



HAL
open science

**Calcul ab-initio des propriétés physiques
d'hétérostructures associant des matériaux
ferromagnétiques à anisotropie magnétique
perpendiculaire et des dichalcogénures de métaux de
transition**

Paul Marcon

► **To cite this version:**

Paul Marcon. Calcul ab-initio des propriétés physiques d'hétérostructures associant des matériaux ferromagnétiques à anisotropie magnétique perpendiculaire et des dichalcogénures de métaux de transition. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2023. Français. NNT : 2023TOU30273 . tel-04552649

HAL Id: tel-04552649

<https://theses.hal.science/tel-04552649>

Submitted on 19 Apr 2024

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'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le *30/11/2023* par :

Paul MARCON

**Calcul ab-initio des propriétés physiques d'hétérostructures
associant des matériaux ferromagnétiques à anisotropie
magnétique perpendiculaire et des dichalcogénures de
métaux de transition**

JURY

CYRILLE BARRETEAU	Directeur de Recherche	Rapporteur
MAIRBEK CHSHIEV	Professeur d'Université	Rapporteur
DEBORA PIERUCCI	Chargée de Recherche	Examinatrice
VINCENT MAUCHAMP	Professeur d'Université	Examineur
PIERRE RENUCCI	Professeur d'Université	Examineur
RÉMI ARRAS	Chargé de Recherche	Directeur de Thèse
LIONEL CALMELS	Professeur d'Université	Directeur de Thèse

École doctorale et spécialité :

SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de Recherche :

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales

Directeur(s) de Thèse :

Lionel CALMELS et Rémi ARRAS

Rapporteurs :

Cyrille BARRETEAU et Mairbek CHSHIEV

Remerciements

Je voudrais commencer par remercier mon jury pour avoir pris le temps de lire et d'étudier mon travail ainsi que mes deux directeurs de thèse, Lionel et Rémi. Leur savoir et leur appui constant ont été des repères essentiels face aux incertitudes et aux obstacles rencontrés durant mes trois années de doctorat.

Le projet ANR-SIZMO2D a été une opportunité exceptionnelle, sans laquelle je n'aurais pas pu travailler sur mon sujet de thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude envers les équipes du mésocentre de calculs CALMIP. Leur expertise et les ressources allouées ont été essentielles à l'avancement de mon projet.

Mes camarades et amis du CEMES ont joué un rôle tout aussi important. Votre compagnie et les nombreuses soirées passées ensemble ont été un baume lors des moments les plus stressants. C'est grâce à ces moments partagés que j'ai pu garder l'équilibre et continuer à avancer. Je dois une reconnaissance particulière à mon groupe d'amis de classe préparatoire. Nos week-ends ensemble m'ont aidé à surmonter les périodes difficiles.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur ma famille et ma copine pour leur soutien indéfectible. Votre amour, votre compréhension et votre encouragement ont été les véritables fondations sur lesquelles je me suis construit. Sans vous, ce voyage aurait été bien plus difficile. Ce travail de thèse n'est pas seulement le fruit de mes efforts, mais aussi le résultat de toutes ces interactions et de ces encouragements. À tous, je vous adresse ma plus profonde gratitude.

Avant propos

Le projet ANR SIZMO2D, dans le cadre duquel cette thèse s'est inscrite, avait pour but d'explorer la génération de gaz de porteurs polarisés en spin dans des hétérostructures à base des semi-conducteurs bidimensionnels que sont les monofeuillets de dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs) et de couches magnétiques à anisotropie magnétique perpendiculaire permettant d'aligner les spins perpendiculairement aux couches sans appliquer de champ magnétique. Les TMDCs ont émergé au cours des dernières années comme une classe de matériaux particulièrement intéressants pour des applications en spintronique. Dotés de propriétés uniques, telles qu'une bande interdite directe et un fort couplage spin-orbite, ces matériaux bidimensionnels ouvrent la voie à de nouvelles opportunités, telle que la « vallétronique », qui exploite le couplage entre les degrés de liberté de spin et de vallée. Le gap direct et le long temps de relaxation de spin mesuré pour ces matériaux les rend également adaptés au développement de dispositifs avancés pour l'optoélectronique, tels que des spin-LEDs et spin-photodiodes fonctionnant à température ambiante et sans champ magnétique externe, que le projet SIZMO2D avait pour but de développer à partir de feuillets de TMDCs.

C'est dans ce cadre que mon travail de thèse s'est déployé, avec pour objectif d'étudier les propriétés physiques des hétérostructures TMDC/couche ferromagnétique susceptibles d'intégrer ces dispositifs. Trois axes clés ont été abordés pendant la thèse : (i) l'étude des effets de la proximité magnétique sur les vallées inéquivalentes des TMDCs, (ii) la compréhension du couplage spin-orbite dans ces hétérostructures (effets Rashba et Dresselhaus) et (iii) la possibilité de générer un gaz d'électrons polarisé en spin dans ces hétérostructures. Ce travail contribue à une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux qui permettraient l'injection de spin dans les semi-conducteurs bidimensionnels.

Ce manuscrit est organisé en plusieurs sections : il débute par un état de l'art sur les matériaux concernés et sur leurs propriétés physiques, présente ensuite les méthodes de calcul utilisées au cours de cette thèse. Le manuscrit se poursuit avec l'étude de multicouches telles que Fe/MgO/MoS₂, V/MgO/MoS₂, [Co₁Ni₂]_n/h-BN/WSe₂ et graphène/CrI₃/WSe₂. Pour chacune de ces hétérostructures, nous avons calculé les coefficients permettant de rendre compte de leurs propriétés physiques et déterminé si elles étaient de bon candidats pour intégrer les dispositifs bidimensionnels cités ci-dessus.

Table des matières

1	État de l’art sur les dichalcogénures de métaux de transition	1
1.1	Introduction générale sur les dichalcogénures de métaux de transition . . .	1
1.1.1	Contexte et intérêt de la communauté scientifique	1
1.1.2	Synthèse des dichalcogénures de métaux de transition	3
1.2	Propriétés physiques des dichalcogénures de métaux de transition	6
1.2.1	Structure atomique des dichalcogénures des métaux de transition . .	6
1.2.2	Influence de l’épaisseur de la couche	7
1.2.3	Influence d’une contrainte mécanique	10
1.2.4	Influence d’un champ électrique perpendiculaire	11
1.3	Présentation des effets spin-orbite et de leur rôle dans la physique des matériaux : Applications aux dichalcogénures de métaux de transition . . .	12
1.3.1	Interaction spin-orbite : Cas d’un électron dans un atome	12
1.3.2	Couplage spin-orbite dans les solides	14
1.3.3	Effets Rashba et Dresselhaus, cas des TMDCs	17
1.3.4	Conséquences de l’effet Rashba-Dresselhaus : conversion spin-charge	22
1.3.5	Couplage entre le spin et les vallées des monofeuillets de TMDCs .	24
1.4	Autres conséquences du couplage entre le spin et les vallées dans les TMDCs	29
1.4.1	Effet Hall anormal des vallées	29
1.5	Dispositifs à base de TMDCs	32
2	Méthodes de calcul de la structure électronique	35
2.1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	35
2.2	Ansatz de Kohn-Sham	37
2.3	Fonctionnelles d’échange et de corrélation	39
2.3.1	Approximation de la densité locale	39
2.3.2	Approximation du gradient généralisé	40
2.3.3	Fonctionnelles tenant compte des interactions de van der Waals . .	40
2.4	Choix de la base	41
2.4.1	Pseudopotentiels	42
2.4.2	Base LCAO	42
2.4.3	Base d’ondes planes	43
2.4.4	Base des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	43
2.4.5	Base des ondes augmentées par projecteur	44
2.5	Codes basés sur la DFT qui ont été utilisés	44
2.5.1	Le code VASP	44
2.5.2	Le code QuantumATK	45
2.6	Mésocentre de calcul CALMIP	46
2.7	Pré/Post-Processing	46

3	Structure électronique des multicouches Fe/MgO/MoS₂	49
3.1	Description des cellules	50
3.1.1	Influence de la déformation des couches de Fe et de MgO sur leur structure électronique	50
3.1.2	Repliement des bandes de MoS ₂ dans la zone de Brillouin de la maille conventionnelle rectangulaire	53
3.2	Résultats obtenus pour la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}}=7\text{MLs}$)/MoS ₂	55
3.2.1	Transfert spontané d'un gaz d'électron dans MoS ₂	56
3.2.2	Effet de la proximité de la couche de fer sur la structure électronique du feuillet de MoS ₂	59
3.3	Influence d'une diminution de l'épaisseur de la couche de MgO	62
3.3.1	Occupation des bandes de conduction de MoS ₂ aux points K et K'	62
3.3.2	Nature de la bande interdite de MoS ₂	66
3.3.3	Influence de la proximité magnétique sur les bandes d'énergie de MoS ₂ aux points K et K' en fonction de t_{MgO}	67
3.3.4	Levée de dégénérescence et dispersion de la bande de valence au voisinage de Γ	68
3.3.5	Hybridation/interaction entre les bandes de valence de MoS ₂ et de MgO	70
3.3.6	Texture de spin au voisinage de Γ	71
3.3.7	Analyse de la dispersion et de la texture de spin des bandes de valence près de Γ avec un Hamiltonien modèle	74
3.3.8	Discussion sur les limites de nos résultats	78
3.4	Perspectives et conclusions	80
4	Structure électronique des multicouches V/MgO/MoS₂	83
4.1	Influence de la déformation des couches de vanadium sur leur structure électronique	83
4.2	Énergie des bandes de conduction aux vallées K/K' de MoS ₂ et champ électrique interne dans MgO	84
4.3	Nature de la bande interdite, levée de la dégénérescence des bandes de valence, dispersion au voisinage de Γ et hybridation/interaction entre les bandes de MgO et de MoS ₂	86
4.4	Texture de spin au voisinage de Γ	88
4.5	Interprétation des résultats DFT avec un Hamiltonien modèle	89
4.6	Conclusions	92
5	Structure électronique des multicouches CoNi/h-BN/WSe₂	93
5.1	Conception des cellules	93
5.1.1	Choix du paramètre de maille et de l'empilement des couches atomiques	94
5.1.2	Choix de la fonctionnelle	95
5.1.3	Influence de la déformation sur la structure électronique du super-réseau [Co ₁ Ni ₂] _n et de la monocouche de h-BN	98
5.1.4	Repliement des bandes de WSe ₂ dans la zone de Brillouin de la maille hexagonale 3×3	102
5.2	Préservation du caractère semi-conducteur de WSe ₂ dans les multicouches	104
5.3	Effet Zeeman sur les vallées de WSe ₂	105

5.4	Effet Rashba/Dresselhaus au sommet des bandes de valence en Γ	110
5.5	Conclusions et perspectives	110
6	Hétérostructures Graphite/CrI₃/WSe₂	113
6.1	Hétérostructure de van der Waals CrI ₃ /WSe ₂	113
6.1.1	Calculs préliminaires sur le monofeuillet de CrI ₃	114
6.1.2	Bicouche WSe ₂ /CrI ₃	117
6.2	Multicouches de van der Waals graphène/CrI ₃ /WSe ₂ et graphite/CrI ₃ /WSe ₂	127
6.2.1	Calculs préliminaires sur le graphène et le graphite	127
6.2.2	Graphène/CrI ₃ /WSe ₂	129
6.2.3	Graphite/CrI ₃ /WSe ₂	135
6.3	Conclusions et perspectives	138
	Conclusion	141
	Annexe A : Paramètres des calculs pour les différents systèmes	145
	Annexe B : Figures complémentaires associées àxt Fe/MgO/MoS₂	147
	Annexe C : Modèle de gaz bidimensionnel d'électrons avec anistropie de la masse effective, effets Rashba, Dresselhaus et Zeeman	151
	Annexe D : Figures complémentaires associées à V/MgO/MoS₂	157
	Annexe E : Figures complémentaires associées à [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂	161

Chapitre 1

État de l'art sur les dichalcogénures de métaux de transition

1.1 Introduction générale sur les dichalcogénures de métaux de transition

1.1.1 Contexte et intérêt de la communauté scientifique

Le graphène, un matériau bidimensionnel composé d'atomes de carbone disposés en une structure en nid d'abeilles, a été synthétisé pour la première fois par A. Geim et K. Novoselov en 2004 [1], ce qui a ouvert la voie à la science des matériaux bidimensionnels (2D). L'intérêt majeur de l'utilisation des matériaux 2D est la miniaturisation ainsi que la réduction de la quantité de matière utilisée. Le graphène a d'excellentes propriétés électroniques, mécaniques et optiques [2], qui en font un candidat potentiel pour remplacer le silicium dans des applications en nanoélectronique, optoélectronique, spintronique, récupération d'énergie et capteurs [3]. Cependant, le graphène n'a pas de bande interdite, ce qui signifie qu'il ne peut pas être utilisé pour des applications qui nécessitent des semi-conducteurs pour des circuits logiques conventionnels.

C'est dans ce contexte que les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC pour « *Transition Metal DiChalcogenides* ») ont suscité un grand intérêt au début des années 2010 [4] : Dans une certaine phase cristalline, ils sont en effet semi-conducteurs. Les TMDCs, tels que MoS_2 et WSe_2 , sont des matériaux cristallins bidimensionnels qui se composent d'atomes d'un métal de transition, tels que le molybdène (Mo) ou le tungstène (W) et d'atomes d'un chalcogène, tels que le soufre (S), le sélénium (Se), ou le tellure (Te). Ces atomes forment des couches atomiques juxtaposées. Les TMDCs ont des propriétés électroniques et optiques remarquables, telles que leur bande interdite, dont la valeur dans le visible dépend de leur composition [5] et leur forte interaction spin-orbite [6], qui peuvent être utilisées pour diverses applications, notamment en électronique et optoélectronique [7-9].

Les dichalcogénures de métaux de transition, ainsi que d'autres matériaux bidimensionnels, sont réputés pour leur aptitude à créer des hétérostructures de van der Waals en association avec d'autres matériaux 2D comme le graphène, le triiodure de chrome (CrI_3), ou encore le nitrure de bore hexagonal (h-BN), entre autres. Les hétérostructures verticales de van der Waals se forment lorsque des matériaux bidimensionnels sont em-

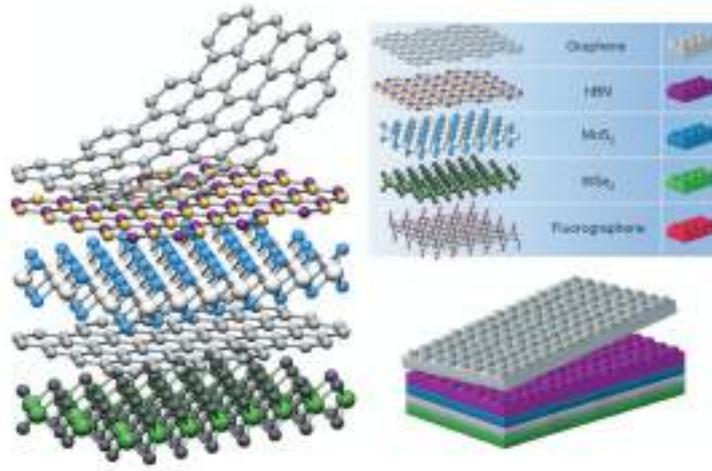


FIGURE 1.1 – Illustration d’hétérostructures verticales de van der Waals. Figure issue de [10].

pilés couche par couche avec une faible liaison de type van der Waals entre les couches et des liaisons covalentes intracouches [voir Fig 1.1]. Les hétérostructures de van der Waals ont été largement étudiées ces dernières années car elles présentent des propriétés électroniques, optiques et mécaniques uniques qui peuvent être utilisées pour une large variété d’applications, notamment dans les domaines de l’électronique, de la photonique et de la spintronique [11, 12]. Cette flexibilité structurelle ouvre des voies pour l’exploration de propriétés inédites. L’art de superposer ces feuillets a même engendré une nouvelle sous-discipline de la physique, axée sur les caractéristiques de l’interface entre deux feuillets parallèles en fonction de l’angle entre leurs directions cristallines, appelée « *twistronique* » [13].

