree} \tag{1.16}$$

avec $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}\frac{1}{a_0}$, a_0 est le rayon de Bohr et 1 $Hartree \leftrightarrow 27.211\ eV$.

Une amélioration de la LDA qui permit de prendre en compte le spin de l'électron, indispensable pour les systèmes magnétiques, fut ensuite proposée par Barth & Hedin en 1972 [17], ainsi que par Rajagopal & Callaway en 1973 [18, 14]. Il s'agit de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA):

$$E_{xc}^{LSDA} = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{1.17}$$

avec la fonctionnelle d'échange :

$$\epsilon_x(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{\rho}(\rho_\uparrow^{4/3} + \rho_\downarrow^{4/3}) \tag{1.18}$$

où $\rho_\uparrow(\mathbf{r})$ et $\rho_\downarrow(\mathbf{r})$ sont les densités locales d'électrons de spin $\uparrow$ et de spin $\downarrow$.

Par la suite, nous utiliserons la fonctionnelle de corrélation LSDA paramétrée par J.P. Perdew et Y. Wang en 1992 [19] à partir du résultat des simulations Monte-Carlo de Ceperley et Alder [20].

Dans toute la suite, nous regarderons plus précisément les fonctionnelles qui ont pris historiquement le pas sur la fonctionnelle locale (LDA), à savoir l'approximation du gradient généralisé (GGA pour *Generalized Gradient Approximation*).

La GGA et la fonctionnelle PBE (J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof)

Dans l'approximation du gradient généralisé, l'énergie de corrélation dans un volume élémentaire dépend de la densité locale de spin $\uparrow$ et de spin $\downarrow$ et du gradient de ces densités.

Une des premières fonctionnelles GGA élaborées a été la fonctionnelle PW91 [19, 21], qui est une fonctionnelle construite pour répondre au plus grand nombre de configurations possibles. Plus récente, la fonctionnelle PBE essaie d'avoir le moins de paramètres implémentés possible. Avec la fonctionnelle PBE, les auteurs ont essayé de corriger certains problèmes de PW91. En ce sens, ils ont

développé une fonctionnelle plus rapide à l'utilisation et qui ne dépend pas de trop de paramètres expérimentaux ou préalablement calculés. La fonction analytique correspondant à la fonctionnelle PBE est claire et transparente. La non-homogénéité des paramètres entraînait dans PW91 des artefacts dans le potentiel d'échange et de corrélation.[1] L'expression analytique correspondant à la fonctionnelle PW91 ne prend pas en compte la bonne densité de probabilité pour les hautes densités. De plus, l'approximation faite dans PW91, qui est de développer le gradient de la densité jusqu'au deuxième ordre pour les densités qui varient lentement ou faiblement, est moins précise dans le cas général que l'approximation LSDA.

D'un point de vu formel, l'énergie de corrélation E_c^{GGA}, pour la fonctionnelle PBE, est donnée par:

$$E_c^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \equiv \int d^3\mathbf{r}\ \rho[\epsilon_c^{unif}(r_s, \xi) + H(r_s, \xi, t)] \tag{1.19}$$

H dépend du gradient local de la densité, r_s est le rayon local de la sphère de Wigner-Seitz (en unité a_0), ξ est la polarisation en spin et t est le gradient de densité. Ces deux dernières quantités sont définies comme suit:

$$\xi = \frac{\rho_\uparrow - \rho_\downarrow}{\rho} \tag{1.20}$$

$$t = \frac{\nabla\rho}{2\phi(\xi)k_s\rho} \tag{1.21}$$

avec

$$\phi(\xi) = \frac{(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}}{2} \tag{1.22}$$

$$k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0} \tag{1.23}$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi du gaz d'électrons uniforme de densité ρ.

L'énergie d'échange et de corrélation pour la fonctionnelle PBE est donnée par :

$$E_{xc}^{PBE} = \int d^3\mathbf{r}\ \rho\ \epsilon_x^{unif}\ F_{xc}(r_s, \zeta, s) \tag{1.24}$$

avec $s = |\nabla\rho|/2k_F\rho$.

[1] Dans l'article [21], les auteurs proposent trois limites asymptotiques de la théorie : la variation lente ($\nabla\rho \to 0$), la variation rapide ($\nabla\rho \to \infty$), et le dimensionnement uniforme dans la limite de haute densité ($\lambda \to \infty$; λ étant un paramètre d'échelle). Cette dernière limite est caractérisée par $E_c[\rho_\downarrow, \rho_\uparrow \to cste$, or dans PW91 cette condition n'est pas respectée, d'où la survenue d'instabilités.

Remarques sur la non prise en compte des forces de Van-der-Waals

Etant donné son caractère local, les méthodes DFT basées sur des fonctionnelles telles que GGA ou LDA ne prennent pas directement en compte les forces de London[2] qui constituent la principale contribution aux forces faibles de Van der Waals. Dans certains cas (par exemple pour les cristaux constitués de feuillets monoatomiques faiblement liés les uns aux autres tels que le graphite ou les cristaux massifs de dichalcogénures de métaux de transition), la non prise en compte de ces forces est un problème qui mène à une sur-estimation de la liaison entre plans atomiques. Nous verrons plus tard que cela ne concerne pas les systèmes étudiés dans cette thèse, constitués de feuillets atomiques isolés liés de façon covalente à leurs substrats métalliques.

1.3 Le code $Wien2k$

$Wien2k$ [22] est un code de calcul de la structure électronique basé sur la DFT, dont nous venons de décrire les principes. Les développeurs de $Wien2k$ ont écrit des procédures d'initialisation et de calcul afin d'avoir une convergence optimale du code en temps et en précision. La première étape est de créer le fichier de structure qui décrit et modélise notre matériau (fichier nommé *case.struct*). Il faut savoir que la structure sera reproduite périodiquement dans toutes les directions. Pour savoir si nous n'avons pas fait d'erreur à l'écriture du fichier de structure, nous avons la sous-routine *nn* qui vérifie que les sphères atomiques ne se chevauchent pas. Ensuite, viennent les routines *sgroup* et *symmetry* qui déterminent respectivement le groupe d'espace lié à la structure cristalline que l'on vient de former et génère les matrices des opérations de symétrie liées à ce groupe d'espace. La résolution de l'équation de Kohn-Sham passe par un cycle auto-cohérent. Pour cela, nous devons faire l'hypothèse d'une première densité électronique. Cette opération est réalisée par la sous-routine *lstart*, basée sur un code atomique relativiste écrit à l'origine par Desclaux. *lstart* génère les densités électroniques des atomes. Pour

[2]Ces forces ont étés formulées théoriquement par Fritz London en 1937 pour décrire l'interaction entre les dipôles électriques induits dans deux molécules. Elles sont issues du caractère probabiliste de la densité électronique. Le déplacement des électrons étant aléatoire autour d'une molécule, il est fort probable qu'à un moment donné la densité électronique autour de la molécule ne soit plus isotrope. Il en résulte un moment dipolaire induit. Ce moment dipolaire induit peut interagir avec d'autres moments dipolaires induits, ce qui créé une force entre les deux molécules.

résoudre l'équation de Kohn-Sham, nous avons besoin d'échantillonner la partie irréductible de la zone de Brillouin. Une fois cet échantillonnage réalisé, nous pouvons utiliser un schéma d'intégration de la zone de Brillouin basé sur des tétraèdres [23]. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est réalisé par le programme *kgen*. Une fois les vecteurs d'onde de Bloch déterminés, il ne nous reste plus qu'à générer une première densité de charge (*dstart*), consistant en la superposition des densités atomiques générées avec *lstart*.

L'étape suivante est le calcul numérique du potentiel de Kohn-Sham à partir de la densité initiale. La commande *lapw0* génère le potentiel de Kohn-Sham. Ce potentiel est constitué du potentiel extérieur v_{ext}, du potentiel de Hartree v_H et du potentiel d'échange et de corrélation v_{xc}. Le potentiel de Hartree est solution de l'équation de Poisson. Il est calculé par développement multipolaire de Fourrier. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à partir d'un réseau numérique sur grille. Une fois le potentiel total calculé, il nous faut résoudre l'équation de Kohn et Sham (routine *lapw1*). La commande *lapw1* nous permet d'avoir les valeurs propres et les vecteurs propres suite à la diagonalisation de la matrice du Hamiltonien, en tenant compte de la matrice de recouvrement. La commande *lapw2* calcule le niveau de Fermi E_F, ainsi que la contribution à la densité de charge de chaque état occupé et pour chaque vecteur de Bloch. Ensuite, les charges (partielles) dans les sphères sont obtenues par intégration. Les états de coeur sont calculés grâce à la commande *lcore*. Une fois les densités d'états de coeur, de semi-coeur et de valence obtenues, *mixer* les additionne afin de produire la nouvelle densité. Si cette densité répond aux exigences de convergence, alors la procédures s'arrête ; sinon, la procédure recommence à partir de *lapw0*. Le schéma algorithmique de $Wien2k$ est décrit sur la figure 1.1. Le code $Wien2k$ offre la possibilité de prendre en compte les effets liés au couplage spin-orbite. Ces effets ne sont pris en compte qu'à l'intérieur des sphères atomiques, seules régions de l'espace où ces effets sont importants. Dans le code les effets du couplage spin-orbite sur les états de Bloch, sur la structure de bandes et sur l'énergie de l'état fondamental sont pris en compte, via un calcul de perturbations à l'ordre 2. Le code calcule d'abord les fonctions de Bloch et leurs énergies sans ternir compte du couplage spin-orbite, puis l'hamiltonien du couplage spin-orbite est considéré comme une perturbation. On peut alors calculer les corrections aux fonctions d'onde et aux énergies dues à cette perturbation. Ce calcul fait intervenir des éléments de matrice du terme de couplage spin-orbite entre les états occupés et

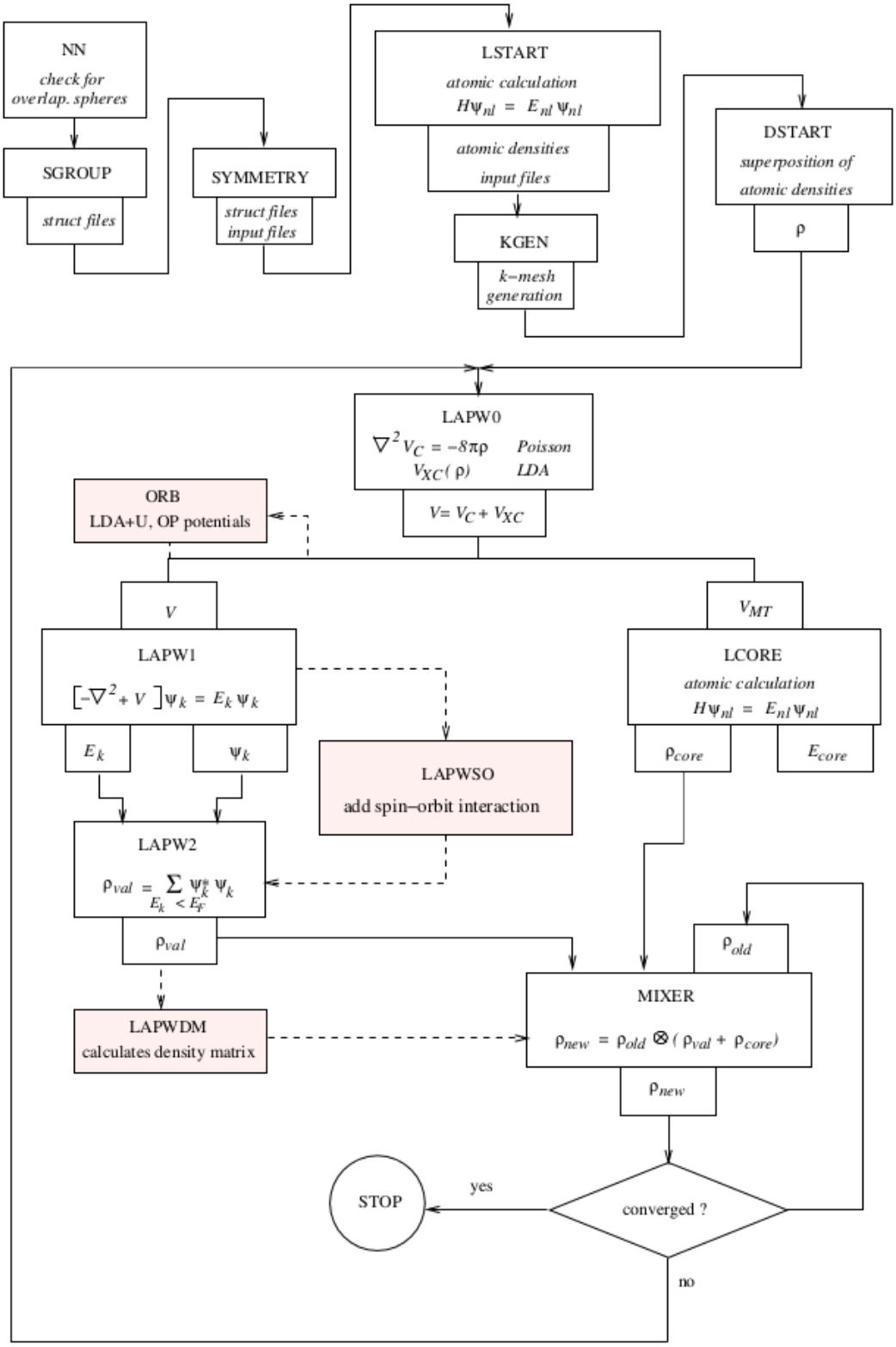


FIGURE 1.1: schéma algorithmique de Wien2k, extrait de la documentation de Wien2k (page 44 du guide d'utilisateur de *Wien2k*).

les états inoccupés, jusqu'à une énergie de coupure située bien au delà du niveau de Fermi et choisie par l'utilisateur du code. Nous allons maintenant décrire les fonctions de base utilisées par $Wien2k$ pour résoudre l'équation de Kohn et Sham.

1.4 Les bases de fonctions utilisées par $Wien2k$

1.4.1 La base des Ondes Planes Augmentées (APW)

Bien que peu utilisée de nos jours, la base APW est une bonne entrée en matière. Elle permet, entre autres, de fixer certaines idées que nous retrouverons pour des bases plus sophistiquées. Pour commencer, quelle que soit la base utilisée, nous modéliserons le cristal avec un potentiel muffin-tin, où chaque atome est situé dans une sphère atomique (S) centrée sur son noyau. Les sphères sont entourées par une région interstitielle (I). Cette modélisation vient du constat que les électrons proches d'un noyau se comportent comme dans l'atome isolé où ils sont décrits avec des harmoniques sphériques, alors que les électrons loin du noyau sont presque des électrons libres décrits par des ondes planes. L'idée derrière le potentiel muffin-tin est de mettre des limites entre ce que l'on peut décrire avec des harmoniques sphériques et ce que l'on peut décrire avec des ondes planes.
Pour chaque vecteur d'onde de Bloch $\vec{k}$ appartenant à la première zone de Brillouin, on définit les fonctions de base APW par:

$$\phi_K^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}\, u_l^{\alpha}(r', E)\, Y_m^l(\hat{r'}) & \vec{r} \in S \end{cases} \tag{1.25}$$

Avec V le volume de la cellule élémentaire. La position de chaque électron est repérée par rapport au centre de la sphère atomique α grâce au vecteur $\vec{r'} = \vec{r} - \vec{r_\alpha}$. Nous utiliserons les coordonnées sphériques associées au vecteur $\vec{r'}$. Pour chaque vecteur d'onde de Bloch $\vec{k}$, les ondes planes augmentées dépendent des vecteurs du réseau réciproque $\vec{K}$. Le paramètre $A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ doit être déterminé et le paramètre E a la dimension d'une énergie. Les harmoniques sphériques sont les fonctions Y_m^l, et les fonctions u_l^α sont les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre et pour l'énergie E.

Une bonne connexion entre le milieu interstitiel et la sphère atomique induit que les fonctions APW doivent être continues à la surface des sphères. Pour cela, nous faisons en sorte que les deux parties soient égales en valeur mais pas nécessairement en dérivée normale. Autrement dit, nous souhaitons que les deux régions satisfassent une condition de continuité. Pour l'obtenir, on doit d'abord développer les ondes planes dans la région interstitielle sur une base d'harmoniques sphériques. On obtient alors :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r_\alpha}} \sum_{l,m} i^l \, J_l(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}|) \, Y_m^{l\,*}(\vec{k}+\vec{K}) \, Y_m^l(\hat{r'}) \tag{1.26}$$

Pour satisfaire à la condition de continuité, on pose $\vec{r} = \vec{R_\alpha}$ le rayon de la sphère atomique α. Une fois ceci fait, on obtient :

$$A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} = i^l \, e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r_\alpha}} \, \frac{J_l(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}|)}{u_l^\alpha(\vec{R_\alpha}, E)} \, Y_m^{l\,*}(\vec{k}+\vec{K}) \tag{1.27}$$

Les fonctions $\phi_K^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$ ne sont pas des fonctions propres (fonctions de Bloch des électrons dans le cristal) mais uniquement des fonctions de base. Elles sont par construction, proches des fonctions propres, ce qui leur confèrent une bonne efficacité.

En théorie, on devrait avoir une infinité de termes dans la somme sur l et m qui donne les APW $\phi_K^{\vec{k}}$. En pratique, il nous faut cependant tronquer la somme jusqu'à une valeur l_{max}. Ainsi, les harmoniques sphériques peuvent être nulles jusqu'à $2l_{max}$ fois sur un cercle porté par la sphère atomique. Si l'on raisonne en termes de noeuds de la fonction APW, il faut que l'on ait égalité entre le nombre de noeuds par unité de longueur d'un cercle situé sur la sphère atomique des deux cotés de celle-ci, ce qui nous donne :

$$\frac{2l_{max}}{2\pi R_\alpha} = \frac{2}{\frac{2\pi}{K_{max}}} \tag{1.28}$$

et donc

$$l_{max} = R_\alpha K_{max} \tag{1.29}$$

L'équation (1.29) fait correspondre, sur la sphère atomique, les noeuds des ondes planes avec ceux des harmoniques sphériques. Notre calcul sera plus précis si l'on augmente la valeur du produit RK_{max} et donc de l_{max}. Cependant, nous ne pouvons

pas prendre de valeurs de l_{max} trop grandes par rapport au produit RK_{max}. Ceci reviendrait à prendre un polynôme de trop haut degré pour modéliser une fonction passant par quelques points. Une telle configuration mènerait à des instabilités numériques au niveau de la sphère atomique. Les ondes planes auraient trop de noeuds pour s'ancrer, ce qui créerait des instabilités liées au partage des noeuds. Par ailleurs, les rayons des atomes pour un système donné ne doivent pas être trop différents, sous peine de ne pas trouver de valeur de RK_{max} optimale pour tous les atomes.

Pour décrire les états propres avec la méthode APW, nous devons faire correspondre, pour un état donné, l'énergie E à la valeur propre de cet état. Pour résoudre ce problème auto-cohérent, nous devons faire une hypothèse sur la valeur de l'énergie E en espérant que celle-ci soit aussi proche que possible de la valeur propre $\epsilon_{\vec{k}}^{n}$. Ceci fait, nous pouvons établir la matrice de l'Hamiltonien et la matrice de recouvrement. En résolvant l'équation séculaire ainsi construite, nous devrions trouver la valeur propre $\epsilon_{\vec{k}}^{n}$ pour le paramètre E considéré. Si $\epsilon_{\vec{k}}^{n}$ est différent de E, nous devons faire une nouvelle hypothèse sur la valeur de E et recommencer le cycle auto-cohérent jusqu'à ce que $\epsilon_{\vec{k}}^{n} = E$ et que le cycle s'arrête alors. Cette procédure est réalisée pour toutes les bandes $\epsilon_{\vec{k}}^{(n=1)}$, $\epsilon_{\vec{k}}^{(n=2)}$, etc...

1.4.2 La base des Ondes Planes Augmentées Linéarisées

Le problème majeur avec la base APW est qu'il faut déterminer le paramètre E, alors inconnu, pour connaître les vecteurs propres. C'est ce problème que la base LAPW (Linearised Augmented Plane Waves) propose d'éviter, en exprimant les fonctions de base sans paramètre E inconnu. Pour cela, il faut linéariser $u_l^{\alpha}(r', \epsilon_{\vec{k}}^{\alpha})$ autour d'une énergie fixe E_0, par un développement de Taylor, ce qui nous donne :

$$u_l^{\alpha}(r', \epsilon_{\vec{k}}^{\alpha}) = u_l^{\alpha}(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^{n}) \left.\frac{\partial u_l^{\alpha}(r', E)}{\partial E}\right|_{E=E_0} + O(E - E_0)^2 \tag{1.30}$$

En incluant ce développement au premier ordre dans l'équation 1.25, on a:

$$\phi_K^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \, u_l^\alpha(r', E_0) + B_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \, \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(\hat{r'}) & \vec{r'} \in S \end{cases} \tag{1.31}$$

La condition de continuité à la surface de la sphère ne porte plus désormais sur la seule fonction $\phi_K^{\vec{k}}(\vec{r})$, mais aussi sur sa dérivée normale, ce qui induit un ajustement optimal des ondes planes avec les harmoniques sphériques.

L'omission de $O(E - E_0)^2$ est justifiée si l'on prend l'énergie E_0 proche du centre de la bande dominante pour un atome donné. Cette opération étant singulière pour chaque atome, nous aurons plusieurs énergies pivot $E_{0,l}^n$ avec $n = 0, 1, 2, 3...$ (la signification du l ne viendra que plus tard, lorsque nous voudrons raffiner cette méthode grâce à des orbitales locales). L'équation (1.31) devient donc :

$$\phi_K^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \, u_l^\alpha(r', E_{1,l}^n) + B_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \, \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^n) \right) Y_m^l(\hat{r'}) & \vec{r'} \in S \end{cases} \tag{1.32}$$

Pour diminuer le temps de calcul, on peut choisir d'augmenter R_{min}. Pour conserver un niveau de précision équivalent, il nous faut conserver le même $R_{min}K_{max}$, ce qui nous permet de diminuer K_{max}. Ces deux actions consistent à diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires à décrire l'espace interstitiel plus petit et donc de recourir à plus d'harmoniques sphériques pour décrire le surcroît de volume des sphères atomiques. En diminuant K_{max}, nous diminuons la matrice à diagonaliser, ce qui diminue le temps de calcul lié à la diagonalisation.

1.4.3 La base LAPW+LO

Le problème de la méthode LAPW est quelle ne discrimine pas entre les électrons de coeur et ceux de valence. Il peut arriver que deux états avec un même l mais des indices de bande n différents soient tout deux des états de valence. Certains états de valence sont fortement liés (très proches des états de coeur), il sont appelés états de *semi-coeur*. Pour mieux décrire ces états, on peut ajouter un nouveau jeu de fonctions aux fonctions de base, les orbitales locales. Ceci peut être fait en utilisant

d'une part, l'énergie de linéarisation $E^{\alpha}_{(1,l)}$ et d'autre part, une énergie $E^{\alpha}_{(2,l)}$. Cette dernière, cible précisément l'état de plus basse énergie, parmi les deux états donnés avec le même l mais un n différent. Ainsi, le nouvel ensemble de fonctions qui peuvent être utilisées en plus des LAPW est donné par :

$$\phi^{\alpha,LO}_{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 \qquad \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A^{\alpha,LO}_{l,m} u^{\alpha}_{l}(r', E^{n}_{1,l}) + \; B^{\alpha,LO}_{l,m} \dot{u}^{\alpha}_{l}(r', E^{n}_{1,l}) + \; C^{\alpha,LO}_{l,m} u^{\alpha}_{l}(r', E^{n}_{2,l}) \right) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \times \quad Y^{l}_{m}(\hat{r'}) \qquad \vec{r'} \in S \end{cases} \tag{1.33}$$

Dans la mesure où les orbitales locales ne sont centrées que sur un atome, elles n'ont pas besoin d'être connectées à la partie interstitielle, d'où l'absence des vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{K}$ dans (1.33). Les coefficients A, B et C sont là pour satisfaire les conditions au bord de la sphère.

1.4.4 la base APW+lo

Le problème de la base des APW était sa dépendance en énergie, résolue par la base des LAPW+LO. Cette dépendance en énergie n'est supprimée qu'au prix d'une plus grande base. La méthode APW+lo propose de résoudre à la fois le problème de la dépendance en énergie de la base et celui de l'augmentation de sa taille. Pour ce faire, nous utilisons la définition des fonctions de la base APW :

$$\phi^{\vec{k}}_{K}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad \vec{r} \in I \\ \\ \sum_{l,m} A^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}_{l,m} \, u^{\alpha}_{l}(r', E) \, Y^{l}_{m}(\hat{r'}) \quad \vec{r} \in S \end{cases} \tag{1.34}$$

en y ajoutant des orbitales locales,

$$\phi^{\alpha,lo}_{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 \quad \vec{r} \in I \\ \\ \sum_{l,m} \left(A^{\alpha,lo}_{l,m} u^{\alpha}_{l}(r', E^{n}_{1,l}) + \; B^{\alpha,lo}_{l,m} \dot{u}^{\alpha}_{l}(r', E^{n}_{1,l}) \right) Y^{l}_{m}(\hat{r'}) \; \vec{r} \in S \end{cases} \tag{1.35}$$

Elles doivent respecter les conditions aux limites suivantes:

$$\begin{cases} u_l^\alpha(\vec{r'}, E_{1,l}^n)|_{r=S} = 0 \\ \\ \dot{u}_l^\alpha(\vec{r'}, E_{1,l}^n)|_{r=S} \neq 0 \end{cases} \tag{1.36}$$

Grâce à cette méthode, nous pouvons avoir autant de fonctions de base supplémentaires que nécessaire, ces fonctions supplémentaires ne dépendant pas de l'énergie.

1.5 Calcul de la structure de bandes et des densités d'états totale et partielles avec $Wien2k$

Les états de Bloch ψ_i d'énergie E_i calculés en résolvant l'équation de Kohn et Sham ne sont, *à priori*, que des intermédiaires de calcul permettant de calculer l'énergie et la densité de l'état fondamental. Bien que ces états ψ_i soient en principe sans signification physique forte, l'expérience montre que les énergies E_i prennent bien souvent des valeurs assez proches de l'énergie des états électroniques mesurée par diverses spectroscopies. Cette correspondance est observée dans la plupart des cas, sauf pour les systèmes isolants ou semi-conducteurs pour lesquels les énergies E_i ne parviennent pas à prédire correctement la largeur des bandes interdites. A ces réserves près, nous utiliserons donc les énergies E_i où $i = \{\uparrow ou \downarrow, \vec{k}\}$ pour calculer la structure de bandes des électrons de spin majoritaire et minoritaire.

La densité d'états locale $\rho(\vec{r}, E)$ est définie par :

$$\rho(\vec{r}, E) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \ \delta(E - \epsilon_i) \tag{1.37}$$

Lorsque l'on intègre $\rho(\vec{r}, E)$ sur une sphère atomique donnée, on obtient la contribution de l'atome à la densité d'états. Le code $Wien2k$ permettant de développer les ψ_i sur une base d'harmoniques sphériques dans la sphère atomique, via les bases APW ou LAPW, les coefficients $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ de ce développement peuvent être exploités pour calculer la contribution des orbitales atomiques s, p ou d de l'atome aux états électroniques. On obtient ainsi les densités d'états partielles $\rho_s(E)$, $\rho_p(E)$, $\rho_d(E)$ pour cet atome. La densité d'états totale du cristal ou de la supercellule s'obtient en intégrant $\rho(\vec{r}, E)$ sur la cellule primitive.

Chapter 2

Les dichalcogénures de métaux de transition et leurs applications dans des dispositifs pour l'électronique

2.1 Les Dichalcogénures de Métaux de Transition

Les dichalcogénures de métaux de transition ou TMDC (Transition Metal Dichalcogenides) sont des cristaux bidimensionnels composés d'un métal de transition M appartenant au groupe V (V, Nb, Ta) ou VI (Cr, Mo, W) du tableau périodique et d'un chalcogène nommé ici X (S, Se et Te). Ainsi, on représente un TMDC avec la formule MX_2. Les TMDCs sont caractérisés par une structure en multi-feuillets, avec des liaisons covalentes dans le plan de chaque feuillet et des liaisons de Van-der-Waals entre feuillets successifs. Chaque feuillet de TMDC est composé d'un plan d'atomes métalliques pris en sandwich entre deux plans de chalcogène [24]. Cette structure favorise une organisation en mono- ou multi-couches [25]. Comme nous allons le voir dans ce chapitre, certains TMDCs semi-conducteurs, comme ceux étudiés dans cette thèse (MoS_2, WSe_2), ont la propriété de passer d'un gap indirect pour un cristal massif à un gap direct lorsqu'ils sont en mono-feuillet. Cette propriété est d'autant plus intéressante qu'il est possible d'obtenir un mono-feuillet de TMDC par exfoliation, étant donné que chaque feuillet est relié au suivant par des forces faibles (forces de Van-der-Waals). Cette possibilité d'isoler un mono-feuillet de TMDC a suscité un engouement récent pour cette classe de matériaux. La compréhension de

leurs propriétés électroniques et de leurs propriétés de spin permettrait le développement de potentielles futures applications en nano-électronique (Field Effect Transistors FET, MOSFET, etc...), en optoélectronique (diodes électro-luminescentes LED, phototransistors, etc ...) et en spintronique (spin-FET [26]). L'étude intensive des TMDCs fait suite à celle du graphène [27], autre cristal bidimensionnel, dont les porteurs de charge possèdent une très grande mobilité (10^5 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ à température ambiante) lorsque le feuillet de graphène est encapsulé entre deux feuillets de nitrure de bore hexagonal (h-BN) [28]. Les TMDCs présentent, quant à eux, une plus faible mobilité. Certains TMDCs présentent une propriété d'ambipolarité : on peut y injecter à la fois des électrons et des trous dans le même dispositif et ceci par le même canal (les électrons et les trous allant dans des directions opposées) [29]. Il existe pléthore d'études sur les différents TMDCs. Nous limiterons volontairement notre bilan bibliographique à celles portant sur MoS_2 et WSe_2.

2.1.1 MoS_2, un semi-conducteur bidimensionnel

Initialement utilisé comme lubrifiant solide du fait de sa haute stabilité thermique et chimique [30], MoS_2 est un molybdénite que l'on trouve en abondance dans l'écorce terrestre [31], principalement sur le continent Américain (voir figure 2.1). Bien que

FIGURE 2.1: Minerai de MoS_2

possédant de nombreuses possibilités d'application, MoS_2 a été utilisé exclusivement en tant que lubrifiant jusqu'à récemment [31]. C'est à la suite d'avancées dans des domaines techniques relatifs à la synthèse et à la préparation d'échantillons, comme la CVD (Chemical Vapor Deposition) [32] et l'exfoliation [33], que MoS_2 a regagné en intérêt, mais cette fois dans les domaines des semi-conducteurs, du photovoltaïque [34], de la catalyse chimique, de la photo-dissociation de l'eau et non-plus exclusivement dans celui des lubrifiants secs.

Structure atomique de MoS_2

MoS_2, comme tous les TMDCs, a une structures hexagonale [34], avec différents polytypes : trigonal prismatique (groupe D_{3h}) ou octaédrique (groupe D_{3d}), voir figure 2.2 [35]. L'apparente bidimensionnalité des feuillets de TMDCs est due à une

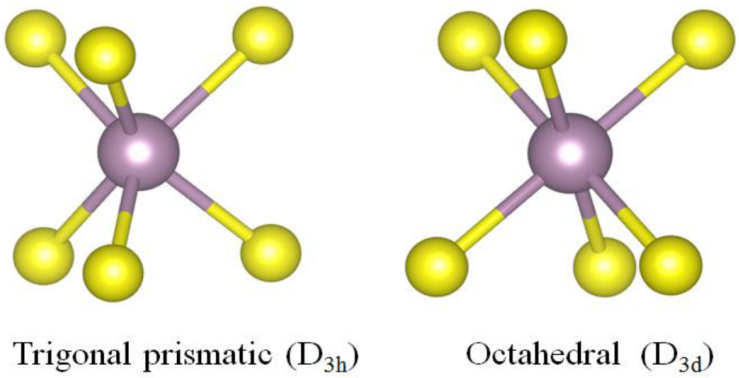


FIGURE 2.2: Structure atomique des polytypes de MoS_2 (figure issue de [35]).

forte anisotropie entre les liaisons fortes intra-plan et les faibles liaisons inter-plans [36]. Dans les chapitres suivants, nous ne considérerons que les mono-feuillets de MoS_2. Nous désignerons par $1H - MoS_2$ un mono-feuillet trigonal prismatique de MoS_2, alors que $1T - MoS_2$ désigne un mono-feuillet octaédrique. $2H - MoS_2$ et $2T - MoS_2$ désignent les matériaux massifs correspondants. Les deux polytypes $1H$ et $1T$ ont des propriétés physiques différentes. En effet, le MoS_2 trigonal prismatique est un semi-conducteur, alors que le MoS_2 octaédrique est un métal. La phase semi-conductrice est stable, alors que celle métallique est instable. On peut passer de mono-feuillets dans la phase $1T - MoS_2$ à un multi-feuillets de structure $2H - MoS_2$ en augmentant la température [25], ce qui indique une transition de phase. Structurellement, la maille élémentaire du cristal massif de MoS_2 de structure trigonale prismatique [35, 37] a des paramètres mesurés expérimentalement $a = 3.16$ $\AA$ et $c = 12.294$ $\AA$ [38]. Seul le paramètre a est important pour la description du mono-feuillet de MoS_2. Dans la table 2.1, sont rapportées les différentes valeurs du paramètre de maille a calculées pour un mono-feuillet, en précisant la

code	fonctionnelle	a($\AA$)	$\Delta E_g(eV)$	ref
Quantum Expresso	PW91	3.195	1.57	[39]
VASP	PW91	3.20	1.57	[40]
SIESTA	LDA GGA	3.13 3.23	1.89 1.55	[37]
VASP	PBE	3.16	1.78	[41]
C09	PBE PBE0	3.173 3.143	- -	[42]
QE	PBE	3.194	1.96	[38]
VASP	PBE LDA	3.19 3.13	1.67 1.86	[43]
EX!TING	PW	3.122	1.79	[44]

Table 2.1: Tableau récapitulant les valeurs calculées dans la littérature pour le paramètre de maille a et pour l'énergie ΔE_g de la bande interdite, pour un mono-feuillet de MoS_2.

fonctionnelle et le code utilisés. La largeur de la bande interdite calculée est également indiquée dans ce tableau.

Il apparaît que le paramètre de maille a calculé par des méthodes *ab-initio* varie entre 3.122 $\AA$ et 3.195 $\AA$, en fonction de la fonctionnelle et du code utilisés. Le code et la façon dont le calcul des états électroniques est implémenté peuvent faire une légère différence, notamment entre un code "tous électrons" (ex: $Wien2k$) et un code qui ne calcule que les bandes de valence (ex: VASP).

Structure de bandes de MoS_2

Le cristal de MoS_2 massif présente un gap indirect entre le point Γ et un point de la zone de Brillouin situé entre Γ et K, comme le montrent les calculs effectués en 1973 par Mattheiss et dont les résultats sont représentés sur la figure 2.3 [45].

La valeur de la bande interdite déduite de ces calculs est d'environ $1\,eV$. Cette bande interdite a été mesurée expérimentalement à $1.23\,eV$ [46]. Les calculs *ab-initio* de la structure de bandes montrent que l'on passe d'un gap indirect pour MoS_2 massif à un gap direct pour le mono-feuillet de MoS_2, comme l'a montré la référence [41]. Ce résultat a été confirmé dans la référence [46], qui a étudié l'évolution de la structure de bandes, lorsque l'on passe de MoS_2 massif au quadri-feuillets puis au bi-feuillets et au mono-feuillet, comme le montre la figure 2.4. Dans sa forme mono-feuillet, les expériences [1] et les calculs [47] montrent que MoS_2

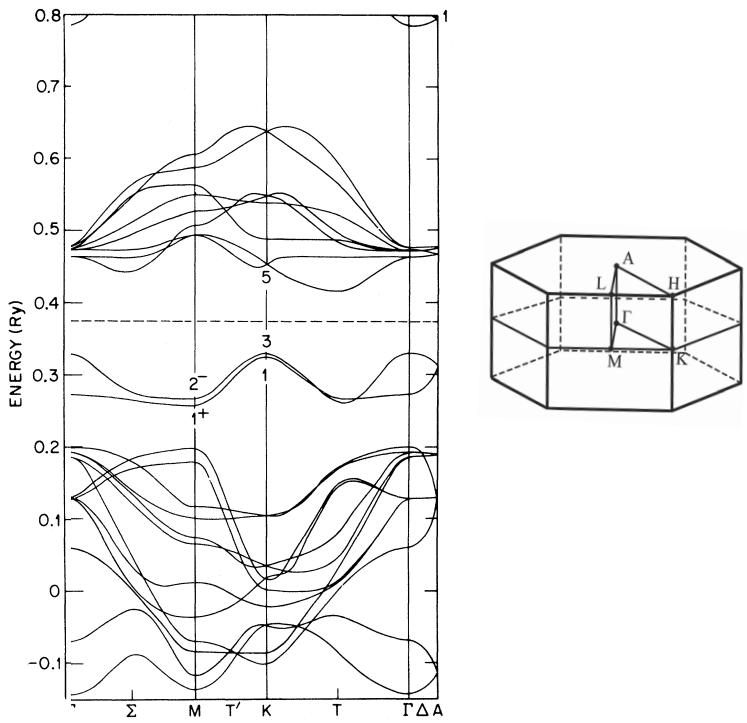


FIGURE 2.3: Structure de bandes du cristal massif de MoS_2 calculée par des méthodes *ab-initio* dans la référence [45].

possède un gap direct au point K de la zone de Brillouin. L'énergie de la transition optique mesurée (dominée par les effets excitoniques) et d'environ $1.8\,eV$.

L'absence de symétrie d'inversion (groupe d'espace D_{3h} [38]), le grand numéro atomique des atomes de Mo et donc les effets non négligeables du couplage spin-orbite, ainsi que le confinement quantique lié au caractère bidimensionnel de MoS_2 conduisent à des levées de dégénérescence dans la bande de valence et dans la bande de conduction [8], comme on le voit sur la figure 2.5.

Ces levées de dégénérescence séparent les bandes d'énergie des électrons de spin $\uparrow$ de celles des électrons de spin $\downarrow$, au niveau des vallées situées aux points K de la zone de Brillouin. Cette levée de dégénérescence entre les bandes de conduction (ou de valence) de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ est inversée entre les vallées K^+ et K^-, qui deviennent non équivalentes [48], voir figure 2.6. Cette différence entre vallées K^+ et K^- pourrait donner naissance à une électronique basée sur le degré de liberté de vallée ("valléetronique") pour porter l'information [31]. Par ailleurs, cette levée de dégénérescence aux points K^+ et K^- devrait permettre d'adresser un spin particulier d'une bande d'énergie. Quantitativement, pour le mono-feuillet de MoS_2, la levée de dégénérescence est de $3\,meV$ entre les électrons de spin $\uparrow$ et ceux de spin $\downarrow$,

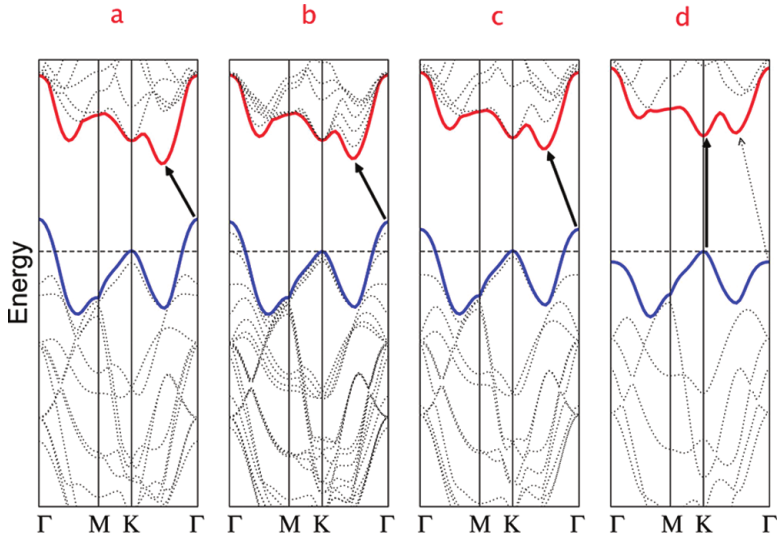


FIGURE 2.4: Structure de bandes calculée par des méthodes *ab-initio* pour un cristal de MoS_2, (**a**) massif, (**b**) quadri-feuillets (**c**) bi-feuillets, (**d**) mono-feuillet. Les flèches noires repèrent le gap indirect ou direct. Figure issue de [46].

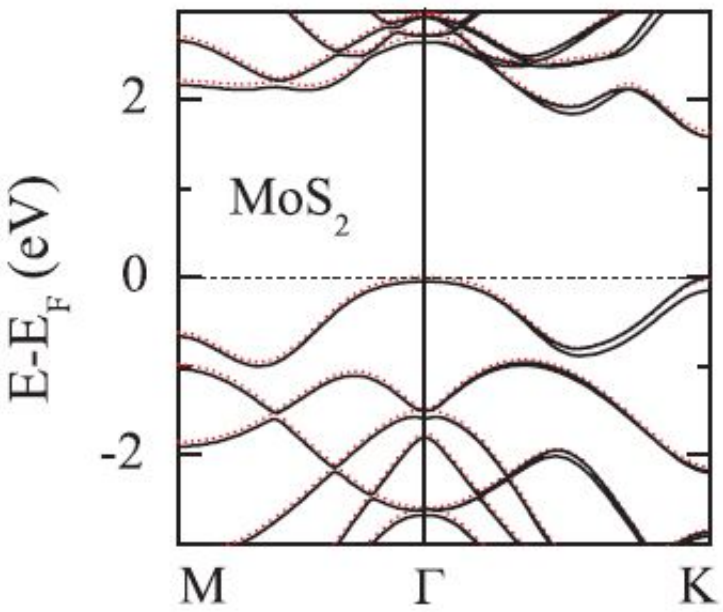


FIGURE 2.5: Structure de bandes de MoS_2 mono-feuillet calculée par des méthodes *ab-initio* en tenant compte du couplage spin-orbite. Les effets du couplage spin-orbite peuvent être mis en évidence en comparant cette figure avec la figure 2.4. Figure issue de [47].