Les hétérostructures de van der Waals sont particulièrement adaptées pour étudier les effets de proximité, qui se produisent lorsque les propriétés électroniques d’un matériau sont influencées par la présence d’un autre matériau situé à une distance sub-nanométrique [14-19]. Par exemple, l’interaction entre deux matériaux dans une hétérostructure peut modifier la bande interdite, la position du niveau de Fermi et les propriétés de transport des électrons et des trous [20]. Les effets de proximité peuvent également être utilisés pour induire du magnétisme dans un matériau non magnétique présent dans l’hétérostructure, comme cela a été démontré pour les dichalcogénures de métaux de transition [21].

La combinaison de différentes propriétés optiques et électroniques des matériaux formant une hétérostructure peut également permettre de créer de nouveaux comportements électroniques et optiques [23, 24]. C’est dans ce contexte que de nombreuses interfaces sont étudiées entre des matériaux bidimensionnels aux propriétés drastiquement différentes [Fig 1.2], allant du métal 1T-VSe₂ au supraconducteur NbSe₂, en passant par le semi-conducteur ferromagnétique CrI₃ ou encore l’isolant h-BN. L’étude des effets de proximité dans les hétérostructures de van der Waals est un domaine de recherche en pleine expansion. Les matériaux bidimensionnels avec des propriétés variées offrent des opportunités pour développer des comportements électroniques et optiques innovants, tout en optimisant la consommation de matière. Ces avancées pourraient être appliquées

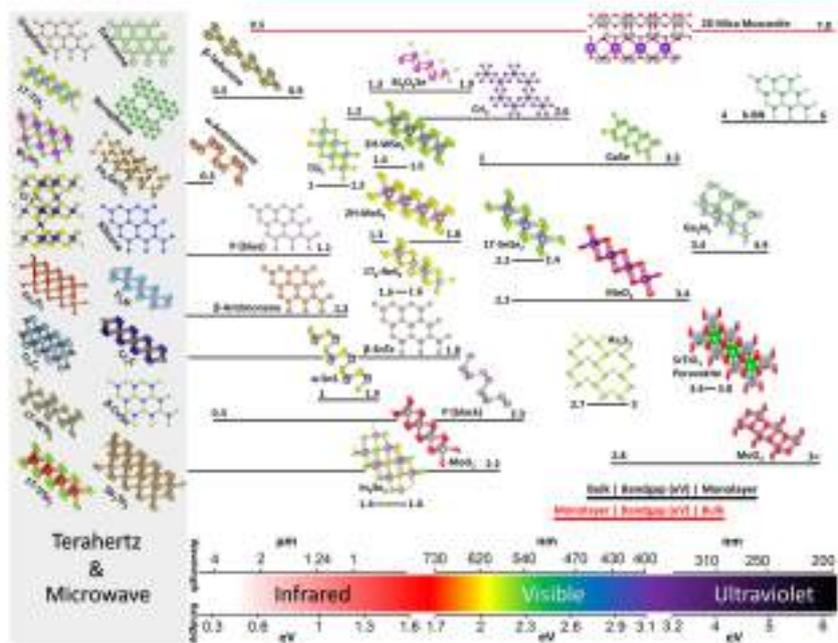


FIGURE 1.2 – Constellation des matériaux 2D. Figure issue de [22].

à la conception de circuits logiques ou dans le secteur de l'optoélectronique.

1.1.2 Synthèse des dichalcogénures de métaux de transition

En synthèse de matériaux, il existe deux approches principales : la méthode top-down et la méthode bottom-up. La méthode top-down implique la fabrication de nanostructures à partir de matériaux plus grands en réduisant leur taille, tandis que la méthode bottom-up implique la fabrication de nanostructures à partir de molécules ou d'atomes individuels. Dans la méthode top-down, les matériaux sont souvent taillés à l'aide de techniques telles que la lithographie, l'exfoliation, la gravure ionique ou la pulvérisation. La méthode top-down est souvent utilisée pour créer des structures simples et bien définies, telles que des puces électroniques. La méthode bottom-up, en revanche, est similaire à la croissance d'un cristal, où les atomes individuels s'assemblent pour former une structure plus grande. Dans cette méthode, les nanostructures sont créées en utilisant des processus tels que l'auto-assemblage moléculaire, la croissance par épitaxie ou la synthèse chimique. La méthode bottom-up permet de créer des structures plus complexes et de contrôler plus finement les propriétés des matériaux. Les deux méthodes peuvent être utilisées pour produire des nanostructures contenant des dichalcogénures de métaux de transition [25, 26].

Approche top-down

Il existe principalement deux approches top-down : l'exfoliation mécanique et l'exfoliation liquide à partir d'une phase cristalline tridimensionnelle. L'exfoliation mécanique, également connue sous le nom de méthode « *scotch-tape* », est une technique simple et largement utilisée pour produire des nanostructures bidimensionnelles de dichalcogénures de métaux de transition [26, 27]. Le procédé consiste à utiliser une bande de scotch pour

peeler un cristal de TMDC en couches successives. Cette technique tire parti de la faible adhérence entre les couches de TMDCs, qui sont maintenues ensemble par des forces de van der Waals plutôt que par des liaisons covalentes fortes. Pour l'exfoliation mécanique des TMDCs, on commence par placer une petite quantité de scotch sur la surface d'un cristal de TMDC. Le scotch est ensuite retiré brusquement, arrachant une fine couche de TMDC. En répétant ce processus, des couches plus minces peuvent être obtenues, jusqu'à l'obtention de monocouches. Il est important de noter que la qualité des couches exfoliées dépend de nombreux facteurs, tels que la pureté du cristal initial, la qualité du scotch utilisé et la méthode d'exfoliation. Pour obtenir des couches de TMDCs de haute qualité, il est souvent nécessaire d'optimiser ces paramètres, ainsi que de contrôler la pression et la vitesse de l'exfoliation. L'exfoliation mécanique est une technique abondamment utilisée pour produire des nanostructures de TMDCs de haute qualité, car elle est simple, rapide et peu coûteuse.

L'exfoliation liquide est une autre méthode utilisée pour produire des nanostructures bidimensionnelles de dichalcogénures de métaux de transition [28], qui permet une production plus importante que l'exfoliation mécanique. Cette technique consiste à disperser les cristaux de TMDCs dans un solvant approprié, puis à agiter la solution pour exfolier les cristaux en mono ou multicouches atomiques. L'exfoliation liquide peut être réalisée à l'aide de différents solvants qui ont des polarités différentes et qui peuvent être choisis en fonction des propriétés des TMDCs. Les TMDCs sont généralement plus solubles dans les solvants polaires tels que l'eau ou l'alcool. L'agitation permet de séparer les couches de TMDCs et de les disperser dans le solvant. Les couches exfoliées peuvent ensuite être récupérées en filtrant la solution pour éliminer les particules de plus grande taille. L'exfoliation liquide permet d'obtenir des nanostructures de TMDCs de haute qualité, avec une épaisseur de couche précise et contrôlable. Elle permet la production de grandes quantités de matériaux exfoliés. Cependant, il est important de noter que l'exfoliation liquide peut être affectée par plusieurs facteurs, tels que la concentration du solvant, la taille des cristaux, la durée de l'exfoliation et les paramètres d'agitation. Une optimisation minutieuse de ces paramètres peut être nécessaire pour obtenir des couches de TMDCs de haute qualité et bien définies.

Approche Bottom-up

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour « *Chemical Vapor Deposition* ») est une méthode courante de synthèse de dichalcogénures de métaux de transition, qui permet de produire des films minces de matériaux de haute qualité avec un contrôle précis de l'épaisseur et de la composition [29]. La méthode CVD implique la réaction de précurseurs gazeux à des températures élevées pour produire des couches minces de TMDCs sur un substrat. Dans le cas des TMDCs, des précurseurs tels que des halogénures de métaux de transition et des précurseurs de chalcogénures peuvent être utilisés, comme le sulfure d'hydrogène (H_2S) ou le disulfure de carbone (CS_2) [30]. Dans la méthode CVD, le substrat est placé dans une chambre de réaction à haute température, souvent en présence d'un gaz porteur tel que l'argon, l'hélium ou l'hydrogène. Les précurseurs sont ensuite introduits dans la chambre de réaction, où ils réagissent à haute température puis forment des produits gazeux qui se déposent sur le substrat pour former une couche mince de TMDC. Le processus CVD peut être optimisé pour produire des couches de TMDCs avec différentes propriétés, telles que l'épaisseur, la composition, la morphologie et la qualité cristalline. Par exemple, en modifiant les conditions de température, de pression et le

débit des précurseurs, on peut réguler à la fois l'épaisseur et la composition des couches de TMDCs, jusqu'à obtenir une monocouche de TMDC. En modifiant la température de croissance ou la concentration de gaz, il est également possible de modifier la morphologie des couches de TMDCs. La méthode CVD est largement utilisée pour la production en masse de films minces de TMDCs de haute qualité [31]. Cependant, cette méthode nécessite souvent des équipements coûteux et une optimisation minutieuse des paramètres de croissance pour obtenir des couches de TMDCs de haute qualité.

L'épithaxie par jets moléculaires (MBE pour « *Molecular Beam Epitaxy* ») est une technique de croissance cristalline couramment utilisée pour produire des films minces de dichalcogénures de métaux de transition, en particulier pour la production de couches de haute pureté. La méthode MBE implique l'interaction de jets moléculaires de métaux de transition et de chalcogénures purs avec un substrat chaud, généralement en utilisant une chambre de croissance sous ultra vide. Dans le processus MBE, des cristaux de TMDCs de haute pureté sont introduits dans un four à jets moléculaires, où ils sont vaporisés par chauffage. Les réactions chimiques se produisent sur le substrat, où les atomes vaporisés se déposent et forment des couches de TMDCs. Le processus MBE permet un contrôle précis de la composition et de l'épaisseur des couches de TMDCs produites, ainsi que de la qualité cristalline. La méthode permet également de produire des couches de TMDCs de haute pureté, sans contaminants ni impuretés. Cependant, la technique MBE peut être coûteuse en raison des équipements spécialisés nécessaires pour la production d'un vide poussé et le contrôle précis de la température et de la composition du substrat. De plus, le taux de croissance est souvent inférieur à celui des autres techniques de croissance, ce qui peut rendre la production en masse plus difficile. La méthode MBE est couramment utilisée dans la recherche pour étudier les propriétés des TMDCs et pour la production de couches de haute qualité pour les applications électroniques et optiques.

En résumé, bien que la synthèse des TMDCs soit en constante évolution, les avantages et les inconvénients des différentes méthodes peuvent être résumés dans le tableau 1.1. En plus des méthodes courantes, il existe d'autres méthodes moins courantes, telles que la déposition en couches atomiques (ALD pour « *Atomic Layer Deposition* »), la méthode hydrothermale et la méthode de recuit à haute température [27, 32, 33].

Hétérostructures

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur est fréquemment utilisée pour synthétiser des monocouches de TMDC sur des substrats 3D en raison de son contrôle précis de l'épaisseur et de la qualité de la couche. De plus, la CVD peut produire des monocouches de TMDC sur une grande surface, ce qui est essentiel pour les applications à grande échelle.

Concernant les hétérostructures de van der Waals verticales, l'exfoliation mécanique est généralement la méthode privilégiée pour leur production. Cependant, d'autres méthodes telles que la CVD et l'exfoliation liquide peuvent également être utilisées pour produire des hétérostructures de van der Waals. Le choix de la méthode dépend souvent de la nature des matériaux à combiner et des objectifs de l'étude.

	Exfoliation mécanique	Exfoliation liquide	CVD	MBE
Coût	Faible	Moyen	Élevé	Élevé
Rendement	Faible	Bon	Élevé	Moyen
Pureté	Variable	Variable	Haute	Haute
Contrôle de l'épaisseur	Faible	Variable	Élevé	Élevé
Taille de substrat	Petite	Grande	Grande	Moyenne
Scalabilité	Faible	Élevée	Élevée	Élevée

TABLEAU 1.1 – Tableau comparatif des méthodes de synthèse des TMDCs

1.2 Propriétés physiques des dichalcogénures de métaux de transition

Cette partie a pour objectif de présenter la structure atomique des dichalcogénures de métaux de transition, ainsi que leurs propriétés électroniques en l'absence de couplage spin-orbite. Nous décrirons l'impact du nombre de feuillets, d'une contrainte mécanique et d'un champ électrique perpendiculaire aux couches de TMDC sur les propriétés électroniques, en particulier sur la structure de bandes.

1.2.1 Structure atomique des dichalcogénures des métaux de transition

Les TMDCs sont des cristaux bidimensionnels de formule chimique MX_2 , où M est un métal de transition (V, Nb, Ta, Mo, W, ...) et X un chalcogène (S, Se ou Te). Ils sont constitués de feuillets liés entre eux par des liaisons faibles de van Der Waals. Ce sont des matériaux lamellaires. Ces feuillets sont constitués d'une couche d'atomes métalliques M avec un arrangement hexagonal, prise en sandwich entre deux plans atomiques de chalcogènes. Chaque feuillet de MX_2 a une épaisseur d'environ 3 à 4 Å [voir Fig. 1.3.a]. Les liaisons entre les atomes de chalcogènes et de métaux sont des liaisons fortes covalentes. C'est cette anisotropie entre les liaisons fortes intra-plan et les liaisons faibles inter-plan qui donne leur caractère bidimensionnel aux TMDCs. La distance entre plans atomiques successifs de chalcogène peut varier entre 3.16 et 4.03 Å en fonction du chalcogène et du métal [34].

Un monofeuillet de TMDC peut exister sous deux phases différentes, qui se distinguent par leur géométrie prismatique trigonale (groupe D_{3h}) ou octaédrique (groupe D_{3d}) [voir Fig. 1.3.b et Fig. 1.3.c]. De plus, les cristaux tridimensionnels de TMDCs ont une grande variété de polymorphes. Suivant la façon dont les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres dans ces cristaux, on obtient les phases suivantes : 1T, 2H ou 3R (la lettre correspond à la symétrie, respectivement trigonale, hexagonale ou rhomboédrique et le nombre correspond au nombre de feuillets MX_2 constituant la cellule primitive) [voir Fig. 1.3.(d)].

Suivant la phase considérée, les propriétés physiques peuvent être totalement différentes (semi-conducteur, semi-métal, métal ou supraconducteur). Prenons par exemple MoS_2 : sous forme 1T il est métallique, tandis que sous forme 1H il est semi-conducteur [35]. Dans la suite, lorsque nous étudierons un cristal tridimensionnel de TMDC, nous nous intéressons spécifiquement à la phase hexagonale.

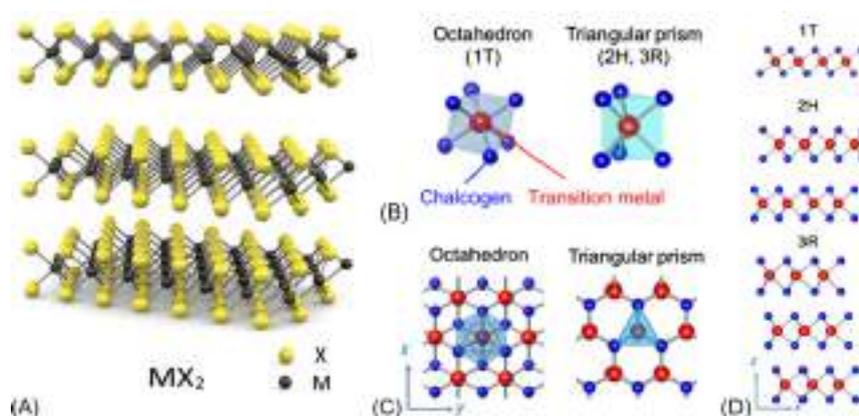


FIGURE 1.3 – (a) Structure cristalline d’un cristal tridimensionnel de TMDC. (b) et (c) : Organisation trigonale prismatique et octaédrique des atomes de chalcogène autour des atomes de métal. (d) Principaux polymorphes pouvant être observés pour un cristal de TMDC tridimensionnel. Figure issue de [36].

Je m’intéresserai particulièrement à la littérature qui concerne les TMDCs de formule MX_2 , où M correspond à W ou Mo et X représente Se ou S. Plus spécifiquement, les composés en question sont MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 et WSe_2 . Leurs paramètres de maille a mesurés expérimentalement valent respectivement 3.16 Å, 3.288 Å, 3.153 Å et 3.28 Å [37]. Si on considère les monocouches de ces matériaux, celles-ci ont un paramètre de maille a un peu différent de celui des cristaux massifs. Le fait de supprimer le faible couplage de van der Waals qui lie chacune des couches aux couches voisines dans un cristal tridimensionnel a pour effet d’augmenter légèrement le paramètre de maille dans le plan [38]. Les valeurs théoriques sont répertoriées dans la tableau 1.2.

1.2.2 Influence de l’épaisseur de la couche

L’épaisseur des couches de dichalcogénures de métaux de transition est un paramètre crucial qui influence leurs propriétés électroniques. Les monofeuillets de TMDCs présentent une structure de bandes électroniques particulière, avec une bande interdite directe [39-41], alors que les cristaux de TMDCs massifs ont une bande interdite indirecte [voir Fig. 1.4 pour MoS_2]. Plus précisément, le sommet de la bande de valence est situé au point Γ pour des épaisseurs supérieures ou égales à la bicouche. Son énergie décroît, se rapproche graduellement de celle d’un autre maximum de la bande de valence, situé aux 6 points de haute symétrie K, à mesure que l’épaisseur diminue. En revanche, pour les cristaux massifs de TMDCs et jusqu’à la bicouche, le bas de la bande de conduction se trouve approximativement à mi-chemin entre les points K et Γ (aux points généralement notés Q), tandis que pour les monocouches, ce minimum est localisé au point K.

Des mesures de spectroscopies ont confirmé la transition de la bande interdite des dichalcogénures de métaux de transition, passant d’indirecte à directe [4, 43, 44]. Cette

	Monocouche		Massif		
	a (Å)	d (Å)	a (Å)	d (Å)	c (Å)
MoS ₂	3.193	1.567	3.160	1.568	12.295
MoSe ₂	3.313	1.673	3.288	1.672	12.900
WSe ₂	3.310	1.685	3.280	1.686	12.950
WS ₂	3.197	1.575	3.153	1.580	12.323

TABLEAU 1.2 – Comparatif entre les paramètres structuraux calculés pour des monocouches et pour des cristaux massifs de TMDCs. a est le paramètre de maille dans le plan, d la distance entre chaque plan de chalcogène et le plan métallique au sein d'un feuillet de MX₂ et c est le paramètre de maille hors plan. Tableau issue de [38].

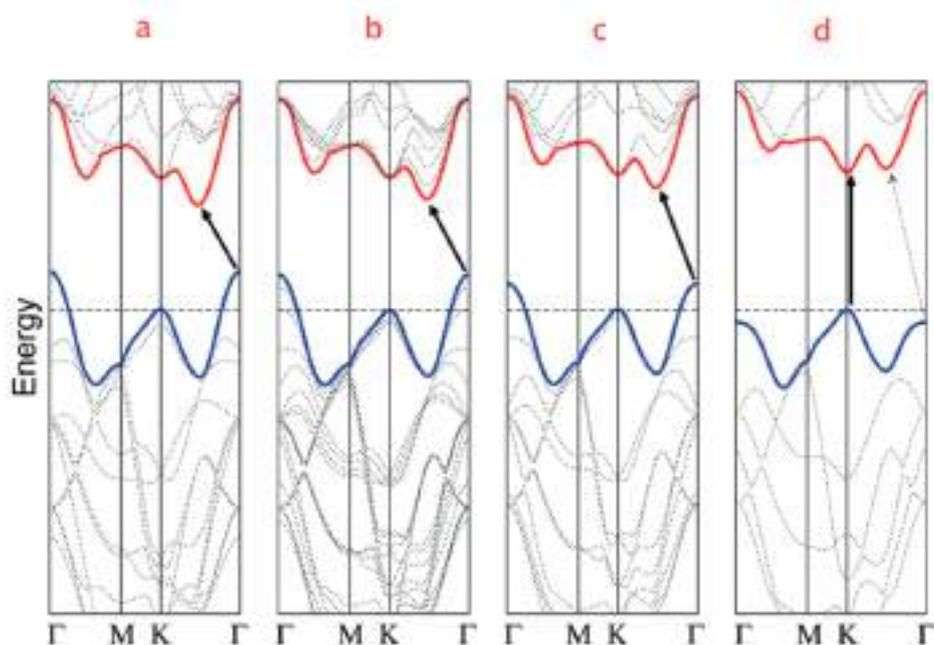


FIGURE 1.4 – Structure de bandes pour (a) le cristal massif, (b) l'association de 4 couches, (c) la bicouche, (d) la monocouche de MoS₂. Figure issue de [42].

confirmation a été obtenue dans un premier temps par des mesures de photoluminescence, qui ont montré un spectre beaucoup plus intense pour les monocouches de TMDC que pour des bicouches ou des couches épaisses. La bande interdite au point K est liée à la transition excitonique directe. Une preuve du décalage énergétique des bandes de valence a été donnée par la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES pour « *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy* ») [5, 45], comme illustrée dans la figure 1.5. Cette preuve directe a permis de confirmer que les électrons de la bande de valence ont une énergie plus élevée aux points K qu'au point Γ dans les monocouches de TMDC, ce qui contribue à expliquer leur photoluminescence plus intense.

Ainsi, on a un comportement drastiquement différent lors du passage à la monocouche.

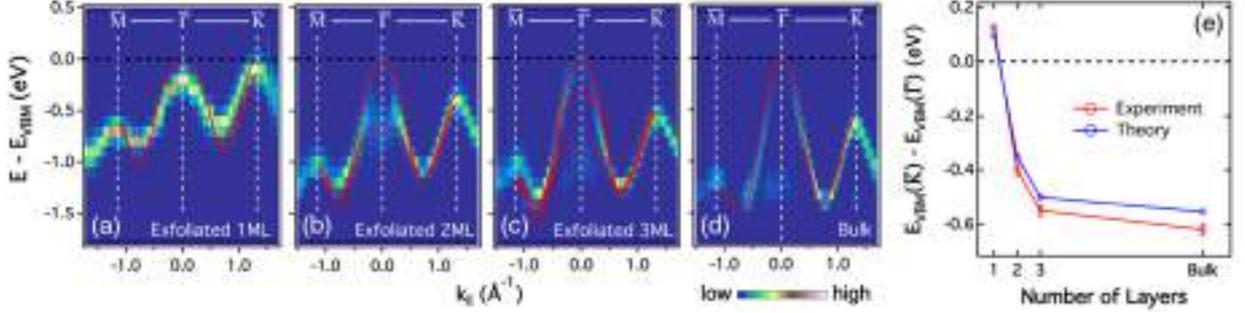


FIGURE 1.5 – Mesures ARPES de l'énergie des bandes de valence pour (a) la monocouche, (b) la bicouche, (c) la tricouche, (d) le cristal massif. (e) Représentation de la différence d'énergie au sommet de la bande de valence entre les points K et Γ . Figure issue de [45].

Ces différences de structure de bandes ont des répercussions significatives sur les propriétés physiques des TMDCs, notamment leur réponse optique. Les largeurs de bande interdite des différents TMDCs sont répertoriées dans la tableau 1.3.

Largeur de bande interdite (eV)		Mo	W
S	Monocouche	1.8 - 2.1	1.8 - 2.1
	Cristal massif	1.0 - 1.3	1.3 - 1.4
Se	Monocouche	1.4 - 1.7	1.5 - 1.7
	Cristal massif	1.1 - 1.4	1.2 - 1.5

TABLEAU 1.3 – Récapitulatif de la largeur de la bande interdite des différents TMDCs de type MX_2 . Valeurs expérimentales issues de [46].

Cette transition de la nature de la bande interdite peut être expliquée par les contributions des orbitales atomiques mises en jeu dans les différentes parties de la structure de bandes du TMDC MX_2 . En effet, la structure de bandes de la monocouche de MoS_2 représentée figure 1.6 montre que les orbitales majoritaires au sommet de la bande de valence situé en Γ sont principalement $M-d_{z^2}$ et mineurairement $X-p_z$. Au minimum de la bande de conduction situé au point K, l'orbitale majoritaire est essentiellement $M-d_{z^2}$. Au maximum de la bande de valence situé au point K, ce sont les orbitales $M-d_{x^2-y^2}$ et $M-d_{xy}$ qui sont majoritaires, tandis qu'au minimum de la bande de conduction situé au point Q (à mi-distance entre Γ -K [voir Fig. 1.6.(a)]), ce sont principalement les orbitales $M-d_{x^2-y^2}$ et $M-d_{xy}$ qui sont majoritaires, alors que les orbitales $M-d_{z^2}$ et $X-p_z, p_x, p_y$ sont mineurairement. Les orbitales $X-p_z$ du plan de chalcogènes jouent un rôle important, car elles ont un large recouvrement avec les orbitales atomiques du feuillet MX_2 voisin, ce qui modifie la structure de bandes pour rendre la bande interdite indirecte dans le cas d'une bicouche.

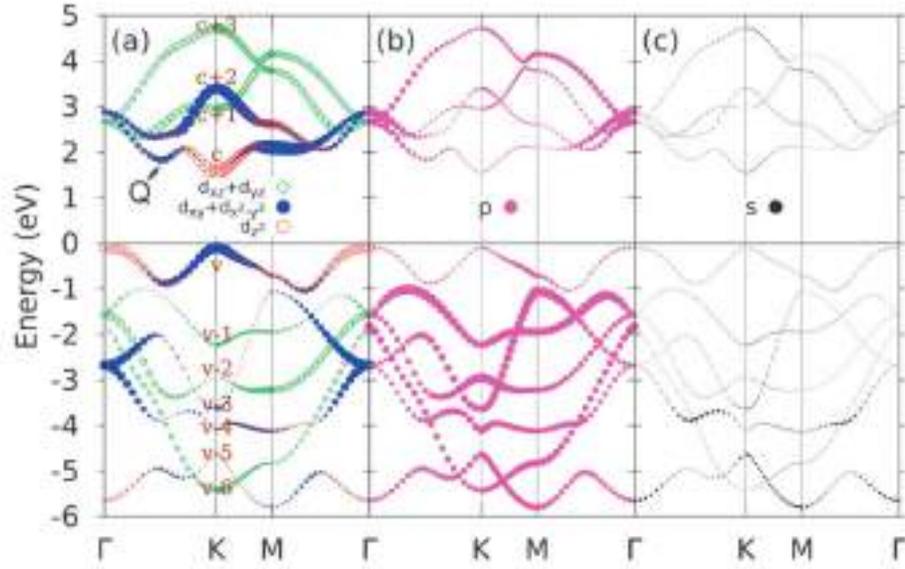


FIGURE 1.6 – Contributions orbitales aux bandes d'énergie pour la monocouche de MoS_2 . (a) Contributions des orbitales d de Mo, (b) des orbitales p de Mo et de S et (c) des orbitales s de Mo et de S. Figure issue de [47].

1.2.3 Influence d'une contrainte mécanique

Les propriétés physiques des monocouches de dichalcogénures de métaux de transition sont sensibles à la contrainte qui leur est appliquée. La contrainte peut altérer leur structure électronique, en particulier la nature de leur bande interdite. En appliquant une contrainte biaxiale en compression ou en tension à un monofeuillet de TMDC, il est possible de modifier la nature de la bande interdite, passant de directe à indirecte [48-54].

Lorsqu'on applique une contrainte en compression dans le plan d'un monofeuillet de TMDC MX_2 , cela déforme la structure atomique du cristal et rend la bande interdite indirecte, entre le sommet de la bande de valence au point K et le bas de la bande de conduction au point Q. Cette compression modifie la contribution des orbitales atomiques $M-d_{x^2-y^2}$ et $M-d_{xy}$ orientées dans le plan du TMDC, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie de la bande de conduction au point Q. En revanche, lorsqu'on applique une contrainte en tension, cela augmente l'énergie de la bande de valence au point Γ à laquelle contribuent les orbitales $M-d_{z^2}$, ce qui provoque également une transition du gap de direct à indirect [voir Fig 1.7]. Si la contrainte en tension est trop élevée, la bande de conduction traverse le niveau de Fermi, ce qui conduit à la perte du caractère semi-conducteur. Ces contraintes biaxiales peuvent par exemple être réalisées expérimentalement en déposant une couche de TMDC sur un polymère. Ce dernier se dilate ou se contracte en fonction de la température, appliquant ainsi une compression ou une tension au TMDC [54, 55].

Des calculs théoriques ont aussi été effectués pour appliquer une contrainte uniaxiale dans le plan d'un feuillet de TMDC [56]. Cette contrainte déforme la structure hexagonale, ce qui crée une inéquivalence entre certains points de haute symétrie et modifie la largeur de la bande interdite.

La contrainte appliquée sur les dichalcogénures de métaux de transition peut ainsi

modifier leur structure électronique en altérant la nature et la largeur de leur bande interdite. Ce phénomène peut être utilisé pour ajuster les propriétés électroniques des matériaux, telles que leur conductivité électrique via la modification des masses effectives et leur capacité à émettre de la lumière.

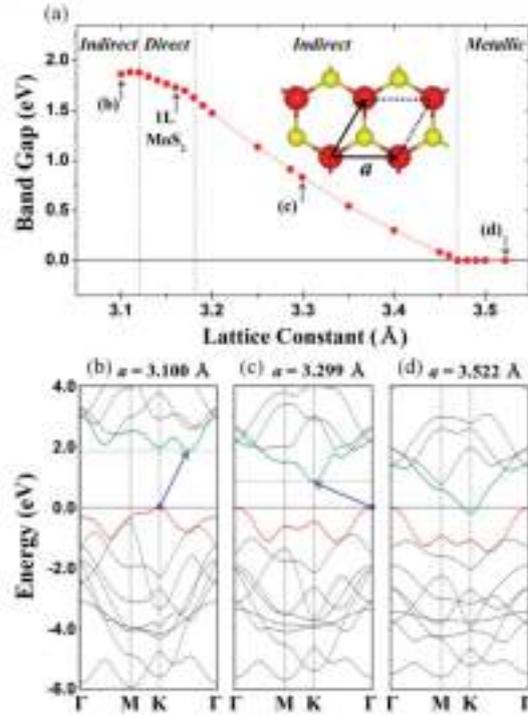


FIGURE 1.7 – (a) Modification de la nature et de la largeur de la bande interdite d’une monocouche de MoS_2 en fonction de la contrainte biaxiale. Evolution de la structure de bandes de la monocouche de MoS_2 en fonction de la contrainte avec respectivement : (b) $a = 3.1 \text{ \AA}$, (c) $a = 3.299 \text{ \AA}$ et (d) $a = 3.522 \text{ \AA}$. Figure issue de [57].