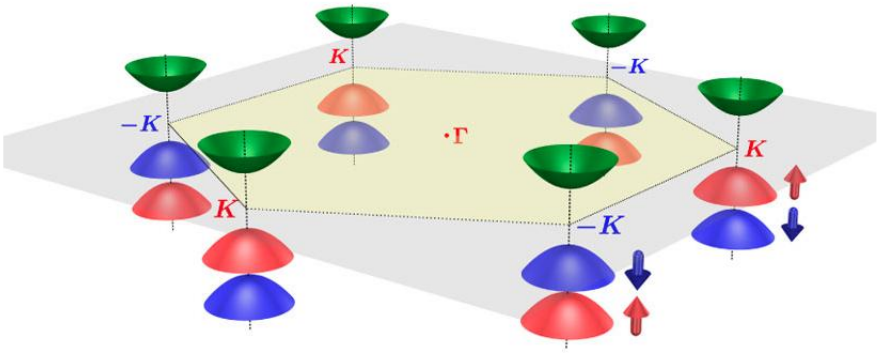


FIGURE 2.6: Vue schématique de la levée de dégénérescence entre les différentes vallées et pour les deux états de spin. Figures issue de l'article de Xiao *et al.* [48].

au bas de la bande de conduction et de 148 meV au sommet de la bande de valence [47].

Avantages de MoS_2 par rapport au graphène

Les premières recherches sur des matériaux bidimensionnels ont porté sur le graphène. C'est un matériau exclusivement composé de carbone avec une maille élémentaire hexagonale. Le graphène est remarquable du fait de sa grande résistance mécanique et du fait de sa qualité cristalline et des ses propriétés électroniques. Comme nous l'avons déjà dit, le graphène se caractérise par une grande mobilité des porteurs, surtout lorsqu'il est encapsulé entre deux feuillets de nitrure de bore hexagonal (h-BN) [28, 30]. Le graphène possède malheureusement une largeur de bande interdite nulle (c'est un semi-métal). L'intérêt d'en faire un transistor à effet de champ (ou FET pour Field Effect Transistor en anglais) est donc réduit, du fait d'un ratio *on/off* faible [25]. Les mono-feuillets de TMDC représentent quant à eux une alternative pour élaborer des composants électroniques basés sur un cristal bidimensionnel, avec la possibilité de contrôler la largeur de la bande interdite. Celle-ci diffère d'un TMDC à l'autre (avoir une largeur de bande interdite suffisamment grande est important pour contrôler et augmenter le ratio *on/off* des dispositifs [3]). Il est important que le ratio *on/off* soit élevé, car cela assure un fort contraste pour la lecture de l'information (dispositif ouvert ou fermé) stockée dans un transistor. De plus, les feuillets de TMDC tels que MoS_2 ne présentent pas de liaisons pendantes pouvant nuire à la performance des transistors. MoS_2 est à la fois stable chimiquement et thermiquement. Il ne commence a s'oxyder qu'à partir de 85°C et au bout de 100 h

à haute température [49]. Il est naturellement disponible à l'état cristallin dans de nombreuses mines [30]. Les mono-feuillets de TMDC présentent souvent une mobilité de porteurs de charge inférieure à celle du graphène qui vaut $\mu \approx 100\, cm^2 V^{-1} s^{-1}$. La mobilité à température ambiante des TMDCs est cependant passée d'une valeur comprise entre 0.5 et $3\, cm^2 V^{-1} s^{-1}$ en 2005 [50] à $200\, cm^2 V^{-1} s^{-1}$ dans les mesures les plus récentes [3]. Cette amélioration est due à une meilleur qualité cristalline. Notons que l'encapsulation par *h-BN* a également permis d'augmenter la mobilité. Cette amélioration de la mobilité est importante pour avoir des composants plus rapides, afin de faire plus d'opérations dans un court laps de temps. De même, le ratio *on/off* des mono-feuillets de TMDC a atteint une valeur de 10^8 [3]. Il est même annoncé pouvoir atteindre une valeur théorique supérieure à 10^{10} [51], ce qui en fait un matériau de choix pour l'élaboration d'un transistor (notons que MoS_2 est plus facilement dopé n que p).

2.1.2 WSe_2, un autre semi-conducteur bidimensionnel

Le TMDC WSe_2 est semi-conducteur, tout comme MoS_2. Il est lui aussi de structure trigonale prismatique (D^1_{3h}). Il est moins sensible à l'humidité que MoS_2 et s'oxyde moins, sous forme de matériau massif tout du moins [52, 53].

La transition d'un gap indirect vers un gap direct apparaît également pour WSe_2, lors du passage d'une structure multi-feuillets à une structure mono-feuillet. Une des différences entre MoS_2 et WSe_2 est le numéro atomique des atomes du TMDC, qui est nettement supérieur pour WSe_2. Les effets du couplage spin-orbite seront donc plus forts dans WSe_2 qu'ils ne l'étaient dans MoS_2. L'introduction du chalcogène Se à la place de S a pour conséquence d'augmenter le paramètre de maille [54] qui est supérieur pour WSe_2 ($a = 3.28\, \AA$ [55], $3.31\, \AA$ [37], $3.26\, \AA$ [56]) si on le compare à celui de MoS_2 ($a = 3.16\, \AA$). Les mobilités des porteurs de charge sont comparables entre les mono-feuillets de MoS_2 et WSe_2. Ce dernier semble représenter une meilleure alternative pour des applications en optoélectronique [55]. En effet, les transitions optiques possèdent des largeurs de raie nettement plus fines dans WSe_2. Le rendement de luminescence est également clairement plus élevé à température ambiante. Notons cependant qu'il a été montré très récemment que l'encapsulation de MoS_2 par $h-BN$ permet une réduction considérable de la largeur de sa raie d'émission [57].

Structure électronique de WSe_2

WSe_2 massif possède un gap indirect dont la valeur, estimée à température ambiante, varie entre 1.16 eV et 1.219 eV [58, 59, 60]. Ces valeurs ont été obtenues par extrapolation d'une mesure d'absorption optique en bord de bandes. Cet ordre de grandeur de la valeur de la bande interdite du cristal massif a été confirmée en combinant des mesures de photoémission, de photoémission inverse et des calcul *ab-initio* [61]. Les auteurs de cette publication ont calculé la structure de bandes du cristal massif. Leurs résultats sont représentés sur la figure 2.7 et ils obtiennent un gap indirect de $0.8\,eV$, en utilisant l'approximation de la densité locale.

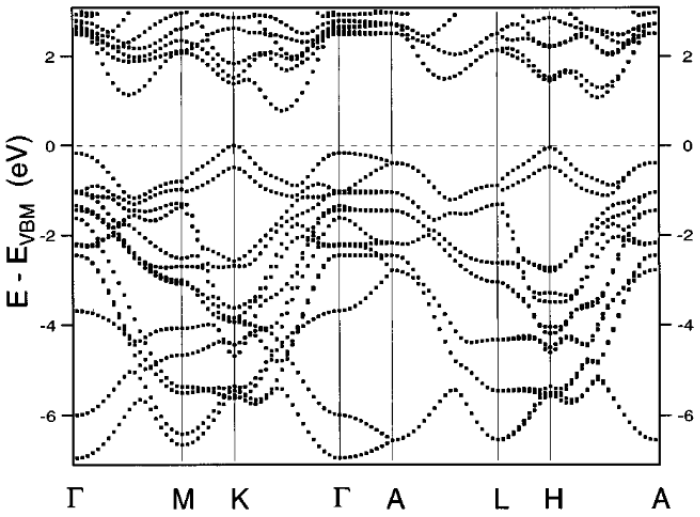


FIGURE 2.7: Structure de bandes du cristal de WSe_2 massif. Cette figure est issue de [61].

Ces auteurs montrent également que le sommet de la bande de valence au point K est situé $170\,meV$ au-dessus du sommet de la bande de valence en Γ, ceci indépendamment de la prise en compte ou non du couplage spin-orbite. Ils ont par ailleurs montré que les fonctions d'onde associées au sommet de la bande de valence au point Γ sont combinaisons linéaires d'orbitales atomiques hors-plan $4p_z$ des atomes de Se

et $5d_{z^2}$ des atomes W, alors qu'elles sont combinaisons linéaires d'orbitales atomiques $5d_{xy}$ et $5d_{x^2-y^2}$ du tungstène au point K. WSe_2 est un matériau bien plus bidimensionnel en bord qu'au centre de la zone de Brillouin, puisque les orbitales majoritairement présentes en Γ sont perpendiculaires aux feuillets, alors que celles en K sont couchées dans le plan des feuillets de WSe_2. Ceci est également confirmé par la dispersion des états électroniques dans la direction perpendiculaire aux plans de WSe_2. Cette dispersion est non-négligeable dans la direction $\Gamma - A$ ($\vec{k}_{//} = \vec{0}$ et $k_z \neq 0$) sur la figure 2.7, alors qu'elle est beaucoup moins importante dans la direction $K - H$ de la première zone de Brillouin ($\vec{k}_{//} = \overrightarrow{\Gamma K}$ et $k_z \neq 0$) comme on le voit sur la figure 2.8, que le couplage spin-orbite soit pris en compte ou pas. Cela signifie que le gaz d'électrons ou de trous occupant les vallées K^+ et K^- auront un comportement proche d'un gaz bidimensionnel, y compris lorsque le TMDC est massif.

Pour un mono-feuillet de WSe_2, des calculs de structure de bandes ont montré que le gap est direct au point K de la zone de Brillouin [47], comme le confirment les courbes rouges sur la figure 2.9. Kumar *et al.* ont confirmé ce résultat et ont obtenu une largeur de bande interdite de $1.71\,eV$ [37], en utilisant l'approximation de la densité locale, sans tenir compte du couplage spin-orbite.

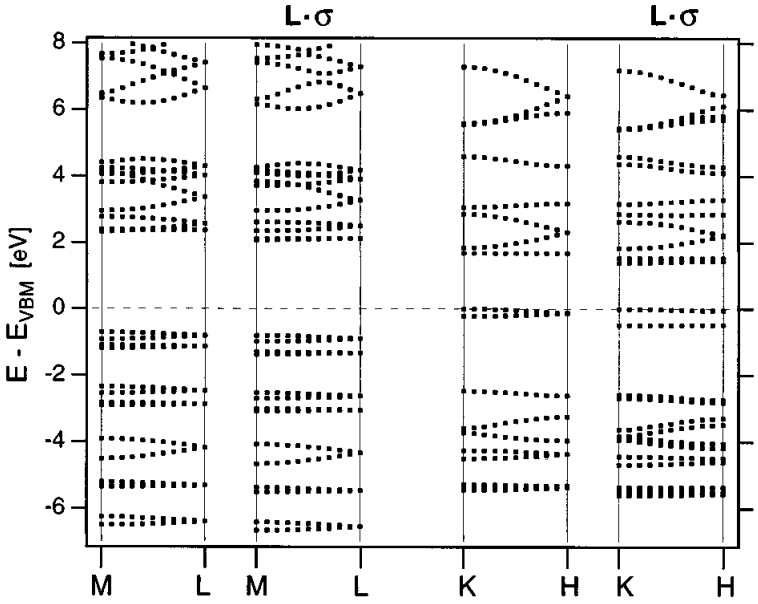


FIGURE 2.8: Structure de bandes du cristal de WSe_2 massif, dans les directions $K-H$ et $M-L$. Le couplage spin-orbite est matérialisé par la notation $L \cdot \sigma$. Cette figure est extraite de [61].

Les effets du couplage spin-orbite, importants dans WSe_2, sont mis en évidence dans [47], voir figure 2.9. La levée de dégénérescence de la bande de valence calculée par ces auteurs au point K de la zone de Brillouin vaut $456\,meV$ (pour la bande de conduction, elle est d'environ $30meV$), voir courbes noires sur la figure 2.9.

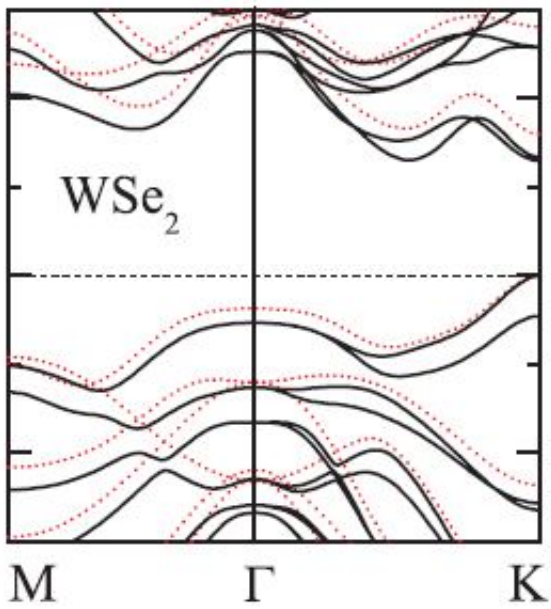


FIGURE 2.9: Structure de bandes du monofeuillet de WSe_2, calculée sans tenir compte du couplage spin-orbite (courbes rouges) et en tenant compte du couplage spin-orbite (courbes noires). Figure issue de [47].

2.2 h-BN un isolant bidimensionnel

A la fin de cette thèse, nous ouvrirons certaines perspectives au cours desquelles nous envisagerons d'intercaler un mono-feuillet de h-BN entre un mono-feuillet de TMDC et une surface métallique magnétique. C'est pourquoi nous avons choisi, dans cette courte section, de présenter rapidement les propriétés physiques d'un mono-feuillet de nitrure de bore hexagonal, telles qu'elles sont décrites dans la littérature.

h-BN est constitué de feuillets liés par des liaisons de Van-der-Waals. Il est souvent qualifié de graphène blanc, du fait de liaisons inter-feuillets similaires à celles du graphène. Le paramètre de maille expérimental de h-BN, dans le plan des feuillets, vaut $a^{exp} = 2.504\,\AA$ [62]. Par le calcul, on peut obtenir un paramètre de maille $a = 2.490\,\AA$ (LDA) ou $a = 2.510\,\AA$ (VdW-DF) [63]. Structurellement parlant,

la cellule élémentaire de h-BN est hexagonale compacte (hcp, groupe de symétrie $p-6m2$). Il possède des liaisons covalentes sp^2 qui sont responsables de sa structure hexagonale.

Le nitrure de bore hexagonal, est un semi-conducteur bidimensionnel à grand gap, dont la bande interdite mesurée expérimentalement est estimée à $5.97\,eV$ [64, 65, 66]. La nature de la bande interdite, controversée jusqu'à 2015, a été clarifiée par Cassabois *et al.* . Cette équipe fait état d'un gap indirect de largeur $5.995\,eV$. Les propriétés optiques de h-BN sont fortement influencées par les transitions assistées par phonons [67]. La structure de bandes de $h-BN$, calculée par des méthodes *ab-initio*, confirme le grand gap de ce cristal, même si la largeur de bande interdite calculée est inférieure à celle mesurée [64], voir figure 2.10.

Concernant le type de liaisons que peut présenter h-BN avec des métaux, notons deux types de configurations : h-BN peut présenter des liaisons covalentes avec le cobalt et le titane (0001), ou encore avec le nickel et le palladium (111), et des liaisons de Van-der-Waals avec le cuivre, le platine, l'argent, l'or, ou encore l'aluminium (111). De plus, h-BN forme une structure commensurable avec les surfaces de cobalt $Co(0001)$ et de nickel $Ni(111)$. Les forces de liaison entre couches atomiques sont dans ce cas plus fortes que les forces appliquées à la structure du fait du désaccord paramétrique. Ceci permet d'éviter la formation de défauts lors du dépôt de ces métaux sur h-BN .

h-BN étant intrinsèquement isolant [66], il pourrait servir d'espaceur pour de future hétéro-structures. Il possède une grande stabilité chimique et une haute conductivité thermique. Dean *et al.* [68] ont étudié les caractéristiques complémentaires des constituants d'une bi-couche graphène/h-BN et ils ont montré que les dispositifs électroniques à base de graphène déposé sur h-BN sont plus performants que ceux à base de graphène déposé sur SiO_2. Par ailleurs, h-BN est un matériau de choix contre la corrosion galvanique. Il pourrait donc être utilisé pour empêcher la corrosion de surfaces métalliques [69].

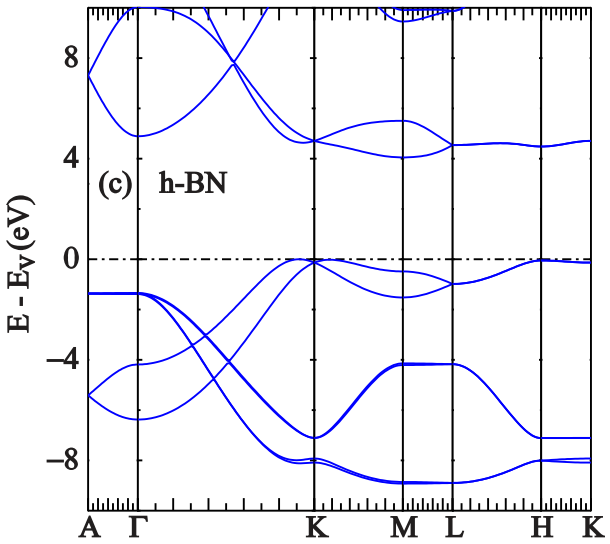


FIGURE 2.10: Structure de bandes d'un cristal de *h-BN* massif, calculée avec des méthodes *ab-initio*. Figure issue de [70].

2.3 Contacts Métal ferromagnétique-TMDC

2.3.1 Nécessité des contacts Métal/TMDC

Les TMDCs possèdent un fort potentiel pour la fabrication de composants pour l'électronique ou pour la spintronique. La loi empirique de Moore prédit un doublement du nombre de transistors sur une puce de silicium tous les deux ans. Ce doublement doit s'accompagner d'une diminution toujours plus importante de la taille des transistors. Bien que la micro-électronique ait fait ses preuves dans le domaine de la miniaturisation, il arrivera un moment où l'on ne pourra plus diminuer physiquement la taille des transistors basés sur des semi-conducteurs classiques tels que *Si* ou *Ge* sans avoir affaire à des courants de fuite empêchant leur fonctionnement, ou à un comportement des électrons qui relèvera d'une physique totalement différente. Pour mémoire, les transistors FinFET construit en 2017 par Samsung ont une taille de $10\,nm$.

Les cristaux semi-conducteurs naturellement bidimensionnels permettraient de franchir de nouvelles étapes de miniaturisation inaccessibles aux semi-conducteurs tridimensionnels, car ils possèdent déjà une épaisseur de l'ordre de quelques angströms. La difficile modification du graphène pour faire apparaître une bande interdite dans sa structure de bandes revêt peu d'intérêt, puisque la conductivité du graphène

modifié rejoint celle du silicium [3]. Une véritable alternative pourrait donc venir des mono-feuillets de TMDC semi-conducteurs, qui pourraient constituer la partie active de nouveaux composants pour la nanoélectronique. Il serait alors possible de continuer à diminuer la taille des transistors, que l'on pourrait même rendre flexibles et transparents [25, 71, 72, 73, 74]. De même, de nouveaux composants pour la spintronique et l'optoélectronique (émetteurs ou récepteurs de lumière) à base de TMDC pourraient être envisagés. Il est donc nécessaire de pouvoir connecter efficacement les mono-feuillets de TMDCs intégrant ces composants, afin de pouvoir y injecter des courants de charge et/ou de spin. En ce sens, l'étude des interfaces métal/TMDC est essentielle, car c'est au niveau de ces interfaces que les porteurs sont injectés. Il faut donc connaître la structure électronique de ce type d'interfaces.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux cas des composants pour la spintronique et à la possibilité d'injecter du spin dans un TMDC via une électrode magnétique. Nous allons tout d'abord décrire les principaux dispositifs spintroniques qui pourraient être concernés par cette étude, puis nous ferons un bilan bibliographique sur les interfaces métal/MoS_2 et métal/WSe_2.

2.3.2 Les dispositifs de la spintronique et l'injection de spin dans un semi-conducteur

La spintronique, qui réunit des concepts issus de la micro-électronique et du magnétisme, semble être un domaine idéal pour continuer à miniaturiser des composants. En effet, les composants spintroniques pourraient être utilisés pour manipuler de l'information en faisant circuler des courants de spin plutôt que des courants de charge, ce qui permettrait une consommation d'énergie moindre et une plus longue durée de vie des composants. Ces composants sont les vannes de spin (dont le fonctionnement repose sur la notion de magnéto-résistance géante ou GMR), les jonctions tunnel magnétiques (basées sur la magnéto-résistance tunnel ou TMR) et potentiellement les spin-FET.

Depuis la découverte de la GMR par A. Fert et P. Grünberg en 1988 [75, 76], le développement spectaculaire de la spintronique a été rendu possible grâce aux composants à base de métaux férromagnétiques ou d'oxydes magnétiques. Les composants développés dans ce contexte ont donné lieu à des applications telles que les mémoires magnétiques (MRAM) et les têtes de lecture de disques durs à base de

vannes de spin ou de jonctions tunnel magnétiques. Depuis une quinzaine d'années, d'intenses recherches sont menées pour élaborer également des composants spintroniques à base de semi-conducteurs, voire de semi-conducteurs bidimensionnels tels que les TMDCs. Une des difficultés est alors d'injecter électriquement un courant polarisé en spin dans le semi-conducteur, essentiellement à l'aide d'une électrode magnétique.

Ce problème est bien connu dans le cadre des semi-conducteurs tridimensionnels et l'on sait actuellement injecter du spin dans Si [77], Ge [78], $GaAs$ [79, 80, 81], via un contact électrique avec une électrode magnétique. Pour éviter le problème de désaccord d'impédance entre le métal et le semi-conducteur ("impedance mismatch" [13]), il est nécessaire d'injecter les porteurs polarisés en spin à travers une barrière tunnel, par exemple en intercalant un couche isolante entre le métal et le semi-conducteur. Pour tester le fonctionnement des injecteurs de spin, il est essentiel de déterminer si l'injection a effectivement eu lieu. Pour ce faire, on peut créer une diode (spin LED) qui, si l'injection par contact électrique a eu lieu, produira de la lumière polarisée circulairement, via une recombinaison radiative de porteurs de charge dans le dispositif : si les porteurs de charge sont bien polarisés en spin, alors la lumière émise sera polarisée circulairement. Les règles de sélection décrivant le mécanisme de recombinaison radiative font le lien entre la polarisation circulaire de la lumière émise et la polarisation en spin des électrons. Cette méthode de détection présente l'intérêt d'être quantitative et indépendante de l'injecteur. Dans leur article, Fiederling *et al* [79] utilisent le semi-conducteur magnétique $Be_xMn_yZn_{1-x-y}Se$ comme aligneur de spin, ceci afin d'injecter du spin dans une spin LED à base de $GaAs$. Ils concluent que cet aligneur est une bonne solution (polarisation de spin des porteurs supérieure à 80%) pour injecter des spins à faible température (inférieur à $40\,K$). Cependant, si l'on veut travailler à température ambiante, il est nécessaire d'utiliser comme injecteur des métaux ferromagnétiques qui possèdent des températures de Curie supérieures à la température ambiante. Hanbicki *et al.* ont repris cette idée et ont utilisé une électrode de fer pour établir une fine barrière Schottky (qui joue le rôle de barrière tunnel) dans un empilement $Fe/(AlGaAs/GaAs)QW/AlGaAs$ en surdopant localement le semi-conducteur à l'interface [80]. Une injection de spin avec un taux de polarisation de 30% est mesurée pour ce système. Par la suite, pour augmenter l'efficacité de l'injection de spin dans $GaAs$, qui était limitée lorsqu'elle avait lieu à travers une barrière Schottky, Jiang *et al* [81] utilisent un autre injecteur

tunnel composé, cette fois, du métal ferromagnétique $CoFe$ et de l'isolant MgO. Un taux de polarisation circulaire de 52% est mesuré pour les photons émis à $100\,K$ sous un champ magnétique de $5\,T$. Ce taux de polarisation circulaire reste élevé à $290\,K$ (32%). Il est cependant plus faible à cause de la relaxation en spin dans le puits quantique $GaAs/AlGaAs$, relaxation en spin qui est elle-même dépendante de la température.

L'injection de spin dans un semi-conducteur tridimensionnel étant maintenant établie, le challenge suivant consiste à injecter du spin dans un semi-conducteur bidimensionnel. Les enseignements acquis sur les contacts métal ferromagnétique/semi-conducteur tridimensionnel ne peuvent, *à priori*, pas nous renseigner sur la physique qui sera à l'œuvre aux interfaces métal ferromagnétique/TMDC (mono-feuillet). Il faut étudier sous un nouvel angle ce nouveau type d'interfaces. En effet, la structure électronique du TMDC sera probablement modifiée par l'interface et il n'est pas certain que le caractère semi-conducteur du TMDC soit conservé au contact du métal ferromagnétique. Par ailleurs, l'injection d'un courant polarisé en spin devra peut-être être repensée dans le cas d'un TMDC : on ne sait par exemple pas s'il sera nécessaire d'intercaler une barrière isolante dans le dispositif, pour que l'injection de spin soit plus efficace.

Les premières tentatives pour injecter du spin dans un TMDC semi-conducteur n'ont pas été effectuées en utilisant une électrode magnétique, mais lors d'expériences d'optique. Mak *et al.* ont poursuivi leur étude initiale (qui montrait qu'un mono-feuillet de MoS_2 a des propriétés optiques radicalement différentes de celles d'un multi-feuillets, son gap étant direct [1]), en étudiant l'absorption d'un faisceau de photons polarisés circulairement par un mono-feuillet de MoS_2 : ils ont démontré que l'on peut adresser une vallée particulière (K^+ ou K^-) et donc un spin particulier (les indices de vallée et de spin étant fortement couplés) avec de la lumière polarisée circulairement droite ou gauche [82]. Le processus d'absorption d'un photon polarisé circulairement et impliquant les états électroniques des vallées K^+ et K^- est décrit sur la figure 2.11. Sallen *et al* [83] ont démontré la stabilité d'un état de vallée suite à sa population sélective par des photons polarisés circulairement, la polarisation en vallée étant elle aussi robuste (90% à $4\,K$ et 40% à $300\,K$) et persistante sous un champ magnétique transverse de $9\,T$ à $4\,K$.

Ces résultats n'étaient qu'une première étape, car l'injection du spin dans un TMDC mono-feuillet se faisait, dans ce cas, par voie optique et non par contact

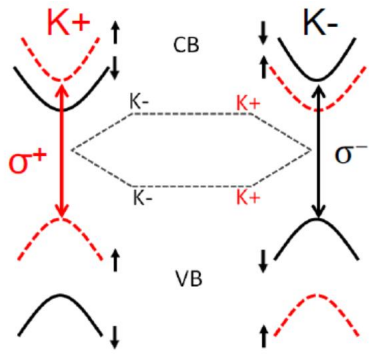


FIGURE 2.11: Représentation graphique des règles de sélection décrivant l'absorption d'un photon polarisé circulairement gauche ou droite, par les vallées K^+ et K^- d'un TMDC mono-feuillet.

avec une électrode magnétique, comme cela devrait être le cas pour un composant spintronique à base de TMDCs. Cette nouvelle étape à été franchie par Ye *et al.* qui ont montré qu'il était possible d'injecter des trous dans WSe_2 à partir du semi-conducteur ferromagnétique tridimensionnel $GaMnAs$ [84]. Le seul inconvénient de cette électrode magnétique est sa température de Curie, bien en dessous de la température ambiante (de l'ordre de $100K$ pour $GaMnAs$). Pour pallier à ce problème, il peut être envisagé d'utiliser des métaux ferromagnétiques dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante, comme le Cobalt, le Nickel ou encore le Fer. Plus récemment, Sanchez *et al.* [85] ont réalisé l'injection de trous dans la bande de valence de WSe_2 grâce à une électrode de permalloy $Ni_{0.8}Fe_{0.2}$. Ils ont mesuré une polarisation en spin des trous injectés de 17.5% à température ambiante. Liang *et al.* ont également démontré qu'il était possible d'injecter des spins d'électrons dans la bande de conduction d'un multifeuillet de MoS_2 à $12\,K$, grâce à une électrode de cobalt et au travers d'une barrière tunnel de MgO [86].

2.3.3 Bilan bibliographique sur les interfaces métal/MoS_2 et dispositifs associés

A. Interfaces métal (ferromagnétique)/$1H - MoS_2$

Allain *et al.* [5] distinguent deux topologies de contacts métal/TMDC : une avec des contacts au-dessus du feuillet de TMDC et l'autre avec des contacts en bord de feuillet, voir figure 2.12. Dans le cas de MoS_2, la première topologie est susceptible d'induire des liaisons covalentes entre le TMDC et le métal. Ces liaisons pourraient

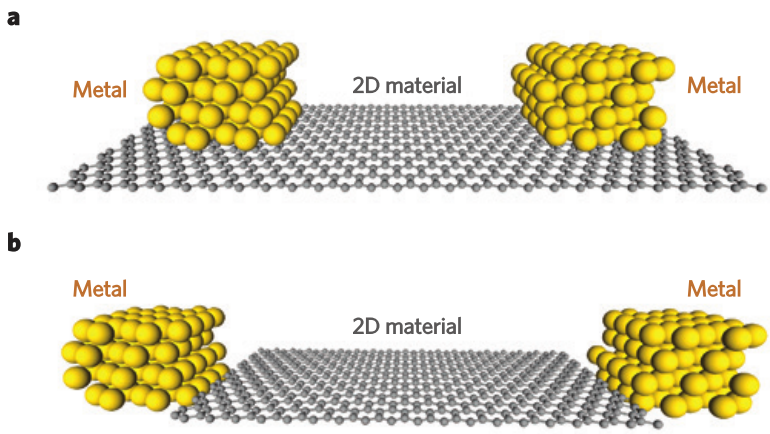


FIGURE 2.12: Contacts métal/MoS_2, **(a)** par le dessus **(b)** en bord du feuillet de TMDC. Figure extraite de la publication de Allain *et al.* [5].

donner lieu à des états électroniques dans le gap de MoS_2, susceptibles de changer la structure électronique du feuillet de MoS_2, éventuellement en le rendant métallique.

Les contacts entre un métal non-magnétique et MoS_2 ont donné lieu à plusieurs études, comme celle de Chen *et al.* [87] qui ce sont intéressés aux interfaces MoS_2/ Ru, Pd ou Ir. Ces auteurs ont montré que ces métaux non-magnétiques ont un faible désaccord paramétrique avec MoS_2, avec qui ils forment un contact de type barrière de Schottky. De plus, le niveau de Fermi subissant un ancrage partiel à ces interfaces, la hauteur de la barrière de Schottky dépend peu du travail de sortie de ces métaux (le concept de barrière de Schottky sera détaillé au chapitre suivant). Chen *et al.* stipulent que la proximité des couches atomiques métalliques vis-à-vis du mono-feuillet de MoS_2 est susceptible de modifier les propriétés électroniques de ce dernier. Il y a un déplacement du niveau de Fermi de $\sim 0.5\,eV$, induit par des transferts de charge à l'interface, ainsi que l'établissement de liaisons chimiques entre MoS_2 et le métal. Les interfaces entre MoS_2 et des métaux non-magnétiques ont également été étudiées numériquement par d'autres équipes. Ainsi, les auteurs de la référence [88] ont fait des calculs portant sur le contact entre MoS_2 et les métaux In, Ti, Pd, Au, Mo ou W. Certains de ces métaux non-magnétiques ont un faible désaccord paramétrique avec MoS_2. Les auteurs de cette publication expliquent que le désaccord paramétrique peut jouer un rôle important et devra être faible pour que l'interface soit de bonne qualité structurale. Les propriétés du contact ne seront pas les même suivant que le contact se fait par le dessus ou par le bord du feuillet

de MoS_2. La hauteur et la largeur de la barrière Schottky dépendent en effet du recouvrement d'orbitales atomiques et ne seront pas les mêmes pour ces deux types de contacts. Les auteurs de la référence [88] proposent un protocole, qui ne porte pas uniquement sur la comparaison du travail de sortie des différents matériaux, pour sélectionner le métal qui permettrait un contact optimal.

A partir de maintenant, nous allons focaliser notre bilan bibliographique sur les interfaces MoS_2/métal ferromagnétique susceptibles d'être utilisées pour injecter un courant polarisé en spin dans le TMDC. Il existe quelques études consacrées à ces interfaces. Dolui *et al.* [9] ont étudié numériquement la magnétorésistance de la jonction tunnel magnétique $Fe/MoS_2/Fe$. Ils ont montré qu'il y a un métallisation de MoS_2 au contact du fer, ce qui est *à priori* normal dans le sens où l'on peut avoir une hybridation entre les orbitales d du fer et du molybdène. Il semblerait que la polarisation en spin de l'interface Fe/MoS_2 soit élevée, de l'ordre de 45% au niveau de Fermi. D'après les auteurs, ceci laisserait présager une bonne capacité d'injection de spin depuis le fer dans MoS_2. Cependant, le système $Fe/MoS_2/Fe$ est très particulier car il s'agit d'un sandwich métal/TMDC/métal plutôt que d'un contact métal/TMDC.

De même, une étude numérique a étudié l'interface entre MoS_2 et une couche atomique unique de cobalt [10]. Cette étude a permis de constater que cette couche atomique devient demi-métallique. Dans cette étude, Chen *et al.* obtiennent une liaison covalente impliquant les orbitales d_z^2 du cobalt et du molybdène. La finesse extrême des couches de MoS_2 et de Co n'est pas étrangère aux caractéristiques particulières de cette bi-couche Co/MoS_2. Les auteurs de cette publication expliquent que le réservoir de spin constitué par la mono-couche de Co n'est pas suffisant pour mettre en place un grand nombre d'états de gap. C'est ce qui expliquerait la demi-métallicité de l'ensemble. Un tel empilement permettrait de concevoir des jonctions tunnel magnétiques avec une magnétorésistance de 100%.

Leong *et al.* [11] ont réalisé une électrode à base de nickel pour contacter un feuillet de MoS_2 par le dessus. Ils se sont principalement concentrés sur l'intercalation de feuillets de graphène entre ces deux couches. Il apparaît que l'intercalation d'une bi-couche de graphène fait de ce dispositif un meilleur injecteur de spin : le ratio *on/off* est alors de 10^5, contre 10^4 sans graphène. En outre, cette intercalation de graphène apporterait une mobilité trois fois supérieure à celle obtenue pour la jonction Ni/MoS_2, à savoir $80\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ contre $27\,cm^2V^{-1}s^{-1}$. Ceci pourrait être

attribué, selon les auteurs, à une diminution de la résistance de contact lors de l'ajout d'une bi-couche de graphène. Les auteurs de cette publication comparent trois possibilités de connecter un feuillet de MoS_2 (par Ni seul, Ni/mono-couche de graphène ou Ni/bi-couche de graphène). Pour que l'injection de charge soit maximale, la barrière de Schottky doit être minimale et s'affiner sans disparaître. Les interfaces Ni/graphène/MoS_2 et Ni/MoS_2 sont différentes, car le graphène et MoS_2 ne sont liés que par des forces de Van-der-Waals, alors que le nickel et MoS_2 sont liés par des liaisons covalentes (impliquant des échanges de charge). Leong *et al.* ne font pas mention d'échange de spin entre le nickel et MoS_2, ni de la capacité d'un tel dispositif à injecter des courants polarisés en spin.

Dans leur étude numérique, Yin *et al.* [12] calculent la structure électronique des interfaces $Fe(111)/MoS_2$ et Co/MoS_2. Leur calcul sur $Fe(111)/MoS_2$ porte sur une supercellule dans laquelle des couches de $Fe(111)$ 3×3 sont superposées à un feuillet de MoS_2 4×4. Pour l'interface Co/MoS_2, ils utilisent une supercellule dans laquelle le feuillet de MoS_2 est prit en sandwich entre deux couches de Co de structure cubique à faces centrées (fcc). La structure atomique qu'ils considèrent ne devrait pas être celle d'une surface Co/MoS_2 réelle, d'une part parce que le Co cristallise dans le système hexagonal compact (*hcp*) et d'autre part parce que leur supercellule est basée sur la superposition de couches de $Co(111)$ 4×4 sur un feuillet de MoS_2 3×3. Cette structure atomique est peu réaliste car elle correspond à un désaccord paramétrique élevé de 6.9%. Même si elle porte sur un système dont la structure atomique est peu réaliste, cette étude donne des informations sur les conséquences d'un fort désaccord paramétrique, qui modifie le recouvrement d'orbitales entre les deux matériaux. Cette étude est différente de celle que nous allons entreprendre dans cette thèse, car nous étudierons une surface Co/MoS_2 avec un plus faible désaccord paramétrique, alors que Yin *et al.* ont étudié un sandwich $Co/MoS_2/Co$.

B. Dispositifs à base de contacts métal/MoS_2 pour la nanoélectronique, la spintronique et l'optoélectronique

Dans cette section, nous allons donner quelque exemples issus de la littérature, de dispositifs à base de MoS_2, pour l'électronique, la spintronique ou l'optoélectronique. Ces dispositifs utilisent un mono-feuillet de MoS_2 connecté électriquement par un contact métal/MoS_2.

Interfaces métal/MoS_2 dans des dispositifs pour la nanoélectronique ou la spintronique

Un transistor à base de mono-feuillet de MoS_2 à été décrit par l'équipe de R. S. Radisavljevic *et al.* Ce dispositif est constitué d'une mono-couche de MoS_2 placée entre une source et un drain d'or, avec du HfO_2 comme oxyde de grille. Cet oxyde de grille a deux utilités : diminuer la tension nécessaire pour commuter le dispositif et améliorer la mobilité des porteurs de charge dans la mono-couche de MoS_2 [25]. Dans ce transistor, l'injection de charge dans MoS_2 est assurée par des contacts Au/MoS_2. Ce dispositif est représenté sur la figure 2.13.

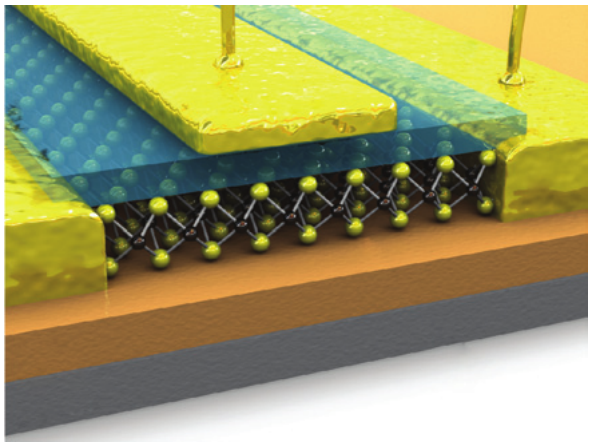


FIGURE 2.13: Dispositif FET de Wang *et al.* [25]

Un autre type de transistors FET, plus proche du dispositif qui nous intéressera par la suite, a été étudié par A. Dankert *et al.* [8]. Dans leur étude, ces auteurs comparent un dispositif composé d'une couche de Co en contact avec un mono-feuillet de MoS_2 ($13\,nm$), à un dispositif identique pour lequel une barrière tunnel en TiO_2 a été insérée entre les deux matériaux. Il semblerait que l'introduction d'une barrière tunnel diminue la résistance de contact en abaissant la hauteur de la barrière Schottky. Le produit $R_{cont}A$ passe de $3 \times 10^{-7}\Omega m^2$ sans barrière tunnel à $2.4 \times 10^{-9}\Omega m^2$ avec la barrière de TiO_2, la mobilité effective des porteurs passant de $\mu_{eff} = 12\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ à $76\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ avec la barrière tunnel. De même, le ratio *on/off* gagne un ordre de grandeur avec la barrière. Il semblerait donc que l'ajout d'une barrière tunnel aide pour la réalisation d'un transistor spin-FET. La barrière peut également augmenter la magnéto-résistance (voir la figure 4.b de la référence [8]).

Interfaces métal/MoS_2 dans des dispositifs pour l'optoélectronique

Les composants optoélectroniques sont des dispositifs qui peuvent capter, émettre, interagir avec ou encore contrôler la lumière. Dans ce sens, MoS_2 peut être utilisé en tant qu'émetteur de lumière ($\lambda \sim 660\,nm$ à température ambiante) dans des diodes électro-luminescentes [89]. Dans le cadre de l'élaboration d'une diode électro-luminescente, il est utile de préciser que l'utilisation de MoS_2 sous forme de mono-feuillet est cruciale. Rappelons que si un photon arrive dans un semi-conducteur à gap direct avec une énergie supérieure à celle du gap, alors il pourra être absorbé ou émis directement. Dans le cas d'un gap indirect, comme dans un multi-feuillets de MoS_2, le photon sera absorbé ou émis accompagné d'un phonon pour compenser la différence de vecteurs d'onde. Il en résulte une diminution de l'efficacité d'absorption et d'émission. Pour une LED, il est donc important d'utiliser un mono-feuillet de MoS_2 qui possède un gap direct (et qui, de plus, rend le composant flexible).

Ainsi, il est possible de créer une diode électro-luminescente à partir d'un mono-feuillet de MoS_2 avec une possible détection et émission dans le visible. La diode FET de R. S. Sundaram *et al.* [89] est constituée d'une source et d'un drain en Cr/Au qui connectent un mono-feuillet de MoS_2 (la couche d'or de $50\,nm$ est déposée par évaporation thermique sur une couche d'adhésion de $2\,nm$ de Cr). L'ensemble est recouvert d'une matrice isolante de Al_2O_3, sur laquelle deux électrodes supplémentaires en Cr/Au sont déposées. Il n'est *à priori*, pas nécessaire d'avoir une couche de Cr trop importante : $2\,nm$ suffisent pour établir une connexion entre l'or et MoS_2. Dans ce composant, le feuillet de MoS_2 est donc en contact avec du Cr.

Le dispositif optoélectronique présenté par R. S. Sundaram *et al.* a une résistance de $2\,M\Omega$ pour l'état *on*, avec un ratio *on/off* de 10^3. Les auteurs de cette publication espéraient contrôler le dopage dans ce dispositif grâce à l'application de champs électriques, ce qui ne semble pas évident. Les spectres d'absorption et de photoluminescence mesurés pour ce dispositif permettent d'obtenir des informations sur l'interaction entre le feuillet de MoS_2 et l'oxyde Al_2O_3 avec lequel il est en contact. Les auteurs de cet article précisent que leur système pourrait également être utilisé pour de possible application en photo-voltaïque [34] et que l'intensité du photo-courant devrait fortement dépendre de la hauteur de la barrière Schottky qu'ils estiment comprise entre 100 et 400 meV [89]. Le dispositif de Sundaram *et al.*

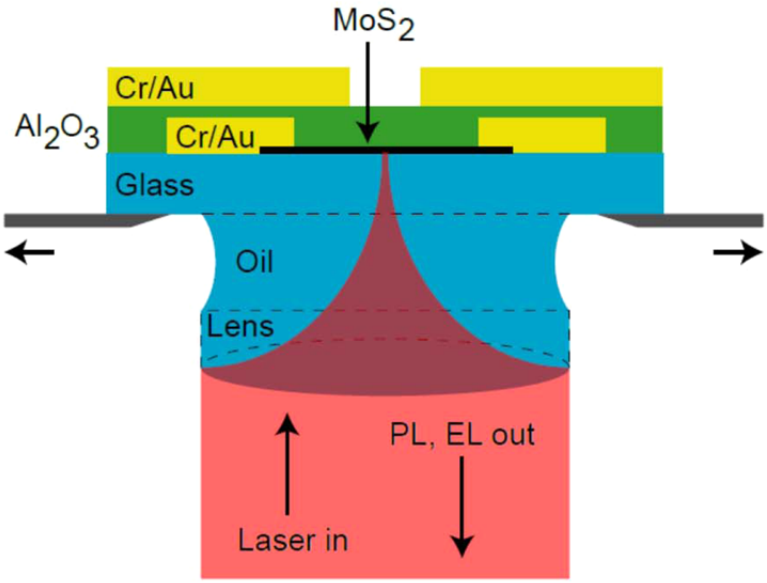


FIGURE 2.14: Dispositif optoélectronique de Sundaram *et al.* [89]

donne une valeur du ratio *on/off* importante, même si elle n'est pas aussi grande que celle de 10^8 mesurée sur un autre dispositif à base de MoS_2 par Radisavljevic *et al.* [3]. La différence entre les ratio *on/off* mesurés pour ces deux systèmes pourrait s'expliquer par la nature des contacts, "top-edge" pour l'un et "edge" pour l'autre. Il y a donc plus de transfert de charge dans le premier de ces systèmes (contact top-edge), pour lequel le recouvrement des orbitales est plus important à l'interface, que pour le second (contact edge).

L'article de Lopez-Sanchez *et al.* [90] étudie un photo-détecteur dont l'architecture est représentée sur la figure 2.15. Grâce au gap direct de la mono-couche de MoS_2 et au confinement bidimensionnel, l'absorption de photons et la génération optique de paires électron-trou sont optimisées. Une photo-réponse de l'ordre de $880\,AW^{-1}$ est ainsi obtenue à $561\,nm$.

2.3.4 Bilan bibliographique sur les dispositifs métal/WSe_2

Fang *et al.* mettent en place un transistor p-FET dopé chimiquement par dépôt de dioxyde d'azote, qui permet de diminuer la largeur et dans un moindre mesure la hauteur de la barrière Schottky se formant à l'interface entre une électrode d'alliage Au/Pd et WSe_2. Le transistor à base de WSe_2 ainsi constitué propose une grande mobilité des porteurs de charge : $140\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ à température ambiante pour les

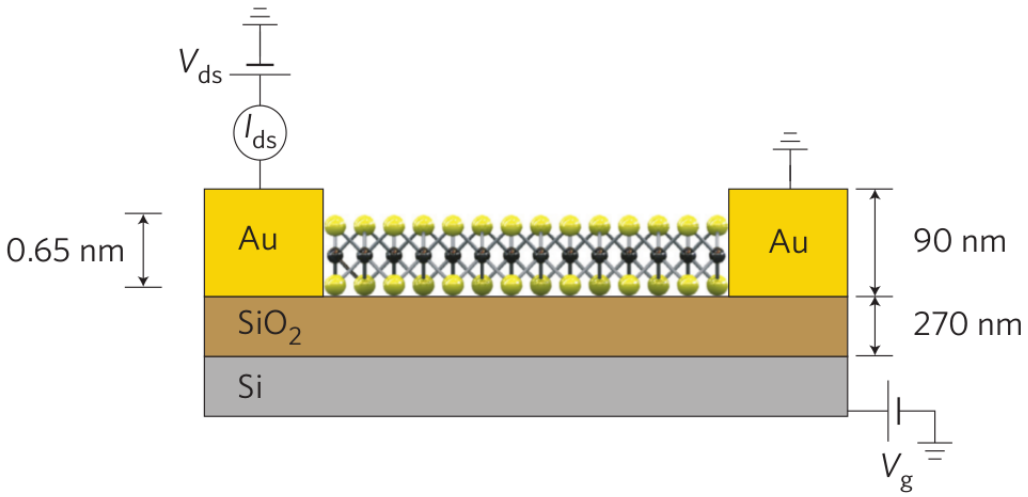


FIGURE 2.15: Dispositif photo-détecteur de O.Lopez-Sanchez *et al.* [90]

électrons et $\sim 250\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour les trous [91] (contre $3\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ au mieux pour les premières études sur MoS_2 [50]). Cependant, le ratio *on/off* de ce dispositif à base de WSe_2 est de 10^6 à température ambiante, soit un ordre de grandeur de moins que pour les transistors à base de MoS_2. Pour pouvoir augmenter le transport dans un n-FET, Fang *et al.* proposent de diminuer la hauteur de la barrière Schottky (l'ancrage du niveau de Fermi est plus faible dans WSe_2, traduisant une plus forte dépendance de la barrière Schottky au travail de sortie du métal). Pour comprendre le fonctionnement de ces systèmes, Kang *et al.* réalisent une étude théorique, basée sur des calculs *ab-initio* portant sur des contacts ohmiques entre un mono-feuillet de WSe_2 et des métaux non-magnétiques [88].

En s'appuyant sur les travaux de Kang *et al.*, Liu *et al.* réalisent un transistor n-FET avec une jonction directe entre un métal (aluminium ou argent) et WSe_2 [52]. Parmi les métaux utilisés lors de cette étude, l'aluminium est celui qui présente le travail de sortie le plus bas et le plus en adéquation avec l'affinité électronique de WSe_2, ce qui devrait permettre d'obtenir une barrière de Schottky de faible hauteur. Dans la pratique, les choses sont plus compliquées et les contacts Al/WSe_2 sont responsables d'une diminution de la mobilité apparente (on est loin d'avoir un contact ohmique). En conséquence, Liu *et al.* constatent une très faible mobilité apparente des porteurs de charge ($0.1\,cm^2V^{-1}s^{-1}$) dans des FETs avec des contacts Al/WSe_2.

De manière alternative, Chuang *et al.* [92] ont réalisé un dispositif FET, constitué

d'un mono-feuillet de h-BN déposé sur un mono-feuillet de WSe_2. L'ensemble est contacté par un liquide ionique et du graphène (voir figure 2.16). Les auteurs montrent qu'il est possible d'avoir un ratio *on/off* de 10^7 à $170\,K$ pour le canal électronique. Ils obtiennent également une mobilité pour les électrons et les trous de $\sim 200\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ à $160\,K$. Le choix de ces auteurs s'est porté sur l'utilisation d'un contact en graphène pour diminuer la hauteur de la barrière Schottky. En effet, on peut modifier à souhait le travail de sortie du graphène par des méthodes de dopage électrostatique ou chimique. Cette modularité du travail de sortie du graphène a permis à l'équipe de Chuang *et al.* de mettre au point des FETs dopés n ou p. Une autre stratégie, qui fonctionne en synergie avec le contact de graphène, est l'ajout d'un champ électrique pour diminuer la largeur et la hauteur de la barrière Schottky et ainsi permettre aux électrons de passer par effet tunnel et par effet thermo-ionique, respectivement.

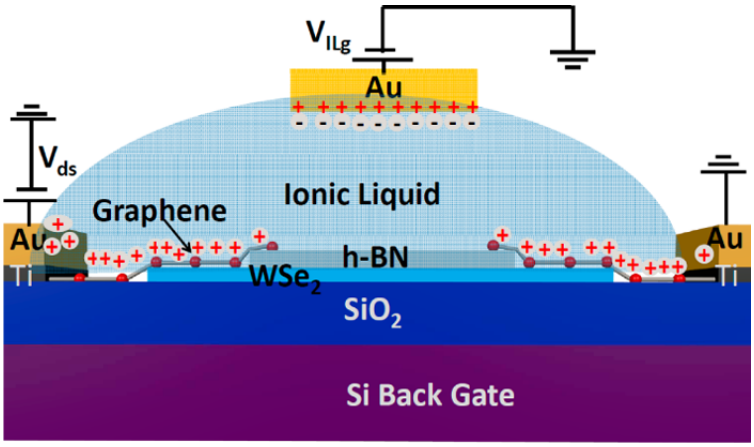


FIGURE 2.16: Représentation schématique du dispositif n-FET de Chuang *et al.* [92]. h-BN est déposé sur WSe_2, le tout est connecté à un drain qui assure les contacts avec des électrodes d'or.

Lopez-Sanchez *et al.* [85], quant à eux, développent un dispositif optoélectronique à base de mono-feuillets de MoS_2 et de WSe_2, de type spin LED planaire. La source du dispositif est constituée d'un alliage de Fe/Ni (composition 81 : 19) qui injecte des trous polarisés en spin dans WSe_2. La superposition des deux matériaux MoS_2 et WSe_2 réalise une jonction $p-n$, avec l'électrode d'or qui sert de réservoir d'électrons pour MoS_2. Ces auteurs ont montré, avec ce dispositif, qu'il est possible d'injecter électriquement des porteurs polarisés en spin dans WSe_2 (nous y reviendrons dans le chapitre 5) via le contact permalloy/WSe_2.

Chapter 3

Introduction aux barrières Schottky

3.1 Introduction

Cette thèse est consacrée à l'étude des propriétés physiques de l'interface entre un métal magnétique et les semi-conducteurs bidimensionnels MoS_2 et WSe_2. Les interfaces métal/semi-conducteur ont constitué un sujet d'étude très important durant les dernières décennies, du fait de leurs applications possibles dans des dispositifs pour l'électronique ou l'optoélectronique [93]. Ces interfaces ont abondamment été étudiées pour des semi-conducteurs tridimensionnels tels que le silicium, le germanium, $GaAs$. Leur étude a donné naissance au concept de barrière de Schottky. Les systèmes auxquels nous nous intéressons sont différents, car dans notre cas les semi-conducteurs seront bidimensionnels et pas tridimensionnels. Les propriétés physiques des interfaces qu'ils forment avec un métal seront donc différentes des celles que forment des semi-conducteurs tels que Si, Ge, $GaAs$. Malgré tout, il nous a semblé important de faire un bilan succinct, détaillant les propriétés physiques des barrières Schottky formées à l'interface entre un métal et un semi-conducteur tridimensionnel, car certains concepts relatifs à ce type d'interfaces seront toujours pertinents pour l'interface entre un métal et un semi-conducteur bidimensionnel.

Lorsqu'on fait circuler un courant entre un métal et un semi-conducteur tridimensionnel, son intensité présente rarement une dépendance linéaire en fonction de la tension. Le métal et le semi-conducteur possèdent des états électroniques très différents, en particulier au voisinage du niveau de Fermi. Ainsi, lorsque l'on établit, à l'abscisse $x = 0$, une jonction entre ces deux types de matériaux, nous obtenons une variation brusque du potentiel effectif $V(x)$ vu par les électrons, appelée barrière de

Schottky. Nous allons exposer plusieurs modèles qui ont été proposés pour décrire cette barrière.

3.2 Modèle de Schottky-Mott

Une description simple de la barrière de Schottky peux être réalisée grâce aux règles de Schottky-Mott. Nous verrons que l'on peut appliquer les règles de Schottky-Mott pour des semi-conducteurs (SC) de type n ou de type p. Pour un semi-conducteur de type n, les électrons proches du bas de la bande de conduction sont responsables du courant, alors que pour un semi-conducteur de type p ce sont les trous du haut de la bande de valence qui sont responsables du courant. Dans un métal, des états électroniques existent aussi au niveau de Fermi E_{F_m}, qui est défini comme étant l'énergie du dernier état occupé, lorsque le matériau est à l'équilibre à température nulle. Par conséquent, tous les états électroniques au-dessus du niveau de Fermi sont libres et peuvent permettre de conduire le courant. Une barrière de Schottky est formée lorsque l'on approche assez près un métal d'un semi-conducteur. Ce qui suit sur le modèle de Schottky-Mott est tiré de l'ouvrage de Sapoval et Hermann [94].

Pour un semi-conducteur de type n, le bas de la bande de conduction à l'interface (située à l'abscisse $x = 0$) est séparé du niveau de Fermi du métal par une énergie potentielle $\phi_{B,n}$, voir figure 3.1. De même, pour un semi-conducteur de type p le haut de la bande de valence est séparé du niveau de Fermi par l'énergie $\phi_{B,p}$. Le travail de sortie du métal ϕ_m, est défini comme étant la différence entre l'énergie du vide E_{vac} et le niveau de Fermi du métal isolé. L'affinité électronique du semi-conducteur χ est définie comme la différence entre l'énergie du vide et le bas de la bande de conduction. On aurait pu utiliser ϕ_s, le travail de sortie du semi-conducteur, défini comme la différence entre le niveau du vide et le niveau de Fermi. Cependant, le niveau de Fermi d'un semi-conducteur est une quantité qui dépend du dopage. On ne peut donc pas prendre ϕ_s comme une caractéristique intrinsèque du matériau. Le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur dépendent tous deux de la surface du matériau isolé utilisée. Ceci est dû au fait que la structure électronique de la surface du semi-conducteur est dépendante des indices de Miller de cette surface. Comme les raisonnements sont similaires pour un dopage n et pour

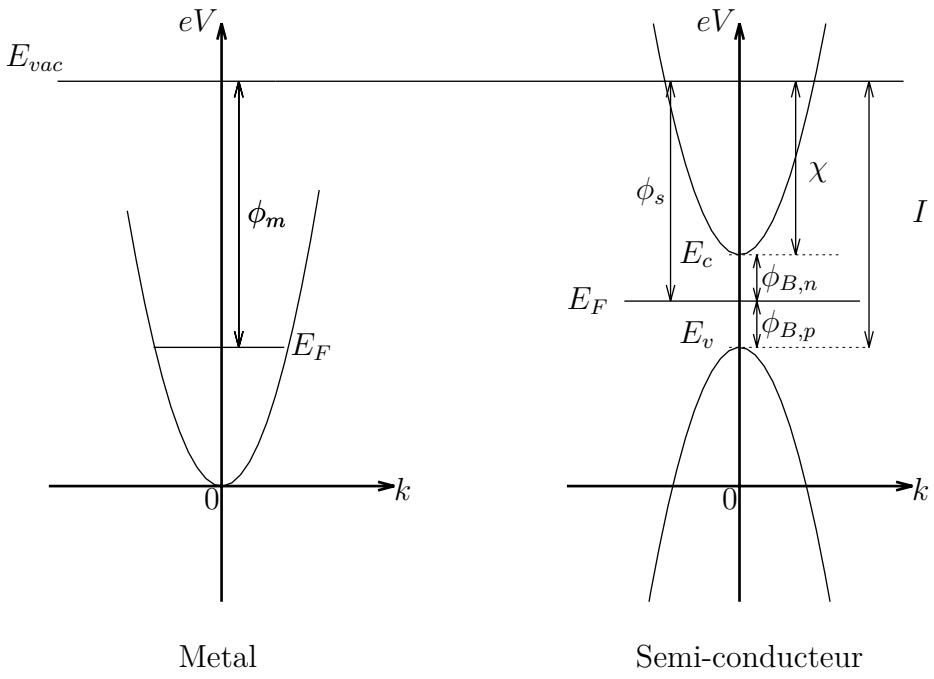


FIGURE 3.1: Diagramme d'énergie des deux matériaux constituant la barrière Schottky, avant leur mise en contact.

un dopage p, nous nous concentrerons sur les matériaux dopés n. Ainsi, pour un semi-conducteur dopé n, on a les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \phi_m &= E_{vac} - E_{F_m} \\ \phi_s &= E_{vac} - E_{F_s} \\ \chi &= E_{vac} - E_c \\ \chi &= \phi_S - (E_c - E_{F_s}) \end{aligned} \tag{3.1}$$

(pour les semi-conducteurs de type p, $I = \chi + E_c - E_v$ est la différence entre l'énergie du vide et le haut de la bande de valence).

De même, nous ne considérerons que le cas où $\phi_m > \phi_s$, le raisonnement étant encore une fois similaire dans le cas $\phi_m < \phi_s$. Les règles de Schottky-Mott, issues d'un modèle macroscopique des contacts métal ferromagnétique/semi-conducteur, stipulent que les conditions d'alignement des bandes d'énergie sont déterminées par les caractéristiques des cristaux isolés.

3.2.1 Contact métal/semi-conducteur à l'équilibre : Cas où $\phi_m > \phi_s$

Considérons un métal et un semi-conducteur, tous deux étant isolés électriquement et à l'équilibre thermodynamique. Si maintenant on met en contact le métal et le semi-conducteur, ils ne seront à l'équilibre thermodynamique qu'une fois le flux d'électrons, passant du semi-conducteur au métal, nul. Cette situation correspond à l'alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, on a une barrière de Schottky. Pour un semi-conducteur de type n avec $\phi_m > \phi_s$, les électrons devront franchir par effet tunnel une barrière de potentiel de hauteur :

$$\phi_{B,n} = \phi_m - \chi \tag{3.2}$$

pour passer du métal au semi-conducteur, et de hauteur $(\phi_m - \phi_s)$ pour passer du semi-conducteur au métal.

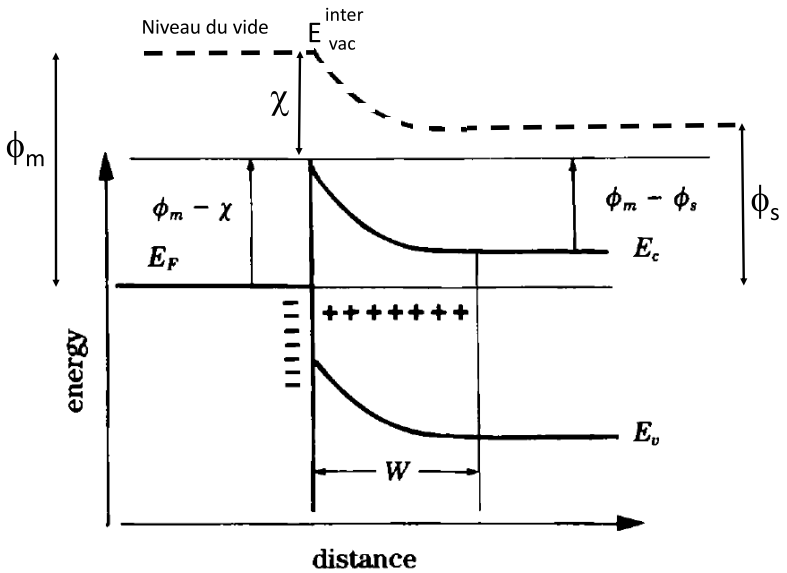


FIGURE 3.2: Représentation graphique de la barrière de Schottky de hauteur $(\phi_m - \chi)$ dans le cas où $\phi_m > \phi_s$. L'abaissement du niveau du vide est également représenté, avec notamment E_{vac}^{inter}, le niveau du vide à l'interface entre les deux matériaux. Figure élaborée à partir de l'ouvrage de Sapoval et Hermann [94].

Cependant, cet équilibre thermodynamique implique que la jonction ainsi constituée est chargée électriquement au niveau de l'interface (un transfert d'électrons

ayant eu lieu de part et d'autre de l'interface). En effet, dans le semi-conducteur, il existe une région de charge d'espace, de largeur W, où subsistent les charges fixes positives et non compensées des donneurs. Dans le métal, puisque la densité d'états est grande, et compte tenue des lois de l'électrostatique qui stipulent qu'un conducteur à l'équilibre ne peut pas contenir de charges électriques excédentaires réparties dans son volume, seule la surface est affectée par le déplacement des électrons. On a donc la création d'une interface chargée négativement à la surface du métal et positivement du côté du semi-conducteur. Le champ électrique induit par la présence de charges positives côté semi-conducteur et de charges négatives à la surface du métal, est responsable d'un potentiel électrostatique qui courbe les bandes d'énergie au voisinage de l'interface, voir figure 3.2.

3.2.2 Calcul de l'énergie de courbure de bandes : la Zone de Charge d'Espace (ZCE)

L'énergie d'un électron au bas de la bande de conduction ($E_{vac}^{inter} - \chi$) est plus grande en surface que dans le semi-conducteur massif où elle vaut :

$$E_F + \phi_s - \chi = E_{vac}^{inter} - \phi_m + \phi_s - \chi \tag{3.3}$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} &E_{vac}^{inter} - \chi > E_{vac}^{inter} - [(\phi_m - \phi_s) + \chi] \\ &\Leftrightarrow (\phi_m - \phi_s) > 0 \end{aligned} \tag{3.4}$$

L'énergie de courbure de bandes vaut $(\phi_m - \phi_s)$. L'énergie nécessaire pour passer du métal au semi-conducteur, $(\phi_m - \chi)$, est supérieure à l'énergie nécessaire pour passer du semi-conducteur au métal, $(\phi_m - \phi_s)$.

Pour déterminer analytiquement le profil de courbure de bandes dans le semi-conducteur et au voisinage de l'interface, nous avons besoin de résoudre l'équation de Poisson qui donne le potentiel électrostatique $V(x)$ dans ce matériau :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \tag{3.5}$$

avec $\rho = eN_d$, N_d étant la densité volumique de donneurs, $-e$ étant la charge de l'électron ($e > 0$). On suppose un dopage uniforme de la zone de charge d'espace.

Conditions aux limites : On suppose une zone de charge d'espace, de largeur W, telle que :

$$\left.\frac{dV}{dx}\right|_{x=W} = 0 \tag{3.6}$$

On obtient alors :

$$\frac{e^2 N_d W^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_r} = \phi_m - \phi_s \Longrightarrow W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r(\phi_m - \phi_s)}{e^2 N_d}} \tag{3.7}$$

Démonstration :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \text{ avec } \left.\frac{dV}{dx}\right|_{x=W} = 0 \tag{3.8}$$

$$(3.8) \Rightarrow \frac{dV}{dx} = -\frac{eN_d}{\varepsilon_0\varepsilon_r}x + cst \tag{3.9}$$

Le champ électrique E est nul pour $x \geq W$

$$\left.\frac{dV}{dx}\right|_{x=W} = -E(x=W) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{eN_d}{\varepsilon_0\varepsilon_r}W = cst$$

ce qui nous donne pour (3.9)

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{eN_d}{\varepsilon_0\varepsilon_r}(x - W) \tag{3.10}$$

En intégrant (3.10) et en prenant la surface du semi-conducteur (à l'abscisse $x = 0$) comme origine des potentiels, on a:

$$V(x) = -\frac{eN_d}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\left(\frac{x^2}{2} - Wx\right) \tag{3.11}$$

La région de charge d'espace située dans le semi-conducteur ne contient plus les électrons passés dans le métal suite à l'équilibrage des niveaux de Fermi des deux matériaux. Le potentiel résultant est la différence entre le travail de sortie du métal et du semi-conducteur, c'est-à-dire la différence de potentiel entre la surface du semi-conducteur et son volume, ce qui correspond aux bornes de la zone de charge d'espace. On a donc :

$$V(W) - V(0) = \frac{\phi_m - \phi_s}{e} \tag{3.12}$$

en identifiant (3.11) et (3.12), on obtient :

$$\frac{eN_d}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}W^2 = \frac{\phi_m - \phi_s}{e} \tag{3.13}$$

d'où l'on déduit l'expression (3.7).

3.3 Ancrage du niveau de Fermi, modèle de Bardeen, modèle de Cowley et Sze

3.3.1 Ancrage du niveau de Fermi, Modèle de Bardeen

Si l'on ne considère que le modèle de Schottky-Mott, on se rend compte que la hauteur de la barrière de Schottky devrait dépendre du travail de sortie du métal. Or, dans la plupart des cas, les mesures expérimentales font état d'une faible dépendance de la hauteur de la barrière Schottky vis-à-vis du travail de sortie du métal [95]. Un modèle proposé par Bardeen en 1947 a permis de répondre à cet écart observé entre le modèle de Schottky-Mott et l'observation expérimentale. Bardeen proposa d'introduire le concept "d'ancrage du niveau de Fermi" ("Fermi level pinning"), qui reflète cette faible dépendance qu'a le niveau de Fermi par rapport au travail de sortie du métal.

La surface libre d'un semi-conducteur constitue une rupture brusque de la périodicité du réseau cristallin et donc du potentiel électrostatique. On pourrait penser, *à priori*, que ce dernier s'annule une fois que l'on est sorti du réseau cristallin. Cela n'est pas exact, dès lors que l'on considère les lois de la mécanique quantique, selon lesquelles les électrons ont une probabilité de présence non nulle en dehors du matériau. Il en résulte un excès de charge négative dans le vide à proximité de la surface du cristal et un excès de charge positive dans les premières couches atomiques du semi-conducteur. Ce déséquilibre de charge induit un dipôle électrique de surface qui, à son tour, induit un saut de potentiel.

Des états électroniques de surface (accepteurs ou donneurs) peuvent être créés du fait de l'existence de liaisons pendantes, ou bien à cause de certains réarrangements atomiques de surface. L'introduction de tels états de surface modifie les diagrammes de bandes. D'un point de vue général, ces modifications sont dues au déplacement de charges entre le volume et la surface du matériau. En fonction de la nature des états d'interface, accepteurs ou donneurs, le sens du déplacement de charges sera

modifié. Imaginons par exemple que l'on ait une densité non nulle d'états de surface accepteurs, pour un semi-conducteur de type n. Les différents états de surface auront une énergie Δ au-dessous de la bande de conduction. Ainsi, des électrons du volume vont venir peupler ces états de surface sub-niveau de Fermi, ce qui aura comme effet de créer une zone de déplétion dans le volume, de hauteur en énergie ϕ_{depl}, voir figure 3.3.

La neutralité du cristal impose que les charges de surface Q_s (pour une section unité) soient compensées par les charges du volume Q_v (pour la même section unité). Si on considère les charges par unité de surface, on obtient :

$$Q_v = \sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_r N_d \phi_{depl}} = -Q_s \tag{3.14}$$

Pour un dopage fixé, la charge dans le volume est limitée car ϕ_{depl} ne dépassera pas l'énergie du gap E_g, ce qui implique que la charge en surface sera limitée, quel que soit le nombre d'états de surface. Les états de surface ne sont donc que partiellement remplis si l'on a :

$$N_s > \frac{\sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_r N_d \Delta}}{e} \qquad \text{avec} \quad \Delta > \phi_{depl} \tag{3.15}$$

où N_s est la densité d'états de surface. Le niveau de Fermi se trouve à une énergie de quelques $k_B T$ des niveaux de surface. On dit que l'on a ancrage du niveau de Fermi sur les états de surface. Le niveau de Fermi est a une énergie Δ de la bande de conduction de surface (à quelque $k_B T$ près). On a :

$$\Delta = \phi_{depl} + E_{c,vol} - E_F \tag{3.16}$$

où $E_{c,vol}$ est l'énergie du bas de la bande de conduction dans le semi-conducteur massif.

Le paramètre Δ correspond à la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi en surface. Si l'on réalise une jonction entre un métal et un semi-conducteur avec des états de surface, la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_{depl} ainsi que Δ seront indépendants du travail de sortie du métal ϕ_m. Par conséquent, la hauteur de barrière Schottky $\phi_{B,n}$ sera indépendante du métal utilisé (modèle de Bardeen). Expérimentalement, il a été observé que l'indépendance de la hauteur de la barrière de déplétion vis-à-vis du travail de sortie du métal n'était pas systématique.

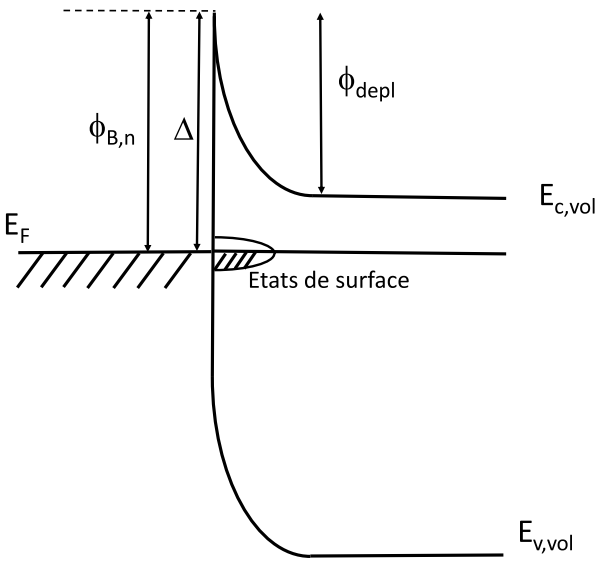


FIGURE 3.3: Figure illustrant la signification du paramètre Δ. Il faut cependant préciser que cette figure correspond au cas où l'on a une forte densité d'états de surface. Cela correspond à un ancrage du niveau de Fermi par ces états de surface. Par ailleurs, la longueur de déplétion W correspond à la longueur qu'il faut parcourir dans le semi-conducteur pour retrouver l'énergie du bas de la bande de conduction dans le semi-conducteur massif.

3.3.2 Cas intermédiaire : modèle de Cowley et Sze [96]

Dans leur modèle, décrit dans la figure 3.4, Cowley et Sze proposent une théorie qui admet deux cas limites : le modèle de Schottky-Mott et le modèle de Bardeen. Le modèle de Cowley et Sze imagine que l'on a un séparateur diélectrique, ou tout simplement du vide entre les surfaces en regard du métal et du semi-conducteur, d'épaisseur δ.

Pour une distribution uniforme de densité d'états de surface, on donne la densité de charge de surface Q_{ss} (en C/cm^2) :

$$Q_{ss} = -eD_s(E_g - \phi_0 - \phi_{B,n} - \Delta\phi_n) \tag{3.17}$$

avec $e > 0$ la charge de l'électron, D_s la densité surfacique d'états, E_g le gap du semi-conducteur , ϕ_0 le niveau de neutralisation de charge, $\phi_{B,n}$ la hauteur de la barrière Schottky et $\Delta\phi_n$ l'abaissement de la barrière de potentiel dû aux charges images. En résolvant l'équation de Poisson pour la zone de déplétion du semi-conducteur,

on obtient une densité de charges d'espace Q_{sc} (également en C/cm^2) :

$$Q_{sc} = \sqrt{2e\epsilon_s N_D(\phi_{B,n} + \Delta\phi_n - \phi_n - kT/e)} \tag{3.18}$$

avec N_D la densité de donneurs du semi-conducteur massif, ϕ_n la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le niveau de Fermi et ϵ_s la constante diélectrique du semi-conducteur. Dans la cas où l'épaisseur de diélectrique δ tend vers zéro, on obtient la densité surfacique de charges totale du semi-conducteur, donnée par:

$$Q_m = -(Q_{ss} + Q_{sc}) \tag{3.19}$$

La variation d'énergie potentielle au travers de l'interface à tension nulle, Δ_0, est obtenue par l'application du théorème de Gauss sur les charges de surface du métal et du semi-conducteur.

$$\Delta_0 = -\delta\left(\frac{Q_m}{\epsilon_{int}}\right) \tag{3.20}$$

Avec ϵ_{int} la constance diélectrique de l'espaceur. A partir du schéma 3.4, on peut également obtenir une autre expression de Δ_0 :

$$\Delta_0 = \phi_m - (\chi + \phi_{B,n} + \Delta\phi_n) \tag{3.21}$$

En identifiant ces deux équations qui donnent deux expressions pour Δ_0 et en prenant une densité de donneurs supérieure à $10^{18}\,cm^{-3}$, avec une constante diélectrique de surface $\epsilon_s \simeq 10\epsilon_{int}$, on obtient une valeur très faible pour Q_{sc}, ce qui nous amène à le négliger [96]. Ainsi, on obtient la hauteur de la barrière Schottky pour un semi-conducteur de type n:

$$\phi_{B,n} = S_{GS}(\phi_m - \chi) + (1 - S_{GS})(E_g - \phi_0) \tag{3.22}$$

avec E_g le gap du semi-conducteur et S_{GS} une constante introduite dans ce modèle théorique, reliée aux états de surface par :

$$S_{GS} = \left(1 + \frac{e^2\delta D_S}{\epsilon_{int}}\right)^{-1} \tag{3.23}$$

Une brève analyse nous montre que si l'on fait tendre l'épaisseur de l'espaceur vers zéro ($\delta \to 0$), alors $S_{GS} \to 1$ et l'on obtient pour la hauteur de la barrière

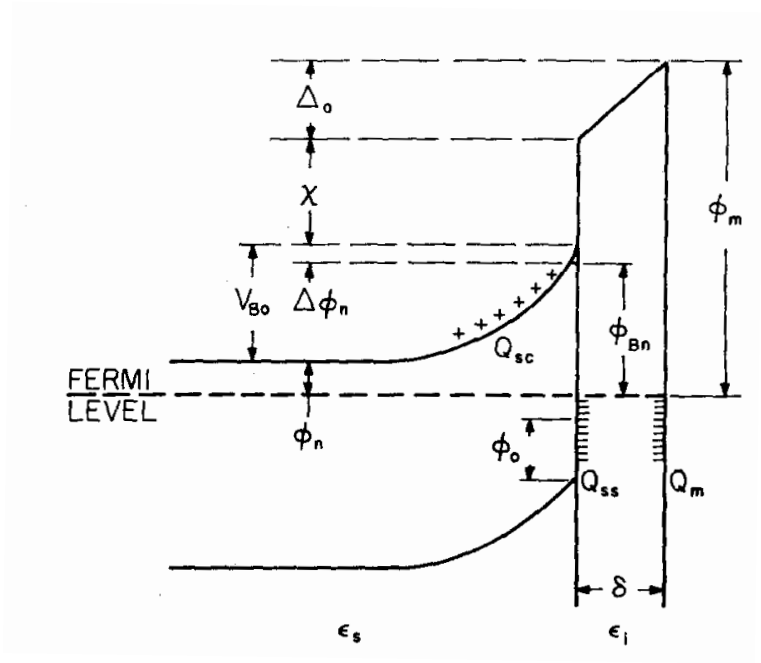


FIGURE 3.4: Diagramme d'énergie d'une jonction métal/semi-conducteur, illustrant la barrière Schottky. Figure issue de la publication de Cowley et Sze [96].

Schottky:

$$\phi_{B,n} = \phi_m - \chi - \Delta\phi_n \tag{3.24}$$

ce qui correspond à l'équation initiale du modèle de Schottky-Mott (au terme Δ_{ϕ_n} près, lié à l'abaissement de la barrière Schottky par l'effet des charges images). De même, on retrouve les cas limites du modèle de Schottky-Mott lorsque $D_S = 0$ et du modèle de Bardeen (ancrage du niveau de Fermi) lorsque D_S tend vers l'infini.

Chapter 4

Structure électronique de l'interface $Co(0001)/MoS_2$

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'interface $Co(0001)/MoS_2$. Ces propriétés ont été étudiées à l'aide d'une supercellule symétrique $MoS_2/Co(0001)/MoS_2$ dont la structure atomique a été choisie de façon à donner une représentation réaliste de l'interface. Les données physiques calculées avec cette supercellule seront d'autant plus réalistes. Ces résultats ont été publiés dans l'article [97].

4.1 Paramètres de calcul et construction de la supercellule

Le calcul de l'énergie et de la densité de charge et de spin de l'état fondamental a été réalisé grâce aux méthodes *ab-initio* décrites dans le chapitre 1 et avec le code $Wien2k$ [22]. Pour obtenir ces résultats, l'équation de Kohn-Sham a été résolue avec une fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof [21] pour le potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons fixé le rayon des sphères atomiques à 1.8, 1.8 et 2.0 bohrs (unité atomique de longueur), respectivement pour les atomes de cobalt, de soufre et de molybdène. Le plus grand vecteur d'onde K_{max} utilisé pour développer les fonctions d'onde de Kohn-Sham dans la région interstitielle est déduit du paramètre $R_{min}K_{max}$, où R_{min} est le plus petit rayon des sphères atomiques. Nous avons choisi $R_{min}K_{max} = 6.0$, ce qui correspond à une énergie de coupure de $151\,eV$. La partie irréductible de la première zone de Brillouin de la supercellule a été échantillonnée avec 24 vecteurs d'onde de Bloch $\vec{k}$, générés avec une grille spéciale permettant des

intégrations précises sur la première zone de Brillouin, avec la méthode d'intégration des tétraèdres modifiée [23].

Pour modéliser l'interface $Co(0001)/MoS_2$, nous avons construit une supercellule symétrique, constituée d'une couche épaisse de Co et de deux mono-feuillets de MoS_2. Le paramètre de maille a_{Co} des plans (0001) du Co est différent de celui a_{MoS_2} des feuillets de MoS_2. Les mesures expérimentales donnent en effet $a_{Co} = 2.507\,\AA$ et $a_{MoS_2} = 3.16\,\AA$. Ces deux cristaux bidimensionnels sont en revanche quasi-commensurables : $5 \cdot a_{Co} = 12.535\,\AA$ est en effet très proche de $4 \cdot a_{MoS_2} = 12.64\,\AA$. Le désaccord paramétrique entre une supercellule bidimensionnelle 5×5 de cobalt et une supercellule bidimensionnelle 4×4 de MoS_2 n'est que de 0.8%. C'est pourquoi nous allons, pour étudier l'interface entre une couche de cobalt et un feuillet de MoS_2, considérer des supercellules correspondant à une cellule bidimensionnelle 5×5 de cobalt *hcp*, couverte par un mono-feuillet 4×4 de MoS_2 (*cf* figure 4.1). Pour que la supercellule ainsi construite soit symétrique dans la direction $(z'z)$, nous avons choisi de recouvrir les deux surfaces (0001) d'une couche de cobalt dont l'épaisseur est de 5 plans atomiques. Cette symétrisation permet d'éviter des artefacts tels que des transferts de charge, non-physiques, au travers de la multicouche.[1] L'épaisseur de la couche de Co a été choisie pour retrouver la plupart des caractéristiques du cobalt *hcp* massif au milieu de la multicouche. Ce sandwich $MoS_2/Co(0001)/MoS_2$ est suivi par $10\,\AA$ de vide. Cette distance séparant deux mono-feuillets de MoS_2 périodiquement adjacents est assez large pour pouvoir supprimer les interactions entre deux multicouches voisines.

Cette supercellule est constituée de 125 atomes de Co, 64 atomes de S et 32 atomes de Mo. Une fois les symétries de la supercellule prises en compte, ces atomes se départagent en 36 atomes non-équivalents. Ce grand nombre d'atomes non-équivalents est nécessaire pour former une multi-couches réaliste avec peu de contraintes mécaniques au niveau du contact entre chaque mono-feuillet de MoS_2 et le cobalt. Cette description de l'interface serait utile pour modéliser les contacts source/canal et drain/canal d'un transistor à effet de champs, avec un canal en MoS_2 et une source et un drain en cobalt. Nous avons finalement laissé relaxer la structure atomique de la multicouche $MoS_2/Co(0001)/MoS_2$, en minimisant les

[1] Si la couche épaisse de cobalt n'était recouverte de MoS_2 que sur une seule de ses faces, le slab présenterait deux surfaces différentes, avec la même énergie de Fermi mais pas les mêmes travaux de sortie. Ces deux surfaces étant en regard du fait de la répétition périodique du slab dans la direction $z'z$, cela constituerait un problème.

forces appliquées sur chaque atome. L'énergie minimale est atteinte lorsque les atomes sont dans leur position d'équilibre au sein de la supercellule. Le calcul est réalisé à une température de $0\,K$. Les forces de London ne sont pas prises en compte, ce qui n'est pas problématique ici car, comme nous allons le voir, les couches atomiques de Co et de MoS_2 sont liées par des liaisons covalentes plutôt que de Van-der-Waals.

Une fois le calcul convergé et la structure atomique relaxée, d'aucun peut choisir d'inclure ou non le couplage spin-orbite à chaque itération, de manière à voir si cela change quelque chose à la structure électronique de l'interface $Co(0001)/MoS_2$. Dans notre calcul, la prise en compte du couplage spin-orbite se fait par l'application de la théorie des perturbations du deuxième ordre, avec une énergie de coupure pour les états inoccupés de $48\,eV$ au-dessus du niveau de Fermi. De plus, l'orientation des moments magnétiques est dans ce cas choisie le long de l'axe (0001) du Co *hcp* (c'est-à-dire perpendiculaire aux couches).