1.2.4 Influence d’un champ électrique perpendiculaire

Il est possible de moduler la largeur de la bande interdite en appliquant un champ électrique perpendiculaire au feuillet de TMDC. Par exemple, pour le monofeuillet de WS_2 , la largeur de la bande interdite reste inchangée pour de faibles valeurs de champs électriques, mais à partir d’un certain seuil (0.2 V.\AA^{-1}), le bas de la bande de conduction se déplace des points K au point Γ et la largeur de bande interdite commence à diminuer en raison de l’effet Stark [voir Fig 1.8]. Cet effet entraîne un déplacement des bandes d’énergie, une modification de leur dispersion et une diminution du gap. Pour des champs électriques plus intenses (à partir de 0.6 V.\AA^{-1}) et pour la monocouche de WS_2 , une transition de semi-conducteur à métal se produit et les bandes de conduction traversent le niveau de Fermi. Ce comportement est commun à tous les dichalcogénures de métaux de transition de type MX_2 [58-62]. Il est également possible de faire une transition semi-conducteur vers métal, ou même d’obtenir une bande interdite directe avec les bicouches de TMDC, en appliquant un champ électrique extérieur [63-65].

Le changement de la nature du gap dans les monofeuillets de TMDCs a un impact significatif sur la mobilité électronique du matériau. La masse effective des électrons et

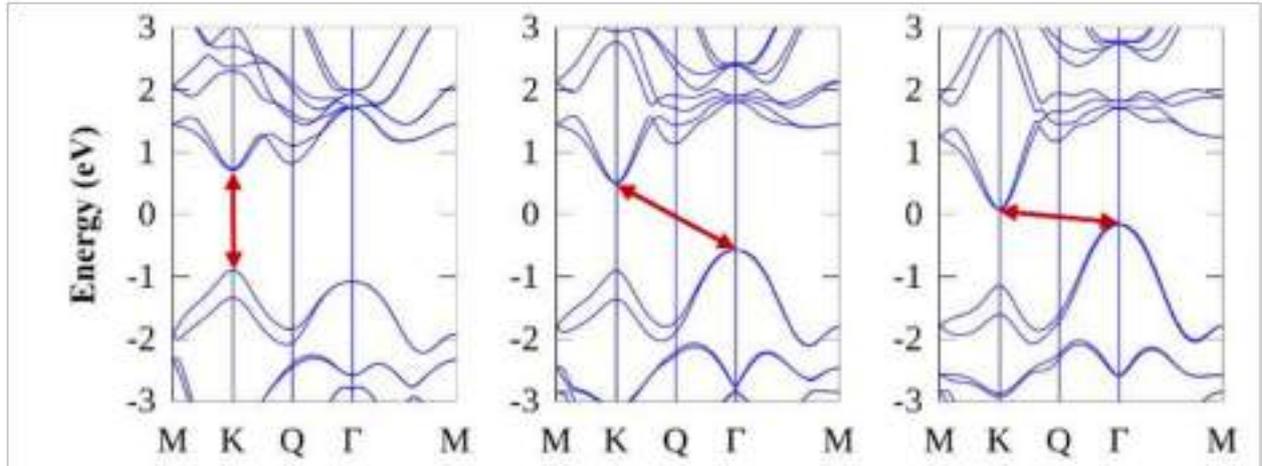


FIGURE 1.8 – Évolution de la structure de bandes d'un monofeuillet de WS_2 en fonction d'un champ électrique perpendiculaire externe : $E = 0 \text{ V.}\text{\AA}^{-1}$, $E = 0.2 \text{ V.}\text{\AA}^{-1}$ et $E = 0.4 \text{ V.}\text{\AA}^{-1}$. Figure issue de [60].

des trous diffère aux différents points de la zone de Brillouin, ce qui peut être utilisé pour ajuster les propriétés de transport. De plus, comme le montrent les calculs théoriques, la masse effective des porteurs de charge au point K est relativement insensible aux champs électriques externes, tandis que celle aux points Q et Γ y est plus sensible [58].

1.3 Présentation des effets spin-orbite et de leur rôle dans la physique des matériaux : Applications aux dichalcogénures de métaux de transition

1.3.1 Interaction spin-orbite : Cas d'un électron dans un atome

Tout d'abord, pour aborder le couplage spin-orbite, il est important de comprendre deux concepts clés : le moment cinétique de spin et le moment cinétique orbital de l'électron.

Le spin de l'électron est une propriété intrinsèque de l'électron qui est liée à son moment magnétique propre. Dans un atome, le moment cinétique orbital de l'électron est lié à l'orbite que l'électron suit autour du noyau. Le couplage spin-orbite, conduit à une interaction entre le moment cinétique orbital de l'électron et son moment cinétique de spin.

Prenons l'exemple d'un électron de moment cinétique de spin \mathbf{S} orbitant autour d'un noyau avec un moment cinétique orbital \mathbf{L} . Ces deux quantités ne sont pas liées entre elles de manière directe. Cependant, lorsque l'électron se déplace autour du noyau, il perçoit un champ magnétique dû au mouvement relatif du noyau par rapport à lui [voir Fig 1.9]. Le moment magnétique associé au spin de l'électron est alors influencé par le champ magnétique créé par le noyau en mouvement par rapport à l'électron. Cela conduit à une modification de l'énergie de l'électron en fonction de l'orientation de son spin par rapport à son moment cinétique orbital. C'est ce qu'on appelle le couplage spin-orbite.

Le couplage spin-orbite peut également être compris d'après la relativité restreinte. Selon la relativité restreinte, la vitesse non négligeable de l'électron en orbite autour

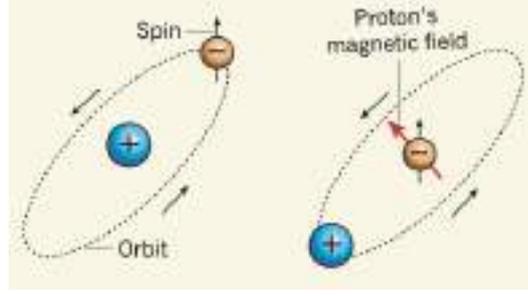


FIGURE 1.9 – Dans un atome, un électron (en orange) orbite autour du noyau (en bleu). Du point de vue de l'électron, le noyau orbite autour de l'électron et produit un champ magnétique qui est couplé au spin de l'électron et altère son orbite. Figure issue de [66].

du noyau, même si elle reste bien inférieure à la vitesse de la lumière dans le vide, a des conséquences sur les champs électrique et magnétique ressentis par cet électron. Le champ magnétique effectif \mathbf{B}_{eff} ressenti dans son référentiel propre par l'électron en mouvement à la vitesse \mathbf{v} par rapport au noyau est donné par la transformation de Lorentz. Compte tenu de la vitesse relativement faible du noyau atomique par rapport à l'électron, le champ magnétique effectif peut être exprimé comme suit :

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad (1.1)$$

où \mathbf{B} est le champ magnétique externe, \mathbf{E} est le champ électrique du noyau dans son référentiel, \mathbf{v} est la vitesse de l'électron par rapport au noyau et c est la vitesse de la lumière dans le vide. Dans le cas d'un champ magnétique externe nul et en considérant que le champ électrique vaut $\mathbf{E} = -\nabla V$, où V représente le potentiel électrique et \mathbf{E} ne dépend que de la distance r de l'électron au noyau (ce qui est le cas pour un atome isolé), on peut réécrire cette expression, compte tenu du fait que $\nabla V = \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{r}$, comme :

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \frac{1}{c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{r}}{mr} \quad (1.2)$$

où $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ est la quantité de mouvement de l'électron (en mécanique non relativiste). En effectuant le produit scalaire de cette expression par le moment magnétique intrinsèque lié au spin de l'électron $\boldsymbol{\mu}_S = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S}$ (où g_s est le facteur de Landé pour le spin de l'électron, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ est le magnéton de Bohr et \hbar est la constante de Planck réduite) et en utilisant l'expression $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ pour exprimer \mathbf{L} en fonction de la quantité de mouvement \mathbf{p} , on obtient :

$$\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}} = \frac{2}{mc^2} \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \quad (1.3)$$

où on a utilisé la relation $g_s = +2$. On peut finalement obtenir l'expression du couplage spin-orbite en termes des moments cinétiques orbital et de spin de l'électron :

$$H_{SO} = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}} = -\frac{2}{mc^2} \frac{\mu_B}{\hbar} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \quad (1.4)$$

On peut aussi introduire l'énergie potentielle de l'électron $U = -eV$ et obtenir :

$$H_{SO} = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \quad (1.5)$$

Il reste un problème lié au fait que ce calcul repose sur l'hypothèse que les référentiels liés au noyau et à l'électron sont en translation l'un par rapport à l'autre, ce qui n'est pas le cas pour un électron dans un atome. Un calcul correct ferait apparaître un facteur $\frac{1}{2}$ et on obtiendrait :

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) \quad (1.6)$$

En résumé, le couplage spin-orbite résulte de l'interaction entre le moment cinétique orbital et le moment magnétique intrinsèque de spin de l'électron, cette interaction est attribuée à la relativité restreinte. L'expression du couplage spin-orbite en termes de la mécanique quantique est similaire à celle obtenue en utilisant l'approche semi-classique de la relativité restreinte.

1.3.2 Couplage spin-orbite dans les solides

Dans les solides, l'interaction spin-orbite se produit lorsque les électrons se déplacent dans le potentiel cristallin. Cette interaction est décrite par le hamiltonien de couplage spin-orbite qui est donné dans la section précédente.

Il est important de noter que les moments cinétiques orbitaire \mathbf{L} et de spin \mathbf{S} sont des opérateurs quantiques qui agissent dans l'espace des états de l'électron. Pour exprimer l'interaction spin-orbite, on peut introduire les matrices de Pauli $\boldsymbol{\sigma}$, pour représenter le spin de l'électron, ainsi que l'impulsion \mathbf{p} , qui est l'opérateur quantique lié à la quantité de mouvement de l'électron.

Cela permet de réécrire le couplage spin-orbite pour un électron dont le vecteur d'onde \mathbf{k} est relié à l'impulsion par $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, de la manière suivante :

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \nabla V \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}) \quad (1.7)$$

Symétrie par renversement du temps et inversion spatiale

La dégénérescence de Kramers [67] est une propriété des états quantiques qui possèdent deux symétries : la symétrie par renversement du temps ($\epsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\downarrow}(-\mathbf{k})$, $\epsilon_{\downarrow}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\uparrow}(-\mathbf{k})$) et la symétrie de parité ou d'inversion ($\epsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\uparrow}(-\mathbf{k})$, $\epsilon_{\downarrow}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\downarrow}(-\mathbf{k})$). Ces deux symétries sont liées par le théorème de Kramers, qui stipule que si un système possède ces deux symétries, alors ses niveaux d'énergie doivent être dégénérés en spin [voir Fig. 1.10.a] :

$$\epsilon_{\uparrow}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\downarrow}(\mathbf{k}) \quad (1.8)$$

Cependant, lorsque la symétrie d'inversion est brisée, la dégénérescence de Kramers est levée. Le couplage spin-orbite, qui lie le gradient du potentiel électrique et le spin, donne des énergies différentes pour des états de spin différents (\uparrow , \downarrow). Ainsi, même si la symétrie par renversement du temps est toujours présente pour des matériaux non magnétiques, les bandes ne sont plus dégénérées en énergie [voir Fig. 1.10.b].

La combinaison de la symétrie par renversement du temps et de la symétrie d'inversion conduit à la dégénérescence des bandes, mais cette dégénérescence est levée en combinant le couplage spin-orbite et l'absence de symétrie d'inversion.

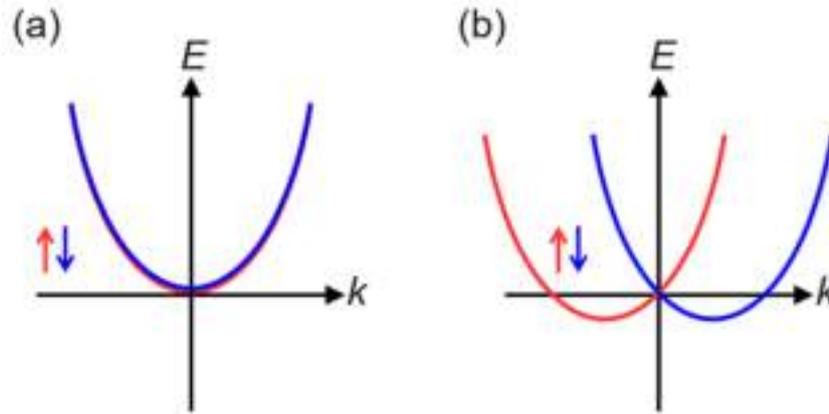


FIGURE 1.10 – (a) Dégénérescence de Kramers lorsqu’il y a symétrie par renversement du temps et un centre d’inversion. (b) Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence des bandes, si seule la symétrie par renversement du temps est conservée. Figure issue de [68].

Cas des dichalcogénures de métaux de transition

À partir de maintenant, je vais me concentrer sur les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition. Leur particularité est l’existence d’un fort couplage spin-orbite. Si l’on ne le prend pas en compte, on obtient une dégénérescence de bandes au bas de la bande de conduction et au sommet de la bande de valence [voir Fig 1.4]. Si on le considère, on lève cette dégénérescence [voir Fig 1.11]. En effet, la monocouche isolée présente une absence de symétrie d’inversion. Le monofeuillet présente une symétrie prismatique trigonale de groupe ponctuel D_{3h} au point Γ [voir Section 1.2.1]. Le couplage spin-orbite combiné avec la symétrie cristalline lève la dégénérescence entre les bandes de spins \uparrow et \downarrow pour certains points et certaines directions de haute symétrie. Cette levée de dégénérescence est présente aux points K et K' , mais pas en Γ ni en M [voir Fig 1.11]. Des considérations de symétrie permettent d’expliquer que cela est dû à la symétrie par renversement du temps au point Γ . Au point M , c’est la combinaison entre les symétries par renversement du temps et de translation qui permet d’expliquer l’absence de levée de dégénérescence par le couplage spin-orbite. C’est aux points K et K' que cette levée de la dégénérescence est la plus forte : la combinaison de la symétrie par renversement du temps et du groupe ponctuel C_{3v} en est responsable [38].

La levée de dégénérescence est d’autant plus grande que le couplage spin-orbite est fort, c’est-à-dire que le numéro atomique est élevé. Le couplage spin-orbite dû au potentiel des noyaux est en effet proportionnel à leur numéro atomique, car le champ électrique d’un noyau atomique dépend de sa charge $+Ze$. Par conséquent, les TMDCs à base de W ($Z = 74$) présentent une plus grande levée de dégénérescence que ceux à base de Mo ($Z = 42$). Cette dépendance au numéro atomique est particulièrement visible au maximum de la bande de valence [voir Fig 1.12.c et Fig 1.12.d] [69]. La levée de dégénérescence de spin aux points K ou K' au maximum de la bande de valence (VBM) est d’environ de 400-460 meV pour les composés à base de W et de 140-220 meV pour les composés à base de Mo [5, 38, 69-71]. La levée de dégénérescence au minimum de la bande de conduction (CBM) est beaucoup plus faible, de l’ordre de quelques meV pour MoX_2 et d’environ 25-40 meV pour WX_2 [71-73]. Au bas de la bande de conduction, la contribution majoritaire est celle

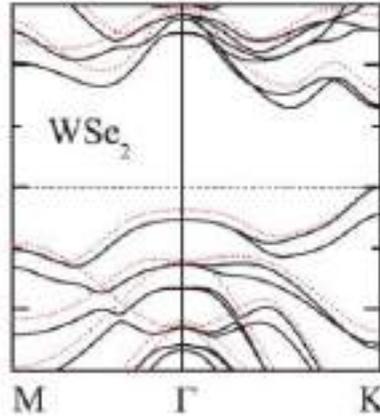


FIGURE 1.11 – (a) Structure de bandes du mono-feuillet de WSe_2 , calculée sans tenir compte du couplage spin-orbite (courbes rouges) et en tenant compte du couplage spin-orbite (courbes noires). Figure issue de [40].