4.2 Structure atomique de la supercellule Co/MoS_2

Nous avons élaboré trois supercellules différentes qui correspondent à trois manières différentes de superposer un mono-feuillet 4×4 de MoS_2 (figure 4.1a) sur une couche 5×5 de $Co(0001)$ (figure 4.1.b).

La première de ces supercellules (appelée Supercell1) correspond au cas où un atome de soufre d'interface du mono-feuillet de MoS_2 est placé exactement en face d'un des "trous" du cristal de $Co(0001)$. La seconde supercellule (Supercell 2) correspond au cas où un atome de S d'interface est juste en face d'un atome de Co de la couche atomique de cobalt de surface. Finalement, la dernière supercellule (Supercell3) correspond au cas où un atome de S d'interface est situé exactement au dessus d'un atome de cobalt du second plan atomique. Ces trois supercellules sont représentées sur la figure 4.2. La structure atomique de ces trois supercellules a été calculée de manière auto-cohérente, en laissant relaxer la position des atomes sans prendre en compte le couplage spin-orbite. Une fois tous les atomes dans leurs positions d'équilibre, on a pu calculer la différence entre les énergies de ces supercellules. Ainsi, Supercell1 est celle qui possède l'énergie la plus basse ; vient ensuite Supercell2 puis Supercell3, dont les énergies sont respectivement $0.0827\,eV$ et $0.813\,eV$

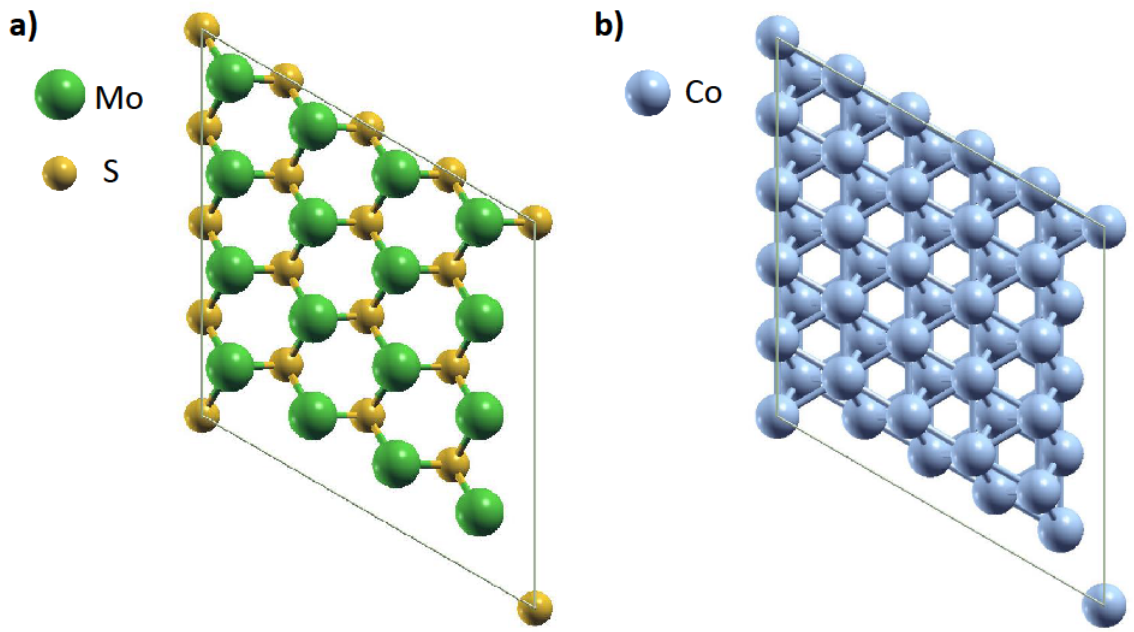


FIGURE 4.1: Structure atomique (vue de dessus) de (a) la supercellule 4×4 de MoS_2, et (b) la supercellule 5×5 de $Co(0001)$.

au-dessus de celle de Supercell1. Ces différences d'énergie correspondent aux supercellules dans leur ensemble, qui contiennent chacune 2 interfaces Co/MoS_2, avec 16 formules unité de MoS_2 par interface. En conséquence, la différence d'énergie par formule unité de MoS_2 entre les différentes supercellules est ramenée à $2.6\,meV$ entre Supercell1 et Supercell2, et $25.4\,meV$ entre Supercell3 et Supercell1. Dans la suite, nous ne considérerons que les propriétés physiques de la supercellule Supercell1, qui correspond à l'énergie la plus basse.

Chacune des deux interfaces de Supercell1 met en jeu 25 atomes de Co et 16 atomes de S. Ces atomes d'interface, ainsi que les atomes de Mo, sont représentés sur la figure 4.3. Un des 16 atomes de S (appelé $S3$) forme une liaisons covalente avec trois Co d'interface équivalents (appelés $Co3$); trois atomes de S d'interface (appelés $S2$) sont chacun liés à deux Co (appelés $Co2$). Tous les atomes de S restants ne sont liés qu'à un seul atome de Co. La distance entre les atomes de soufre et de cobalt d'interface est de $0.236\,nm$ entre $S3$ et $Co3$, $0.234\,nm$ entre $S2$ et $Co2$ et 0.221 ou $0.222\,nm$ pour les atomes de soufre qui ne sont liés qu'à un seul atome de Co. Ces distances interatomiques sont très proches de celles mesurées pour un cristal massif de sulfite de cobalt ($0.232\,nm$ pour du CoS_2 avec une structure pyrite [98]), dont la maille cristalline est représentée sur la figure 4.4. Ceci montre clairement la

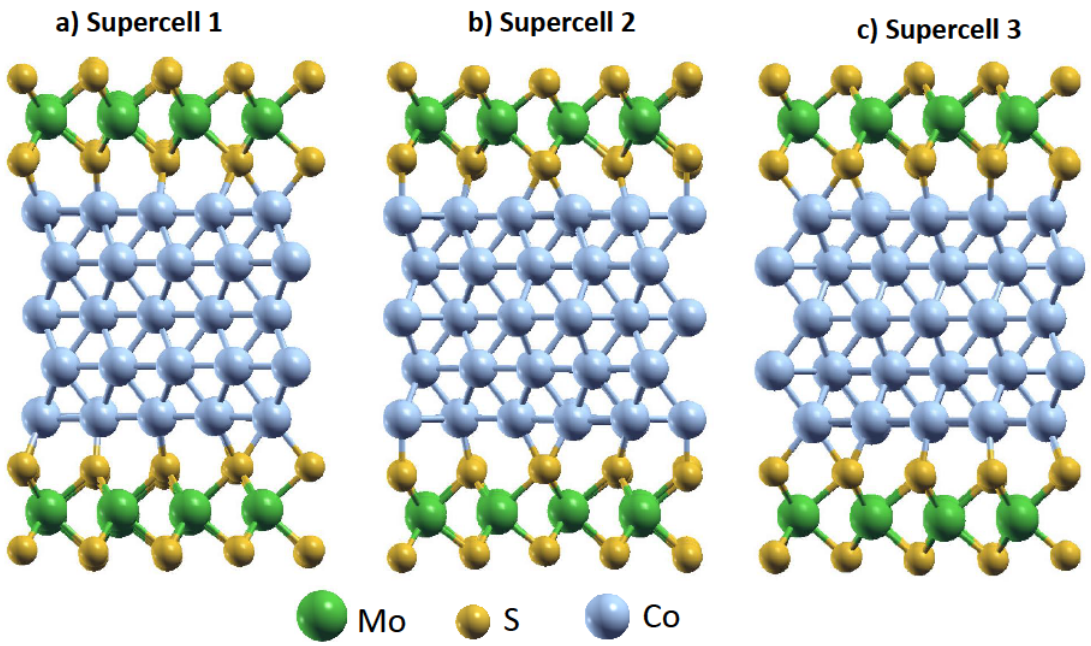


FIGURE 4.2: Vue de coté de la structure atomique de la supercellule $MoS_2/Co/MoS_2$ correspondant à : (a) Supercell1, (b) Supercell2, (c) Supercell3.

nature covalente (et non de type Van-der-Waals) des liaisons interatomiques entre le mono-feuillet de MoS_2 et la surface $Co(0001)$. Tous les atomes de Co ne sont liés qu'à un seul atome de soufre, sauf ceux indiqués avec une étoile dans la figure 4.3, qui ne sont reliés directement à aucun atome de soufre.

Les couches atomiques d'interface présentent de légères ondulations, dues aux nombres différents de liaisons covalentes formées à l'interface par les atomes non-équivalents de soufre et de cobalt. On peut extraire la valeur moyenne des coordonnés z (l'axe Oz étant perpendiculaire à l'interface) des atomes de chaque plan atomique. Ceci permet d'estimer la distance moyenne entre les plans atomiques successifs. On obtient une distance moyenne de $0.205\,nm$ entre le plan de Co d'interface et celui de S d'interface, une distance moyenne de $0.160\,nm$ entre le plan de Mo et le plan de S d'interface et une distance moyenne de $0.154\,nm$ entre le plan de Mo et le plan de S extérieur. Cette dernière distance moyenne peut être comparée à la distance $0.157\,nm$ calculée entre le plan de S et celui de Mo dans un mono-feuillet de MoS_2 isolé. L'ondulation des couches atomiques est donnée par l'écart entre la plus grande valeur de z et la plus petite valeur de z pour chaque plan atomique. Cette ondulation est respectivement de $0.011\,nm$, $0.029\,nm$, $0.026\,nm$ et $0.023\,nm$ pour les plans de Co d'interface, de S d'interface, de Mo et de S extérieur.

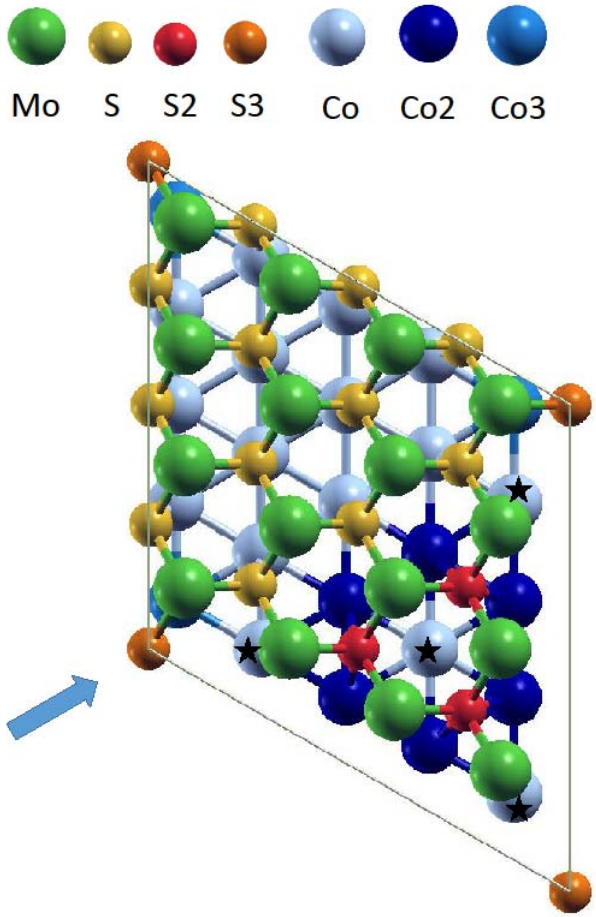


FIGURE 4.3: Vue de dessus de la structure atomique de l'interface Co/MoS_2 pour Supercell1. Les atomes de Co avec une étoile sont ceux qui ne sont pas liés directement à un atome de soufre.

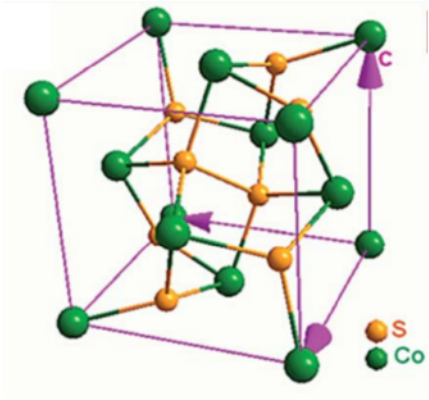


FIGURE 4.4: Structure cristalline de la pyrite CoS_2, cette figure est issue de Riu *et al.* [99].

4.3 Structure électronique de l'interface Co/MoS_2

4.3.1 Préambule : Structure de bandes du mono-feuillet de MoS_2 4×4

La figure 4.5 permet de comparer la structure de bandes calculée pour un mono-feuillet de MoS_2 décrit par sa cellule primitive à celle d'un mono-feuillet de MoS_2 artificiellement décrit par une supercellule 4×4. On constate que la structure de

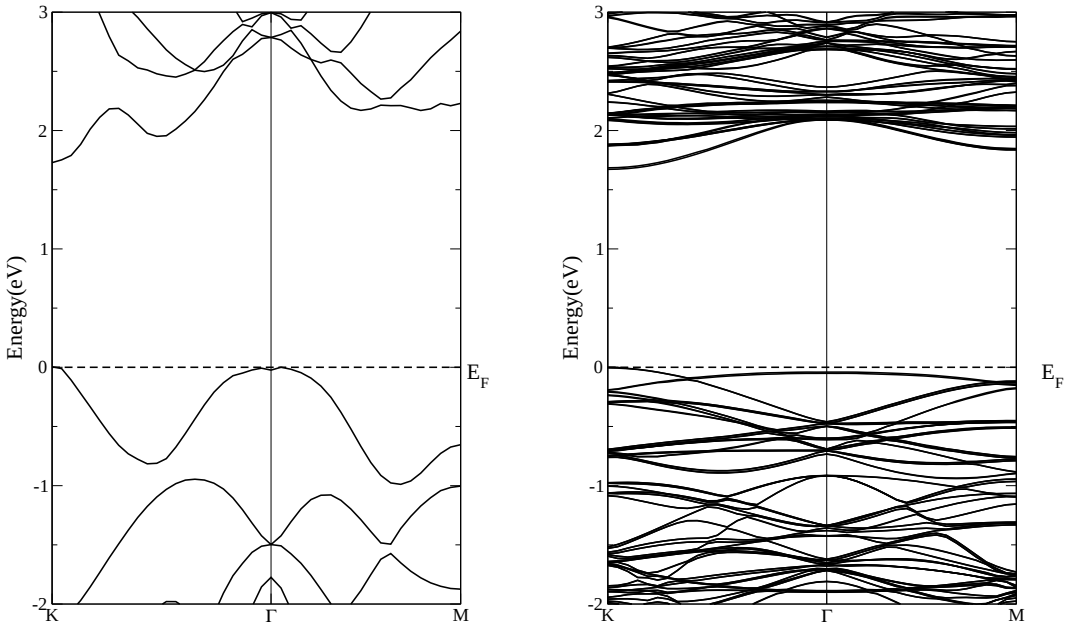


FIGURE 4.5: Structure de bandes du mono-feuillet de MoS_2 isolé, calculée à partir de la cellule primitive (à gauche) et de la supercellule 4×4 (à droite). Ces structures de bandes ont été calculées sans tenir compte du couplage spin-orbite.

bandes de la supercellule 4×4 est beaucoup plus compliquée. Elle contient en effet beaucoup plus de bandes d'énergie que celle calculée pour la cellule primitive. Ceci est dû au fait que la première zone de Brillouin de la supercellule est quatre fois plus petite que celle de la cellule primitive. En conséquence, la structure de bandes de la supercellule s'obtient en repliant celle de la cellule primitive à l'intérieur de la nouvelle zone de Brillouin. Ce repliement n'est pas trivial. Il peut être simplement expliqué en suivant le raisonnement de Mukherjee *et al.*, qui se sont intéressés au calcul de la structure de bandes phononique de supercellules en nid d'abeilles [100].

On peut voir, à droite de la figure 4.6, que la partie irréductible de la zone de

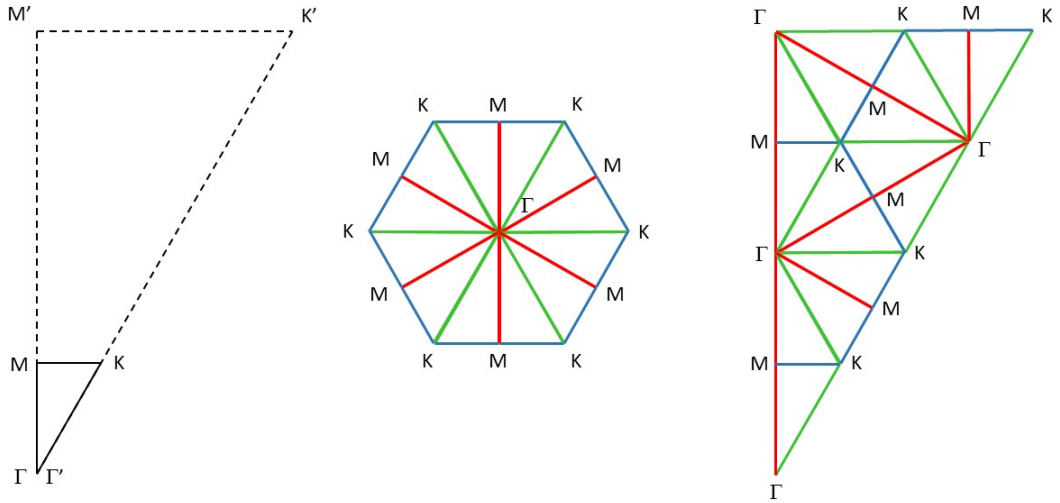


FIGURE 4.6: Partie irréductible de la première zone de Brillouin de la cellule primitive, repérée par les lettres Γ', M' et K' et de la supercellule 4×4, repérée par les lettres Γ, M et K (à gauche). Première zone de Brillouin de la supercellule, constituée de l'association de 12 sections équivalentes correspondant à la partie irréductible (au centre). Pavage de la partie irréductible de la première zone de Brillouin de la cellule primitive à partir de celle de la supercellule (à droite).

Brillouin de la cellule primitive peut être pavée avec les représentations équivalentes de la partie irréductible de la zone de Brillouin de la supercellule qui permettent de reconstituer la zone de Brillouin dans son ensemble (figure du centre).

Tous les segments en rouge sur la figure de droite donneront lieu à des bandes suivant ΓM, après repliement sur la partie irréductible de la zone de Brillouin de la supercellule. De la même façon, chaque segment bleu donnera lieu à des bandes dans la direction MK et chaque segment vert dans la direction ΓK. Ce pavage faisant coïncider le point K' de la cellule primitive avec un point K de la supercellule, le gap direct restera localisé en K pour la cellule 4×4. Le raisonnement que nous venons d'exposer permet d'expliquer comment s'effectue le repliement des bandes d'énergie dans la nouvelle zone de Brillouin.

4.3.2 Structure de bandes de l'interface Co/MoS_2

La structure de bandes des électrons de spin majoritaire et minoritaire de la super-cellule $Co(0001)/MoS_2$ est donnée dans les figures 4.7 et 4.8.

Ces structures de bandes (qui ont été calculées sans tenir compte du couplage spin-orbite) contiennent un grand nombre de bandes correspondant, pour certaines, à celles du cobalt et pour d'autres, à celles de MoS_2 repliées sur elles-mêmes, comme cela a été expliqué dans la section précédente. On peut s'en rendre compte en comparant ces structures de bandes avec celles du mono-feuillet de MoS_2 4×4 (figure 4.9) et de la couche épaisse de Co 5×5 (figures 4.10 et 4.11). Les zones grisées (constituées de beaucoup de bandes) correspondent au continuum des bandes d du cobalt. Ce continuum se situe en-dessous de $-0.5\,eV$ pour les électrons de spin majoritaire et de part et d'autre du niveau de Fermi pour les électrons de spin minoritaire. Dans les figures 4.7 et 4.8 apparaissent également des bandes qui n'ont rien à voir avec celles du slab de cobalt ou du mono-feuillet de MoS_2. Ces bandes sont situées entre $-0.5\,eV$ et $0.5\,eV$ pour les électrons de spin majoritaire. Elles sont dues à des états de Bloch faisant intervenir des orbitales atomiques du cobalt et du soufre. Elles correspondent donc à des liaisons covalentes entre atomes de Co et de S. Ces nouvelles bandes modifient grandement les propriétés physiques du mono-feuillet de MoS_2, lui donnant un caractère métallique induit par les liaisons covalentes $Co - S$. Certaines de ces bandes d'interface ont une dispersion non-négligeable au voisinage du niveau de Fermi. Elles seront donc occupées par des électrons de masse effective relativement faible.

Chaque bande d'énergie, dans les figures 4.7 et 4.8, est constituée de cercles rouges dont le rayon est proportionnel à la contribution du mono-feuillet de MoS_2 aux états de Bloch. Cette contribution correspond à la somme des contributions des différents atomes de soufre et de molybdène, calculée à l'aide du programme en AWK dont le script est donné en annexe. Les bandes de la multicouche $MoS_2/Co/MoS_2$ correspondant au bas de la bande de conduction du mono-feuillet de MoS_2 apparaissent autour de $0.32\,eV$ au-dessus du niveau de Fermi (flèche bleue dans la figure 4.7). Cette correspondante est plus facile à distinguer pour les bandes de spin majoritaire (figure 4.7) que pour celles de spin minoritaire (figure 4.8). Ceci est dû au très grand nombre de bandes dont l'énergie est comprise entre -0.5 et $0.5\,eV$ pour les électrons de spin minoritaire. Il faut en effet chercher à identifier les bandes du mono-feuillet

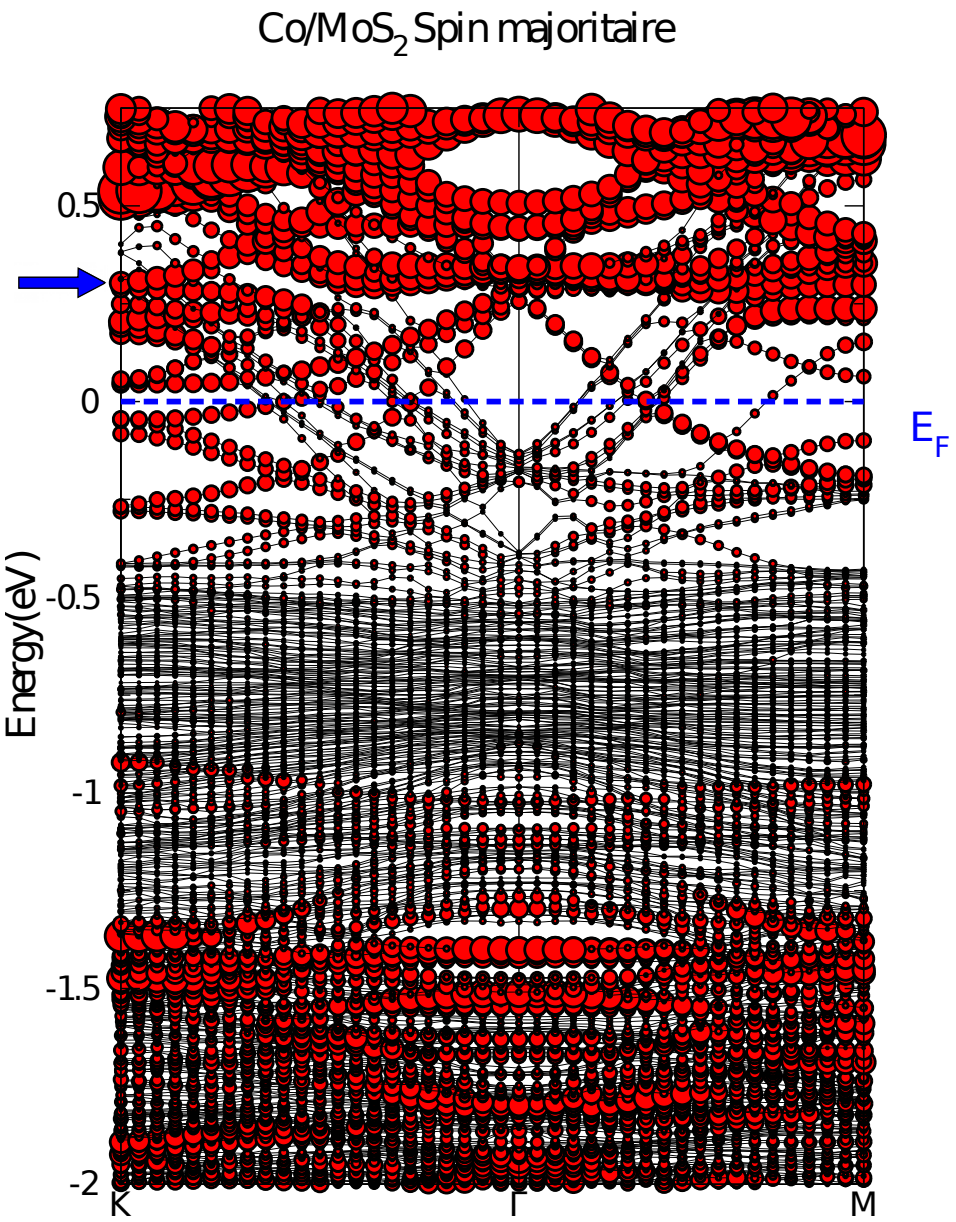


FIGURE 4.7: Structure de bandes de la supercellule $MoS_2/Co/MoS_2$ pour les électrons de spin majoritaire. Le rayon des cercles rouges est proportionnel à la contribution de MoS_2 aux états électroniques. La flèche bleue indique la position du bas de la bande de conduction de MoS_2 dans la supercellule $MoS_2/Co/MoS_2$; cette flèche indique également la hauteur de la barrière Schottky. Le couplage spin-orbite n'a pas été pris en compte.

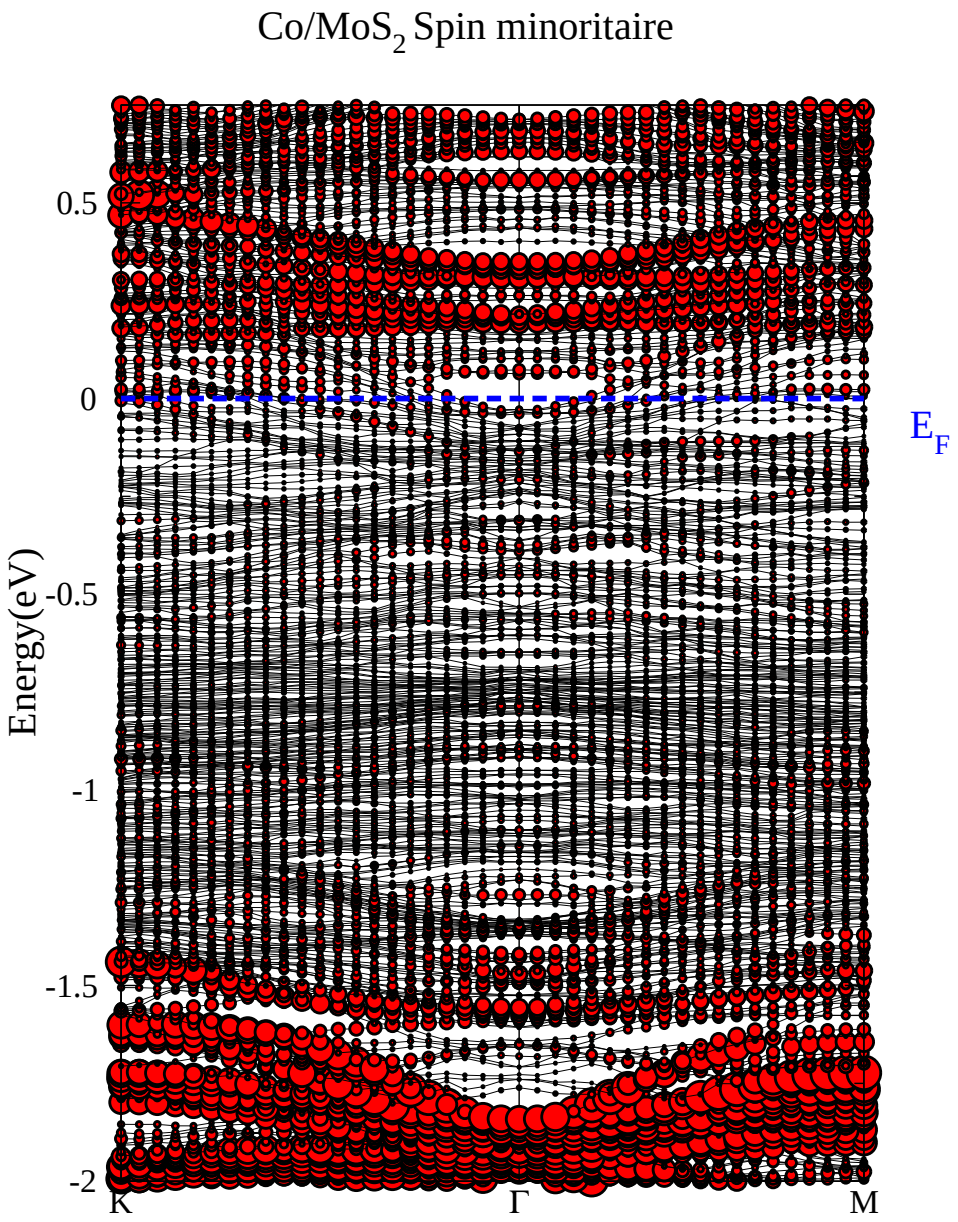


FIGURE 4.8: Structure de bandes de la supercellule $MoS_2/Co/MoS_2$ pour les électrons de spin minoritaire. Le rayon des cercles rouges est proportionnel à la contribution de MoS_2 aux états électroniques. Le couplage spin-orbite n'a pas été pris en compte.

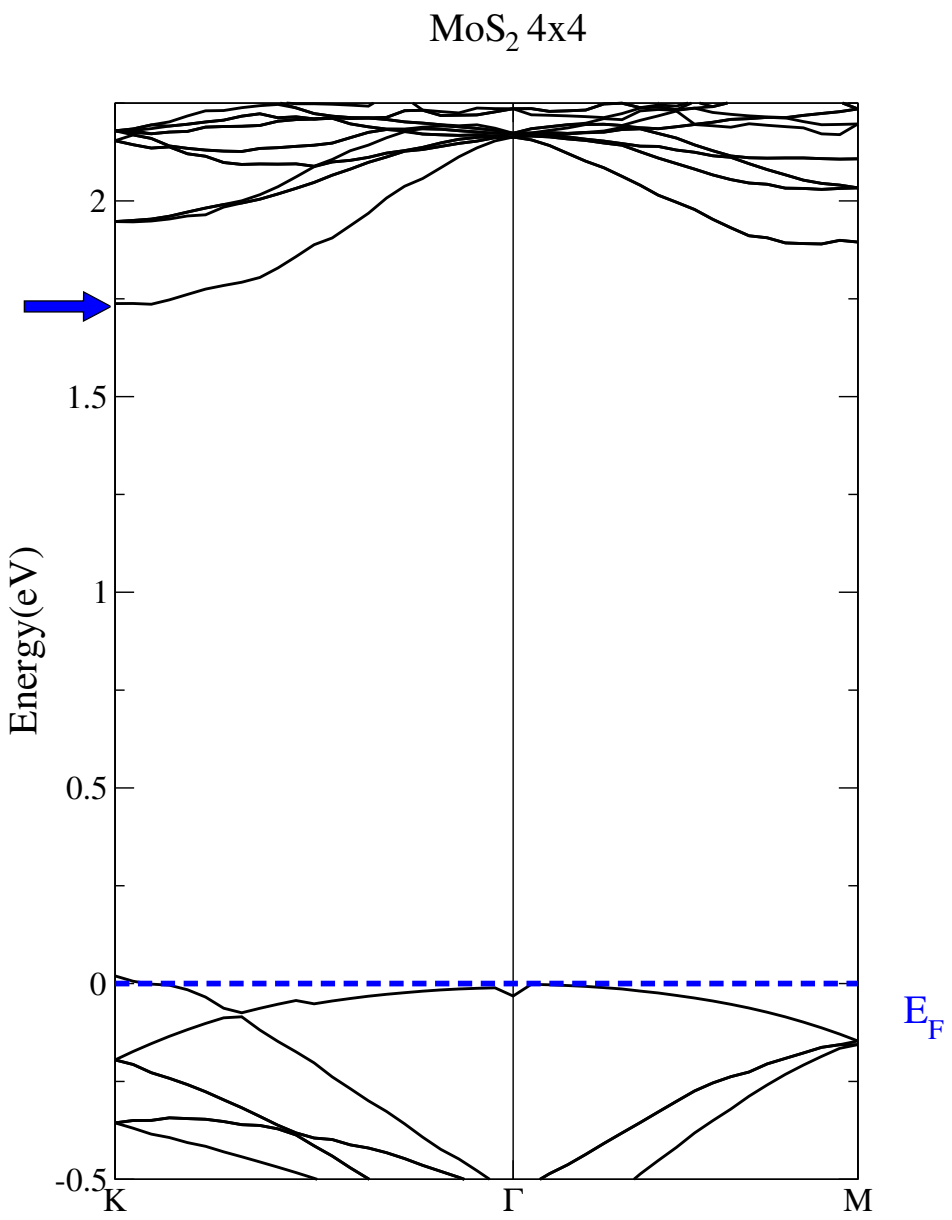


FIGURE 4.9: Structure de bandes du mono-feuillet de MoS_2 4×4. La flèche bleue indique le bas de la bande de conduction de MoS_2. Le couplage spin-orbite n'a pas été pris en compte.

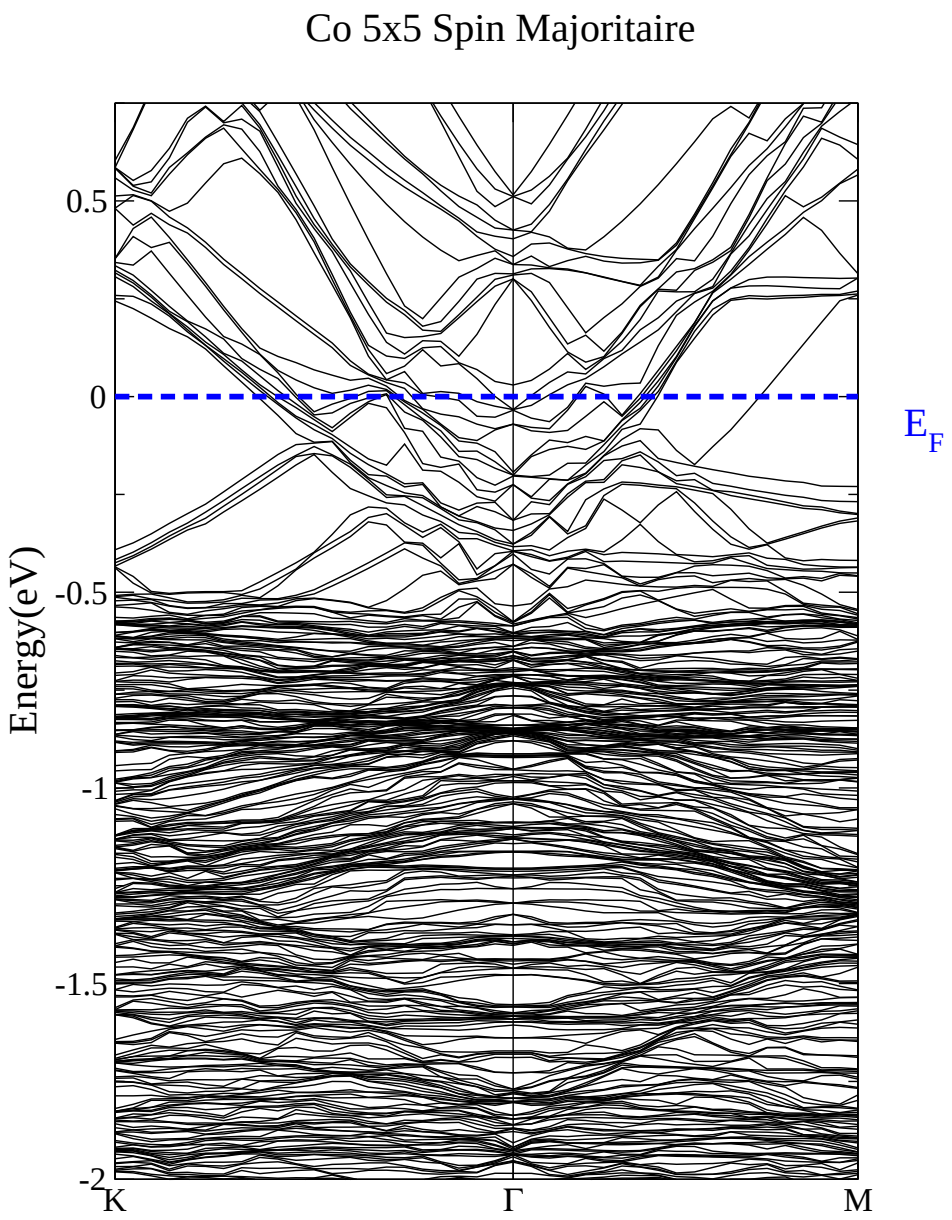


FIGURE 4.10: Structure de bandes du slab constitué de cinq couches atomiques 5×5 de $Co(0001)$, pour les électrons de spin majoritaire. Le couplage spin-orbite n'a pas été pris en compte.

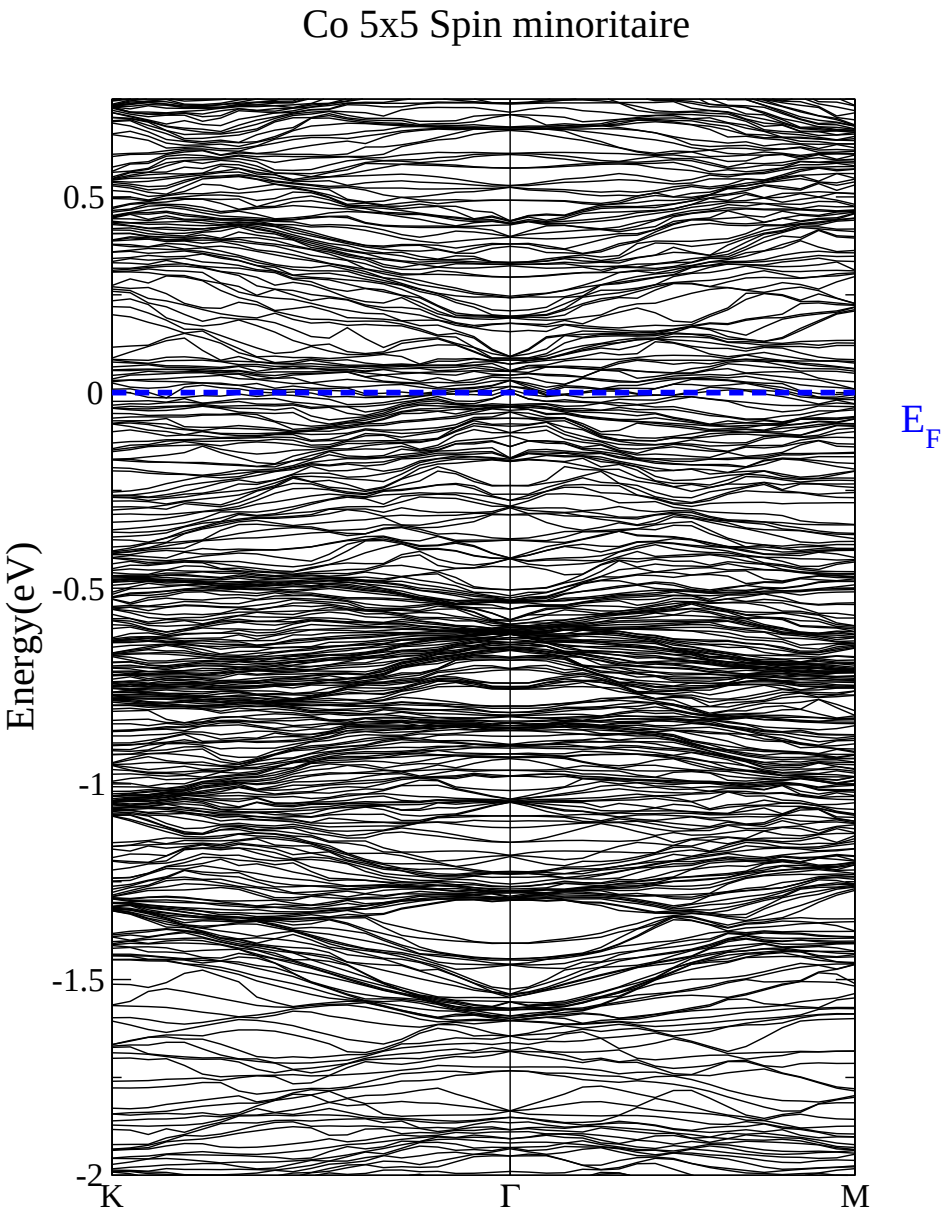


FIGURE 4.11: Structure de bandes du slab constitué de cinq couches atomiques 5×5 de $Co(0001)$, pour les électrons de spin minoritaire. Le couplage spin-orbite n'a pas été pris en compte.

de MoS_2 dans une gamme d'énergie correspondant aux bandes d du Co, ce qui est difficile (figure 4.8). La différence entre le bas de la bande de conduction de MoS_2 et le niveau de Fermi correspond à la hauteur de la barrière Schottky qui se formerait à la frontière entre la partie du mono-feuillet de MoS_2 située sous le contact de cobalt et celle, éloignée du contact, qui formerait le canal de MoS_2 [88]. Dans notre calcul DFT, nous estimons la hauteur de la barrière Schottky à $\phi_B = 0.32\ eV$. Dans leur article, Zhon *et al.* [101] font état d'un meilleur accord entre la hauteur de la barrière mesurée expérimentalement et calculée par des méthodes DFT traditionnelles, qu'avec les calculs faits par la méthode GW [102]. Ils estiment que cela est probablement dû à une forte diminution des effets multi-électroniques, induite par les transferts de charge à l'interface Co/MoS_2 qui écrantent les interactions électron-électron [101].