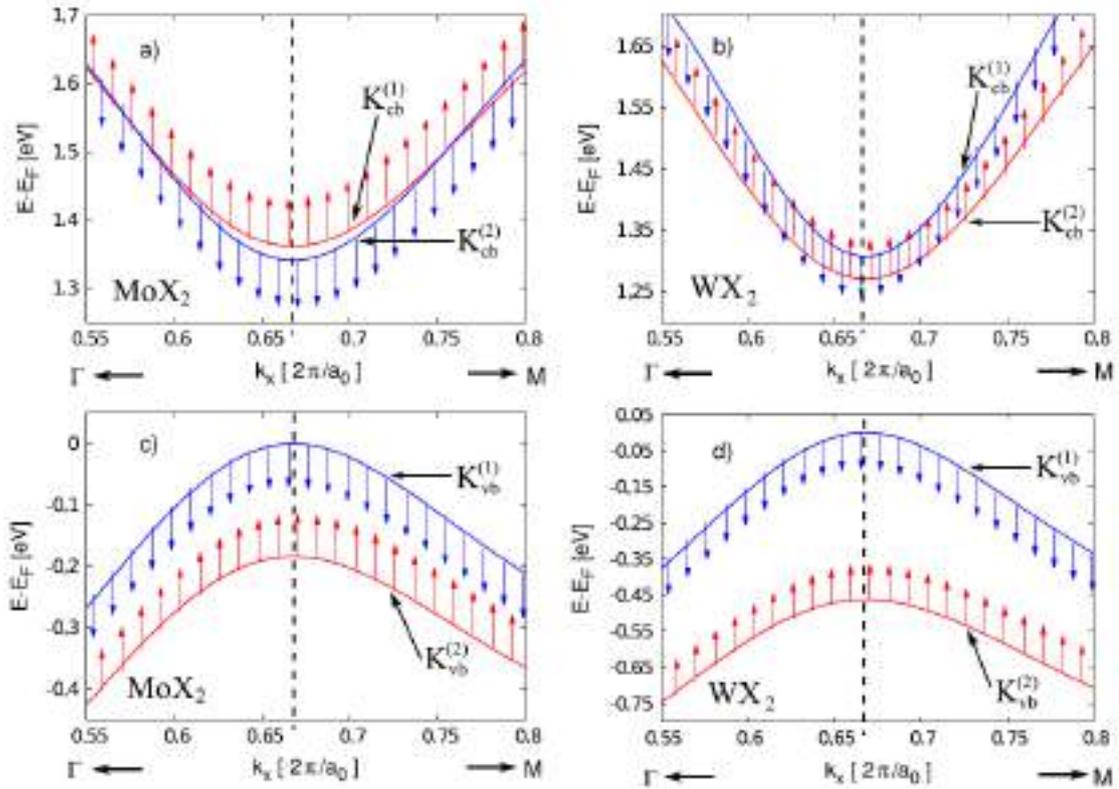


FIGURE 1.12 – Bandes d'énergie autour du point K de la 1^{ère} zone de Brillouin. Les courbes rouges et bleues représentent respectivement le spin \uparrow et le spin \downarrow . (a) et (c) CBM et VBM de MoX_2 . (b) et (d) CBM et VBM de WX_2 . Figure issue de calculs DFT [69].

des orbitales $M-d_{z^2}$ qui ont un nombre quantique azimutal $m_l = 0$, ce qui explique que la levée de dégénérescence est faible. En revanche, au sommet des bandes de valence, les orbitales $M-d_{x^2-y^2}$ et $M-d_{xy}$ sont souvent les principales contributrices. Ces orbitales ont un nombre quantique azimutal $m_l = \pm 2$ et donnent lieu à un couplage spin-orbite plus fort, ce qui conduit à une levée de dégénérescence plus importante pour les bandes de valence que pour les bandes de conduction.

Les levées de dégénérescence au bas de la bande de conduction et au sommet de la

bande de valence peuvent être de signes différents en fonction du métal de transition considéré [voir Fig 1.12]. La distinction entre les TMDCs à base de Mo et de W se produit au bas de la bande de conduction. Pour WSe₂ et WS₂, en chacun des point K et K', le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction correspondent à des spins différents [Figure 1.12b et Figure 1.12d]. Tandis que c'est l'inverse pour MoSe₂ et MoS₂ [voir Fig 1.12.a et Fig 1.12.c].

Une vision plus réaliste consiste à considérer 2 contributions au couplage spin-orbite qui sont de signes opposés pour la bande de conduction. Pour la vallée K, le couplage spin-orbite dû aux atomes de chalcogène donne une contribution à la levée de dégénérescence négative alors que le couplage spin-orbite dû aux atomes métalliques donne une contribution positive. C'est pour cela que pour MoSe₂ et MoS₂ (atome métallique le plus léger) on a globalement une contribution négative. Il en résulte une levée de dégénérescence similaire au voisinage des CBM et VBM pour MoSe₂ et MoS₂, alors que la levée de dégénérescence est de signes opposés entre CBM et VBM pour WX₂. Pour MoS₂, ces deux contributions ont des valeurs absolues très proches, d'où le caractère enchevêtré des bandes de conduction autour des points K [voir Fig 1.12.a] [72].

1.3.3 Effets Rashba et Dresselhaus, cas des TMDCs

Dans la section 1.3.2 précédente, nous avons constaté que le couplage spin-orbite dû au gradient de potentiel (qui peut être élevé, en particulier au voisinage des noyaux atomiques de la couche de TMDC) pouvait lever la dégénérescence des bandes. Dans cette partie, nous examinons les effets Rashba et Dresselhaus, qui ont été nommés en référence aux chercheurs qui les ont découverts. Ces effets sont une conséquence du couplage spin-orbite. Ils ne sont pas dus au gradient de potentiel important au voisinage des noyaux des atomes qui forment le feuillet de TMDC, mais aux symétries et ruptures de symétrie.

Effet Dresselhaus

L'effet Dresselhaus est une manifestation de l'interaction spin-orbite qui résulte du champ électrique induit par la rupture de la symétrie cristalline. L'étude de Dresselhaus en 1955 [74] a montré que la levée de dégénérescence en spin dans le semi-conducteur non magnétique InSb est due à l'absence de symétrie d'inversion spatiale dans le groupe d'espace $F4-3m$ de ce cristal. Ce phénomène existe également pour d'autres structures cristallines parmi les semi-conducteurs III-V (zincblende) et II-VI, comme GaAs et CdTe. Ce phénomène est aujourd'hui connu sous le nom d'effet Dresselhaus (3D) et est communément associé aux cristaux massifs tridimensionnels qui ne présentent pas de symétrie d'inversion (BIA pour « *Bulk Inversion Asymmetry* »).

Cette manifestation du couplage spin-orbite a été étudiée par la théorie des groupes, ce qui a permis de proposer une expression pour l'hamiltonien spin-orbite (responsable de la levée de dégénérescence) à l'ordre 3 en \mathbf{k} :

$$H_{SO,D}^{(3)} = \gamma[k_x(k_y^2 - k_z^2)\boldsymbol{\sigma}_x + k_y(k_z^2 - k_x^2)\boldsymbol{\sigma}_y + k_z(k_x^2 - k_y^2)\boldsymbol{\sigma}_z] \quad (1.9)$$

où γ est le paramètre de couplage spin-orbite intrinsèque du matériau et $\boldsymbol{\sigma}$ est le vecteur de Pauli représentant le spin de l'électron.

Une approximation possible (intéressante lorsqu'il s'agira de l'appliquer aux TMDCs)

est un développement de l'équation 1.9 permettant de l'appliquer aux systèmes bidimensionnels [75]. Pour des systèmes bidimensionnels perpendiculaires à l'axe O_z , on a $\langle k_z \rangle = 0$; cette valeur moyenne correspond à celle de $-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$. Par contre $\langle k_z^2 \rangle \neq 0$; cela conduit à :

$$H_{SO,D}^{(3)} = -\gamma\langle k_z^2 \rangle(k_x\sigma_x - k_y\sigma_y) + \gamma(k_xk_y^2\sigma_x - k_x^2k_y\sigma_y) \quad (1.10)$$

$$= \beta(k_x\sigma_x - k_y\sigma_y) + \gamma(k_xk_y^2\sigma_x - k_x^2k_y\sigma_y) \quad (1.11)$$

où $\beta = -\gamma\langle k_z^2 \rangle$ est le coefficient Dresselhaus linéaire. Si on se limite au premier ordre en \mathbf{k} , d'après l'équation 1.11, on obtient :

$$H_{SO,D}^{(1)} = \beta(k_x\sigma_x - k_y\sigma_y) + \mathcal{O}(k^3) \quad (1.12)$$

Si on avait fait un choix d'axes Ox et Oy tournés de 45° par rapport à ceux utilisés pour obtenir les équations 1.9 à 1.12, on aurait plutôt obtenu [76] :

$$H_{SO,D}^{(1)} = \beta(k_x\sigma_y + k_y\sigma_x) + \mathcal{O}(k^3) \quad (1.13)$$

C'est cette convention qu'on utilisera par la suite. L'effet Dresselhaus s'illustre par la texture de spin qu'il peut générer pour une bande. La texture de spin, définie dans l'espace réciproque, est la distribution dans le plan (k_x, k_y) de la direction du spin des électrons occupant une bande donnée. Plus précisément, une texture de spin est caractérisée par les variations de la direction du spin des électrons lorsque le vecteur de Bloch change. On peut par exemple l'évaluer pour un gaz d'électrons bidimensionnel et un hamiltonien H comportant uniquement l'énergie cinétique et le couplage spin-orbite décrit par l'équation 1.13 :

$$H = H_0 + H_{SO,D}^{(1)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m^*} + \beta(k_x\sigma_y + k_y\sigma_x) \quad (1.14)$$

On décrit les fonctions d'onde $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ par :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(r) = \frac{1}{\sqrt{S}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\chi_{\mathbf{S}} \quad (1.15)$$

où $\chi_{\mathbf{S}}$ est la fonction de spin et \mathbf{k} et \mathbf{r} sont le vecteur d'onde et le vecteur position dans la plan (x,y) du gaz d'électrons bidimensionnel. On peut ainsi définir la texture de spin à partir de :

$$\mathbf{s} = \frac{\hbar}{2}\langle\Psi_{\mathbf{k}}|\boldsymbol{\sigma}|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle \quad (1.16)$$

La résolution de l'équation aux valeurs propres de l'Hamiltonien (1.14) permet d'obtenir l'énergie des bandes, les fonctions d'onde et donc les textures de spin associées aux bandes. Pour l'effet Dresselhaus, on obtient les deux énergies suivantes :

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2k^2}{2m^*} \pm \beta k \quad (1.17)$$

Pour chacune de ces énergies, la direction moyenne du spin pour l'état de vecteur d'onde

(k_x, k_y) est donnée par :

$$\langle \Psi_{\pm} | \boldsymbol{\sigma} | \Psi_{\pm} \rangle = \begin{vmatrix} \cos(\phi_{\pm}) \\ \sin(\phi_{\pm}) \\ 0 \end{vmatrix} \quad (1.18)$$

où $\tan(\phi_+) = \frac{k_x}{k_y}$ pour l'état d'énergie E_+ et $\phi_- = \pi + \phi_+$ pour l'état d'énergie E_- . La dispersion en énergie est donnée par l'équation 1.17. La levée de dégénérescence des bandes provient du couplage spin-orbite (Fig 1.10) et est proportionnelle à β . En revanche, la texture de spin ne dépend pas de la valeur de β .

La texture de spin due à l'effet Dresselhaus est représentée dans la figure 1.13.(a).

Effet Rashba

L'effet Rashba est une autre manifestation du couplage spin-orbite couplé à une rupture de symétrie. Dans l'effet Rashba, l'association du couplage spin-orbite et de l'asymétrie du potentiel cristallin qui est généralement induite par la présence d'une surface ou d'une interface lève la dégénérescence des bandes [77, 78]. Cette source d'asymétrie du potentiel cristallin est généralement appelée « *Surface Inversion Asymmetry* (SIA) [79]. Elle peut être induite par la polarisation électrique à l'interface entre deux matériaux différents ou par la surface. La SIA est responsable de la modification du potentiel cristallin vu par les électrons près de la surface, ce qui a des conséquences sur le couplage spin-orbite et entraîne une levée de la dégénérescence des bandes.

L'effet Rashba a été découvert pour la première fois en 1959 par Emmanuel Rashba et ses collaborateurs lors de l'étude de la structure de bandes des semi-conducteurs de structure wurtzite (GaN, CdS et ZnO) [80]. Ils ont observé une levée de dégénérescence dans les spectres de photoémission, due à une interaction spin-orbite induite par l'interface ou la surface. Ils ont étudié les propriétés des interfaces de semi-conducteurs, notamment du tellure de bismuth (BiTe) et du tellure de plomb (PbTe), qui sont des semi-conducteurs avec une forte interaction spin-orbite. Quelques années plus tard, Bychkov et Rashba ont proposé la forme linéaire classique suivante de l'hamiltonien de couplage spin-orbite d'un tel système 2D [81] :

$$H_R = \alpha(\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}_z \quad (1.19)$$

$$= \alpha(k_y \sigma_x - k_x \sigma_y) \quad (1.20)$$

où \mathbf{e}_z est le vecteur unitaire perpendiculaire au plan de la surface et α est la constante de couplage spin-orbite pour l'effet Rashba. La texture de spin associée à l'effet Rashba est différente de celle due à l'effet Dresselhaus. Dans le cas de l'effet Rashba, on obtient les deux énergies suivantes :

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \alpha k \quad (1.21)$$

Pour chacune de ces énergies, la direction moyenne du spin est donnée par :

$$\langle \Psi_{\pm} | \boldsymbol{\sigma} | \Psi_{\pm} \rangle = \begin{pmatrix} \cos(\phi_{\pm}) \\ \sin(\phi_{\pm}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

avec $\tan(\phi_+) = -\frac{k_x}{k_y}$ et $\phi_- = \pi + \phi_+$. La dispersion est donnée par l'équation 1.21 : La levée de dégénérescence est la même pour l'effet Rashba que pour l'effet Dresselhaus au premier ordre, mais la texture de spin n'est pas la même. On peut voir que le spin est tangent aux bandes centrées sur l'axe O_z , pour une énergie donnée.

Cette orientation du spin perpendiculaire au vecteur d'onde [voir Fig 1.13.(b)] est importante car elle a des conséquences sur le transport électronique dans ce type de matériaux. Par exemple, dans les systèmes bidimensionnels (2D) soumis à l'effet Rashba, la texture de spin peut influencer la polarisation en spin des électrons lors de leur diffusion [82].

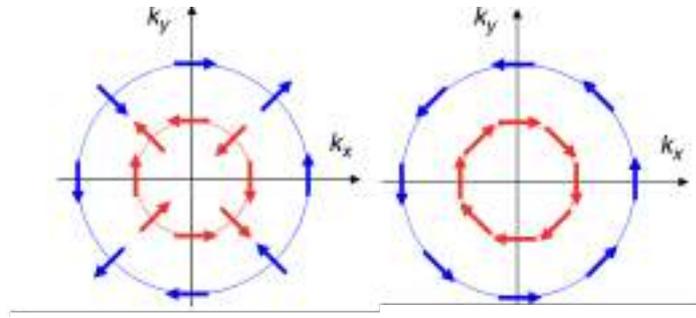


FIGURE 1.13 – Texture de spin associée (a) à l'effet Dresselhaus (b) à l'effet Rashba au premier ordre. Figure issue de [83].

Cas des dichalcogénures de métaux de transition

En l'absence de perturbations extérieures, telles que la substitution sélective de certains atomes de chalcogènes par une autre espèce chimique ou l'application d'un champ électrique, il n'y a pas d'effet Rashba ni d'effet Dresselhaus dans les dichalcogénures de métaux de transition de type MX_2 . En effet, l'effet Rashba est lié à une asymétrie du potentiel électrostatique le long de l'axe perpendiculaire aux feuillettes de TMDC, qui n'est pas présente pour la monocouche. Cette asymétrie de potentiel peut être induite par une brisure de la symétrie cristalline.

Par exemple, lorsqu'on applique un champ électrique externe perpendiculaire au plan du dichalcogénure de métal de transition, la symétrie de la structure est brisée, ce qui implique une réduction de la symétrie cristalline du groupe d'espace D_{3h} à C_{3v} au point Γ . Dans ce cas, la structure cristalline perd son plan miroir σ_h , ce qui rend possible l'effet Rashba au point Γ [voir Fig. 1.14.(a)].

Les orbitales d_{z^2} des atomes de métal de transition sont les orbitales d les plus fortement impliquées dans la formation des liaisons métal-chalcogène. Elles sont orientées perpendiculairement à la couche du TMDC. En présence d'un champ électrique externe perpendiculaire au plan, les orbitales d_{z^2} peuvent être plus fortement polarisées, ce qui peut conduire à une interaction spin-orbite plus forte et donc à un effet Rashba non nul.

C'est pourquoi l'effet Rashba est plus fort au point Γ (où ces orbitales contribuent) qu'au point K [84]. Il est intéressant de signaler que pour un champ électrique intense (environ 0.8 V/\AA pour MoS_2) on induit un effet Rashba non linéaire [61]. Le couplage spin-orbite peut s'exprimer avec la théorie des invariants à l'ordre 3, qui permet d'écrire la forme générale de l'hamiltonien Rashba à l'ordre 3 pour le groupe d'espace C_{3v} [85]. Pour un champ électrique perpendiculaire élevé, les monocouches de MoS_2 et de MoSe_2 présentent des coefficients Rashba théoriques élevés [60-62], allant jusqu'à la centaine de meV\AA , ce qui est comparable aux coefficients expérimentaux observés dans de nombreux autres matériaux, tels que les boîtes quantiques InGaAs/GaAs ($\alpha_R \simeq 0.08 - 0.12 \text{ eV\AA}$) [86] ou les hétérostructures InGaAs/InAlAs ($\alpha_R \simeq 0.001 \text{ eV\AA}$) [87]. Néanmoins, les coefficients Rashba calculés pour les monocouches de MoS_2 et MoSe_2 sont plus faibles que ceux déduits de mesures ARPES dans des matériaux contenant des éléments lourds tels que le cristal massif BiTeI ($\alpha_R = 3.8 \text{ eV\AA}$) [88] ou encore l'interface Bi/Ag(111) ($\alpha_R = 3.05 \text{ eV\AA}$) [89], qui ont une interaction spin-orbite particulièrement forte.

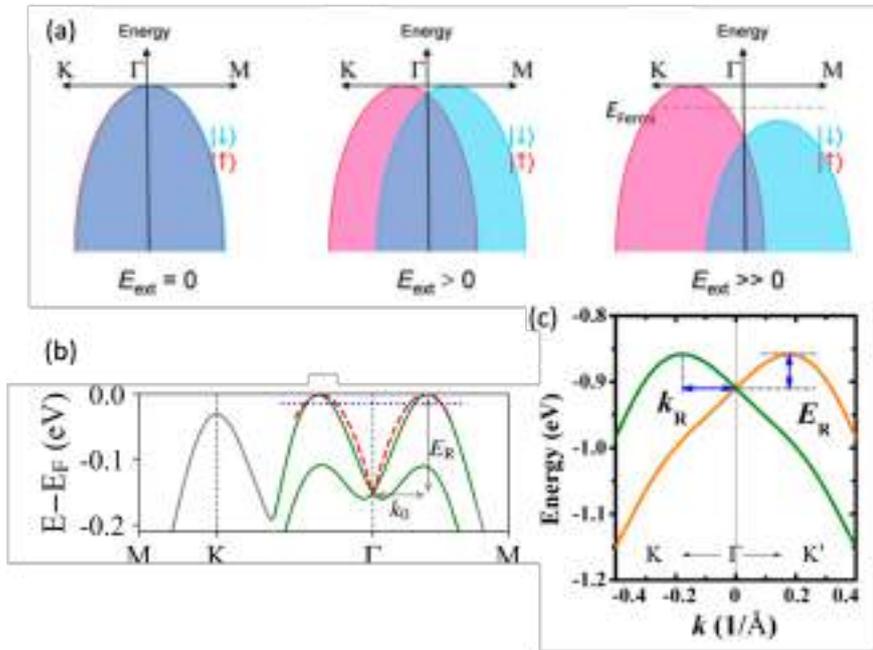


FIGURE 1.14 – Effet Rashba obtenu : (a) par application d'un champ électrique extérieur, (b) par effet de proximité avec un substrat et (c) dans un TMDC de type Janus. Figures issues de [61, 90, 91].

L'asymétrie du potentiel cristallin dans les monocouches de TMDC peut être réalisée non seulement par l'application d'un champ électrique externe, mais également par la présence de défauts [92], ou par l'association avec d'autres matériaux [voir Fig. 1.14.(b)]. En effet, la présence d'un deuxième matériau perturbe le potentiel cristallin du TMDC et induit une asymétrie. Cette approche est appelée l'effet de proximité [90, 93]. Un autre moyen de créer une asymétrie de potentiel dans les monocouches de TMDC est d'utiliser des structures de type Janus [voir Fig. 1.14.(c)]. Ces structures consistent en une monocouche de TMDC avec des atomes de chalcogène différents de chaque côté du plan des atomes du métal de transition, formant ainsi une monocouche de type (X-M-Y). La présence d'espèces chimiques différentes sur chaque côté du plan induit une asymétrie du potentiel et peut donc induire un effet Rashba dans la monocouche de TMDC [94-

97]. Les coefficients Rashba varient en fonction des chalcogènes situés de chaque côté du plan métallique. Les valeurs les plus élevées de ces coefficients qui ont été calculées peuvent atteindre quelques eVÅ, notamment lorsque des contraintes supplémentaires sont appliquées [98].

1.3.4 Conséquences de l'effet Rashba-Dresselhaus : conversion spin-charge

Effet Rashba-Edelstein

L'effet Rashba-Edelstein [82], également connu sous le nom d'effet galvanique de spin inverse [99], est un phénomène électrique qui se produit à l'interface des matériaux non magnétiques présentant une forte interaction spin-orbite. Lorsqu'un courant électrique longitudinal est appliqué à un tel matériau, une polarisation en spin apparaît, c'est-à-dire que les électrons avec des spins \uparrow et \downarrow sont séparés spatialement, ce qui peut entraîner une accumulation de spin à la surface du matériau [100]. Lorsqu'un courant de charge longitudinal \mathbf{j}_c est présent dans un tel matériau, une polarisation de spin \mathbf{j}_s transversale est induite [voir Fig 1.15].

L'effet Rashba-Edelstein est souvent représenté par le déplacement, sous l'effet d'un champ électrique appliqué, de la surface de Fermi d'un matériau présentant une forte interaction spin-orbite. La surface de Fermi est la frontière qui sépare les états électroniques occupés des états inoccupés du matériau. Dans le cas d'un gaz d'électrons bidimensionnel qui subit une levée de dégénérescence due à un couplage spin-orbite de type Rashba-Dresselhaus, un champ électrique longitudinal entraîne le déplacement inégal des disques de Fermi des spins \uparrow et \downarrow , ce qui a pour conséquence la création d'une polarisation nette de spin. L'accumulation de spin peut générer un couple magnétique sur l'aimantation d'un matériau ferromagnétique adjacent, ayant pour conséquence une modification de l'orientation de son aimantation.

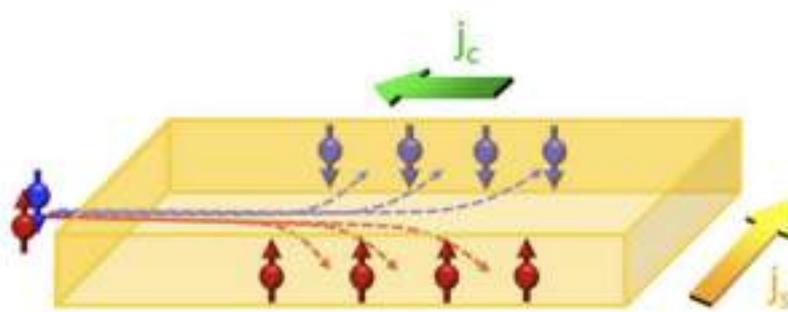


FIGURE 1.15 – (a) Accumulation de spin à la surface d'un matériau présentant un fort couplage spin-orbite, grâce à un courant de charge longitudinal. Figure issue de [101].

L'efficacité de la conversion du courant de charge \mathbf{j}_c en courant de spin \mathbf{j}_s induite par l'effet Rashba-Edelstein peut être décrite par le facteur de mérite λ_{RE} donné par [102] :

$$\lambda_{RE} = \frac{j_c}{j_s} = \frac{\alpha\tau_m}{\hbar} \quad (1.23)$$

où α est le coefficient Rashba décrit à la section 1.3.3 et τ_m le temps de diffusion de spin.

Cas des matériaux présentant une texture de spin persistante

L'efficacité de la conversion charge-spin dans les matériaux dépend de leur coefficient Rashba et du temps de diffusion de spin, comme le montre l'équation de Rashba-Edelstein [Eq 1.23]. Néanmoins, la conversion spin-charge peut rester faible bien que le coefficient Rashba soit élevé si le temps de diffusion de spin est trop faible. Plusieurs mécanismes influencent ce temps de diffusion, tels que le « *scattering skew* », le « *scattering side jump* » et la relaxation de spin de Dyakonov-Perel [103].

Une texture de spin "persistante" peut se former (s'il n'y a pas d'autres termes de couplage termes spin-orbite) lorsque les effets Rashba et Dresselhaus sont tous deux présents avec la même intensité, c'est-à-dire lorsque $\alpha = \beta$ [voir Fig 1.16]. Cette condition génère une orientation de spin indépendante de la direction de propagation de l'électron, ce qui augmente fortement le temps de diffusion de spin τ_m via le mécanisme de relaxation de spin de Dyakonov-Perel. Ainsi, une direction du spin indépendante du vecteur d'onde favorise la conversion spin-charge. En utilisant des matériaux présentant une texture de spin persistante, il est possible d'augmenter l'efficacité de la conversion d'un courant de charge vers un courant de spin grâce à une réduction des phénomènes de relaxation de spin [83, 104, 105].

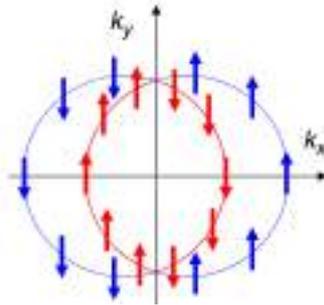


FIGURE 1.16 – Représentation d'une texture de spin persistante pour un gaz bidimensionnel d'électrons avec effet Rashba et Dresselhaus. Figure issue de [83].

Cas des dichalcogénures de métaux de transition

Jusqu'à présent, il n'a pas été observé de textures de spin persistantes dans les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition de symétrie 1-H. Cependant, des textures de spin persistantes ont été observées dans les dichalcogénures de symétrie 1-T [106].

La mesure de la conversion spin-charge (et vice versa), se fait via la mesure du couple qui est exercé sur l'aimantation d'une couche magnétique juxtaposée [voir Fig 1.17.a]. Plusieurs études de cet effet ont été menées dans les TMDCs [17, 18, 107-112]. Ces études ont montré que les TMDCs peuvent être utilisés pour contrôler l'aimantation d'une couche magnétique adjacente en appliquant un champ électrique [voir Fig 1.17.b].

Il existe également de nombreuses hétérostructures de van der Waals contenant des dichalcogénures de métaux de transition et du graphène, qui sont étudiées pour leur capacité à réaliser la conversion spin-charge [19, 113, 114]. Dans ces structures, le graphène est

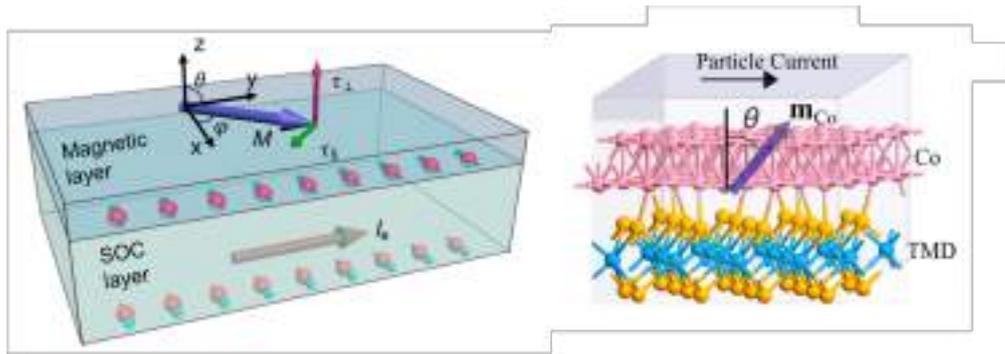


FIGURE 1.17 – (a) Accumulation de spin à la surface donnant lieu à un couple faisant précesser l’aimantation d’un matériau magnétique adjacent. (b) Même principe pour une interface Co/MoS₂. Figures issues de [17, 18].

utilisé comme canal de conduction, tandis que la présence des dichalcogénures de métaux de transition sert à briser la symétrie d’inversion et à induire un fort couplage spin-orbite dans le graphène [115, 116]. Ces hétérostructures sont particulièrement intéressantes pour la réalisation de dispositifs électroniques à faible consommation d’énergie et pour l’étude fondamentale des propriétés des matériaux bidimensionnels. Elles ont également des implications majeures dans la conception de dispositifs de stockage de données magnétiques à haute densité.

1.3.5 Couplage entre le spin et les vallées des monofeuillets de TMDCs

Le dernier phénomène à considérer est le couplage entre le spin et les vallées. Tout d’abord, il convient de définir les vallées dans la monocouche d’un dichalcogénure de métal de transition, ainsi que la notion de « vallétronique ». On explicitera ensuite l’effet d’un champ magnétique externe, ainsi que d’une proximité magnétique sur ces vallées.

Notion de vallées et vallétronique

Comme indiqué dans la section 1.3.2, c’est l’absence de symétrie d’inversion et le couplage spin-orbite qui entraînent la levée de la dégénérescence des bandes de valence et de conduction aux points K. Cependant, cette levée de dégénérescence en spin n’est pas identique pour les 6 points K de la première zone de Brillouin [voir Fig 1.18.a], qui se divisent en 3 points K et 3 points K’ (ou -K) [voir Fig 1.18.b]. La levée de dégénérescence en spin est inversée entre les points K et K’.