4.3.3 Densité d'états à l'interface $Co(0001)/MoS_2$

La figure 4.12 montre les courbes de densité d'états (DOS) du mono-feuillet de MoS_2 à l'interface $Co(0001)/MoS_2$. Ces courbes sont continues entre $-8\,eV$ et les énergies situées au-delà du niveau de Fermi, confirmant le caractère métallique du mono-feuillet de MoS_2 lié à la surface de cobalt par des liaisons covalentes. Ceci vaut pour les électrons de spin majoritaire comme pour ceux de spin minoritaire. Hormis les fortes modifications qu'a subi la structure électronique de MoS_2 du fait des liaisons covalentes avec le cobalt, la figure 4.12 nous montre qu'il existe des ressemblances, dans les bandes de valence et de conduction, entre le mono-feuillet de MoS_2 isolé (courbes rouges) et celui lié au cobalt (courbes noires) : La courbe du mono-feuillet de MoS_2 isolé (en rouge) à été décalée par rapport à celle de MoS_2 à l'interface avec le cobalt, afin de mettre en évidence que la majeure partie des pics de DOS du feuillet de MoS_2 isolé coïncident avec ceux de MoS_2 à l'interface Co/MoS_2. Lorsqu'on décale la courbe rouge pour faire coïncider au mieux ses pics de DOS avec ceux de la courbe noire, on se rend compte que le bas de la bande de conduction du mono-feuillet de MoS_2 isolé doit être décalé de $0.32\,eV$ au-dessus du niveau de Fermi, ce qui confirme la valeur de la hauteur de la barrière Schottky que nous avions estimée à partir de la structure de bandes de la supercellule. Cette estimation de la hauteur de la barrière Schottky à partir de calculs *ab-initio* donne cependant une valeur plus grande que celles issues des mesures expérimentales rapportées dans

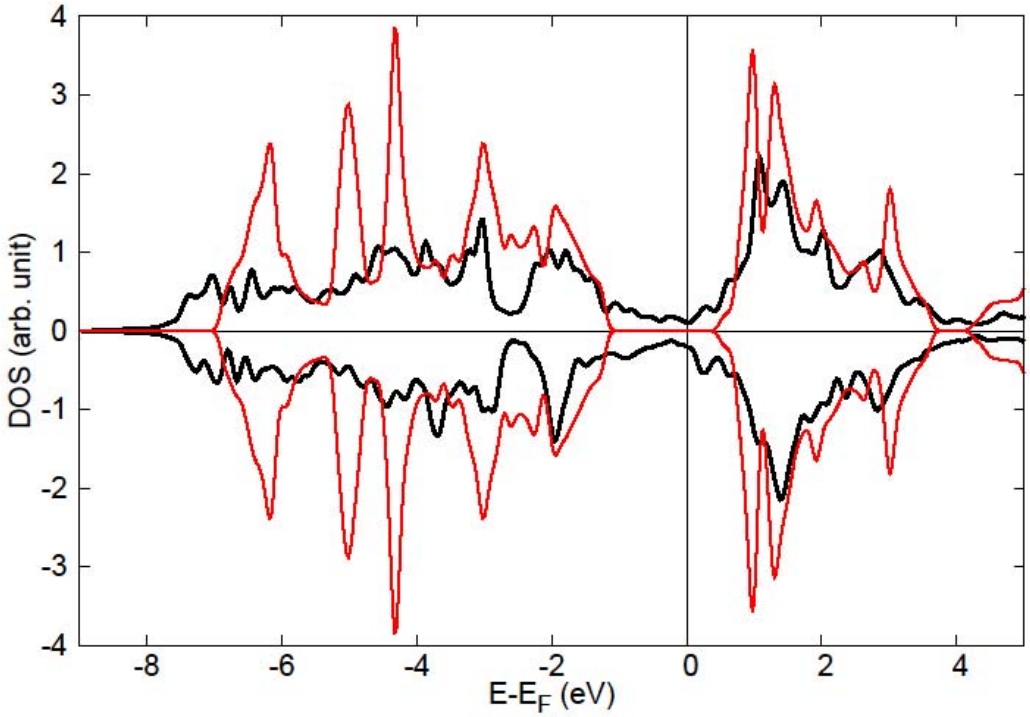


FIGURE 4.12: Contribution du mono-feuillet de MoS_2 à la densité d'états de la supercellule (courbe noire). La densité d'états du mono-feuillet de MoS_2 isolé est également représentée avec un décalage en énergie (courbe rouge). Le haut et le bas de la figure correspondent, respectivement, aux électrons de spin majoritaire et minoritaire.

la littérature (entre $60\,meV$ [7] et $121\,meV$ [8]). Ces mesures ont cependant été réalisées sur un échantillon de MoS_2 exfolié. Les échantillons sont donc exposés à l'air avant d'être déposés sur le cobalt. Cela signifie que des impuretés ou des molécules ont pu être piégées à l'interface. En conséquence, des états électroniques localisés dans le gap peuvent modifier l'ancrage du niveau de Fermi et donc la hauteur de la barrière Schottky. Il aurait été intéressant de comparer nos résultats avec ceux mesurés pour un système hybride Co/MoS_2 réalisé par épitaxie sous ultra-vide. Notons que notre estimation de la hauteur de la barrière de Schottky pour l'interface $Co(0001)/MoS_2$, est comparable aux valeurs rapportées dans une étude précédente avec un métal différent (système Ti/MoS_2 [88]).

4.3.4 Polarisation en spin à l'interface $Co(0001)/MoS_2$

Les courbes de densité d'états des électrons de spin majoritaire et des électrons de spin minoritaire donnent accès à la polarisation en spin P_S au voisinage du niveau de Fermi dans MoS_2. Cette quantité importante, définie comme étant la différence relative entre les densités d'états des électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire, indique si un courant fortement polarisé en spin peut être injecté dans un canal formé par un mono-feuillet de MoS_2, depuis l'interface $Co(0001)/MoS_2$. La polarisation en spin que nous avons calculée est donnée par :

$$P_S = \frac{DOS_\uparrow(E) - DOS_\downarrow(E)}{DOS_\uparrow(E) + DOS_\downarrow(E)} \tag{4.1}$$

Les courbes de densité d'états de la figure 4.12 ont été utilisées pour calculer la polarisation en spin représentée sur la figure 4.13 : on obtient, au niveau de Fermi, une valeur négative $P_S = -31\%$. Cette valeur diminue de moitié, $P_S = -16\%$, lorsque l'on prend en compte le couplage spin-orbite. Bien que cette valeur de la polarisation en spin au niveau de Fermi de MoS_2 soit nettement moindre que celle du Co massif, elle est assez grande pour permettre une injection de spin dans MoS_2, à partir d'un contact Co/MoS_2. Comme le souligne Mazin [103], la détermination précise du taux de polarisation en spin d'un courant injecté dans MoS_2 via un contact électrique Co/MoS_2 serait différente de la valeur de P_S que nous rapportons. L'analyse de la polarisation en spin des courants nécessiterait de tenir compte de la transmittance de la structure complète et des effets liés à l'application d'une tension électrique, ce que nous ne faisons pas ici.

On peut comprendre la diminution de la polarisation en spin au niveau de Fermi lorsqu'on prend en compte le couplage spin-orbite, en regardant les courbes de densité d'états près du niveau de Fermi représentées sur la figure 4.14. Bien que la somme des densités d'états de spin majoritaire et minoritaire reste sensiblement la même lorsque l'on ajoute le couplage spin-orbite (0.244 états/eV sans couplage spin-orbite et 0.2497 états/eV avec couplage spin-orbite), ce couplage est responsable d'une diminution de la densité d'états des électrons de spin minoritaire, contrebalancée par une augmentation de la densité d'états des électrons de spin majoritaire.

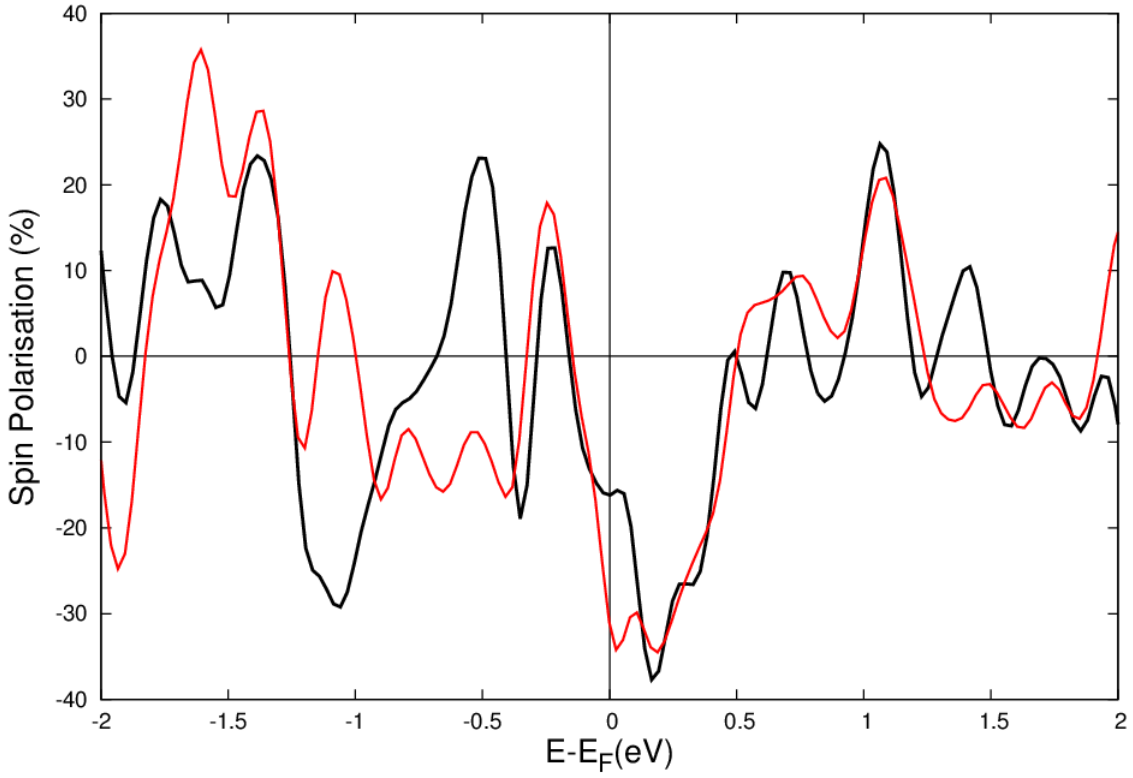


FIGURE 4.13: Polarisation en spin au voisinage du niveau de Fermi dans le mono-feuillet de MoS_2 lié à la surface de cobalt, calculée avec (courbe noire) et sans (courbe rouge) tenir compte du couplage spin-orbite.

4.4 Moments magnétiques de spin à l'interface Co/MoS_2

Le moment magnétique de spin des atomes de cobalt est en moyenne inférieur de 8% à l'interface $Co(0001)/MoS_2$ à celui du cobalt hexagonal compact massif ($1.69\,\mu_B$ pour des sphères atomiques de rayons 1.8 bohrs). La valeur du moment magnétique d'un atome de cobalt d'interface dépend de l'atome de soufre auquel l'atome de cobalt est lié de manière covalente : Les atomes de Co d'interface qui ont le plus grand moment magnétique de spin ($1.66\,\mu_B$ et $1.63\,\mu_B$) sont les quatre atomes qui ne sont liés à aucun S (repérés par une étoile sur la figure 4.3) ; suivent ensuite les atomes Co_3 ($1.62\mu_B$) et Co_2 ($1.57\mu_B$). Tous les autres atomes de Co d'interface (ceux qui ne sont liés qu'à un seul atome de soufre) ont un moment magnétique de spin compris entre 1.48 et $1.50\,\mu_B$. On peut donc en déduire que la diminution du moment magnétique de spin des atomes de Co d'interface par rapport à ceux

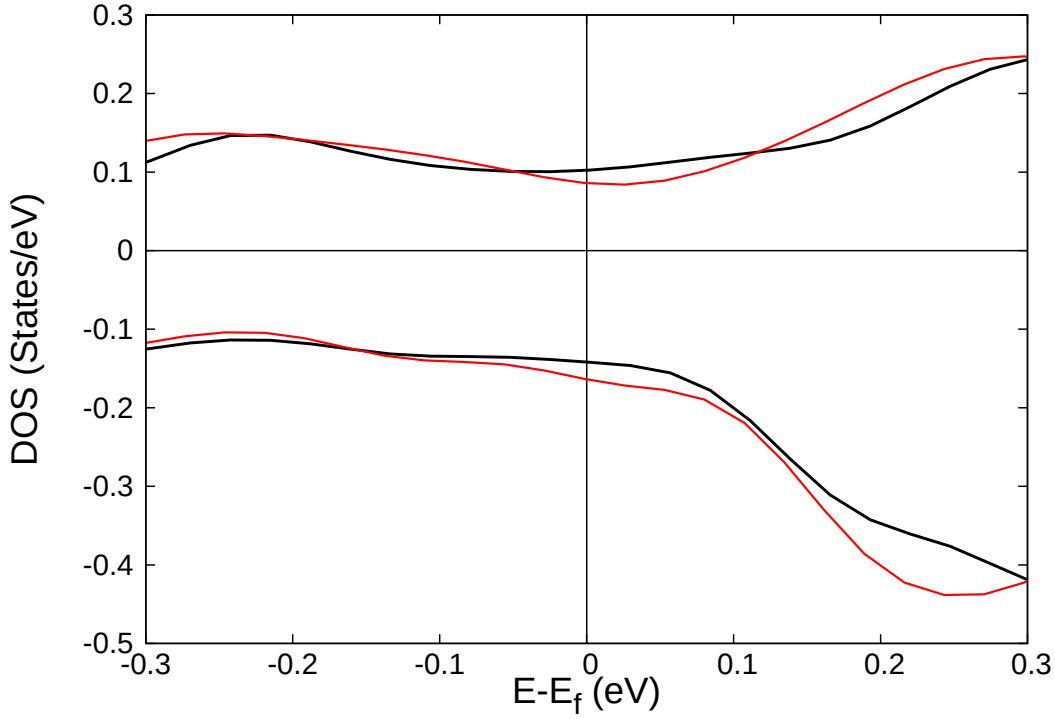


FIGURE 4.14: Densité d'états près du niveau de Fermi pour le monofeuillet de MoS_2 lié à la surface de cobalt, avec couplage spin-orbite (en noir) et sans couplage spin-orbite (en rouge). Les électrons de spin majoritaire sont représentés en haut de la figure et les électrons de spin minoritaire en bas.

du cobalt massif est plus importante quand le Co est fortement lié à un atome de soufre d'interface, avec une distance interatomique $Co - S$ plus courte. Tous les atomes de S d'interface ont un faible moment magnétique de spin, du même signe que le moment magnétique de spin des atomes de cobalt, avec des valeurs comprises entre 0.012 et 0.016 μ_B. Le moment magnétique de spin des atomes de S situés du côté extérieur de la supercellule est encore plus petit (0.003 à 0.004 μ_B). Le moment magnétique de spin des atomes de Mo est compris entre -0.029 et $-0.024\,\mu_B$. Le moment magnétique des atomes de Mo est donc couplé antiferromagnétiquement aux moments magnétiques de spin des atomes de cobalt et de soufre, sauf quand les atomes de Mo sont liés à un ou à deux atome(s) S_2 ; dans ce cas, le moment magnétique de spin des atomes de Mo prend les valeurs positives 0.008 et 0.050 μ_B.

4.5 Transferts de charge à l'interface $Co(0001)/MoS_2$

Pour calculer et représenter [104] le transfert de charge entre atomes induit par les liaisons covalentes à l'interface $Co(0001)/MoS_2$, nous avons procédé comme suit. Premièrement, nous avons calculé la densité de charge des électrons de spin majoritaire $n_\uparrow(\mathbf{r})$ pour la supercellule $MoS_2/Co/MoS_2$. Deuxièmement, nous avons calculé la densité de charge des électrons de spin majoritaire $n_{\uparrow,Co}(\mathbf{r})$ quand tous les atomes de Co restent exactement à la même position que dans la supercellule, mais avec les atomes de Mo et de S en moins. Troisièmement, nous avons déterminé la densité de charge des électrons de spin majoritaire $n_{\uparrow,MoS_2}(\mathbf{r})$, obtenue en laissant les atomes de Mo et de S à la même place que dans la supercellule, mais en supprimant cette fois-ci les atomes de Co. Le transfert de charge dépendant de l'espace pour les électrons de spin majoritaire peut être obtenu en réalisant l'opération $\Delta_{n_\uparrow}(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) - \{n_{\uparrow,Co}(\mathbf{r}) + n_{\uparrow,MoS_2}(\mathbf{r})\}$. Les transferts de charge pour les électrons de spin minoritaire sont, de manière équivalente, donnés par $\Delta_{n_\downarrow}(\mathbf{r}) = n_\downarrow(\mathbf{r}) - \{n_{\downarrow,Co}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow,MoS_2}(\mathbf{r})\}$.

Les figures 4.15 et 4.16 montrent une vue du dessus et une vue de coté des transferts de charge, pour des électrons de spin majoritaire $\Delta_{n_\uparrow}(\mathbf{r})$ et minoritaire $\Delta_{n_\downarrow}(\mathbf{r})$, respectivement. La direction d'observation, pour la vue de côté, est celle donnée par la flèche bleue sur la figure 4.3. Les lobes rouges ou verts des figures 4.15 et 4.16 correspondent, respectivement, à un gain et à un manque local d'électrons. On peut voir sur ces figures que des transferts de charge apparaissent à l'interface entre les couches atomiques de Co et de S, le long des liaisons covalentes $Co-S$. Ces figures expliquent également la réduction du moment magnétique de spin des atomes de Co d'interface, qui est dû à un excès d'électrons de spin minoritaire, associé à un défaut d'électrons de spin majoritaire sur la couche atomique de Co d'interface. De même, le moment magnétique de spin de l'atome de Mo est dû à un excès d'électrons de spin majoritaire et à un manque d'électrons de spin minoritaire, pour les atomes de Mo qui ont un moment magnétique de spin positif [partie à droite des figures 4.15(b) et 4.16(b)] et principalement à un excès d'électrons de spin minoritaire pour les atomes de Mo qui ont un moment magnétique de spin négatif (partie à gauche de la figure 4.16(b)).

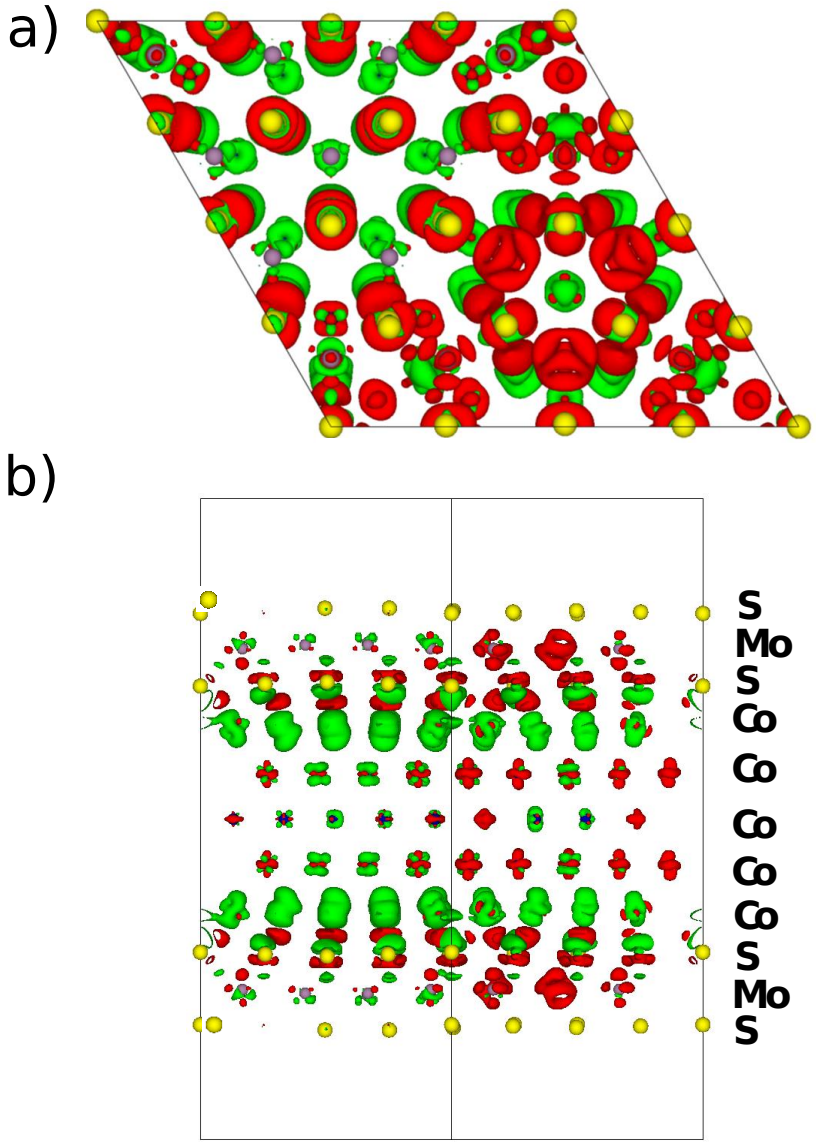


FIGURE 4.15: (a) vue du dessus et (b) vue de coté du transfert de charges $\Delta_{n_\uparrow}$ des électrons de spin majoritaire, à l'interface de la supercellule. Les valeurs positives et négatives sont indiquées en rouge et en vert respectivement. Les sphères jaune, violet clair et bleu (lorsqu'elle sont visibles) indiquent respectivement la position des noyaux de S, Mo et Co.

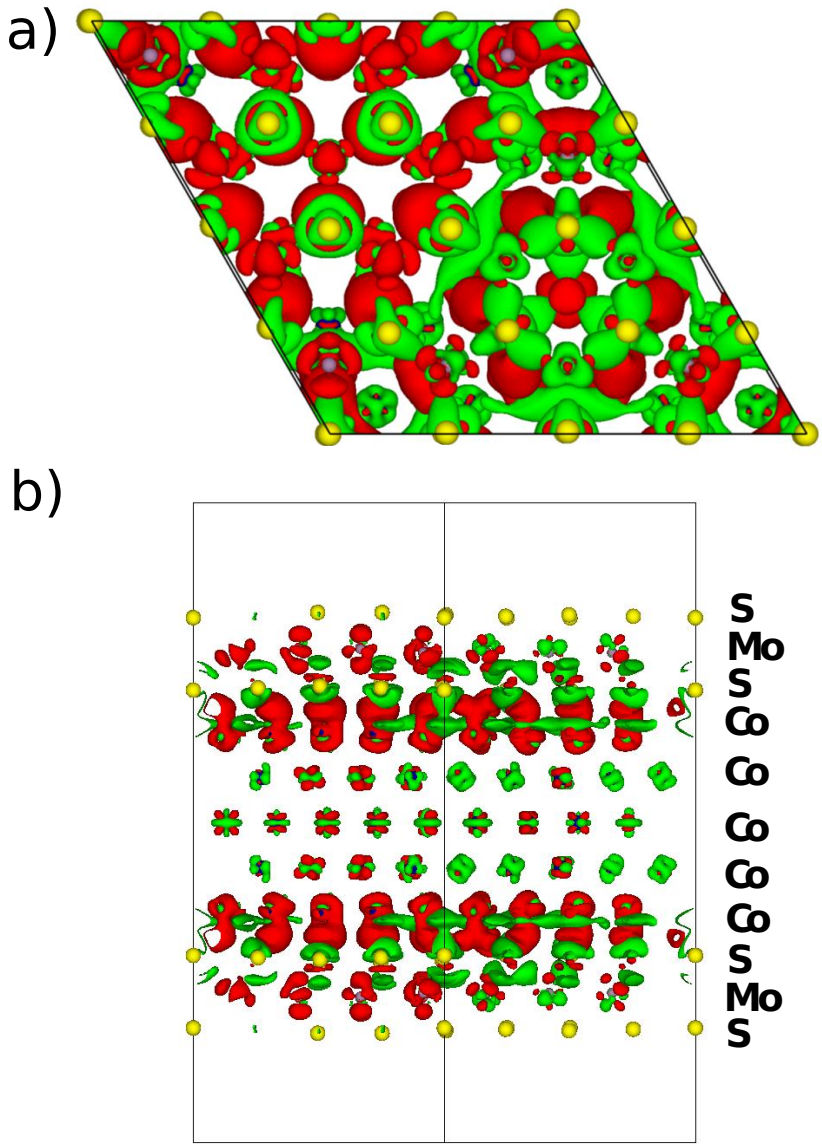


FIGURE 4.16: Vue de dessus (a) et vue de coté (b) du transfert de charge des électrons de spin minoritaire $\Delta_{n_\downarrow}$, à l'interface de la supercellule. Les valeurs positives et négatives sont indiquées en rouge et en vert respectivement. Les sphères jaune, violet clair et bleu (lorsqu'elle sont visibles) indiquent respectivement la position des noyaux de S, de Mo et de Co.

4.6 Perspectives : vers l'injection de spin dans MoS_2 par contact électrique

Dans le contexte de l'injection de spin dans des semi-conducteurs tridimensionnels, il a été établi que le désaccord de conductivité entre l'injecteur ferromagnétique et le semi-conducteur constitue un obstacle fondamental à l'efficacité de l'injection de spin à l'interface métal ferromagnétique/semi-conducteur, dans le cadre du régime diffusif [105]. Pour résoudre ce problème, il a été démontré qu'une fine barrière tunnel devait être introduite entre le semi-conducteur et le métal ferromagnétique, ce qui permet d'obtenir une résistance effective dépendant du spin [13]. Une barrière tunnel potentiellement exploitable est le barrière de Schottky qui apparaît naturellement entre ces deux matériaux. Comme l'injection de spin en régime tunnel est souhaitable, une attention particulière doit être portée à l'ingénierie du dopage du semi-conducteur au voisinage de l'interface, dans le but de faire une barrière Schottky la plus fine possible pour qu'elle se comporte comme une barrière tunnel. Cela a été réalisé avec succès dans le système $Fe/GaAs$ [80], où $GaAs$ fut dopé n de façon graduelle, jusqu'à atteindre une densité de $10^{19}\,cm^{-3}$ à l'interface, donnant lieu à une injection de spin efficace du Fe vers $GaAs$ dans le régime tunnel.

En ce qui concerne le problème général de l'injection électrique de charges dans des mono-feuillets de TMDC, le problème principal consiste à obtenir un contact électrique efficace avec le feuillet de TMDC, dans le but d'assurer le transport dans un canal bi-dimensionnel. Ce problème a par exemple été abordé par des techniques d'ingénierie de phase [33, 106], ou par l'utilisation de contacts basés sur des hétérostructures à base de graphène [11]. En ce qui concerne le problème spécifique de l'injection électrique de courants polarisés en spin à l'interface Co/MoS_2 (ou à toute interface métal ferromagnétique/TMDC [85]), il faut considérer la barrière Schottky localisée entre la phase métallique de MoS_2 juste en dessous du contact, nommé ci-après $(MoS_2)^*$ et le canal de MoS_2 semi-conducteur en dehors du contact, et minimiser fortement l'épaisseur de cette barrière. Comme pour $GaAs$, on pourrait imaginer augmenter fortement le dopage dans le canal de MoS_2 juste après l'interface unidimensionnelle $(MoS_2)^*/MoS_2$ (voir figure 4.17). Même si, jusqu'à maintenant, contrôler spatialement le dopage chimique d'un mono-feuillet de TMDC reste un défi, de tels états de dopage localisés dans le plan ont déjà été obtenus à l'aide de contacts additionnels développés pour les jonctions P-I-N dans le plan, dans le cadre de

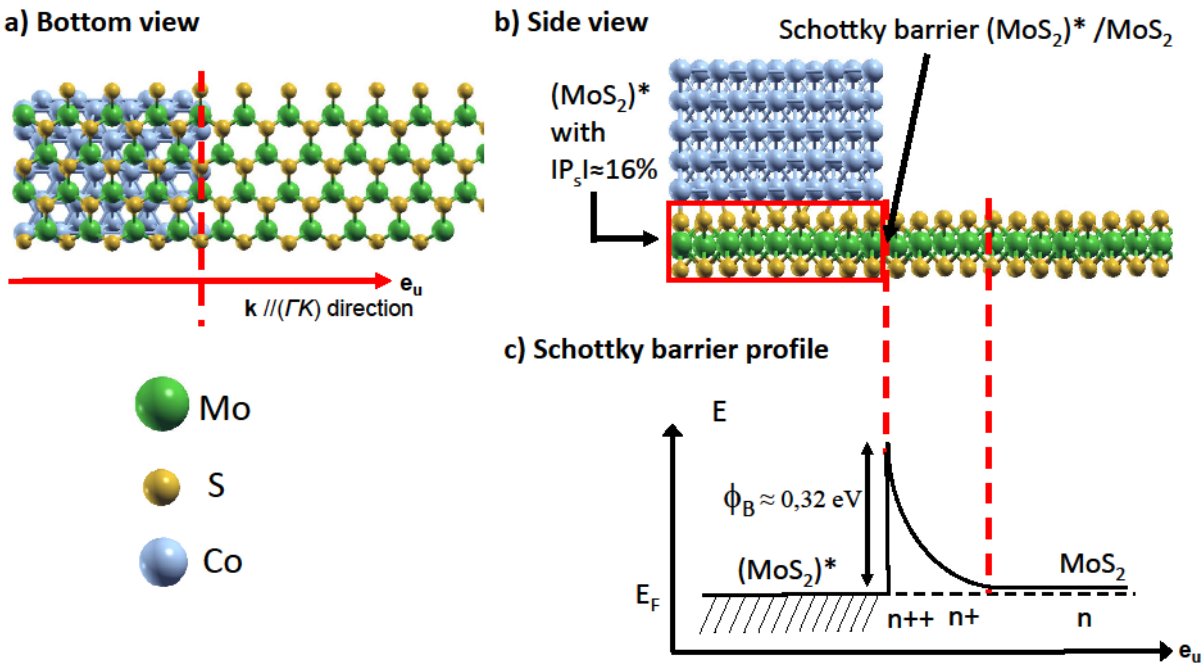


FIGURE 4.17: (a) vue du dessus et (b) vue de coté du contact $Co(0001)/(MoS_2)^*$, de la barrière de Schottky $(MoS_2)^*/MoS_2$, et du canal de MoS_2. La frontière unidimensionnelle $(MoS_2)^*/MoS_2$ est indiquée par une ligne en pointillés rouge sur la figure (a) dans laquelle une flèche rouge indique la direction (ΓK) de MoS_2. Le profil de la barrière Schottky est représenté en (c).

diodes électroluminescentes à base de TMDC [107]. En ce qui concerne le processus tunnel d'injection électrique de spin à l'interface unidimensionnelle $(MoS_2)^*/MoS_2$ (dopé n), il est intéressant de comparer, pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire, la compatibilité de la symétrie des fonctions d'onde électroniques dans $(MoS_2)^*$ au niveau de Fermi, avec celle au niveau du bas de la bande de conduction d'un mono-feuillet de MoS_2 isolé, dans le but d'estimer l'efficacité du processus tunnel. Les fonctions d'onde des électrons de conduction dans le canal de MoS_2 isolé ont un fort caractère d_z^2 pour les atomes de Mo (ainsi qu'un plus faible caractère s pour ces même atomes) et un caractère $(p_x + p_y)$ pour les atomes de S. La DOS calculée au niveau de Fermi pour $(MoS_2)^*$ est qualitativement différente de la DOS au bas de la bande de conduction de MoS_2. La forte hybridation entre les orbitales atomiques du Co et du S à l'interfaces induit, pour les états électroniques de Bloch au niveau de Fermi, des combinaisons non-triviales d'orbitales atomiques mettant en jeu les caractères $Mo - d_z^2$, $S - (p_x + p_y)$, ainsi que d'autres orbitales (voir tableau 4.18). Cependant, la contribution des orbitales atomiques $Mo - d_z^2$ et $S - (p_x + p_y)$

est non négligeable et représente 33% et 37% de la DOS totale de $(MoS_2)^*$ au niveau de Fermi, respectivement pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire. La symétrie des états de spin majoritaire et minoritaire au niveau de Fermi de $(MoS_2)^*$ est donc toujours (partiellement) compatible avec celle des états de Bloch du bas la bande de conduction du canal de MoS_2.

Contribution	Spin Majoritaire	Spin Minoritaire
Mo: total	0.304	0.542
Mo: $s + d_z^2$	0.104	0.182
S: total	0.127	0.228
S: $p_x + p_y$	0.037	0.106
$(MoS_2)^*$: total	0.431	0.770

FIGURE 4.18: Densité d'états totale et densités d'états partielles les plus importantes, à l'interface Co/MoS_2, au niveau de Fermi. Toutes les valeurs sont données dans la même unité arbitraire.

L'efficacité de l'injection électronique dans le canal de MoS_2 dans le régime tunnel devrait aussi dépendre de la direction de la frontière unidimensionnelle entre $(MoS_2)^*$ et MoS_2. Nous savons que le vecteur d'onde de Bloch des électrons dans la bande de conduction du canal de MoS_2, après que ceux-ci aient traversé la barrière Schottky par effet tunnel et rejoint le canal, correspond à une des vallées K. Nous savons également, en utilisant un modèle simple d'électrons libres avec une masse m et une énergie E se propageant dans un plan sur lequel il subissent une marche de potentiel uni-dimensionnelle, passant brutalement de 0 à $U > E$, que la longueur de pénétration qui caractérise la décroissance exponentielle des fonctions d'onde après la marche de potentiel est donnée par $[\frac{2m}{\hbar^2}(U - E + \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m})]$; $k_{//}$ est la composante du vecteur d'onde de Bloch parallèle à la frontière rectiligne entre $(MoS_2)^*$ et MoS_2 et $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck. La longueur de pénétration est donc maximale pour $k_{//} = 0$. Cela a pour conséquence que la frontière rectiligne $(MoS_2)^*/MoS_2$ devrait être perpendiculaire à la direction (ΓK) de la première zone de Brillouin bi-dimensionelle, si on veux obtenir un courant polarisé en spin d'intensité maximale, avec un vecteur d'onde de Bloch associé correspondant à une des vallées K du canal de MoS_2, voir figure 4.17(a).

Tous les points considérés dans ce chapitre devraient avoir un impact sur l'intensité et la polarisation en spin du courant d'électrons injecté dans MoS_2 via un contact électrique avec un métal ferromagnétique, mais un calcul plus élaboré des processus

de transport de spin par un code DFT, en particulier un calcul de la transmittance des interfaces unidimensionnelles du dispositif $Co/(MoS_2)^*/MoS_2/(MoS_2)^*/Co$, hors-équilibre pour tenir compte de l'application d'une tension électrique, est au-delà de ce chapitre.

Chapter 5

Structure électronique de l'interface $Ni(111)/WSe_2$

Après avoir étudié la structure électronique de l'interface $Co(0001)/MoS_2$ en vue d'injecter des électrons polarisés en spin dans le canal constitué par le semi-conducteur bi-dimensionnel MoS_2, nous nous proposons de mener une étude similaire sur l'interface $Ni(111)/WSe_2$ et ceci dans le même but. En effet, il a très récemment été démontré [85], dans une structure de type Spin Light Emitting Diode (spin-LED), qu'il est possible d'injecter des trous polarisés en spin dans WSe_2, à partir d'une électrode ferromagnétique de permalloy de composition $Ni_{0.81}Fe_{0.19}$. Le dispositif sonde utilisé dans cette expérience (voir figure.5.1.a et figure.5.1.b) est basé sur une jonction $p-n$ WSe_2/MoS_2 (dopé n), dans laquelle les trous polarisés en spin sont injectés à partir de l'électrode de permalloy, transitent dans WSe_2 puis recombinent avec les électrons non-polarisés injectés à partir d'une électrode d'or en contact avec MoS_2, pour émettre des photons polarisés circulairement, lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué perpendiculairement aux couches (selon l'axe de difficile aimantation de l'échantillon). Les auteurs estiment la polarisation en spin des trous injectés à environ 17.5 %, à partir du taux de polarisation circulaire de l'électroluminescence mesurée expérimentalement autour de 20 %. Le principe de la mesure et les résultats clés sont présentés Fig. 1(c) et Fig. 1(d).

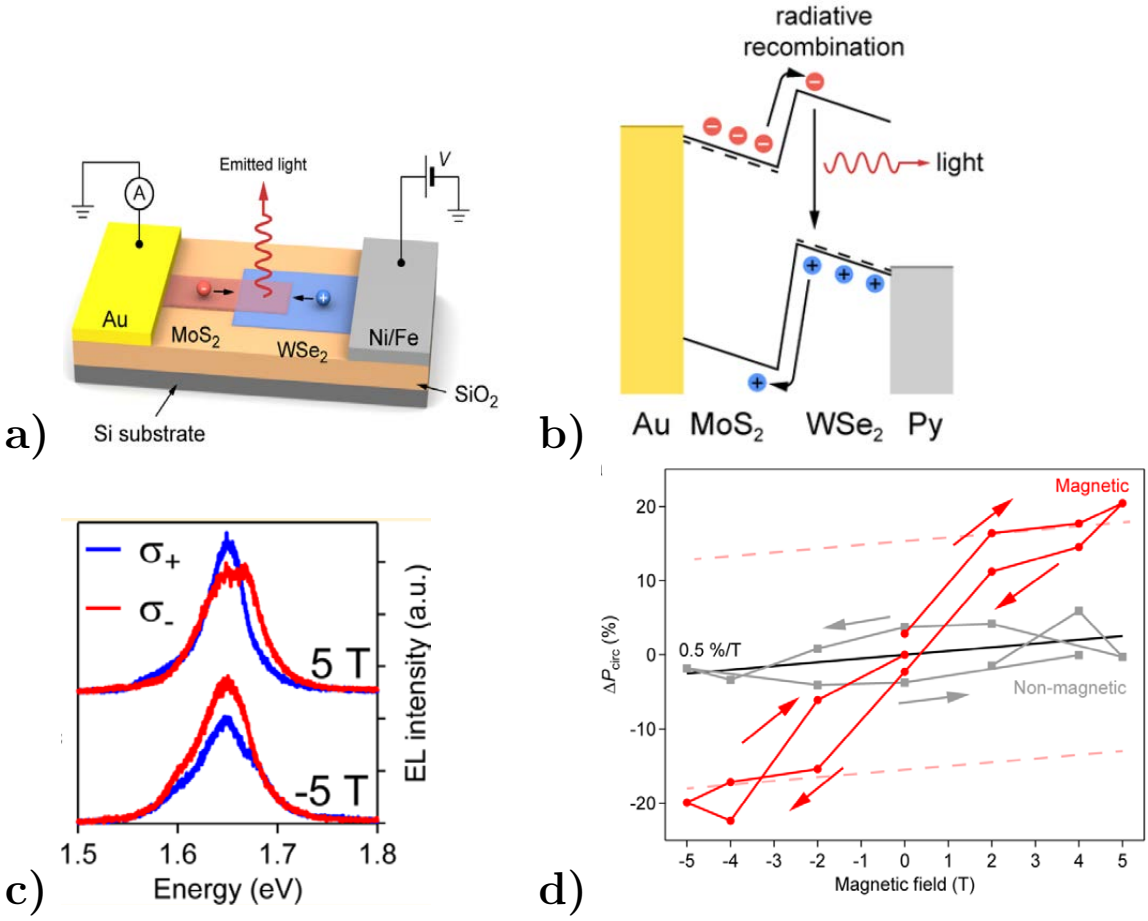


FIGURE 5.1: (a) : Dispositif spinLED basé sur une jonction WSe_2 $/MoS_2$ et un injecteur de permalloy. (b) : Schéma de bandes de la structure Métal/semi-conducteur 2D. (c) : Spectres d'électroluminescence sous un champ magnétique de $+5T$ et $-5T$ pour les deux composantes polarisées circulairement droite σ^+ et gauche σ^-. (d) : Polarisation circulaire ΔP_{circ} de l'électroluminescence en fonction du champ magnétique, pour un injecteur Ni/Fe (trait rouge). Même mesure pour un injecteur non-magnétique (trait gris). Ces figures sont issues de la référence [85].

5.1 Paramètres et supercellule utilisés pour le calcul

La technique de calcul que nous avons utilisée est identique à celle du chapitre précédent. Nous utilisons à nouveau le code $Wien2k$ pour résoudre l'équation de Kohn-Sham sur une base d'ondes planes augmentées + orbitales locales. L'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) est à nouveau utilisée pour exprimer le potentiel d'échange et corrélation. La supercellule que nous avons considérée pour le calcul de la structure atomique et de la structure électronique de l'interface contient des sphères atomiques dont le rayon vaut 1.8 $u.a.$ pour les atomes de Ni, 1.8 $u.a.$ pour les atomes de Se et 2.0 $u.a.$ pour les atomes de W. Les fonctions de Bloch de Kohn-Sham dans l'espace interstitiel entre les sphères atomiques sont développées sur une base d'ondes planes avec un vecteur d'onde maximum K_{max} donné par $R_{min}K_{max} = 6.0$. La partie irréductible de la zone de Brillouin à 2 dimensions de la supercellule de Ni/WSe_2 a été échantillonnée par une grille spéciale, permettant des intégrations dans la zone de Brillouin avec la méthode d'intégration du tétraèdre modifiée, sur typiquement 24 vecteurs de Bloch différents.