L’exploitation des sommets des bandes de valence et des minima des bandes de conduction aux points K et K’ des monofeuillets de TMDCs a ouvert la voie à des applications dans le domaine de la vallétronique. De la même manière que le spin constitue un degré de liberté, l’indice de vallée (K ou K’) peut représenter un degré de liberté supplémentaire, par exemple pour stocker des informations. On parle également de pseudo-spin pour désigner ce nouveau degré de liberté.

La manipulation de l’indice de vallée peut être réalisée en utilisant de la lumière polarisée circulairement. En exposant les monocouches de TMDC à une lumière polarisée circulairement droite (σ^+) ou gauche (σ^-), on peut sélectivement exciter des paires électron-trou

dans les vallées K ou K' respectivement, conformément aux règles de sélection dipolaires électriques [voir Fig 1.18.c]. Ce contrôle dynamique et réversible des indices de vallée permettrait de développer des dispositifs électroniques et optoélectroniques avancés, tels que des transistors à effet de champ, des diodes électroluminescentes, des photodétecteurs et des dispositifs de stockage de données, exploitant ainsi les propriétés uniques des monocouches de TMDC.

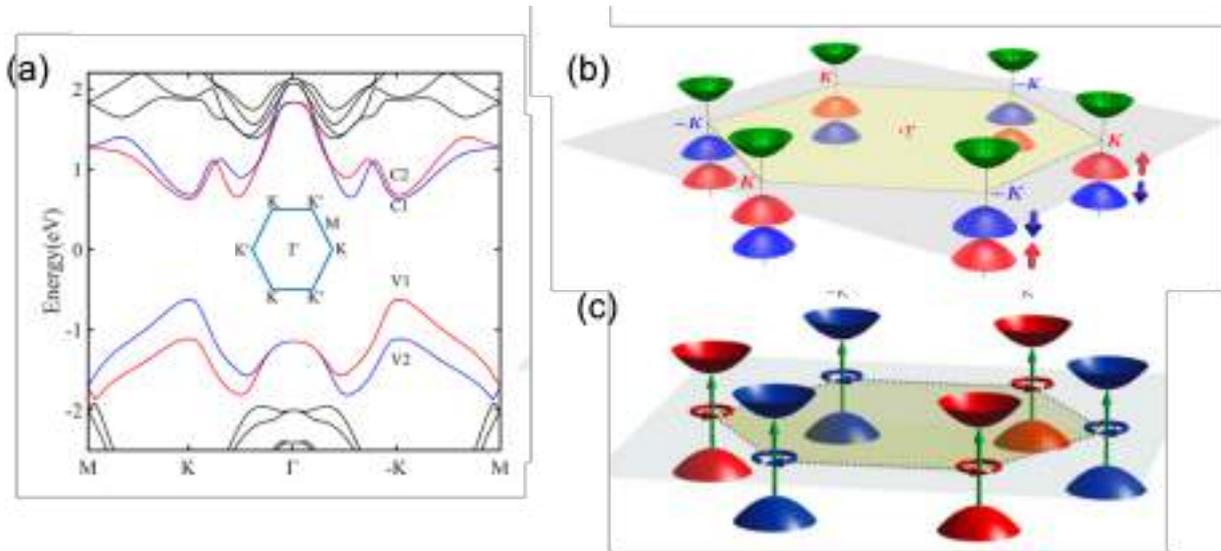


FIGURE 1.18 – (a) Structure de bandes de la monocouche de WSe₂ (la 1^{ère} zone de Brillouin est représentée dans la figure), (b) Levée de la dégénérescence de spin aux 3 vallées K et aux 3 vallées K' et (c) Règles de sélection permettant des transitions électroniques par absorption des photons polarisés circulairement gauche ou droite aux vallées K et K'. Les bandes représentées en bleu et rouge sont celles de spin \uparrow et \downarrow . Figures issues de [70, 117, 118].

Effet d'un champ magnétique sur la structure de bandes des monocouches de dichalcogénures de métaux de transition

Dans les sections précédentes, nous avons discuté du peuplement sélectif des vallées K ou K' en utilisant de la lumière polarisée circulairement gauche ou droite. On peut également peupler différemment les vallées K et K' en levant au préalable la dégénérescence entre les vallées K et K', puis en fixant judicieusement la position du niveau de Fermi, ou en ajustant finement l'énergie de photons polarisés rectilignement. L'utilisation d'un champ magnétique permet par exemple de rendre les vallées K et K' dissymétriques [73, 84, 119, 120]. Cette approche est illustrée dans la figure 1.19, où on observe qu'un champ magnétique entraîne la levée de la dégénérescence des vallées.

En l'absence de couplage spin-orbite et de champ magnétique externe [voir Fig 1.19.a], les bandes en K et K' sont dégénérées, c'est la dégénérescence de Kramers. Lorsqu'on prend uniquement en compte le couplage spin-orbite [voir Fig 1.19.b], on observe le comportement décrit dans la section 1.3.5 : Les vallées de spin \uparrow en K et celles de spin \downarrow en K' sont dégénérées. En considérant uniquement un champ magnétique externe [voir Fig 1.19.c] responsable d'un effet Zeeman, le sommet de la bande de valence correspond au même

spin pour les vallées K et K' (il en va de même pour le bas de la bande de conduction). Les bandes sont décalées en énergie de manière rigide en fonction de leur spin. Lorsqu'on combine le couplage spin-orbite et l'effet d'un champ magnétique externe, on observe une levée de la dégénérescence des vallées [voir Fig 1.19.d] : Eg_K (largeur de la bande interdite pour les électrons de spin \downarrow pour la vallée K) est différent de $Eg_{K'}$ (largeur de la bande interdite pour les électrons de spin \uparrow pour la vallée K'). Cet effet est connu sous le nom d'effet Zeeman de vallées. Ainsi, l'utilisation de photons dont l'énergie est ajusté sur la valeur Eg_K ou sur la valeur $Eg_{K'}$ permet de peupler sélectivement l'une ou l'autre des vallées, sans avoir à utiliser de photons polarisés circulairement.

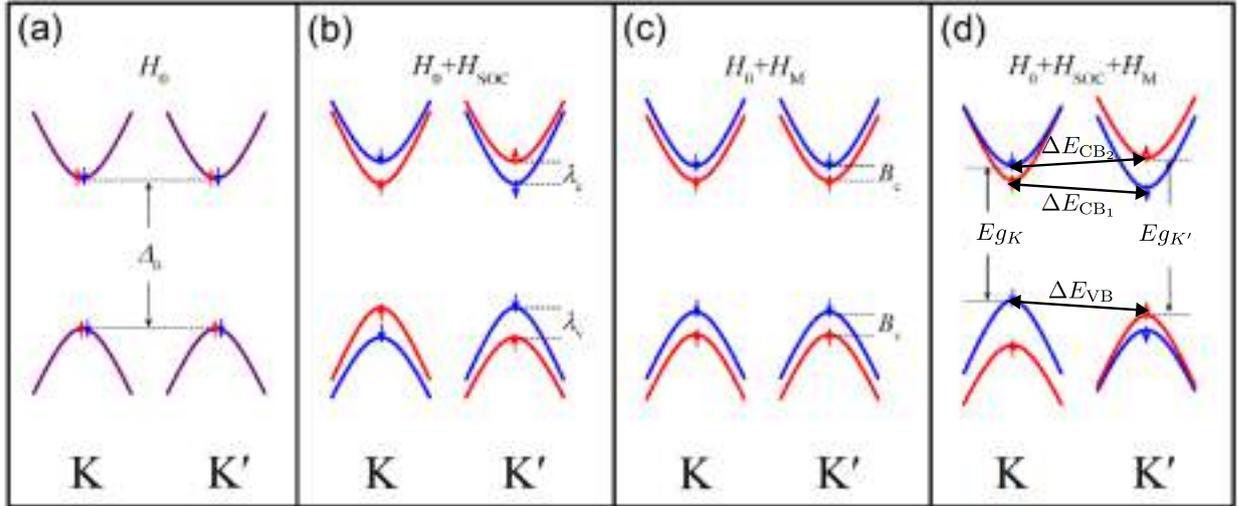


FIGURE 1.19 – Structure de bandes d'une monocouche de TMDC au voisinage des vallées K et K'. (a) Sans couplage spin-orbite ni champ magnétique, (b) avec couplage spin-orbite sans champ magnétique, (c) avec un champ magnétique externe mais sans couplage spin-orbite, (d) avec couplage spin-orbite et un champ magnétique externe. Les courbes rouges et bleues représentent respectivement les bandes de spin \uparrow et \downarrow . Figure issue de [121].

La levée de la dégénérescence des vallées par un champ magnétique externe dépend de la nature du chalcogène et du métal de transition. Pour WSe_2 , des études ont montré que la différence entre Eg_K et $Eg_{K'}$ est de de l'ordre de la vingtaine de meV/T [117, 122, 123]. En revanche, pour MoSe_2 , cette différence est de 0.18-0.2 meV/T [124, 125]. Ces valeurs ont été obtenues expérimentalement. On retrouve des valeurs similaires pour MoS_2 [voir Fig 1.20]. Il faut des champs magnétiques intenses pour polariser significativement les vallées.

Effet d'une proximité magnétique sur la structure de bandes des monocouches de dichalcogénures de métaux de transition

L'application d'un champ magnétique externe pour lever la dégénérescence entre les vallées peut s'avérer difficile à mettre en œuvre dans les dispositifs électroniques, car cela nécessiterait d'utiliser des courants électriques pour générer le champ magnétique, ce qui entraînerait des pertes par effet Joule et des perturbations électromagnétiques. Par conséquent, une méthode statique et robuste de levée de la dégénérescence des vallées ne faisant pas intervenir de courants électriques pour générer un champ magnétique externe

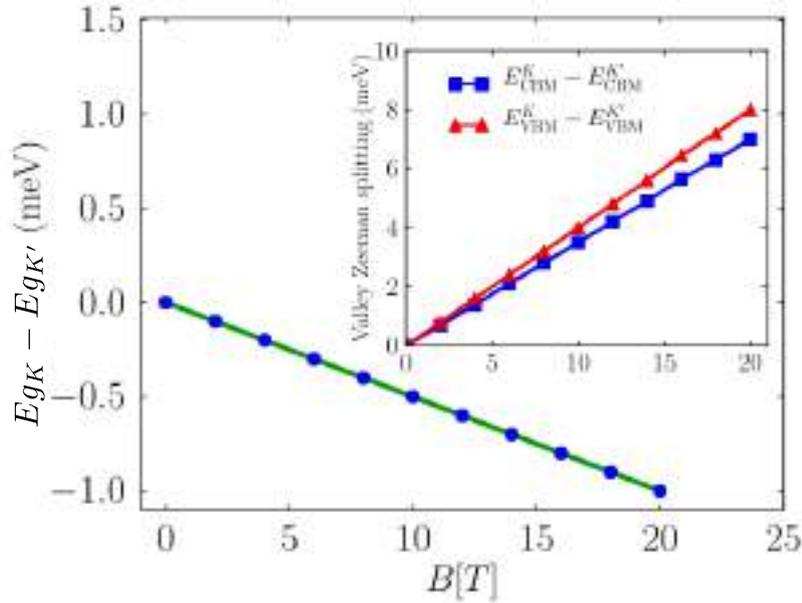


FIGURE 1.20 – Évolution de l’effet Zeeman de vallées dans une monocouche de MoS₂. La figure donne les valeurs de $(E_{gK} - E_{gK'})$ en fonction de la valeur du champ magnétique externe. L’encart montre le décalage entre les bandes de conduction et de valence des points K et K’. Figure issue de [126].

est nécessaire pour être exploitée dans des dispositifs.

Une piste envisagée pour polariser les vallées est de tirer partie de l’effet de proximité magnétique [24]. Dans notre cas, il s’agit d’associer la monocouche de dichalcogénure de métal de transition avec un matériau ferromagnétique présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA pour « *Perpendicular Magnetic Anisotropy* »). On utilise la proximité magnétique pour induire un champ magnétique d’échange perpendiculaire au feuillet, en espérant que ces effets seront similaires à ceux donnés par un champ magnétique externe. L’anisotropie magnétique perpendiculaire est cruciale, lorsqu’il s’agit d’hétérostructures de van der Waals verticales [voir Fig 1.21.a]. Pour optimiser l’effet Zeeman des vallées, il est nécessaire d’avoir des moments magnétiques de spin orientés hors du plan des feuillets. On a observé des effets Zeeman de vallées d’environ 1 à 3 meV [voir Fig 1.21.b] pour les hétérostructures constituées d’une monocouche de l’isolant ferromagnétique CrI₃ et d’un feuillet de WSe₂ [127, 128]. L’effet peut être augmenté à 8 meV si le feuillet de CrI₃ a des lacunes d’iode [129]. Des effets comparables ont été mesurés pour la tricouche de CrI₃ associée à un feuillet de WSe₂ [130] et pour l’hétérostructure MoSe₂/CrBr₃ [131].

L’avantage des hétérostructures CrI₃/TMDC est qu’elles préservent les caractéristiques semi-conductrices du TMDC. Des études ont montré qu’en essayant d’associer directement un métal ferromagnétique et un feuillet de TMDC, des liaisons covalentes se forment, faisant perdre le caractère semi-conducteur de la monocouche de TMDC [132]. Une approche pertinente consisterait à insérer une couche isolante entre le métal ferromagnétique 3d et le feuillet de TMDC. Cette couche isolante supprime la liaison covalente indésirable entre les deux matériaux, préservant le caractère semi-conducteur du TMDC. L’isolant souvent utilisé pour cela est une couche atomique de h-BN, qui est un matériau bidimensionnel.

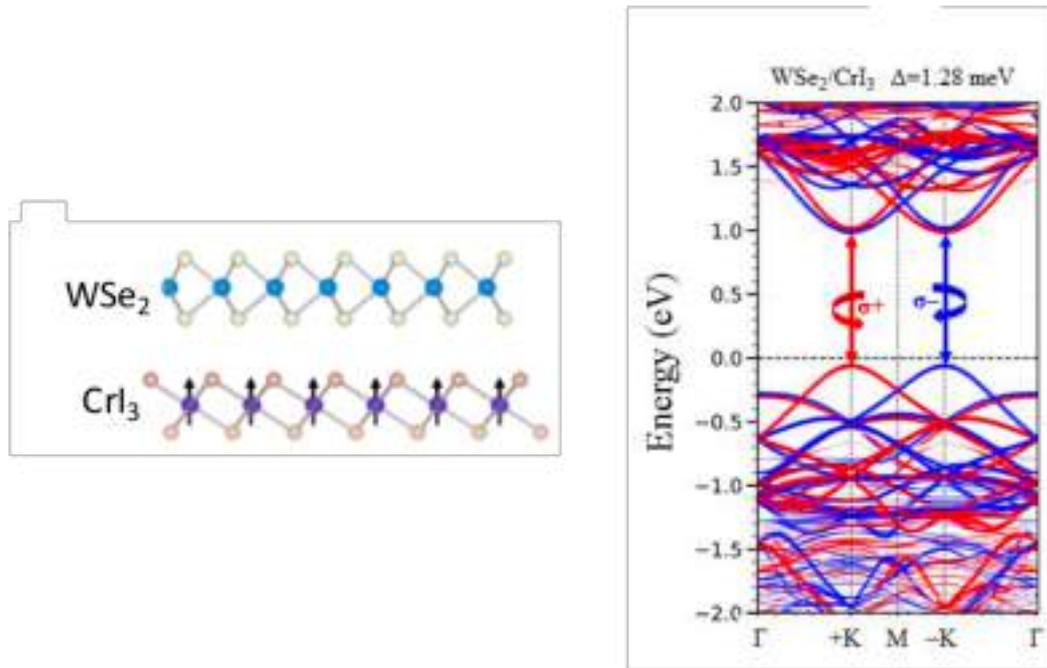


FIGURE 1.21 – (a) Vue latérale d’une hétérostructure de van der Waals associant un feuillet de CrI_3 avec une monocouche de WSe_2 . (b) Structure de bandes de l’hétérostructure $\text{WSe}_2/\text{CrI}_3$ provenant d’un calcul DFT. Figure issue de [129].