La supercellule que nous avons utilisée pour modéliser l'interface $Ni(111)/WSe_2$ est un peu différente de celle que nous avons décrite dans le chapitre précédant et que nous avions utilisée pour étudier l'interface $Co(0001)/MoS_2$. En effet, les paramètres de maille du nickel fcc ($a_{Ni} = 0.3524nm$) et de WSe_2 ($a_{WSe_2} = 0.3297nm$) sont tels que $4 \cdot a_{Ni}/\sqrt{2} \approx 3 \cdot a_{WSe_2}$. Nous décrirons donc l'interface $Ni(111)/WSe_2$ comme la superposition d'une surface (111) de nickel fcc 4×4 et d'un monofeuillet de WSe_2 3×3, ce qui correspond à un désaccord paramétrique de 0.8% seulement, dont l'interface pourra s'accommoder sans problème. Pour comparaison, l'interface $Co(0001)/MoS_2$ correspondait à la superposition d'une surface de Co 5×5 et d'un feuillet de MoS_2 4×4. Le nombre d'atomes non-équivalents dont il faut tenir compte est donc plus petit pour l'interface $Ni(111)/WSe_2$ qu'il ne l'était pour l'interface $Co(0001)/MoS_2$.

Ce plus petit nombre d'atomes non-équivalents nous a motivé à utiliser une supercellule différente de celle que nous avions considérée pour le système $Co(0001)/MoS_2$, où une couche métallique suffisamment épaisse est recouverte sur chacune de ses deux faces par un monofeuillet de dichalcogénure. Notre choix a plutôt été d'utiliser 2 couches suffisamment épaisses (7 couches atomiques d'épaisseur) de nickel (111),

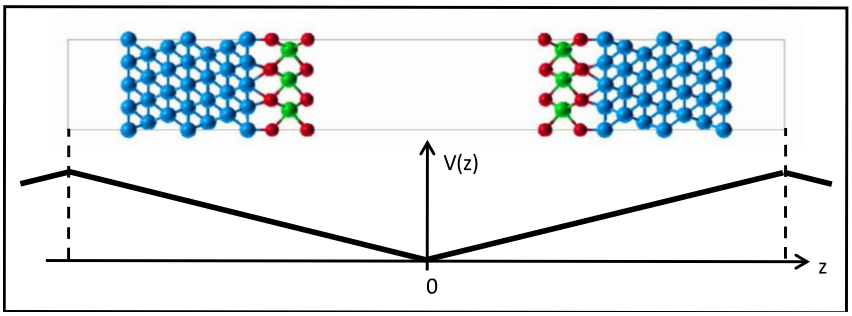


FIGURE 5.2: Supercellule symétrique que nous avons utilisée pour étudier l'interface $Ni(111)/WSe_2$. Le potentiel en zig-zag devrait permettre d'étudier l'effet d'un champ électrique uniforme appliqué perpendiculairement aux couches.

dont chacune est recouverte d'un feuillet de WSe_2 sur une seule de ses faces. La supercellule symétrique correspondante est représentée sur la figure 5.2. L'avantage de cette supercellule, qui contient deux bicouches $Ni(111)/WSe_2$ positionnées tête-bèche, est de pouvoir superposer au potentiel cristallin correspondant à la structure atomique de la figure 5.2, un potentiel en zig-zag nous permettant d'étudier les effets d'un champ électrique perpendiculairement aux interfaces et appliqué uniformément sur chacune des 2 bicouches. Nous n'avons, hélas, pas eu le temps d'étudier les effets de ce champ électrique dans le cadre de cette thèse. Dans cette supercellule, les deux couches atomiques de sélénium en regard sont séparées d'une distance supérieure à 22 $\AA$, ce qui est suffisant pour éviter toute interaction entre ces couches atomiques, et pour que les interfaces $Ni(111)/WSe_2$ soient suffisamment éloignées de la zone où le champ électrique change de direction. Nous avons également laissé un espace vide dont l'épaisseur est supérieure à 11 $\AA$ entre les surfaces de $Ni(111)$ en regard (nous ne nous intéresserons pas particulièrement à ce qui se passe au niveau de ces surfaces).

La situation est également plus simple dans le plan de l'interface $Ni(111)/WSe_2$ qu'elle ne l'était dans le plan de l'interface $Co(0001)/MoS_2$. En effet, pour le système $Co(0001)/MoS_2$, nous avions dû considérer 3 supercellules différentes, dont chacune correspondait à une façon bien particulière de superposer un feuillet 4×4 de MoS_2 sur la surface 5×5 du cobalt *hcp*. Il s'agissait des 3 cas pour lesquels un des atomes de soufre d'interface était situé juste au-dessus d'un atome de Co du dernier, puis de l'avant-dernier plan atomique de cobalt, ou au-dessus d'un des "trous" de la couche de cobalt. Un seul cas doit être considéré pour l'interface $Ni(111)/WSe_2$: les

paramètres de maille du nickel et de WSe_2 et la position des atomes de Ni et de Se sont en effet tels que, lorsqu'on superpose un feuillet 3×3 de WSe_2 sur une surface 4×4 de $Ni(111)$, des atomes de Se différents de la couche atomique de sélénium d'interface se trouvent exactement au-dessus d'atomes de chacun des trois plans atomiques de nickel les plus proches de l'interface. Une seule supercellule devra donc être considérée. Nous allons décrire les résultats obtenus sans tenir compte du couplage spin-orbite, avant d'envisager les conséquences de ce couplage.

5.2 Structure atomique de la supercellule Ni/WSe_2

La structure atomique a été calculée après relaxation des coordonnées des atomes, afin de minimiser les forces s'exerçant sur ceux-ci. La convergence est atteinte lorsque les atomes ont rejoint leur position d'équilibre dans la super-cellule. La structure atomique de l'interface $Ni(111)/WSe_2$ est alors celle présentant la plus faible énergie pour l'état fondamental. Cette structure atomique est représentée sur la figure 5.3. Sur la figure 5.3.b, on peut voir qu'il existe quatre catégories d'atomes de sélénium d'interface non-équivalents : Se_1 et Se'_1, dont chacun n'est lié qu'à un seul atome de Nickel d'interface (respectivement Ni_1 et Ni'_1) ; Se_3 et Se'_3, chacun lié à 3 atomes de Nickel d'interface équivalents (3 atomes Ni_3 dans le premier cas et trois atomes Ni'_3 dans le second cas). C'est entre les atomes Se_1 et Ni_1, qui sont situés exactement à la verticale l'un de l'autre dans la supercellule, que la longueur des liaisons sélénium/nickel est la plus petite : 2.30 $\AA$. Cette longueur est de 2.35 $\AA$ entre les atomes Se'_1 et Ni'_1, de 2.56 $\AA$ entre Se_3 et Ni_3 et de 2.60 $\AA$ entre les atomes Se'_3 et Ni'_3. Les distances entre Se_1 et Ni_1 ou entre Se'_1 et Ni'_1 sont du même ordre de grandeur que la distance entre atomes de nickel et de sélénium dans des sulfides de sélénium tels que Ni_3Se_2, pour lequel la longueur de liaison est de l'ordre de 2.37 $\AA$ [108].

Chaque atome de nickel du plan d'interface est relié à un unique atome de sélénium, à l'exception des atomes Ni_2, dont chacun est à la distance de 2.88 $\AA$ de deux atomes Se'_1. Cette distance est cependant plus grande que les autres distances Se/Ni. Nous pouvons conclure des distances relativement faibles entre atomes de sélénium et de nickel à l'interface Ni/WSe_2 que ces atomes (à l'exception des atomes Ni_2) sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes, comme nous l'avions observé entre les plans de Co et de S à l'interface Co/MoS_2 . Le feuillet de WSe_2

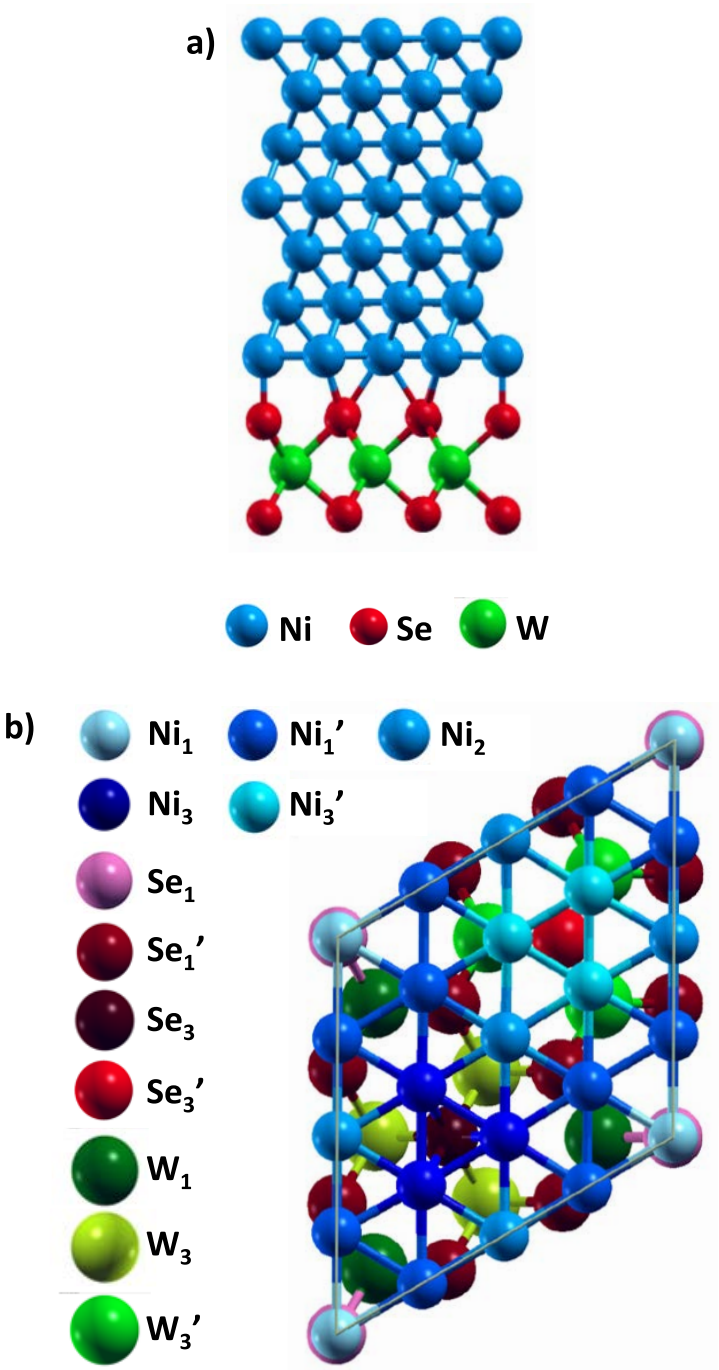


FIGURE 5.3: Structure atomique de la supercellule Ni/WSe_2, après relaxation des positions atomiques: a) vue de côté et b) vue de dessus (dans ce cas, les seuls plans atomiques représentés sont ceux de Se et de Ni d'interface, ainsi le plan atomique de W). Les atomes discutés dans le texte sont représentés par des couleurs différentes.

est donc lié chimiquement à la surface $Ni(111)$ et non-pas par des liaisons faibles de type Van der Waals. La distance moyenne entre le plan de Ni de surface et le plan de Se d'interface, calculée à partir des valeurs moyennes de la coordonnée z de ces atomes, peut être estimée à 1.68 $\AA$. L'existence d'atomes de Se et de Ni non-équivalents à l'interface est à la base d'une légère ondulation des couches atomiques qui ne sont pas rigoureusement planes. Si l'on considère que l'écart entre les valeurs maximale et minimale de la coordonnée z des atomes d'une couche atomique est une bonne mesure de ce phénomène, on obtient une ondulation de 0.09 $\AA$ pour la couche de nickel d'interface et de 0.23 $\AA$ pour la couche de sélénium d'interface.

Le plan atomique de tungstène contient trois catégories d'atomes non-équivalents : les atomes W_1 , dont chacun est relié à un atome Se_1 (longueur de liaison de 2.53 $\AA$) et à deux atomes Se'_1 (2.56 $\AA$) ; les atomes W_3 , dont chacun est relié à un atome Se_3 (2.61 $\AA$) et à deux atomes Se'_1 (2.56 $\AA$) ; les atomes W'_3 enfin, dont chacun est relié un atomes Se'_3 (2.59 $\AA$) et à deux atomes Se'_1 (2.55 $\AA$). La distance moyenne entre la couche atomique de Se d'interface et celle de W est de 1.71 $\AA$, avec une ondulation de la couche de W de 0.10 $\AA$. De même, la distance moyenne entre la couche atomique de tungstène à la couche atomique externe de sélénium est de 1.68 $\AA$, avec une ondulation de 0.13 $\AA$ pour la couche externe. Toutes ces distances peuvent être comparées à celles que l'on obtient pour un feuillet isolé de WSe_2. Dans ce cas, la longueur des liaisons W/Se est de 2.54 $\AA$ et la distance entre plans atomiques de Se et de W est de 1.68 $\AA$.

5.3 Structure électronique de l'interface Ni/WSe_2

5.3.1 Structure de bandes de l'interface $Ni(111)/WSe_2$

Comme dans le système $Co(0001)/MoS_2$, les liaisons covalentes entre atomes de Se et de Ni donnent lieu à une modification importante de la structure de bandes du feuillet de WSe_2. De nouveaux états de Bloch d'interface apparaissent, en particulier dans la bande interdite de WSe_2, comme on peut le voir sur les figures 5.4 et 5.5. Ces nouveaux états correspondent à des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques des atomes de nickel d'interface et des atomes du feuillet de WSe_2, en particulier les Se d'interface. Ces états suppriment le caractère semi-conducteur de WSe_2, qui se comporte comme un métal quand il forme des liaisons covalentes avec la

surface $Ni(111)$. Sur ces structures de bandes, on distingue clairement une zone grisée correspondant au continuum des bandes d du nickel, dont la gamme d'énergie va jusqu'à environ $-0.4\,eV$ au-dessous du niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire et 0.5 eV au-dessus du niveau de Fermi pour les électrons de spin minoritaire. On distingue également des familles de bandes d'énergie auxquelles les atomes de sélénium et de tungstène contribuent fortement : ce sont les bandes représentées à l'aide de cercles noirs. Ces familles de bandes apparaissent dans deux gammes d'énergie distinctes : à des énergies supérieures à 0.7 eV au-dessus du niveau de Fermi, tout d'abord, puis à des énergies inférieures à 0.95 eV sous le niveau de Fermi. Ces deux familles de bandes correspondent respectivement aux bandes de conduction et de valence de WSe_2. Pour se convaincre de la nature des bandes situées dans ces deux gammes d'énergie (au dessus de 0.7 puis en dessous de -0.95 eV), on peut calculer la structure de bandes d'un monofeuillet de WSe_2 isolé dont la supercellule est trois fois plus grande que la cellule primitive (supercellule 3×3). On obtient alors la structure de bandes représentée figure 5.6.

Comme au chapitre précédent, la structure de bandes de la supercellule WSe_2 3×3 contient beaucoup plus de bandes que celle de la cellule primitive du monofeuillet de WSe_2 isolé. On peut comprendre la façon dont les bandes d'énergie de WSe_2 sont repliées dans la zone de Brillouin de la supercellule en observant le pavage de la partie irréductible de la zone de Brillouin de la cellule primitive par celle de la supercellule, tel qu'il est décrit sur la figure 5.7. Dans le cas de la supercellule 3×3, le point K' de la zone de Brillouin de la cellule primitive coïncide avec le point Γ de la zone de Brillouin de la supercellule. Ceci explique pourquoi on observe le gap direct de WSe_2 3×3 au centre de la zone de Brillouin de la supercellule, alors qu'on le trouve en K pour la cellule primitive.

Il reste enfin à superposer les bandes d'énergie du mono-feuillet de WSe_2 3×3 isolé à celles calculées pour la supercellule Ni/WSe_2, en prenant soin de bien ajuster l'origine des énergies de la structure de bandes du feuillet isolé de WSe_2. Cet ajustement est réalisé sur les figures 5.8 et 5.9. Cette procédure d'ajustement des bandes du feuillet de WSe_2 isolé sur celles de la supercellule $Ni(111)/WSe_2$ fonctionne *à priori* bien, ce qui n'était pas évident car les bandes du feuillet de WSe_2 sont forcément modifiées, du fait des liaisons covalentes que les atomes de Se d'interface forment avec ceux du dernier plan atomique de nickel. Cette procédure permet néanmoins une estimation de la hauteur de la barrière de Schottky qui se

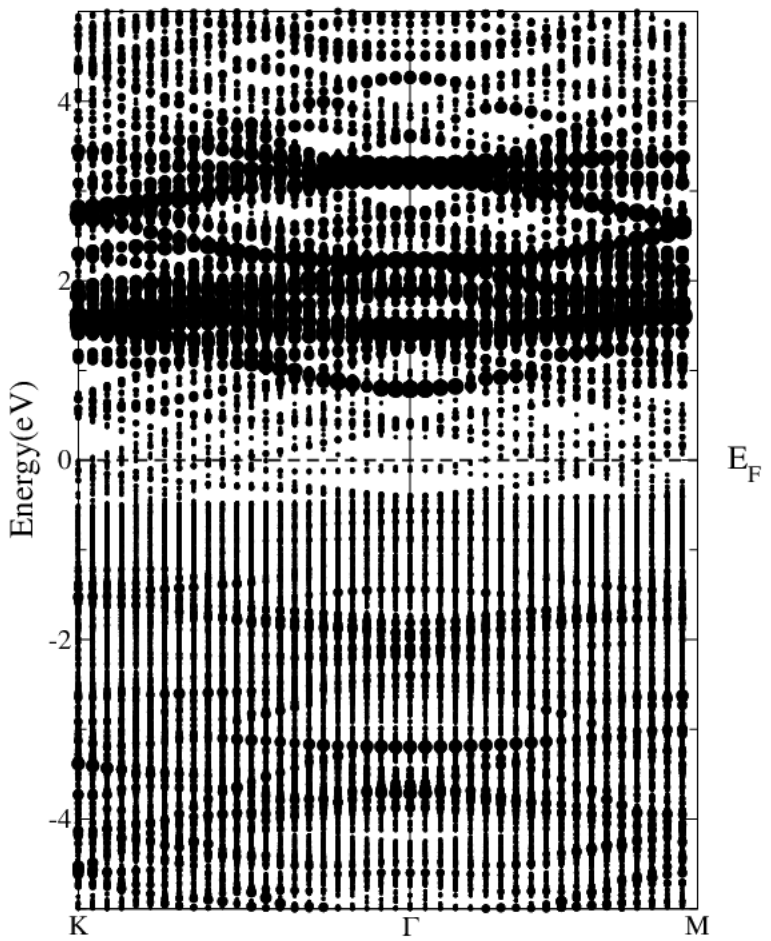


FIGURE 5.4: Structure de bandes, pour les électrons de spin majoritaire, de la supercellule $Ni(111)/WSe_2$. Pour chaque vecteur d'onde de Bloch, les énergies propres de l'équation de Kohn et Sham sont représentées par un cercle noir dont le diamètre est proportionnel à la contribution des atomes d'un feuillet de WSe_2.

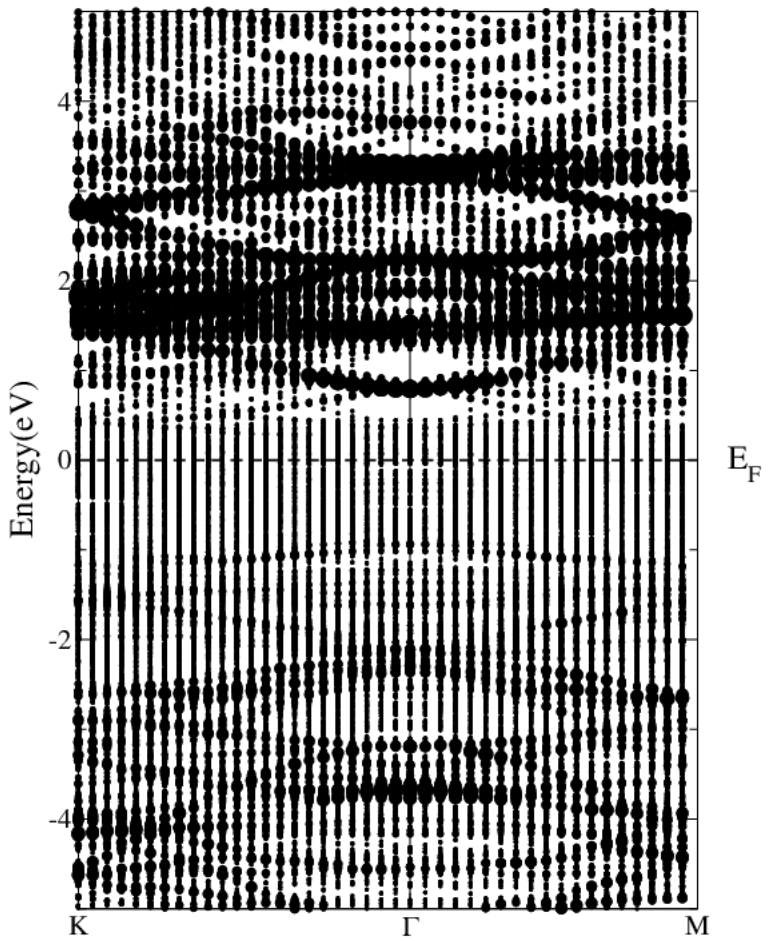


FIGURE 5.5: Structure de bandes, pour les électrons de spin minoritaire, de la supercellule $Ni(111)/WSe_2$. Pour chaque vecteur d'onde de Bloch, les énergies propres de l'équation de Kohn et Sham sont représentées par un cercle noir dont le diamètre est proportionnel à la contribution des atomes d'un feuillet de WSe_2.

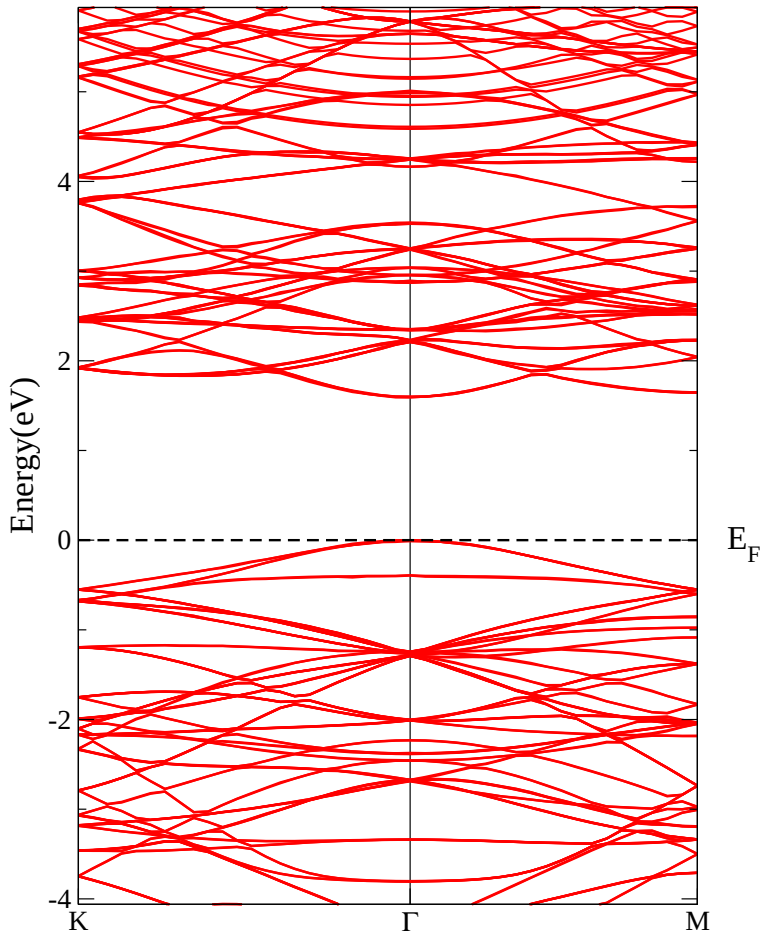


FIGURE 5.6: Structure de bandes du monofeuillet de WSe_2 3×3. Le niveau de Fermi correspond ici au dernier état électronique occupé.

formerait à la frontière unidimensionnelle entre la partie de WSe_2 se trouvant sous le contact de nickel et celle, libre, se situant en dehors du contact. Les bandes de conduction et de valence de WSe_2 ayant respectivement été trouvées à des énergies de 0.7 eV au-dessus et 0.95 eV au-dessous du niveau de Fermi, nous pouvons en déduire que la hauteur de barrière sera de 0.7 eV pour les électrons. Nous verrons par la suite que la prise en compte du couplage spin-orbite va modifier ces valeurs.

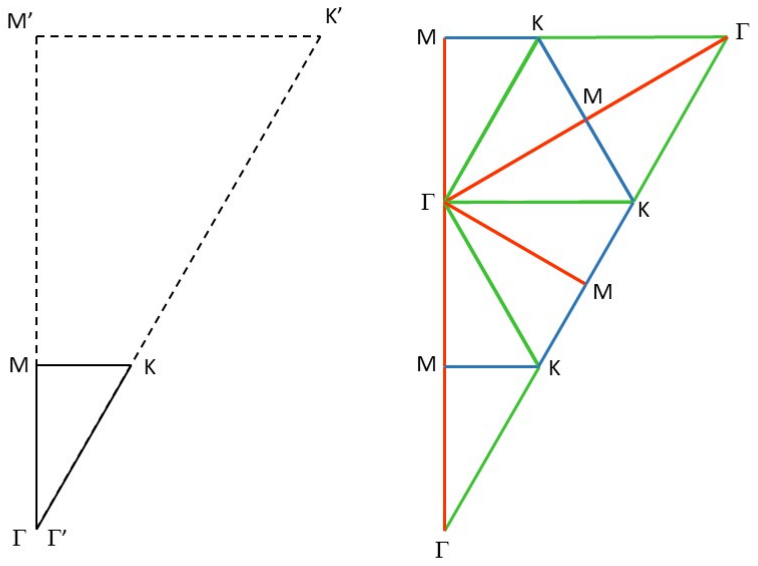


FIGURE 5.7: Partie irréductible de la première zone de Brillouin de la cellule primitive, repérée par les lettres Γ', M' et K' et de la supercellule 3×3, repérée par les lettres Γ, M et K (à gauche). Pavage de la partie irréductible de la première zone de Brillouin de la cellule primitive à partir de celle de la supercellule (à droite).

5.3.2 Densité d'états à l'interface $Ni(111)/WSe_2$

Les courbes de densité d'états d'un feuillet unique de WSe_2 sont représentées sur la figure 5.10, dans le cas d'un feuillet lié à la surface de $Ni(111)$ (courbes noires) ainsi que pour un feuillet isolé (courbes rouges). Chacune de ces courbes correspond à la somme des densités d'états partielles de tous les atomes de W et Se de la cellule élémentaire. On constate d'abord, en accord avec les informations que nous avons extraites des structures de bandes, que la structure électronique est fortement modifiées par l'interface. Le feuillet de WSe_2, qui est un semi-conducteur bidimensionnel lorsqu'il est isolé (voir la bande interdite que présente la courbe rouge sur la figure 5.10), devient conducteur au contact de la surface de nickel. On observe en effet un continuum d'états sur toute la gamme d'énergie représentée sur la figure et la bande interdite n'existe plus. Les courbes de densité d'états des électrons de spin majoritaire et minoritaire sont représentées de façon distincte sur cette figure.

On constate également, sur la figure 5.10, que le feuillet de WSe_2, qui était non-magnétique en étant isolé, devient légèrement magnétique au contact de la surface

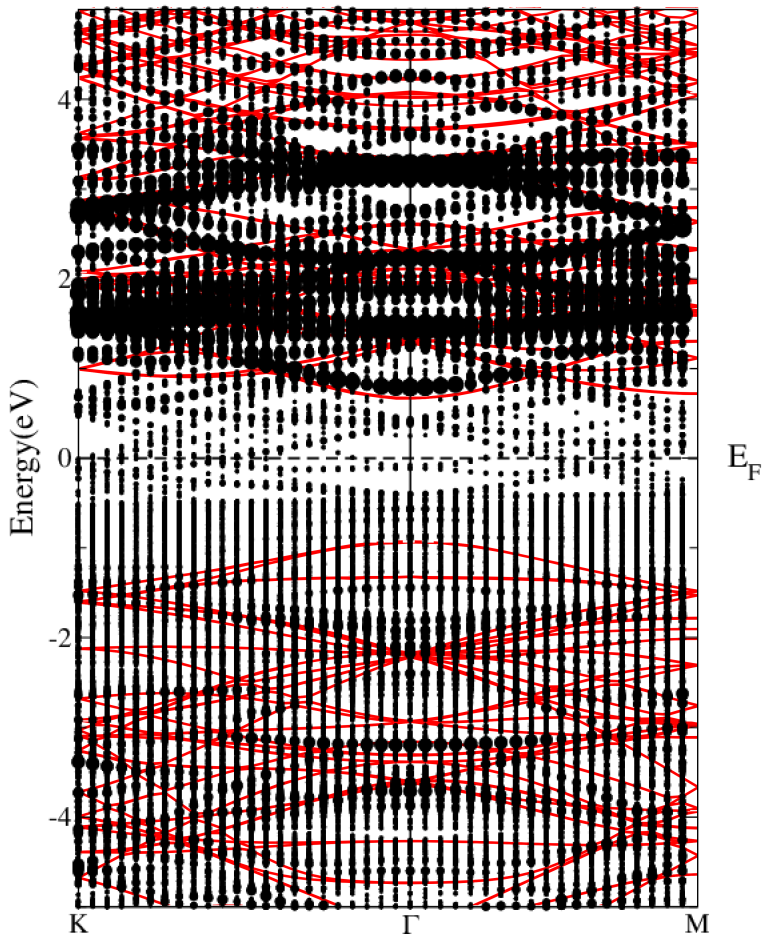


FIGURE 5.8: Structure de bandes, pour les électrons de spin majoritaire, de la supercellule $Ni(111)/WSe_2$. Le diamètre des cercles noirs est proportionnel à la contribution des atomes d'un feuillet de WSe_2. La structure de bandes du feuillet isolé de WSe_2 (3×3) est représentée en rouge, après avoir été translatée verticalement pour faire correspondre au mieux les bandes du feuillet isolé avec celles du feuillet à l'interface avec le nickel.

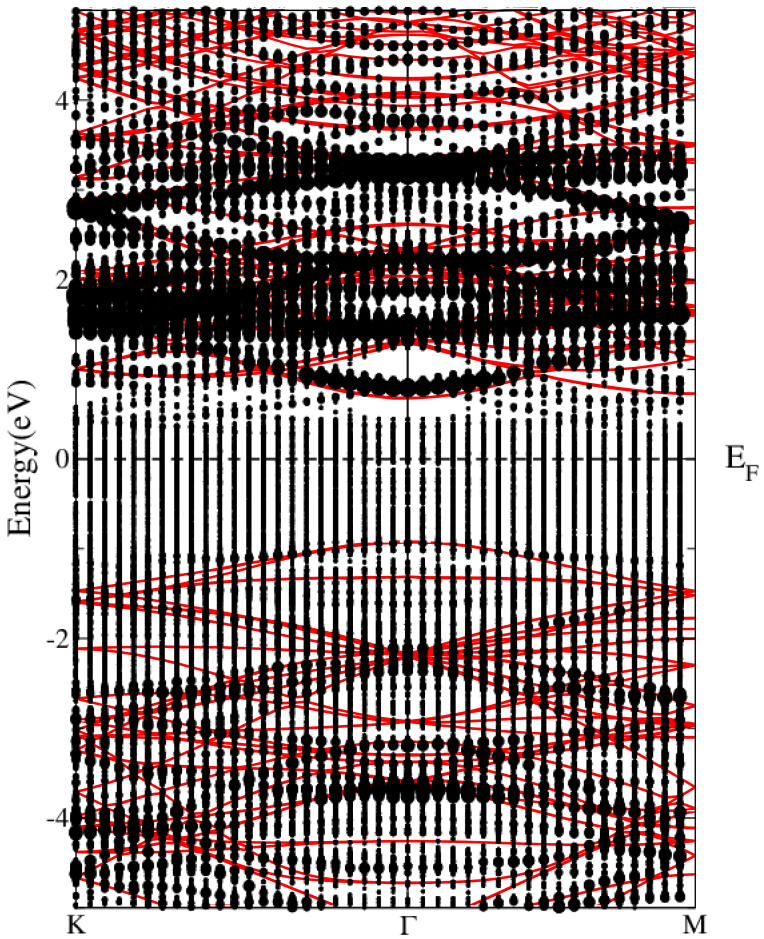


FIGURE 5.9: Structure de bandes, pour les électrons de spin minoritaire, de la supercellule $Ni(111)/WSe_2$. Le diamètre des cercles noirs est proportionnel à la contribution des atomes d'un feuillet de WSe_2 . La structure de bandes du feuillet isolé de WSe_2 (3×3) est représentée en rouge, après avoir été translatée verticalement pour faire correspondre au mieux les bandes du feuillet isolé avec celles du feuillet à l'interface avec le nickel.

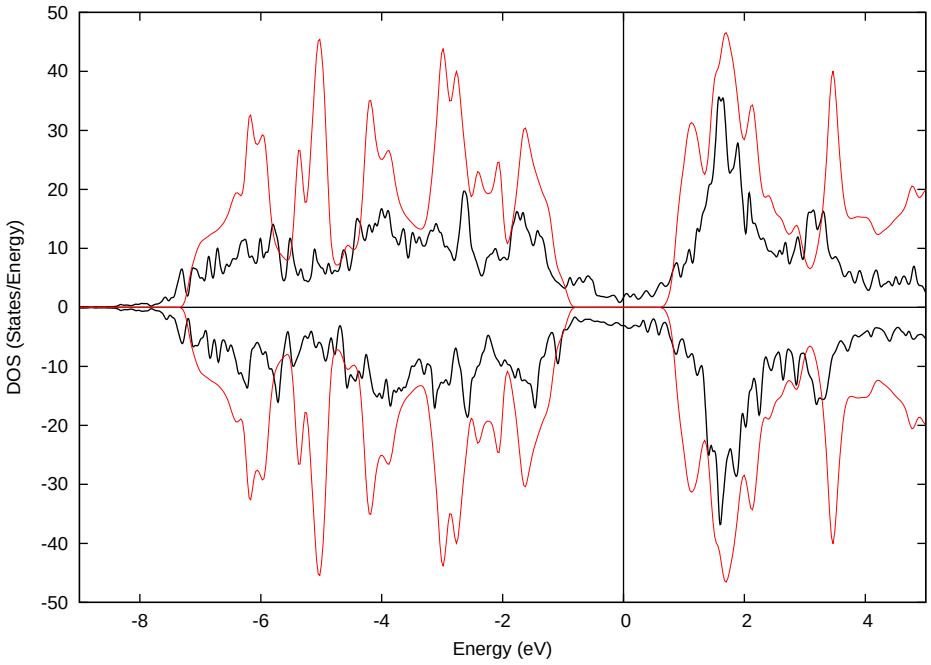


FIGURE 5.10: Densité d'états pour le feuillet de WSe_2 à l'interface avec le nickel (courbes noires) et pour le feuillet de WSe_2 isolé (courbes rouges). Le décalage en énergie qui a été imposé aux courbes rouges est identique à celui qui avait été choisi pour les figures 5.8 et 5.9. Les courbes du haut correspondent aux électrons de spin majoritaire, celles du bas aux électrons de spin minoritaire.

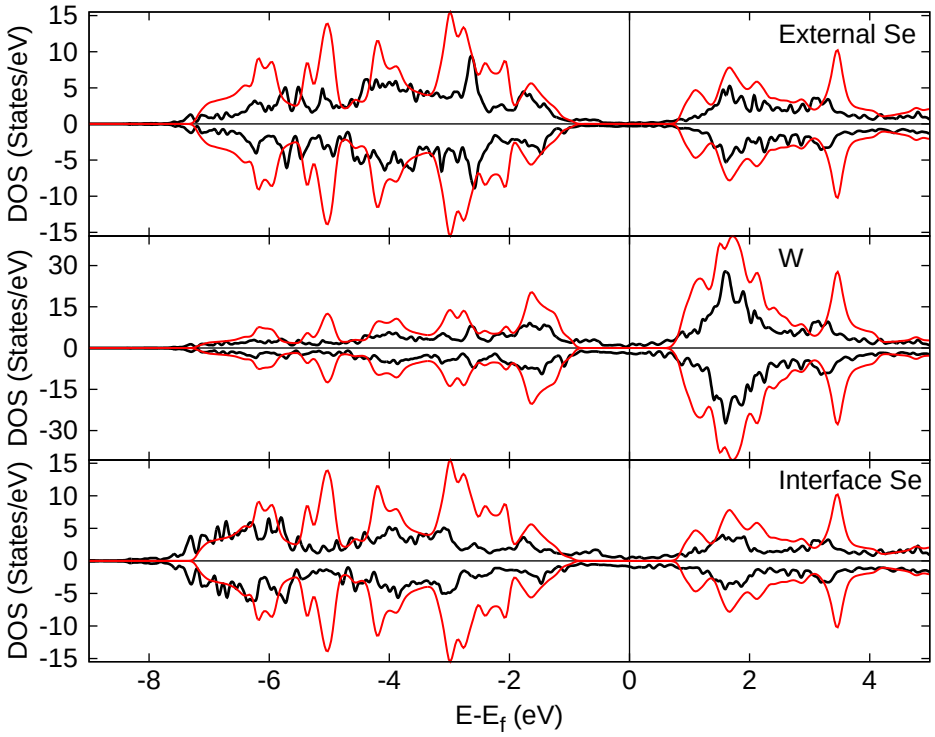


FIGURE 5.11: Densité d'états pour les couches atomiques de Se d'interface (en bas), de W (au centre) et de Se externe (en haut). Les courbes noires correspondent à la densité d'états calculée pour le feuillet de WSe_2 à l'interface avec le nickel. Les courbes rouges correspondent à la densité d'états calculée pour le feuillet isolé de WSe_2. Le décalage en énergie qui a été imposé aux courbes rouges est identique à celui qui avait été choisi pour les figures 5.8 et 5.9. Pour chaque sous-figure, les courbes du haut correspondent aux électrons de spin majoritaire, celles du bas aux électrons de spin minoritaire.

de nickel : cela se traduit sur la figure par une légère dissymétrie entre les courbes de densité d'états des électrons des deux états de spin. Sur la figure 5.10, nous avons translaté horizontalement les courbes correspondant au feuillet de WSe_2 isolé pour leur donner exactement le même décalage en énergie que celui qui avait été déterminé à partir de la structure de bandes (figures 5.8 et 5.9).

Les densités d'états partielles correspondant à chacun des trois plans atomiques qui forment le feuillet de WSe_2 sont représentées sur la figure 5.11. Ces figures confirment que le caractère métallique du feuillet de WSe_2 est dû aux liaisons covalentes que les atomes de Se d'interface forment avec les atomes de nickel : La densité d'états non-nulle dans la gamme d'énergie où se situait la bande interdite du semi-conducteur bidimensionnel est essentiellement due aux atomes de sélénium

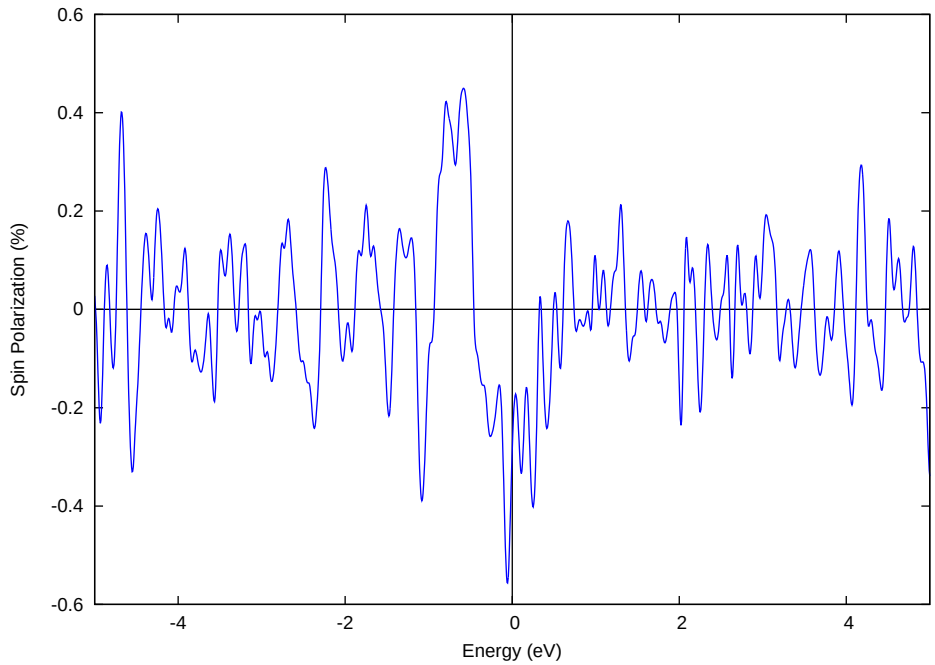


FIGURE 5.12: Polarisation en spin du feuillet de WSe_2 à l'interface avec le nickel (111).

d'interface, ainsi qu'aux atomes de tungstène auxquels ils sont directement liés. Bien que non-nulle, la densité d'états dans la gamme d'énergie de la bande interdite est plus faible pour le plan atomique de Se le plus éloigné de l'interface. C'est d'ailleurs pour ce plan atomique qu'on peut le plus facilement constater que le calage en énergie qui avait été effectué pour les courbes rouges à partir des structures de bandes est bien pertinent. Les lobes principaux des courbes de densité d'états correspondant aux bandes de conduction et aux bandes de valence du feuillet isolé se superposent convenablement avec les lobes principaux des courbes de densité d'états, calculées pour le plan atomique de sélénium le plus éloigné du nickel.

Les densités d'états que nous venons de décrire peuvent être utilisées pour calculer la polarisation en spin du feuillet de WSe_2 au voisinage du niveau de Fermi. Cette polarisation en spin est représentée en fonction de l'énergie sur la figure 5.12. Cette polarisation en spin est définie comme étant la différence entre la densité d'états du feuillet calculée pour les électrons de spin majoritaire et celle calculée pour les électrons de spin minoritaire, divisée par la somme de ces deux densités d'états. Nous constatons que la courbe de polarisation en spin présente de fortes

oscillations, alternativement positives et négatives, signe que le feuillet n'est pas fortement magnétique. On constate cependant la présence de deux oscillations plus importantes : l'une d'elles peut être observée à la fin du continuum des bandes d des électrons de spin majoritaire. On constate en effet que la polarisation en spin bascule rapidement d'une valeur positive proche de 40% à une valeur négative vers $-0.4\ eV$. De même, la polarisation en spin bascule brutalement d'une valeur négative de l'ordre de -40% à une valeur proche de zéro à la fin du continuum des bandes d des électrons de spin minoritaire (à 0.5 eV au-dessus du niveau de Fermi, approximativement). La polarisation en spin au niveau de Fermi, qui est un des critères permettant d'estimer si un courant polarisé en spin pourrait être injecté dans le feuillet de WSe_2 grâce à l'interface avec le nickel, est de -29% environ. Cette polarisation en spin non-négligeable est donc due aux liaisons covalentes à l'interface et au fait que les bandes d du nickel ne sont partiellement occupées que pour les électrons de spin minoritaire.

5.4 Moments magnétiques de spin à l'interface $Ni(111)/WSe_2$

Nous avons calculé le moment magnétique de spin moyen des atomes de chaque plan atomique de nickel. Ce moment magnétique moyen est considérablement plus bas à l'interface (0.583 μ_B) que dans le nickel cubique à faces centrées massif, où il vaut 0.678 μ_B (pour des sphères atomiques de nickel de même rayon, 1.8 $u.a.$, que celui utilisé pour étudier l'interface). En dessous de l'interface, le moment magnétique moyen des atomes de nickel prend des valeurs qui oscillent en fonction de la profondeur du plan atomique considéré, en se rapprochant progressivement de la valeur calculée pour le cristal massif. On obtient ainsi un moment magnétique moyen par atome de 0.687 μ_B et 0.654 μ_B pour le second et le troisième plan atomique de nickel.

Ces valeurs moyennes cachent en fait d'importantes disparités pour le plan de nickel d'interface. Les atomes de nickel dont le moment magnétique de spin est le plus petit sont ceux qui ne sont liés qu'à un seul atome de sélénium (0.550 μ_B pour Ni_1 et 0.552 μ_B pour Ni_1') ainsi que les atomes Ni_3 (0.565 μ_B). A l'inverse, la diminution du moment magnétique par rapport au nickel massif est moins forte

pour les atomes Ni'_3 (0.623 μ_B) ou pour l'atome Ni_2 (0.634 μ_B) qui ne forme de liaison covalente avec aucun atome de sélénium.

Les liaisons covalentes Ni/Se sont responsables d'un petit moment magnétique de spin induit dans le plan de sélénium d'interface. Ce moment magnétique vaut 0.012 μ_B en moyenne par atomes (0.010 μ_B pour les atomes Se_3 et 0.013 μ_B pour tous les autres atomes de sélénium). Le plan atomique de tungstène porte un moment magnétique de spin encore plus faible de -0.0003 μ_B en moyenne par atome (0.008 μ_B pour W_3, -0.005 μ_B pour W_1 et -0.004 μ_B pour W'_3). Les atomes du plan de sélénium externe portent également un très faible moment magnétique de spin (0.0009 μ_B en moyenne).

5.5 Transferts de charge à l'interface $Ni(111)/WSe_2$

Comme nous l'avons fait auparavant pour l'interface $Co(0001)/MoS_2$, nous allons nous intéresser aux transferts d'électrons de spin majoritaire et minoritaire, qui ont lieu à l'interface $Ni(111)/WSe_2$ du fait des liaisons covalentes entre les atomes de nickel et de sélénium d'interface. Ces transferts de charge sont donnés par :

$$\Delta_{n_\uparrow}(\mathbf{r}) = n_\uparrow(\mathbf{r}) - \{n_{\uparrow,Ni}(\mathbf{r}) + n_{\uparrow,WSe2}(\mathbf{r})\} \tag{5.1}$$

pour les électrons de spin majoritaire et par :

$$\Delta_{n_\downarrow}(\mathbf{r}) = n_\downarrow(\mathbf{r}) - \{n_{\downarrow,Ni}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow,WSe_2}(\mathbf{r})\} \tag{5.2}$$

pour les électrons de spin minoritaire. Dans ces équations, $n_\uparrow(\mathbf{r})$, $n_{\uparrow,Ni}(\mathbf{r})$, $n_{\uparrow,WSe2}(\mathbf{r})$ sont les densités électroniques de spin majoritaire, respectivement calculées pour la supercellule complète, pour la supercellule dans laquelle on n'a conservé que les atomes de nickel sans modifier leur position et pour la supercellule dans laquelle on n'a conservé que les atomes de sélénium et de tungstène sans modifier leur position. Des définitions analogues permettent de comprendre comment est calculé le transfert de charge pour les électrons de spin minoritaire. Nous allons maintenant donner des représentations graphiques des transferts de charge. Pour cela, nous allons montrer à quoi ressemblent les surfaces d'iso-transfert de charge, lorsqu'on les regarde suivant les directions 1, 2 et 3 représentées sur la figure 5.13, ou bien suivant une vue de dessus de la supercellule. Ces transferts de charge sont représentés sur la figure 5.14

pour les électrons de spin majoritaire, et sur la figure 5.15 pour les électrons de spin minoritaire.

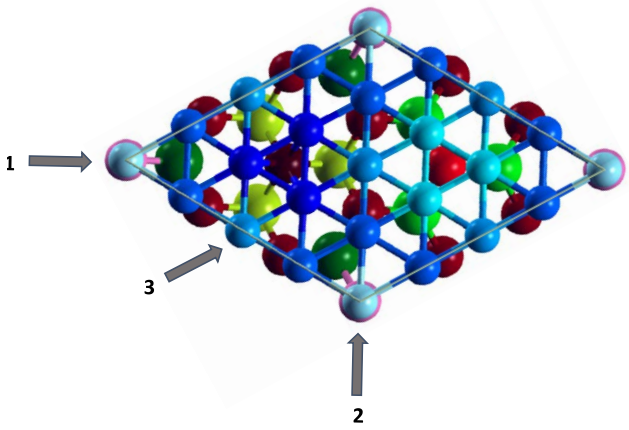


FIGURE 5.13: Repérage des 3 directions suivant lesquelles seront visualisées les surfaces d'iso-transfert de charge, pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire.

Nous pouvons tout d'abord constater que les surfaces d'iso-transfert de charge des électrons de spin majoritaire et minoritaire se ressemblent beaucoup. Cela est dû au fait que ces transferts de charge font beaucoup intervenir les électrons occupant les bandes d du nickel. Or, ce métal de transition a la particularité de présenter des bandes d entièrement occupées pour le spin majoritaire et presque entièrement occupées pour le spin minoritaire. Il n'est donc pas étonnant que les transferts de charge soient ressemblants pour ces 2 spins. A titre de comparaison, la situation était différente pour l'interface $Co(0001)/MoS_2$, pour laquelle les bandes d du cobalt des électrons de spin minoritaire sont beaucoup moins occupées que ne le sont celles du nickel. On peut ensuite remarquer que certains des lobes positifs et négatifs qui apparaissent sur les figures 5.14 et 5.15 relient des atomes de Ni et Se d'interface, ce qui confirme le caractère covalent des liaisons entre ces atomes ; ceci est particulièrement marqué entre les atomes Se_1 et Ni_1 , Se'_1 et Ni'_1, Se_3 et Ni_3 , Se'_3 et Ni'_3.

L'analyse des propriétés physiques de l'interface (par exemple des moments magnétiques de spin portés par les atomes) à partir des transferts de charge représentés sur les figures 5.14 et 5.15 n'est pas aisée, en particulier car de nombreux lobes positifs et négatifs apparaissent dans ces figures. Les figures 5.14 et 5.15 montrent

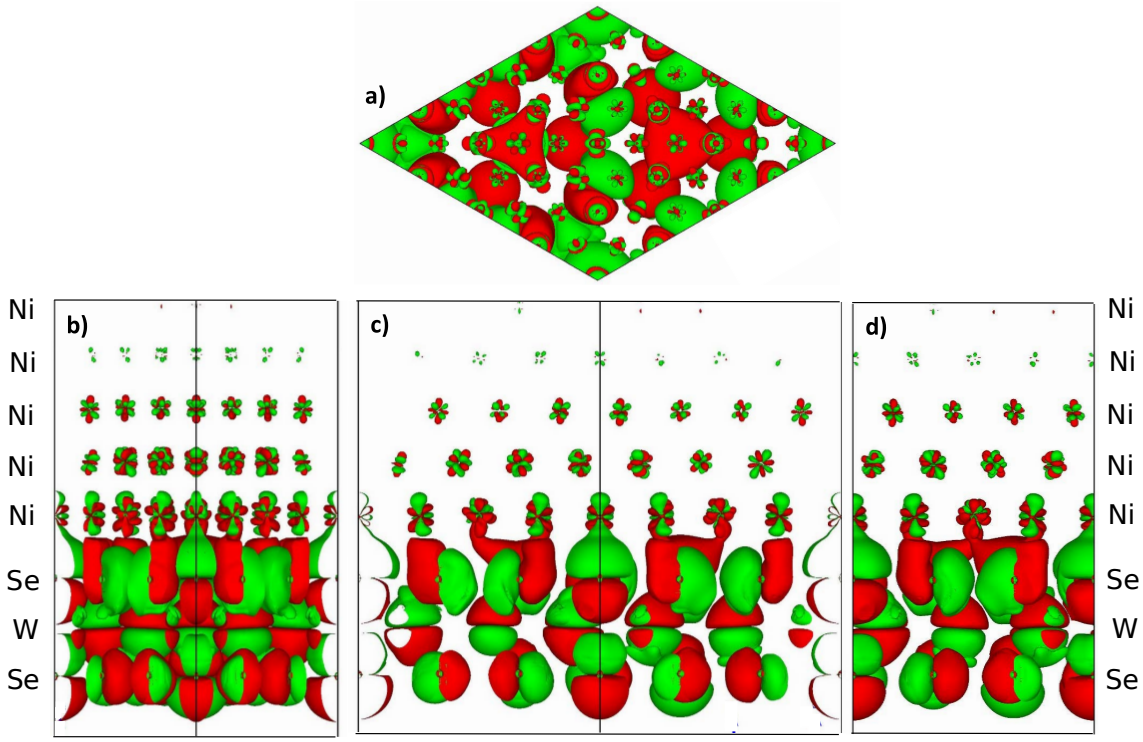


FIGURE 5.14: Transfert d'électrons de spin majoritaire à l'interface. a) : vue de dessus (suivant la normale à l'interface), b) : vue suivant la direction 1, c) : vue suivant la direction 2 et d) : vue suivant la direction 3 de la figure 5.13. Les valeurs positives et négatives de $\Delta_{n\uparrow}(\mathbf{r})$ sont respectivement représentées en rouge et en vert.

cependant que la diminution du moment magnétique de spin des atomes de Ni d'interface est principalement due à un transfert d'électrons de spin minoritaire du feuillet de WSe_2 vers ces atomes et d'électrons de spin majoritaire de ces atomes vers le feuillet de WSe_2 .

5.6 Effets du couplage spin-orbite

Les résultats que nous venons de décrire ne tenaient pas compte du couplage spin-orbite. On s'attend à ce que les effets de ce couplage soient plus importants dans WSe_2 qu'ils ne l'étaient dans MoS_2. C'est en effet déjà le cas si on considère des feuillets de WSe_2 et MoS_2 isolés. Dans chaque vallée K ou K' de ces semiconducteurs bidimensionnels, le couplage spin-orbite lève la dégénérescence de spin de la

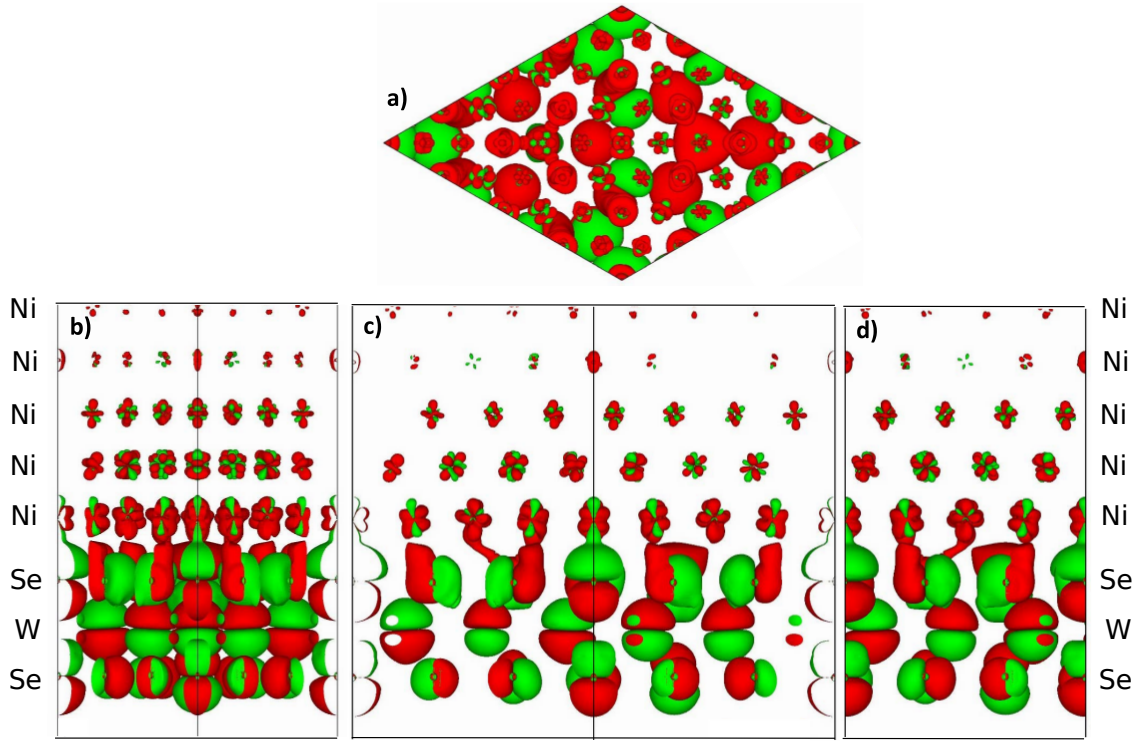


FIGURE 5.15: Transfert d'électrons de spin minoritaire à l'interface. a) : vue de dessus (suivant la normale à l'interface), b) : vue suivant la direction 1, c) : vue suivant la direction 2 et d) : vue suivant la direction 3 de la figure 5.13. Les valeurs positives et négatives de $\Delta_{n_\downarrow}(\mathbf{r})$ sont respectivement représentées en rouge et en vert.

bande de conduction comme de la bande de valence. Comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre 2, cette levée de dégénérescence est inversée dans les vallées K et K' (ce qui explique qu'un monofeuillet isolé de MoS_2 ou de WSe_2 dopé n ou p reste non-magnétique). La levée de dégénérescence est plus importante pour WSe_2 que pour MoS_2, car le numéro atomique des atomes est plus élevé. Elle est également plus importante pour la bande de valence que pour la bande de conduction [47, 109, 110, 111, 112] : elle vaut $0.038\,eV$ pour la bande de conduction et $0.466\,eV$ pour la bande de valence, voir figure 2.9.

Nous avons calculé la structure de bandes d'un feuillet de WSe_2 isolé en tenant compte du couplage spin-orbite et nous avons obtenu des résultats similaires à ceux de la figure 2.9. Nous avons ensuite fait un calcul similaire, en utilisant artificiellement une supercellule 3×3 dans le plan du feuillet. Le résultat de ce calcul

est représentée sur la figure 5.16 ; cette structure de bandes correspond à celle de WSe_2 (figure 2.9) repliée sur elle-même, comme nous l'avons expliqué dans la section 5.3.1. On peut se rendre compte des levées de dégénérescences induites par le couplage spin-orbite en comparant cette figure à la figure 5.6.

La structure de bandes de la supercellule Ni/WSe_2 calculée en tenant compte du couplage spin-orbite est représentée sur la figure 5.17. Les bandes des électrons de spin majoritaire et minoritaire sont représentées ensembles sur cette figure (elles ne sont pas tracées séparément car l'Hamiltonien de couplage spin-orbite mélange les états de Bloch de spin majoritaire et de spin minoritaire). La figure 5.17 correspond donc à la superposition des bandes représentées sur les figures 5.4 et 5.5, pour lesquelles certaines dégénérescences ont été levées par le couplage spin-orbite. Cette figure est assez difficile à interpréter. On peut cependant identifier les bandes du feuillet de WSe_2 qui apparaissent sur la figure 5.17 en superposant la structure de bandes de la supercellule Ni/WSe_2 à celle du feuillet isolé de WSe_2 3×3. Le résultat de cette comparaison est représenté sur la figure 5.18.

Cette comparaison nous permet d'identifier clairement les bandes d'énergie correspondant aux bandes de valence et de conduction du feuillet de WSe_2. Ces bandes peuvent être reconnues sans ambiguité, même si elles ne se superposent pas parfaitement à celles du feuillet de WSe_2 isolé 3×3. On peut en particulier observer des ouvertures de bandes interdites en bord de zone de Brillouin, qui sont dues au fait que la supercellule 3×3 correspond à une réalité physique (organisation périodique des liaisons chimiques à l'interface Ni/WSe_2) et pas à une augmentation artificielle de la taille de la cellule primitive de WSe_2. Les effets du couplage spin-orbite apparaissent clairement : suite aux levées de dégénérescence que ce couplage entraîne, le sommet de la bande de valence du feuillet de WSe_2 se trouve maintenant à 0.34 eV au-dessous du niveau de Fermi, alors que le bas de sa bande de conduction se trouve à 0.90 eV au-dessus du niveau de Fermi. Le niveau de Fermi, lorsqu'on tient compte du couplage spin-orbite, est donc plus proche du bas de la bande interdite de WSe_2. On peut en déduire qu'il devrait être plus facile d'utiliser le feuillet de WSe_2, rendu métallique par les liaisons covalentes formées avec la surface de $Ni(111)$, pour injecter du spin dans un canal de WSe_2 isolé et dopé p plutôt que n.

Ces informations sur la modification des propriétés physiques induites par le couplage spin-orbite peuvent également être déduites des courbes de densité d'états calculées pour le feuillet de WSe_2 et représentées sur la figure 5.19 (densité d'états

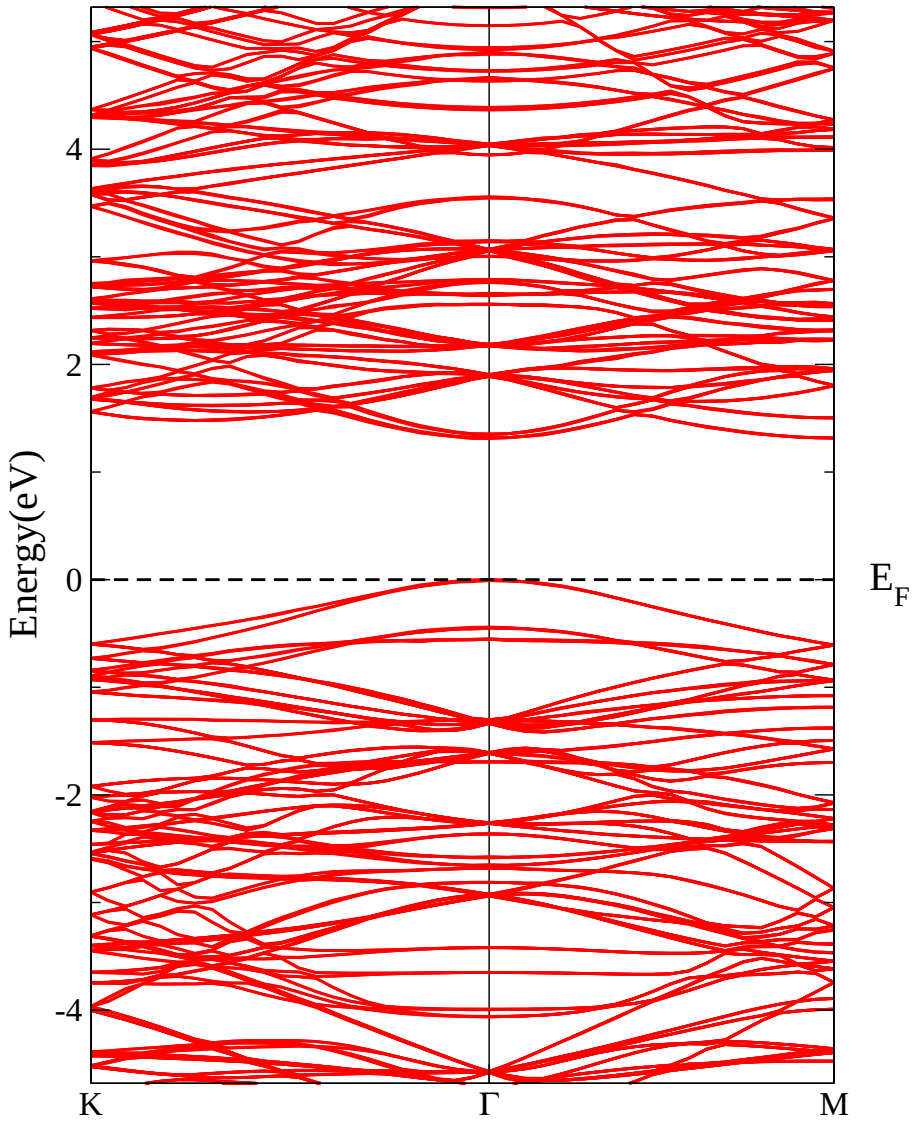


FIGURE 5.16: Structure de bandes du mono-feuillet isolé de WSe_2 3×3. Le couplage spin-orbite est pris en compte dans ce calcul. Le niveau de Fermi correspond ici au dernier état électronique occupé.

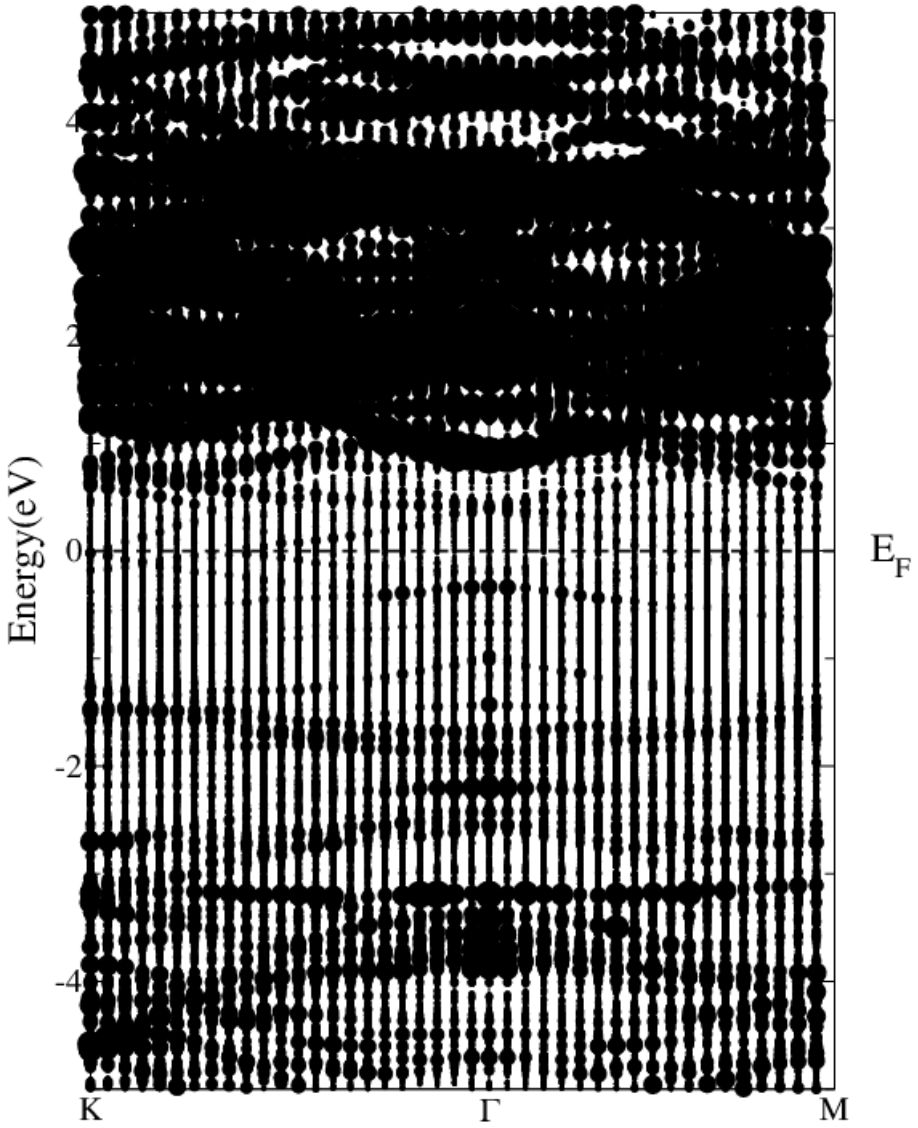


FIGURE 5.17: Structure de bandes de la supercellule $Ni(111)/WSe_2$, calculée en tenant compte du couplage spin-orbite. Pour chaque vecteur d'onde de Bloch, les énergies propres de l'équation de Kohn et Sham sont représentées par un cercle noir dont le diamètre est proportionnel à la contribution des atomes d'un feuillet de WSe_2.

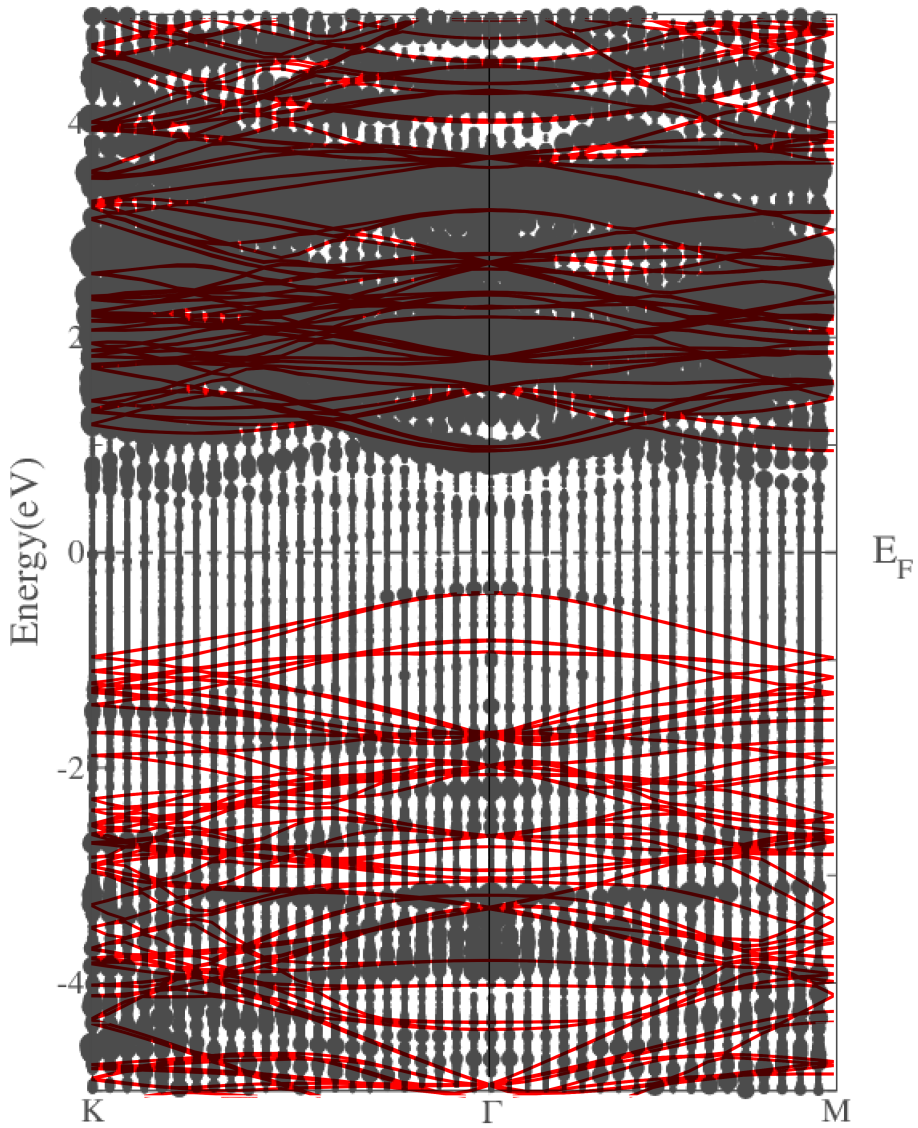


FIGURE 5.18: Structure de bandes de la supercellule $Ni(111)/WSe_2$, calculée en tenant compte du couplage spin-orbite. Le diamètre des cercles noirs est proportionnel à la contribution des atomes d'un feuillet de WSe_2 . La structure de bandes du feuillet isolé de WSe_2 3×3, calculée en tenant compte du couplage spin-orbite, est représentée en rouge, après avoir été translatée verticalement pour être ajustée à celle de la supercellule $Ni(111)/WSe_2$.

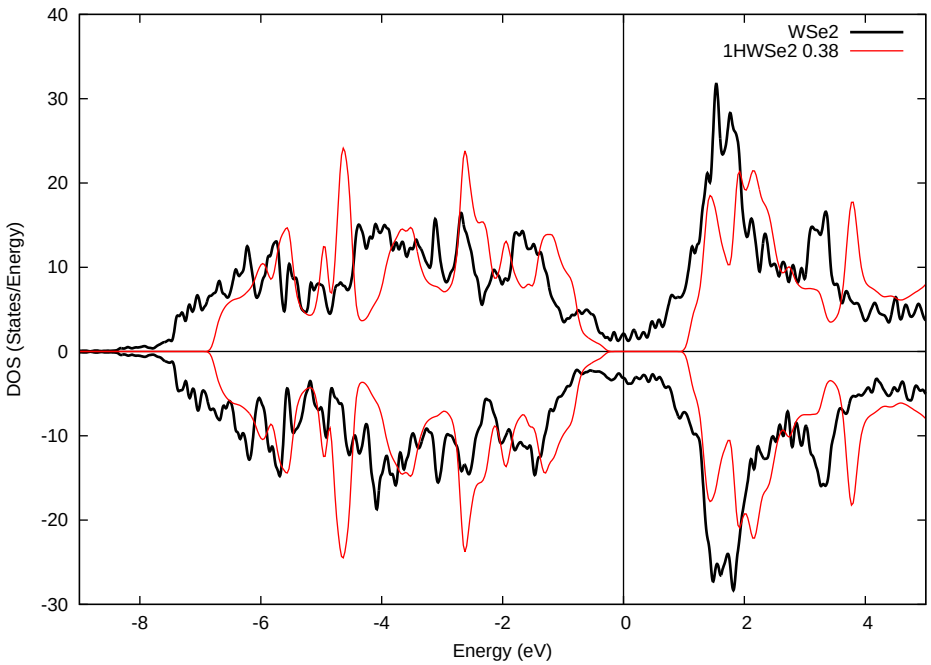


FIGURE 5.19: Densité d'états pour le feuillet de WSe_2 à l'interface avec le nickel (courbes noires) et pour le feuillet de WSe_2 isolé (courbes rouges), calculées en tenant compte du couplage spin-orbite. Le décalage en énergie qui a été imposé aux courbes rouges est identique à celui qui avait été choisi pour la figure 5.18. Les courbes du haut correspondent aux électrons de spin majoritaire, celles du bas aux électrons de spin minoritaire.

totale du feuillet) et sur la figure 5.20 (densités d'états partielles de chaque plan atomique du feuillet). Les levées de dégénérescence induites par le couplage spin-orbite vont sensiblement modifier la structure fine des courbes de densité d'états. Il en résulte une modification non-négligeable de la polarisation en spin du feuillet de WSe_2 lié à la surface de nickel. Cette polarisation en spin est représentée sur la figure 5.21. Elle vaut -19.4 % au niveau de Fermi, ce qui confirme que l'interface $Ni(111)/WSe_2$ peut être utilisée pour l'injection électrique d'un courant d'électrons (ou plutôt de trous) polarisé en spin dans un canal de WSe_2. Cette valeur de polarisation en spin au niveau de Fermi est très proche de celle (17.5%) mesurée dans la référence [85] pour des trous injectés dans WSe_2 via un contact électrique avec du permalloy.

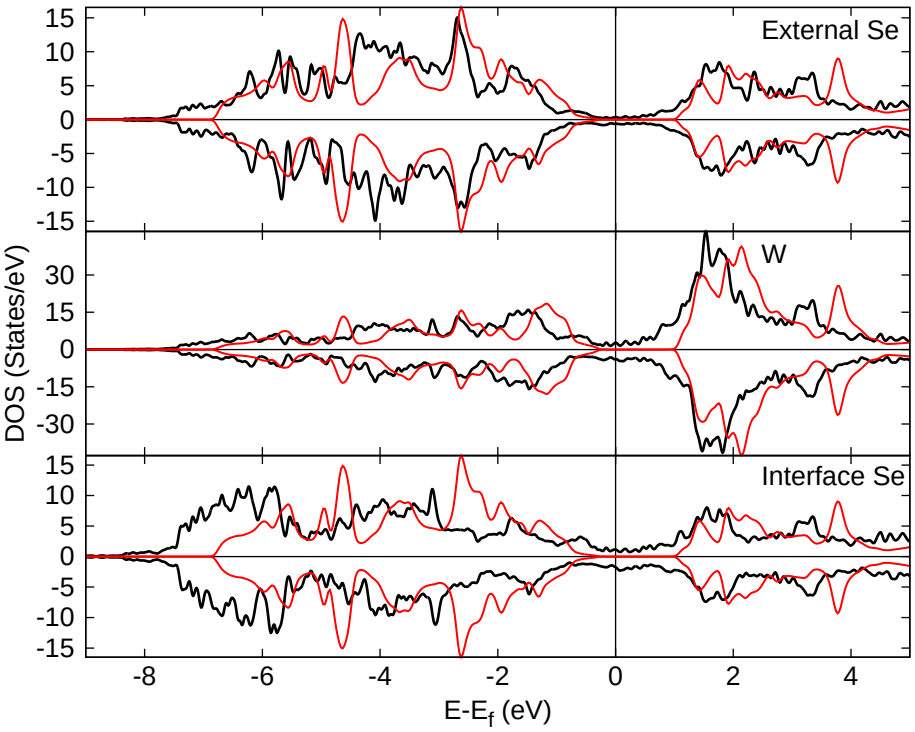


FIGURE 5.20: Densité d'états du plan de Se d'interface (en bas), de W (au centre) et de Se externe (en haut), calculées en tenant compte du couplage spin-orbite. Les courbes noires correspondent à la densité d'états du feuillet de WSe_2 à l'interface avec le nickel (111). Les courbes rouges correspondent à la densité d'états du feuillet de WSe_2 Isolé. Le décalage en énergie qui a été imposé aux courbes rouges est identique à celui qui a été choisi pour la figure 5.18. Pour chaque sous-figure, les courbes du haut correspondent aux électrons de spin majoritaire, celles du bas aux électrons de spin minoritaire.

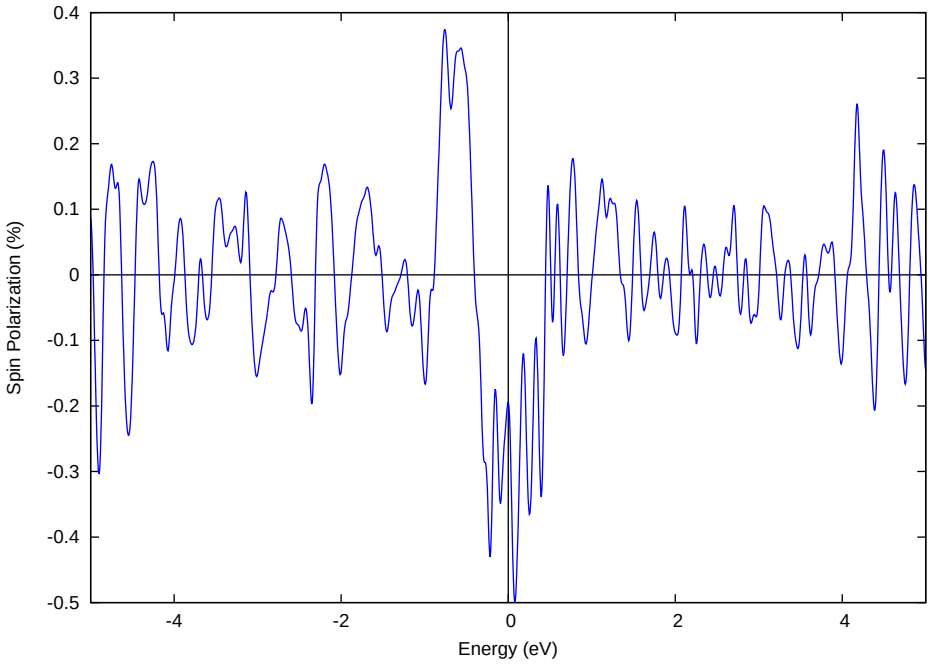


FIGURE 5.21: Polarisation en spin du feuillet de WSe_2 à l'interface avec le nickel (111), calculée en tenant compte du couplage spin-orbite.

Bilan et perspectives

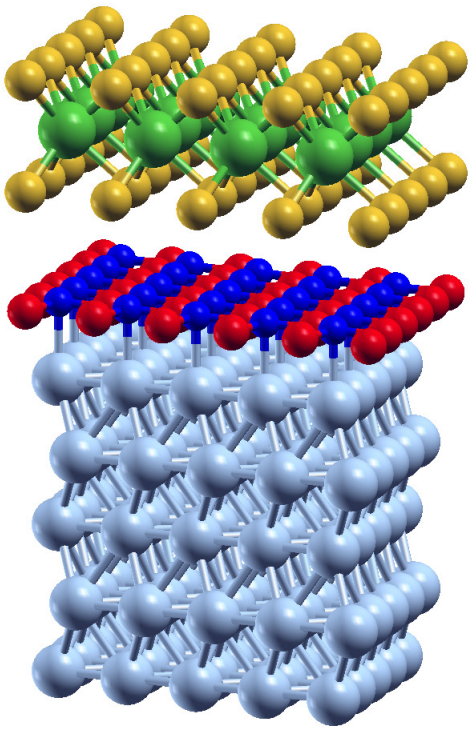
Après avoir décrit, dans le chapitre 1, les outils numériques employés dans cette thèse, nous avons dressé, dans le chapitre 2, l'état de l'art sur les mono-feuillets de MoS_2 et WSe_2 et sur l'utilisation de ces semi-conducteurs bidimensionnels dans des dispositifs pour l'électronique, l'optoélectronique et la spintronique. Dans le chapitre 3, nous avons rappelé les propriétés de la barrière Schottky, qui apparaît naturellement à l'interface entre un métal et un semi-conducteur tridimensionel. Cette barrière a été utilisée avec succès pour injecter du spin depuis un métal ferromagnétique vers un semi-conducteur tridimensionel tel que Si, Ge, $GaAs$. Les chapitres suivants ont porté sur l'étude des contacts Co/MoS_2 et Ni/WSe_2 qui permettraient d'injecter du spin dans des mono-feuillets de MoS_2 ou WSe_2, parties actives de futurs nano-dispositifs pour la spintronique (et la valléetronique). Les propriétés physiques des ces interfaces, que nous avons étudiées en détail, sont bien différentes de celles formées avec Si, Ge ou $GaAs$, même si le concept de barrière Schottky reste pertinent pour décrire la frontière entre la partie du TMDC située sous le contact métallique et le canal situé au-delà.

Les propriétés physiques que nous avons calculées pour l'interface $Co(0001)/MoS_2$ ont été décrites en détail dans le chapitre 4. Nous avons tout d'abord calculé la structure atomique de l'interface, constituée par la superposition d'un mono-feuillet de MoS_2 4×4 et d'une surface $Co(0001)$ 5×5. Cette configuration atomique correspond à un désaccord paramétrique négligeable (0.8%) et permet de minimiser les contraintes d'interface. La structure atomique de plus basse énergie est telle que les atomes de soufre d'interface sont liés à un, deux ou trois atomes de cobalt, avec lesquels ils forment des liaisons covalentes dont la longueur est comprise entre 2.2 et 2.4 $\AA$. Les plans atomiques de souffre et de cobalt d'interface sont séparés de $\sim 2\,\AA$ et sont légèrement ondulés. Nous avons ensuite décrit la structure électronique de cette interface. Sa structure de bandes est assez compliquée, constituée par l'association des bandes du cobalt et de MoS_2, ainsi que de bandes d'interface dispersives, situées dans la bande interdite de MoS_2 et qui trouvent leur origine dans

les liaisons covalentes $Co-S$. Ces bandes d'interface croisent le niveau de Fermi et donnent au feuillet de MoS_2 un caractère métallique lorsqu'il est lié au cobalt. Nous avons identifié le bas de la bande de conduction de MoS_2, qui reste visible en dépit des liaisons covalentes formées à l'interface et qui est toujours localisé au point K de la zone de Brillouin, $0.32\,eV$ au-dessus du niveau de Fermi. Cette énergie correspond à la hauteur de la barrière Schottky qui se formerait entre le contact Co/MoS_2 et un canal libre de MoS_2. Ces résultats quantitatifs ont été confirmés grâce aux densités d'états que nous avons calculées et qui ont, de plus, montré que la polarisation en spin au niveau de Fermi était de -16% dans le mono-feuillet de MoS_2 lié au cobalt. Cette valeur, tout comme la compatibilité partielle entre les symétries des fonctions de Bloch, au niveau de Fermi pour l'interface et au bas de la bande de conduction pour un canal de MoS_2 isolé, montrent que cette interface pourrait être utilisée pour injecter du spin dans un canal de MoS_2.

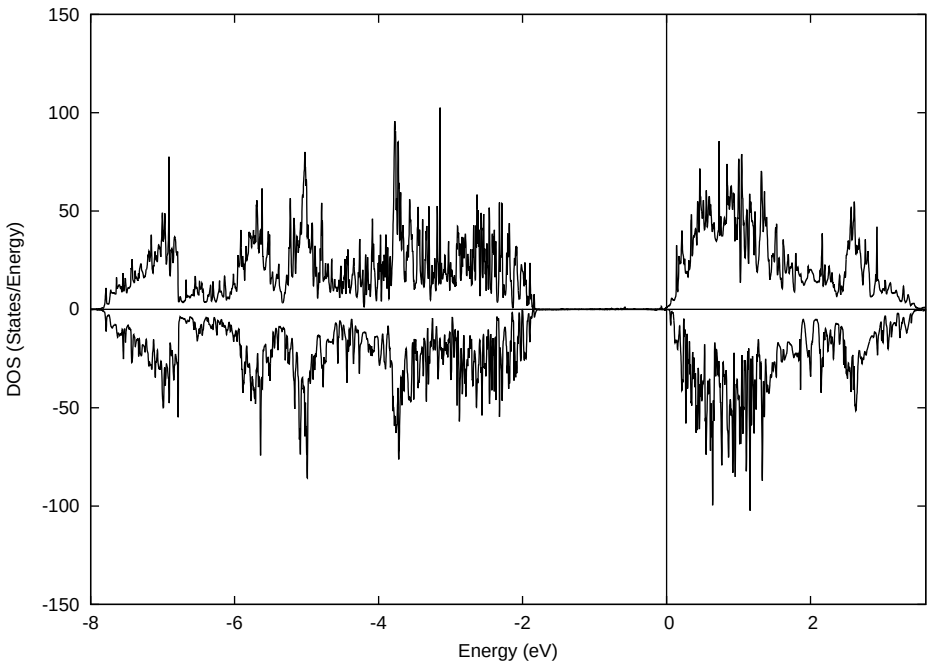
Les propriétés de l'interface $Ni(111)/WSe_2$ ont été décrites dans le chapitre 5. Nous avons montré que cette interface est plus simple, car elle correspond à la superposition d'un feuillet de WSe_2 3×3 et d'une surface $Ni(111)$ 4×4 (faible désaccord paramétrique de 0.75%). Les atomes de sélénium d'interface sont liés à un ou à trois atomes de nickel, avec lesquels ils forment des liaisons covalentes dont la longueur est comprise entre 2.3 et 2.6 $\AA$. Légèrement ondulé, le plan de Se d'interface est situé à $1.68\,\AA$ au-dessus du plan de nickel d'interface. Nous avons calculé la structure de bandes, qui montre que le mono-feuillet de WSe_2 devient métallique à cause des bandes d'interface situées dans le gap de WSe_2. Nous avons expliqué pourquoi le gap direct se trouve au centre de la zone de Brillouin de l'interface. Le niveau de Fermi est plus proche du sommet de la bande de valence (dont l'énergie est à $-0.34\ eV$) ce qui montre qu'il sera plus facile d'injecter des trous que des électrons dans un canal de WSe_2 situé au-delà de ce contact. Nous avons montré que la polarisation en spin au niveau de Fermi valait -19.4% pour l'interface. Cette valeur est très proche de la polarisation en spin mesurée récemment pour des trous injectés dans WSe_2 grâce à une électrode de permalloy [85].

En guise de perspectives, nous suggérons d'abord de mener à bien l'étude des propriétés de ces interfaces en présence d'un champ électrique externe perpendiculaire aux couches. Il serait en effet intéressant de vérifier si la position du niveau de Fermi par rapport au bas de la bande de conduction (ou du sommet de la bande de valence) des mono-feuillets de TMDC pourrait être contrôlée par ce champ électrique.



Structure atomique de la multicouche $Co(0001)/h-BN/MoS_2$. Les atomes de Co, B, N, Mo et S sont respectivement représentés en bleu clair, rouge, bleu foncé, vert et jaune.

Un seconde perspective consisterait en l'étude des propriétés physiques de l'interface métal ferromagnétique/h-BN/mono-feuillet de TMDC. Ces interfaces seraient en effet intéressantes, car elles permettraient de positionner un mono-feuillet de TMDC à proximité d'une électrode magnétique, sans que celui-ci ne devienne métallique. A titre d'exemple, nous avons effectué un calcul préliminaire sur la multicouche $Co(0001)/h-BN/MoS_2$. Pour modéliser cette interface, nous avons imposé les distances entre plans atomiques qui avaient au préalable été calculées dans la littérature pour l'interface $Co(0001)/h-BN$ [113] et pour le bi-feuillet $h-BN/MoS_2$ [114]. Nous avons construit une supercellule symétrique, constituée de l'association de deux multicouches, telle que celle représentée sur la figure ci-dessus, positionnées tête-bêche. La densité d'états du mono-feuillet de MoS_2 calculée pour cette supercellule confirme qu'il reste semi-conducteur, comme nous le montre la figure sur la page suivante. Un tel système présente des potentialités intéressantes pour l'injection de spin, car le transport en régime tunnel, nécessaire pour surmonter l'obstacle du désaccord d'impédance à l'interface métal/semi-conducteur et ainsi assurer une injection de spin efficace, se ferait naturellement ici à travers la barrière



Densité d'états du mono-feuillet de MoS_2 dans la multicouche $Co(0001)/h{-}BN/MoS_2$. Le haut et le bas de la figure correspondent, respectivement, aux électrons de spin majoritaire et minoritaire.

de $h - BN$. Ce type d'injecteurs ouvrirait la voie à la mise au point de structures à transport de spin vertical, tels que des spin-LED verticales, où le caractère semi-conducteur du TMDC sous le contact se doit d'être préservé.

Appendix A

Codes AWK pour le traitement de données pour tracer les structures de bandes

Les codes suivants ont permis de tracer les figures 4.7, 4.8, 5.4, 5.5, 5.8, 5.9, 5.17 et 5.18. Ils ont été codés en AWK, qui est un langage de programmation permettant de considérer chaque ligne d'un fichier de données comme une suite de colonnes, repérées par $n, (n étant le numéro de la colonne et chaque colonne étant déterminée par la présence d'espaces autour du caractère ciblé). Ce langage est fort commode pour traiter les fichiers output de $Wien2k$ qui donnent la contribution des atomes non-équivalents à la structure de bandes dans les fichiers *case.qtl(up/dn)*. En effet, ce langage permet d'effectuer la somme des contributions de tous les atomes du mono-feuillet de TMDC, afin de tracer la contribution totale de ce feuillet à la structure de bandes. Dans le fichier *case.struct*, l'ordre d'apparition des atomes est arbitraire, même si on peut choisir de construire ce fichier en les rangeant de façon logique. L'ordre d'apparition des atomes dans le fichier *case.struct* détermine la structure du fichier *case.qtl(up/dn)*, qui nous intéresse ici. Il faut donc écrire un code adapté à chaque fichier *case.struct*, pour pouvoir calculer correctement la contribution du TMDC à la structure de bandes. Le nombre de colonnes varie dans le fichier *case.qtl(up/dn)*, en fonction de la symétrie du site atomique et du nombre d'orbitales dont on a choisi de calculer la contribution.

Nous ne présenterons ici que deux codes. Le premier est assez général, pourvu que l'on ait pris soin de placer tous les atomes du TMDC à la fin du ficher *case.struct*. Il nous donnera la contribution totale ("compoEneTot") du mono-feuillet de TMDC, sans préciser la contribution individuelle de chaque atome ni de ses orbitales. Le

deuxième code propose un calcul plus précis, car il permet d'obtenir non seulement la contribution totale du TMDC ("compoEneTot"), mais également la contribution de certaines orbitales pour une espèce chimique donnée, par exemple la somme des contributions (s, p_x, p_y, p_z) de tous les atomes de soufre ("sumSPxPyPz15C") ou la contribution des orbitales paires (" sumFctZpaire") ou impaires (" sumFctZimpaire") en z de tous les atomes de Mo.

```
BEGIN{print "====================================";print "Trying\
to remove any document in this folder named backup.new ...\n";\
system("rm backup.new");print "...Done\n";print "Working....\n";x=0;w=0;}
{
firstAt=36;
lastAt=46;
nbrAt=46;
inter=nbrAt+1;
  if($2==inter){
  compoEneTot=0
  }

  if($12!=""){
    if($2>=firstAt && $2<=lastAt){
      compoEne[$2]=$3
      compoEneTot+=compoEne[$2]
    }
    if(compoEneTot==0){
      compoEneTot="0.00000"
    }
    if($2==lastAt){
      if (length($1)>7){
if (length($2)>1){
  print "  " $1 " " $2 " " compoEneTot "    " $4 " " $5 " " $6 " "\
  $7 " " $8 " " $9 " " $10 " " $11 " " $12 " " $13 " " $14 " " $15\
  >>"backup.new"
}
else {
```

```
  print "  " $1 "  " $2 " " compoEneTot "    " $4 " " $5 " " $6 " "\
  $7 " " $8 " " $9 " " $10 " " $11 " " $12 " " $13 " " $14 " " $15 \
  >>"backup.new"
}
      }
      else{
if (length($2)>1){
  print "   " $1 " " $2 " " compoEneTot "    " $4 " " $5 " " $6 " "\
          $7 " " $8 " " $9 " " $10 " " $11 " " $12 " " $13 " " $14 " " $15\
          >>"backup.new"
        }
        else {
  print "   " $1 "  " $2 " " compoEneTot "    " $4 " " $5 " " $6 " "\
          $7 " " $8 " " $9 " " $10 " " $11 " " $12 " " $13 " " $14 " " $15\
          >>"backup.new"
        }
      }
    }
    else{print $0 >> "backup.new"}
  }
  else{print $0>>"backup.new"}
}
END{print "Done! \n" "====================================="}

BEGIN{print "====================================";print "Trying to remove any \
document in this folder named backup.new ...\n";system("rm backup.new");print \
"...Done\n";print "Working....\n";x=0;w=0;}
{

chalcogen=10;
metal=5;
firstAt=22;
posDerAtMetal=26;
lastAt=36;
nbrAt=36;
```

```
inter=nbrAt+1;
  if($2==inter){
    compoEneTot=0
    sumFctZimpaire15C=0
    sumFctZpaire15C=0
    sumSPxPyPz15C=0
    sumFctZpaire12C=0
    sumFctZimpaire12C=0
  }

  if($12!=""){
    if($2>=firstAt && $2<=lastAt){
      compoEne[$2]=$3
      compoEneTot+=compoEne[$2]
    }
    if(compoEneTot==0){
      compoEneTot="0.00000"
    }
    if($15!=""){
      if($2>=firstAt && $2<=posDerAtMetal){
fctZpaire15C[$2]=$4+$6+$7+$10+$11+$12
sumFctZpaire15C+=fctZpaire15C[$2]
fctZimpaire15C[$2]=$8+$13+$14
sumFctZimpaire15C+=fctZimpaire15C[$2]
      }
      if($2>=posDerAtMetal+1 && $2<=lastAt){
SPxPyPz15C[$2]=$4+$6+$7+$8
sumSPxPyPz15C+=SPxPyPz15C[$2]
      }
      if(sumSPxPyPz15C==0){
sumSPxPyPz15C="0.00000"
      }
    }
    if($12!="" && $13==""){
```

```
      if($2>=firstAt && $2<=posDerAtMetal){
fctZpaire12C[$2]=$4+$7+$9+$10
sumFctZpaire12C+=fctZpaire12C[$2]
fctZimpaire12C[$2]=$6+$11
sumFctZimpaire12C+=fctZimpaire12C[$2]
      }
    }
    sumFctZpaire=sumFctZpaire12C+sumFctZpaire15C#+'0.00000'#;
    sumFctZimpaire=sumFctZimpaire12C+sumFctZimpaire15C#+'0.00000'#;

    if(sumFctZpaire==0){
      sumFctZpaire="0.00000"
    }
    if(sumFctZimpaire==0){
      sumFctZimpaire="0.00000"
    }
    if($2==lastAt){
      if (length($1)>7){
if (length($2)>1){
  printf "  %.5f %d %.5f    %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f \
  %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f\n", $1, $2, compoEneTot, sumSPxPyPz15C,\
  sumFctZpaire, sumFctZimpaire, $7, $8, $9, $10, $11, $12, $13, $14,\
  $15>>"backup.new"
}
else {
  printf "  %.5f  %d %.5f    %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f \
  %.5f %.5f %.5f %.5f\n", $1, $2, compoEneTot, sumSPxPyPz15C, sumFctZpaire,\
  sumFctZimpaire, $7, $8, $9, $10, $11, $12, $13, $14, $15>>"backup.new"
}
      }
      else{
if (length($2)>1){
  printf "   %.5f %d %.5f    %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f \
  %.5f %.5f %.5f\n", $1, $2, compoEneTot, sumSPxPyPz15C, sumFctZpaire,\
```

```
  sumFctZimpaire, $7, $8, $9, $10, $11, $12, $13, $14, $15>>"backup.new"
}
        else {
  printf "   %.5f  %d %.5f    %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f %.5f \
  %.5f %.5f %.5f\n", $1, $2, compoEneTot, sumSPxPyPz15C, sumFctZpaire,\
  sumFctZimpaire, $7, $8, $9, $10, $11, $12, $13, $14, $15>>"backup.new"
}
      }
    }
    else{print $0 >> "backup.new"}
  }
  else{print $0>>"backup.new"}
}
END{print "Done! \n" "====================================="}
```

Bibliography

[1] Kin Fai Mak et al. "Atomically Thin MoS_2: A New Direct-Gap Semiconductor". In: *Physical Review Letters* 105.13 (Sept. 2010), p. 136805. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.136805. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136805.

[2] Hualing Zeng et al. "Valley polarization in MoS_2 monolayers by optical pumping". In: *Nature Nanotechnology* 7.8 (June 2012), pp. 490–493. ISSN: 1748-3387, 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2012.95. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2012.95.

[3] B. Radisavljevic et al. "Single-layer MoS_2 transistors". In: *Nature Nanotechnology* 6.3 (Mar. 2011), pp. 147–150. ISSN: 1748-3387, 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2010.279. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2010.279.

[4] Xiaozhou Wang et al. "Response of MoS_2 nanosheet field effect transistor under different gas environments and its long wavelength photoresponse characteristics". In: *Journal of Alloys and Compounds* 615 (Dec. 2014), pp. 989–993. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.016. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838814015953 (visited on 09/21/2017).

[5] Adrien Allain et al. "Electrical contacts to two-dimensional semiconductors". In: *Nature Materials* 14.12 (Dec. 2015), pp. 1195–1205. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat4452. URL: http://www.nature.com/nmat/journal/v14/n12/full/nmat4452.html.

[6] Igor Popov, Gotthard Seifert, and David Tomanek. "Designing Electrical Contacts to MoS_2 Monolayers: A Computational Study". In: *Physical Review Letters* 108.15 (Apr. 2012). ISSN: 0031-9007, 1079-7114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.156802. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.156802 (visited on 09/21/2017).

[7] Jen-Ru Chen et al. "Control of Schottky Barriers in Single Layer MoS_2 Transistors with Ferromagnetic Contacts". In: *Nano Letters* 13.7 (July 2013), pp. 3106–3110. ISSN: 1530-6984, 1530-6992. DOI: 10.1021/nl4010157. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl4010157.

[8] Andre Dankert et al. "High-Performance Molybdenum Disulfide Field-Effect Transistors with Spin Tunnel Contacts". In: *ACS Nano* 8.1 (Jan. 2014), pp. 476–482. ISSN: 1936-0851, 1936-086X. DOI: 10.1021/nn404961e. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn404961e.

[9] Kapildeb Dolui et al. "Efficient spin injection and giant magnetoresistance in Fe / MoS_2 / Fe junctions". In: *Physical Review B* 90.4 (July 2014). ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.041401. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.041401.

[10] Qian Chen et al. "Uniformly Wetting Deposition of Co Atoms on MoS_2 Monolayer: A Promising Two-Dimensional Robust Half-Metallic Ferromagnet". In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 6.19 (Oct. 2014), pp. 16835–16840. ISSN: 1944-8244, 1944-8252. DOI: 10.1021/am504216k. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am504216k.

[11] Wei Sun Leong et al. "Low Resistance Metal Contacts to MoS_2 Devices with Nickel-Etched-Graphene Electrodes". In: *ACS Nano* 9.1 (Jan. 2015), pp. 869–877. ISSN: 1936-0851, 1936-086X. DOI: 10.1021/nn506567r. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn506567r.

[12] M.Y. Yin et al. "First principles prediction on the interfaces of Fe/MoS_2, Co/MoS_2 and FeO_4/MoS_2". In: *Computational Materials Science* 99 (Mar. 2015), pp. 326–335. ISSN: 09270256. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.01.001. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025615000087.

[13] A. Fert and H. Jaffres. "Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor". In: *Physical Review B* 64.18 (Oct. 2001). ISSN: 0163-1829, 1095-3795. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.184420. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.184420.

[14] R.O.Jones. "Density Functional Theory: Past, present, ... future?" In: *ψ_k Scientific Highlight Of The Month* 124 (Aug. 2014). URL: http://psi-k.net/download/highlights/Highlight_124.pdf.

[15] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". In: *Physical Review* 136.3B (Nov. 1964), B864–B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864.

[16] W. Kohn and L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". In: *Physical Review* 140.4A (Nov. 1965), A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133.

[17] Ulf von Barth and Lars Hedin. "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I". eng. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5.13 (1972), pp. 1629–1642. URL: http://lup.lub.lu.se/record/8777222.

[18] A. K. Rajagopal and J. Callaway. "Inhomogeneous Electron Gas". In: *Physical Review B* 7.5 (Mar. 1973), pp. 1912–1919. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.1912. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.1912.

[19] John P. Perdew and Yue Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy". In: *Physical Review B* 45.23 (June 1992), pp. 13244–13249. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244.

[20] D. M. Ceperley and B. J. Alder. "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". In: *Physical Review Letters* 45.7 (Aug. 1980), pp. 566–569. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.566. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566.

[21] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". In: *Physical Review Letters* 77.18 (Oct. 1996), pp. 3865–3868. ISSN: 0031-9007, 1079-7114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[22] G. K. H. Madsen D. Kvasnicka P. Blaha K. Schware and J. Luitz. "WIEN2k, an augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Vienna". In: (2001). URL: http://susi.theochem.tuwien.ac.at/.

[23] Peter E. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations". In: *Physical Review B* 49.23 (June 1994), pp. 16223–16233. ISSN: 0163-1829, 1095-3795. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.16223. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.16223.

[24] Charles P. Poole Jr. "Chapter 2 - Properties of the normal metallic state". In: *Handbook of Superconductivity*. San Diego: Academic Press, 2000, pp. 29–41. ISBN: 978-0-12-561460-3. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780125614603500035.

[25] Qing Hua Wang et al. "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides". In: *Nature Nanotechnology* 7.11 (Nov. 2012), pp. 699–712. ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2012.193. URL: http://www.nature.com/nnano/journal/v7/n11/full/nnano.2012.193.html.

[26] Supriyo Datta and Biswajit Das. "Electronic analog of the electroâĂŘoptic modulator". In: *Applied Physics Letters* 56.7 (Feb. 1990), pp. 665–667. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.102730. URL: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.102730 (visited on 09/25/2017).

[27] A. K. Geim and K. S. Novoselov. "The rise of graphene". In: *Nature Materials* 6.3 (Mar. 2007), pp. 183–191. ISSN: 1476-1122, 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat1849. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat1849.

[28] Alexander S. Mayorov et al. "Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature". In: *Nano Letters* 11.6 (June 2011), pp. 2396–2399. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl200758b. URL: http://dx.doi.org/10.1021/nl200758b.

[29] V. Podzorov et al. "High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides". In: *Applied Physics Letters* 84.17 (Apr. 2004), pp. 3301–3303. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.1723695. URL: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1723695.

[30] A. K. Geim and I. V. Grigorieva. "Van der Waals heterostructures". In: *Nature* 499.7459 (July 2013), pp. 419–425. ISSN: 0028-0836, 1476-4687. DOI: 10.1038/nature12385. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature12385.

[31] Intek Song, Chibeom Park, and Hee Cheul Choi. "Synthesis and properties of molybdenum disulphide: From bulk to atomic layers". In: *ResearchGate* 5.10 (Dec. 2014). ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C4RA11852A. URL: https://www.researchgate.net/publication/270294943_Synthesis_and_properties_of_molybdenum_disulphide_From_bulk_to_atomic_layers.

[32] Yongjie Zhan et al. "Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS_2 Atomic Layers on a SiO_2 Substrate". In: *Small* 8.7 (Apr. 2012), pp. 966–971. ISSN: 16136810. DOI: 10.1002/smll.201102654. URL: http://doi.wiley.com/10.1002/smll.201102654.

[33] Rajesh Kappera et al. "Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS_2 transistors". In: *Nature Materials* 13.12 (Aug. 2014), pp. 1128–1134. ISSN: 1476-1122, 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat4080. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat4080.

[34] K. S. Novoselov et al. "2D materials and van der Waals heterostructures". In: *Science* 353.6298 (July 2016), aac9439–aac9439. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.aac9439. URL: http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aac9439.

[35] Umit Ozgur Hadis Morkoc Natalia Izyumskaya;Denis O. Demchenko Vitaliy AVRUTIN. "Two-dimensional MoS_2 as a new material for electronic devices". In: *Tubitak* (2014). ISSN: 2045-2322. DOI: 10.3906/fiz-1407-16. URL: http://journals.tubitak.gov.tr/physics/issues/fiz-14-38-3/fiz-38-3-14-1407-16.pdf.

[36] Per Joensen, R. F. Frindt, and S. Roy Morrison. "Single-layer MoS_2". In: *Materials Research Bulletin* 21.4 (Apr. 1986), pp. 457–461. ISSN: 0025-5408. DOI: 10.1016/0025-5408(86)90011-5. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540886900115.

[37] A. Kumar 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". In: *The European Physical Journal B* 85.6 (June 2012). ISSN: 1434-6028, 1434-6036. DOI: 10.1140/epjb/e2012-30070-x. URL: http://www.springerlink.com/index/10.1140/epjb/e2012-30070-x.

[38] Yingchun Cheng, Zhiyong Zhu, and Udo Schwingenschlogl. "Role of interlayer coupling in ultra thin MoS_2". In: *RSC Advances* 2.20 (Aug. 2012), pp. 7798–7802. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/C2RA20132A. URL: http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/ra/c2ra20132a.

[39] Sohail Ahmad and Sugata Mukherjee. "A Comparative Study of Electronic Properties of Bulk MoS_2 and Its Monolayer Using DFT Technique: Application of Mechanical Strain on MoS_2 Monolayer". In: *Graphene* 03.04 (2014), p. 52. DOI: 10.4236/graphene.2014.34008. URL: http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=50633&#abstract.

[40] C. Ataca et al. "Mechanical and Electronic Properties of MoS_2 Nanoribbons and Their Defects". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115.10 (Mar. 2011), pp. 3934–3941. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp1115146. URL: http://dx.doi.org/10.1021/jp1115146.

[41] S. Lebegue and O. Eriksson. "Electronic structure of two-dimensional crystals from *ab initio* theory". In: *Physical Review B* 79.11 (Mar. 2009). ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.115409. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.115409.

[42] A. Kuc, N. Zibouche, and T. Heine. "Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS2". In: *Physical Review B* 83.24 (June 2011), p. 245213. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.245213. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.245213.

[43] Yi Ding et al. "First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX2 (M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers". In: *Physica B: Condensed Matter* 406.11 (May 2011), pp. 2254–2260. ISSN: 09214526. DOI: 10.1016/j.physb.2011.03.044. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452611002651.

[44] Eugene S. Kadantsev and Pawel Hawrylak. "Electronic structure of a single MoS_2 monolayer". In: *Solid State Communications* 152.10 (May 2012), pp. 909–913. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/j.ssc.2012.02.005. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109812000889.

[45] L. Mattheiss. "Energy Bands for 2H-NbSe2 and 2H-MoS_{extrm2}". In: *Physical Review Letters* 30.17 (Apr. 1973), pp. 784–787. DOI: 10.1103/PhysRevLett.30.784. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.30.784.

[46] Andrea Splendiani et al. "Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS_2". In: *Nano Letters* 10.4 (Apr. 2010), pp. 1271–1275. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl903868w. URL: http://dx.doi.org/10.1021/nl903868w.

[47] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlogl. "Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors". In: *Physical Review B* 84.15 (Oct. 2011). ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.153402. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.153402.

[48] Di Xiao et al. "Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS_2 and Other Group-VI Dichalcogenides". In: *Physical Review Letters* 108.19 (May 2012), p. 196802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.196802. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.196802.

[49] Sydney Ross and Alan Sussman. "Surface Oxidation of Molybdenum Disulfide". In: *The Journal of Physical Chemistry* 59.9 (Sept. 1955), pp. 889–892. ISSN: 0022-3654, 1541-5740. DOI: 10.1021/j150531a020. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150531a020.

[50] K. S. Novoselov et al. "Two-dimensional atomic crystals". In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102.30 (July 2005), pp. 10451–10453. ISSN: 0027-8424, 1091-6490. DOI: 10.1073/pnas.0502848102. URL: http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0502848102.

[51] Youngki Yoon, Kartik Ganapathi, and Sayeef Salahuddin. "How Good Can Monolayer MoS_2 Transistors Be?" In: *Nano Letters* 11.9 (Sept. 2011), pp. 3768–3773. ISSN: 1530-6984, 1530-6992. DOI: 10.1021/nl2018178. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl2018178.

[52] Wei Liu et al. "Role of Metal Contacts in Designing High-Performance Monolayer n-Type WSe_2 Field Effect Transistors". In: *Nano Letters* 13.5 (May 2013), pp. 1983–1990. ISSN: 1530-6984, 1530-6992. DOI: 10.1021/nl304777e. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl304777e.

[53] D.V. Shtansky et al. "Structure and tribological properties of WSe_x, WSe_x/TiN, WSe_x/TiCN and WSe_x/TiSiN coatings". In: *Surface and Coatings Technology* 183.2-3 (May 2004), pp. 328–336. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.047. URL: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897203010594.

[54] Andor Kormanyos et al. "Corrigendum: k.p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors (2015 2D Mater. 2 [http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/2/2/022001] 022001)". In: *2D Materials* 2.4 (2015), p. 049501. URL: http://stacks.iop.org/2053-1583/2/i=4/a=049501.

[55] Weijie Zhao et al. "Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS_2 and WSe_2". In: *ACS Nano* 7.1 (Jan. 2013), pp. 791–797. ISSN: 1936-0851, 1936-086X. DOI: 10.1021/nn305275h. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn305275h.

[56] Nicolas D. Boscher, Claire J. Carmalt, and Ivan P. Parkin. "Atmospheric pressure chemical vapor deposition of WSe_2 thin films on glass-highly hydrophobic sticky surfaces". In: *J. Mater. Chem.* 16.1 (2006), pp. 122–127. ISSN: 0959-9428, 1364-5501. DOI: 10.1039/B514440J. URL: http://xlink.rsc.org/?DOI=B514440J.

[57] F. Cadiz et al. "Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS_2 -Based van der Waals Heterostructures". In: *Physical Review X* 7.2 (May 2017). ISSN: 2160-3308. DOI: 10.1103/PhysRevX.7.021026. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.7.021026.

[58] W. Kautek. "The Role of Carrier Diffusion and Indirect Optical Transitions in the Photoelectrochemical Behavior of Layer Type d-Band Semiconductors". In: *Journal of The Electrochemical Society* 127.11 (1980), p. 2471. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2129499. URL: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2129499.

[59] K. K. Kam and B. A. Parkinson. "Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides". In: *The Journal of Physical Chemistry* 86.4 (Feb. 1982), pp. 463–467. ISSN: 0022-3654, 1541-5740. DOI: 10.1021/j100393a010. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100393a010.

[60] K K Kam, C L Chang, and D W Lynch. “Fundamental absorption edges and indirect band gaps in W $_{1\text{-}x}$ Mo $_x$ Se$_2$ (Oâľ¡xâľ¡1)”. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 17.22 (Aug. 1984), pp. 4031–4040. ISSN: 0022-3719. DOI: 10.1088/0022-3719/17/22/021. URL: http://stacks.iop.org/0022-3719/17/i=22/a=021.

[61] Th. Finteis et al. “Occupied and unoccupied electronic band structure of WSe_2”. In: *Physical Review B* 55.16 (Apr. 1997), pp. 10400–10411. ISSN: 0163-1829, 1095-3795. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.10400. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.10400.

[62] B. Yates, M. J. Overy, and O. Pirgon. “The anisotropic thermal expansion of boron nitride: I. experimental results and their analysis”. In: *Philosophical Magazine* 32.4 (Oct. 1975), pp. 847–857. ISSN: 0031-8086. DOI: 10.1080/14786437508221624. URL: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786437508221624.

[63] Menno Bokdam et al. “Schottky barriers at hexagonal boron nitride/metal interfaces: A first-principles study”. In: *Physical Review B* 90.8 (Aug. 2014), p. 085415. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.085415. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.085415.

[64] Y. Kubota et al. “Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure”. In: *Science* 317.5840 (Aug. 2007), pp. 932–934. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1144216. URL: http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1144216.

[65] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Hisao Kanda. “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal”. In: *Nature Materials* 3.6 (June 2004), pp. 404–409. ISSN: 1476-1122, 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat1134. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat1134.

[66] Mingsheng Xu et al. “Graphene-Like Two-Dimensional Materials”. In: *Chemical Reviews* 113.5 (May 2013), pp. 3766–3798. ISSN: 0009-2665, 1520-6890. DOI: 10.1021/cr300263a. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr300263a.

[67] G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil. "Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor". In: *Nature Photonics* 10.4 (Jan. 2016), pp. 262–266. ISSN: 1749-4885, 1749-4893. DOI: 10.1038/nphoton.2015.277. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphoton.2015.277.

[68] C. R. Dean et al. "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics". In: *Nature Nanotechnology* 5.10 (Oct. 2010), pp. 722–726. ISSN: 1748-3387, 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2010.172. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2010.172.

[69] Lu Hua Li and Ying Chen. "Atomically Thin Boron Nitride: Unique Properties and Applications". In: *Advanced Functional Materials* 26.16 (Apr. 2016), pp. 2594–2608. ISSN: 1616301X. DOI: 10.1002/adfm.201504606. URL: http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201504606.

[70] Sergey V. Faleev, Stuart S. P. Parkin, and Oleg N. Mryasov. "Brillouin zone spin filtering mechanism of enhanced tunneling magnetoresistance and correlation effects in a Co (0001) / h -BN / Co (0001) magnetic tunnel junction". In: *Physical Review B* 92.23 (Dec. 2015). ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.235118. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.235118.

[71] R. R. Nair et al. "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene". In: *Science* 320.5881 (June 2008), pp. 1308–1308. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1156965. URL: http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1156965.

[72] Sukang Bae et al. "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes". In: *Nature Nanotechnology* 5.8 (Aug. 2010), pp. 574–578. ISSN: 1748-3387, 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2010.132. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2010.132.

[73] F. Bonaccorso et al. "Graphene photonics and optoelectronics". In: *Nature Photonics* 4.9 (Sept. 2010), pp. 611–622. ISSN: 1749-4885, 1749-4893. DOI: 10.1038/nphoton.2010.186. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphoton.2010.186.

[74] Xuan Wang, Linjie Zhi, and Klaus MÃijllen. "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells". In: *Nano Letters* 8.1 (Jan. 2008),

pp. 323–327. ISSN: 1530-6984, 1530-6992. DOI: 10.1021/nl072838r. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl072838r.

[75] M. N. Baibich et al. "Giant Magnetoresistance of Fe(001)/Cr(001) Magnetic Superlattices". In: *Physical Review Letters* 61.21 (Nov. 1988), pp. 2472–2475. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2472.

[76] G. Binasch et al. "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". In: *Physical Review B* 39.7 (Mar. 1989), pp. 4828–4830. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.4828. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.4828.

[77] Berend T. Jonker et al. "Electrical spin-injection into silicon from a ferromagnetic metal/tunnel barrier contact". In: *Nature Physics* 3.8 (Aug. 2007), pp. 542–546. ISSN: 1745-2473, 1745-2481. DOI: 10.1038/nphys673. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphys673.

[78] Yi Zhou et al. "Electrical spin injection and transport in germanium". In: *Physical Review B* 84.12 (Sept. 2011). ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.125323. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.125323.

[79] R. Fiederling et al. "Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode". In: *Nature* 402.6763 (Dec. 1999), pp. 787–790. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/45502. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/45502.

[80] A. T. Hanbicki et al. "Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor". In: *Applied Physics Letters* 80.7 (Feb. 2002), pp. 1240–1242. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.1449530. URL: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1449530.

[81] X. Jiang et al. "Highly Spin-Polarized Room-Temperature Tunnel Injector for Semiconductor Spintronics using MgO(100)". In: *Physical Review Letters* 94.5 (Feb. 2005). ISSN: 0031-9007, 1079-7114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.056601. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.056601.

[82] Kin Fai Mak et al. "Control of valley polarization in monolayer MoS_2 by optical helicity". In: *Nature Nanotechnology* 7.8 (June 2012), pp. 494–498. ISSN: 1748-3387, 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2012.96. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2012.96.

[83] G. Sallen et al. "Robust optical emission polarization in MoS_2 monolayers through selective valley excitation". In: *Physical Review B* 86.8 (Aug. 2012). ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.081301. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.081301.

[84] Yu Ye et al. "Electrical generation and control of the valley carriers in a monolayer transition metal dichalcogenide". In: *Nature Nanotechnology* advance online publication (Apr. 2016). ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2016.49. URL: http://www.nature.com/nnano/journal/vaop/ncurrent/full/nnano.2016.49.html.

[85] Oriol Lopez Sanchez et al. "Valley Polarization by Spin Injection in a Light-Emitting van der Waals Heterojunction". In: *Nano Letters* 16.9 (Sept. 2016), pp. 5792–5797. ISSN: 1530-6984, 1530-6992. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02527. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.6b02527.

[86] Shiheng Liang et al. "Electrical spin injection and detection in molybdenum disulfide multilayer channel". In: *Nature Communications* 8 (Apr. 2017), p. 14947. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/ncomms14947. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ncomms14947.

[87] Wei Chen et al. "Tuning the Electronic and Chemical Properties of Monolayer MoS_2 Adsorbed on Transition Metal Substrates". In: *Nano Letters* 13.2 (Feb. 2013), pp. 509–514. ISSN: 1530-6984, 1530-6992. DOI: 10.1021/nl303909f. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl303909f.

[88] Jiahao Kang et al. "Computational Study of Metal Contacts to Monolayer Transition-Metal Dichalcogenide Semiconductors". In: *Physical Review X* 4.3 (July 2014). ISSN: 2160-3308. DOI: 10.1103/PhysRevX.4.031005. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.4.031005.

[89] R. S. Sundaram et al. "Electroluminescence in Single Layer MoS_2". In: *Nano Letters* 13.4 (Apr. 2013), pp. 1416–1421. ISSN: 1530-6984, 1530-6992. DOI:

10.1021/nl400516a. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl400516a.

[90] Oriol Lopez-Sanchez et al. "Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS_2". In: *Nature Nanotechnology* 8.7 (June 2013), pp. 497–501. ISSN: 1748-3387, 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2013.100. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2013.100.

[91] Hui Fang et al. "High-Performance Single Layered WSe_2 p-FETs with Chemically Doped Contacts". In: *Nano Letters* 12.7 (July 2012), pp. 3788–3792. ISSN: 1530-6984, 1530-6992. DOI: 10.1021/nl301702r. URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl301702r.

[92] Hsun-Jen Chuang et al. "High Mobility WSe_2 p- and n-Type Field-Effect Transistors Contacted by Highly Doped Graphene for Low-Resistance Contacts". In: *Nano Letters* 14.6 (June 2014), pp. 3594–3601. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl501275p. URL: http://dx.doi.org/10.1021/nl501275p.

[93] Henry Mathieu and Herve Fanet. *Physique des semiconducteurs et des composants electroniques: cours et exercices corriges*. French. OCLC: 708366755. 2009.

[94] B. Sapoval and C. Hermann. *Physics of semiconductors*. eng. New York: Springer-Verlag, 1995. ISBN: 978-0-387-94024-3 978-3-540-94024-1.

[95] Raymond T. Tung. "The physics and chemistry of the Schottky barrier height". In: *Applied Physics Reviews* 1.1 (Mar. 2014), p. 011304. ISSN: 1931-9401. DOI: 10.1063/1.4858400. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apr2/1/1/10.1063/1.4858400.

[96] A. M. Cowley and S. M. Sze. "Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems". In: *Journal of Applied Physics* 36.10 (Oct. 1965), pp. 3212–3220. ISSN: 0021-8979, 1089-7550. DOI: 10.1063/1.1702952. URL: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1702952.

[97] T. Garandel et al. "Electronic structure of the Co(0001)/MoS_2 interface and its possible use for electrical spin injection in a single MoS_2 layer". In: *Physical Review B* 95.7 (Feb. 2017). ISSN: 2469-9950, 2469-9969. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.075402. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.075402.

[98] E. Nowack, D. Schwarzenbach, and Th. Hahn. "Charge densities in CoS_2 and NiS_2 (pyrite structure)". In: *Acta Crystallographica Section B Structural Science* 47.5 (Oct. 1991), pp. 650–659. ISSN: 01087681. DOI: 10.1107/S0108768191004871. URL: http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108768191004871.

[99] Xianhong Rui, Huiteng Tan, and Qingyu Yan. "Nanostructured metal sulfides for energy storage". In: *Nanoscale* 6.17 (June 2014), p. 9889. ISSN: 2040-3364, 2040-3372. DOI: 10.1039/C4NR03057E. URL: http://xlink.rsc.org/?DOI=C4NR03057E.

[100] Sushovan Mukherjee and S. Gopalakhrisnan. "Phononic band structure of honeycomb lattice with defects, using spectrally formulated finite element method". In: *arXiv* 1 (Sept. 2015). URL: https://arxiv.org/abs/1509.08800.

[101] Hongxia Zhong et al. "Interfacial Properties of Monolayer and Bilayer MoS_2 Contacts with Metals: Beyond the Energy Band Calculations". In: *Scientific Reports* 6.1 (Apr. 2016). ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/srep21786. URL: http://www.nature.com/articles/srep21786.

[102] Lars Hedin. "New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem". In: *Physical Review* 139.3A (Aug. 1965), A796–A823. ISSN: 0031-899X. DOI: 10.1103/PhysRev.139.A796. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.139.A796.

[103] I. I. Mazin. "How to Define and Calculate the Degree of Spin Polarization in Ferromagnets". In: *Physical Review Letters* 83.7 (Aug. 1999), pp. 1427–1430. ISSN: 0031-9007, 1079-7114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.83.1427. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.1427.

[104] M. Arai. ""Visualization of Charge Density"". In: (). URL: http://www.nims.go.jp/cmsc/staff/arai/wien/venus.html.

[105] G. Schmidt et al. "Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor". In: *Physical Review B* 62.8 (Aug. 2000), R4790–R4793. ISSN: 0163-1829, 1095-3795. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.R4790. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.R4790.

[106] Mahdi Ghorbani-Asl et al. “A Single-Material Logical Junction Based on 2D Crystal PdS_2”. In: *Advanced Materials* 28.5 (Feb. 2016), pp. 853–856. ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/adma.201504274. URL: http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201504274.

[107] Jason S. Ross et al. “Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe2 p-n junctions”. In: *Nature Nanotechnology* 9.4 (Mar. 2014), pp. 268–272. ISSN: 1748-3387, 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2014.26. URL: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2014.26.

[108] R. P. Agarwala and A. P. B. Sinha. “Crystal structure of nickel selenide - Ni_3Se_2”. de. In: *Zeitschrift fï£¡r anorganische und allgemeine Chemie* 289.1-4 (Feb. 1957), pp. 203–206. ISSN: 0044-2313, 1521-3749. DOI: 10.1002/zaac.19572890117. URL: http://doi.wiley.com/10.1002/zaac.19572890117.

[109] Y. C. Cheng et al. “Spin-orbit-induced spin splittings in polar transition metal dichalcogenide monolayers”. In: *EPL (Europhysics Letters)* 102.5 (June 2013), p. 57001. ISSN: 0295-5075, 1286-4854. DOI: 10.1209/0295-5075/102/57001. URL: http://stacks.iop.org/0295-5075/102/i=5/a=57001?key=crossref.504cece589ee64f1388e247f40aaaffa.

[110] Gui-Bin Liu et al. “Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides”. In: *Physical Review B* 88.8 (Aug. 2013). ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.085433. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085433.

[111] Andor Kormanyos et al. “Spin-Orbit Coupling, Quantum Dots, and Qubits in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides”. In: *Physical Review X* 4.1 (Mar. 2014). ISSN: 2160-3308. DOI: 10.1103/PhysRevX.4.011034. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.4.011034.

[112] K. Kosmider, J. W. Gonzalez, and J. Fernandez-Rossier. “Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers”. In: *Physical Review B* 88.24 (Dec. 2013). ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.245436. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.245436.

[113] Robert Laskowski, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. “Bonding of hexagonal BN to transition metal surfaces: An *ab initio* density-functional theory

study". In: *Physical Review B* 78.4 (July 2008). ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.045409. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.045409.

[114] Zongyu Huang et al. "Band structure engineering of monolayer MoS_2 on h-BN: first-principles calculations". In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 47.7 (2014), p. 075301. ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/47/7/075301. URL: http://stacks.iop.org/0022-3727/47/i=7/a=075301.