Quelques études ont été réalisées sur les effets de proximité magnétique dans des tri-couches (Co ou Ni)/h-BN/TMDC, avec une différence entre E_{gK} et $E_{gK'}$ atteignant 5 meV [133].

Bien que certaines études théoriques aient prédit des levées de dégénérescence entre les bandes interdites aux points K et K' de l'ordre de 200 à 300 meV pour des substrats tels que EuO ou MnO(111) [134-137], des expériences sur EuS n'ont permis d'obtenir que des valeurs de l'ordre de 2.5 meV [138]. Cet écart important entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux a soulevé des questions sur l'efficacité des interfaces entre les matériaux bidimensionnels (2D) et les matériaux ferromagnétiques tridimensionnels (3D) pour obtenir une levée de la dégénérescence des vallées.

Enfin, il est également possible d'injecter latéralement du spin pour polariser les vallées, comme cela a été démontré avec une électrode ferromagnétique de NiFe associée à une hétérostructure latérale de $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ [139]. Les auteurs de cette étude ont mesuré une levée de dégénérescence des vallées avec un champ magnétique externe de 0.47 meV/T grâce à l'injection de spin, ce qui est plus élevée que pour la monocouche isolée de WSe_2 ou de MoS_2 . Une méthode alternative consisterait à utiliser des atomes magnétiques dopants [140], qui permettraient d'obtenir une levée de dégénérescence des vallées théorique de l'ordre d'une centaine de meV.

Paramètres permettant de caractériser la levée de la dégénérescence des vallées

On a vu que la dégénérescence des vallées d'un feuillet de TMDC peut être levée en appliquant un champ magnétique externe ou grâce au champ magnétique d'échange lié à la proximité d'une couche ferromagnétique, ces deux types de champ créant un décalage

des bandes de conduction et de valence aux points K par rapport à celles aux points K'. Cette levée de la dégénérescence des vallées est cruciale pour la conception de composants en spintronique ou optoélectronique. La polarisation des vallées est essentielle pour la création de dispositifs électroniques dont le fonctionnement consisterait à exploiter les états de vallées pour stocker et traiter des informations de manière plus efficace.

Il est important de définir les différences d'énergie dont la valeur serait importante pour comprendre le fonctionnement de ces composants. Il s'agit de :

- La différence d'énergie ΔE_{CB_1} [voir Fig. 1.19.(d)] entre le minimum de la bande de conduction aux point K et K'. Elle permettrait d'analyser le comportement de composants (spin)électroniques basés sur un feuillet de TMDC pour lequel les contacts électriques et le dopage n du TMDC permettent de placer le niveau de Fermi de façon à occuper la bande de conduction des vallées K en laissant celle des vallées K' inoccupée.
- La différence d'énergie ΔE_{VB} [voir Fig. 1.19.(d)], qui peut être mise à profit pour concevoir des composants (spin)électroniques tels que le contact électrique et/ou un dopage p du feuillet de TMDC place le niveau de Fermi de façon à ne peupler que la bande de valence des vallées K, pas celle des vallées K'.
- La différence d'énergie $\Delta Eg = |Eg_K - Eg_{K'}|$, qui peut être mise à profit pour concevoir des composants optoélectroniques pour lesquels des photons ne seraient absorbés ou émis que par la vallée K, pas par la vallée K'. ΔEg dépend de ΔE_{VB} et ΔE_{CB_1} pour les feuillets de TMDC à base de Mo [voir Fig. 1.12.(a) et (c)] et de ΔE_{VB} et ΔE_{CB_2} pour ceux à base de W [voir Fig. 1.12.(b) et (d)]. Les valeurs des différences d'énergie ΔE_{CB_1} , ΔE_{CB_2} , ΔE_{VB} et ΔEg seront données dans les chapitres suivants pour plusieurs hétérostructures de van der Waals.

1.4 Autres conséquences du couplage entre le spin et les vallées dans les TMDCs

Ce paragraphe a pour but de présenter des phénomènes physiques supplémentaires que sont les effets Hall anormal de vallée et de spin. Ces phénomènes n'ont pas été spécifiquement étudiés pendant la thèse mais ils sont tout de même importants car ils pourraient être exploités dans des dispositifs spin-orbitroniques à base de feuillets de TMDCs. Les coefficients et les caractéristiques physiques définis précédemment sont essentiels pour comprendre ces phénomènes physiques et les applications futures qu'ils pourraient engendrer.

1.4.1 Effet Hall anormal des vallées

Effets induits par la phase de Berry sur les electrons de Bloch d'un cristal

La courbure de Berry est une quantité qui décrit la géométrie de l'espace des états d'un système quantique. Elle joue un rôle crucial dans l'effet Hall de spin/vallée intrinsèque, qui est un phénomène qui se produit dans les matériaux à fort couplage spin-orbite. La courbure de Berry est définie comme la courbure $\mathbf{\Omega}(\mathbf{k})$ de la connexion de Berry $\mathbf{A}(\mathbf{k})$ [141, 142] :

$$\mathbf{\Omega}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}(\mathbf{k}) \quad (1.24)$$

où la connexion de Berry $\mathbf{A}(\mathbf{k})$ est définie comme :

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}) = \langle u(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} | u(\mathbf{k}) \rangle \quad (1.25)$$

avec $|u(\mathbf{k})\rangle$ la fonction d'onde du système quantique associée à l'état de vecteur de Bloch \mathbf{k} .

En présence d'une courbure de Berry non nulle, l'équation de mouvement pour le paquet d'ondes est donnée par [118, 143] :

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} - \dot{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) \quad (1.26)$$

$$\dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \quad (1.27)$$

où e est la charge élémentaire de l'électron. La courbure de Berry non nulle entraîne l'apparition d'une vitesse transversale anormale en présence d'un champ électrique \mathbf{E} , même en l'absence d'un champ magnétique \mathbf{B} . Cette vitesse transversale est donnée par :

$$\mathbf{v} = \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \times \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) \quad (1.28)$$

Cette vitesse anormale \mathbf{v} transverse à \mathbf{E} est responsable de la contribution intrinsèque à l'effet Hall anormal.

L'approche semi-classique explicitée ci-dessus souligne l'importance de la courbure de Berry pour expliquer l'effet Hall anormal. Cet effet conduit à une conductivité anormale qui se manifeste dans les matériaux à fort couplage spin-orbite, tels que les monocouches de TMDCs dopées. Quantiquement, on peut exprimer cette conductivité anormale par [70, 144] :

$$\sigma^{int} = \frac{e^2}{(2\pi)^2 \hbar} \int \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (1.29)$$

où $f(\mathbf{k})$ est la distribution de Fermi-Dirac des électrons. Une courbure de Berry non nulle peut induire une conductivité Hall de charge, de spin ou de vallée, en créant une asymétrie dans les trajectoires des porteurs de charge. Ces derniers, occupant différentes vallées et ayant des spins différents, se déplacent de manière distincte sous l'effet d'un champ électrique externe. La séparation de charge, de spin et de vallée provoque une accumulation de porteurs de charge de signes opposés aux bords du matériau, ce qui génère un courant transversal. Cet effet intrinsèque est induit par la courbure de Berry. En somme, une courbure de Berry non nulle peut provoquer un effet Hall intrinsèque qui résulte en un courant transversal anormal d'électrons, en présence d'un champ électrique longitudinal.

Effet Hall intrinsèque dans les monocouches de dichalcogénures de métaux de transition

Dans les monocouches de TMDCs, les symétries et la courbure de Berry sont étroitement liées. La symétrie par renversement du temps impose que la courbure de Berry obéisse à la relation $\boldsymbol{\Omega}_n(-\mathbf{k}) = -\boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k})$. Par ailleurs, si la symétrie d'inversion spatiale existait, elle imposerait que $\boldsymbol{\Omega}_n(-\mathbf{k}) = \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k})$: la courbure de Berry serait donc nulle. Or, les monocouches de TMDCs ne possèdent pas de symétrie d'inversion spatiale, ce qui signifie que la courbure de Berry peut prendre des valeurs non nulles dans ces systèmes.

De plus, le couplage spin-orbite fort entraîne une séparation des états de spin \uparrow et de spin \downarrow pour les monofeuillets de TMDC, qui conduit à des différences dans la courbure de Berry pour les bandes de valence de spin \uparrow et \downarrow .

En conséquence, la courbure de Berry présente des signes opposés pour les vallées K et K' ainsi que des valeurs différentes pour les spins up et down. Cette asymétrie entre les vallées K et K' et entre les états de spins \uparrow et \downarrow conduit à des phénomènes tels que l'effet Hall de vallées ou de spin intrinsèques décrits par les conductivités de Hall [70] :

$$\sigma_v^n = 2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} [f_{n,\uparrow}(\mathbf{k})\Omega_{n,\uparrow}(\mathbf{k}) + f_{n,\downarrow}(\mathbf{k})\Omega_{n,\downarrow}(\mathbf{k})] \quad (1.30)$$

$$\sigma_s^n = 2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} [f_{n,\uparrow}(\mathbf{k})\Omega_{n,\uparrow}(\mathbf{k}) - f_{n,\downarrow}(\mathbf{k})\Omega_{n,\downarrow}(\mathbf{k})] \quad (1.31)$$

Ces équations définissent la conductivité de Hall des vallées σ_v^n [Eq 1.30] et la conductivité de Hall de spin σ_s^n [Eq 1.31] à partir des fonctions de distribution $f_{n,\uparrow}$ et $f_{n,\downarrow}$ pour les états de spin \uparrow et de spin \downarrow et des courbures de Berry $\Omega_{n,\uparrow}(\mathbf{k})$ et $\Omega_{n,\downarrow}(\mathbf{k})$. Ces deux équations sont responsables des effets Hall de vallées et de spin [voir Fig 1.22.a]

Ces conductivités de Hall de spin/vallées intrinsèques peuvent être exploitées pour concevoir des dispositifs électroniques à base de monocouches de TMDCs, tels que les transistors à effet Hall de vallées [145] et des dispositifs de logique de vallées [voir Fig 1.22.b].

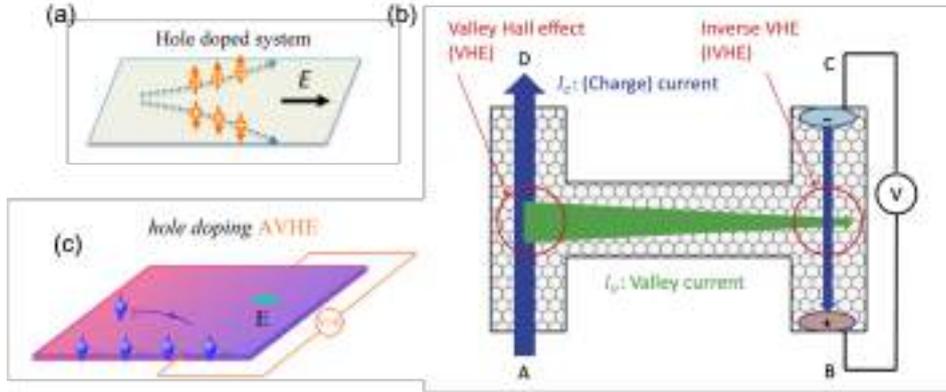


FIGURE 1.22 – (a) Effet Hall anormal de vallées et de spin pour un monofeuillet de TMDC dopé en trous. Les flèches indiquent le spin, les cercles pleins représentent les trous dans la vallée K, tandis que leurs homologues dans la vallée K' sont représentés par des cercles vides. (b) Barres de Hall pour la détection de courants de vallées. (c) Effet Hall anormal de vallées avec l'application d'un champ magnétique \mathbf{B} perpendiculaire. Figures issues de [70, 143, 146].

Un champ magnétique externe a un impact sur la courbure de Berry. En effet, il rompt la symétrie par renversement du temps et la courbure de Berry aux vallées K et K' ne satisfait plus strictement la relation $\Omega_n(K') = -\Omega_n(K)$. En conséquence, la somme $[\Omega_n(K') + \Omega_n(K)]$ ne s'annule plus et sa valeur augmente linéairement avec la norme du champ magnétique. Pour les systèmes dopés en trous tels que le niveau de Fermi est localisé entre le sommet de la bande de valence aux points K et le sommet de la bande de valence aux points K' [voir Fig 1.19.d], cela conduit à l'effet Hall anormal des vallées (AVHE pour « *Anomalous Valley Hall Effect* »). Cela se traduit par une accumulation

de spin au bord, avec l'apparition d'un courant de charge transversale non nul et une accumulation de porteurs de charge peuplant une vallée spécifique [voir Fig 1.22.c]. Si on change l'orientation du champ magnétique, l'autre vallée peut être sollicitée, avec une accumulation de l'autre spin et un courant de charge inverse à celui précédemment cité. Il convient de souligner que la courbure de Berry préserve son signe dans chaque vallée inéquivalente, ainsi l'effet Hall de vallées est préservé même après l'application d'un champ magnétique. Ce phénomène ouvre la voie à des dispositifs de logique des vallées avec 3 degrés de liberté : le spin, la charge et les vallées.

1.5 Dispositifs à base de TMDCs

Des travaux sont actuellement en cours pour concevoir des composants électroniques, spintroniques ou optoélectroniques à base de feuillets de TMDCs. Des détails sur certains de ces composants seront fournis dans cette section.

Transistors à effet de champ

Les monocouches de TMDCs ont déjà été utilisées comme canal semi-conducteur de transistors à effet de champ (FET pour « *Field Effect Transistor* »), avec une mobilité des porteurs supérieure à celle mesurée dans les meilleurs dispositifs à base de Si et avec un rapport de courant ON-OFF élevé [8, 147-154]. La possibilité de concevoir des circuits complexes effectuant des opérations logiques à partir de FETs à base de TMDCs a également fait l'objet de plusieurs articles [155-157].

Spin-FETs

Le dispositif spin-FET (pour « *Spin-Field Effect Transistor* »), proposé par Datta et Das en 1990 [158], se compose de deux électrodes ferromagnétiques faisant office de source et de drain, séparées par un matériau non magnétique doté d'un couplage spin-orbite élevé. Un courant de spin est injecté depuis la source ferromagnétique, où les spins subissent une précession en raison du couplage spin-orbite, dont l'intensité peut être modifiée par une tension de grille. Le système enregistre une résistance différente selon que les spins arrivent au niveau du drain avec une direction parallèle ou antiparallèle à son aimantation.

Récemment, des hétérostructures à base de graphène et d'une couche de TMDC ont été employées pour étudier ces dispositifs [160]. Le graphène bénéficie d'une excellente mobilité électronique mais d'un faible couplage spin-orbite, tandis que les TMDCs offrent une mobilité électronique moindre mais un couplage spin-orbite plus conséquent. L'association de ces deux matériaux permet de tirer parti des avantages de chacun. La proximité des TMDCs engendre sur le graphène un couplage spin-orbite plus fort. Le graphène peut être utilisé comme canal de diffusion pour des dispositifs spin-FET [voir Fig. 1.23].

Jonctions tunnel magnétiques

L'utilisation de couches de TMDCs dans des dispositifs magnétorésistifs a également été envisagée par différentes équipes théoriques et expérimentales. Des jonctions tunnel magnétiques (MTJs pour « *Magnetic Tunnel Junctions* ») basées sur une barrière de TMDC non magnétique et isolante et sur différents types d'électrodes magnétiques ont

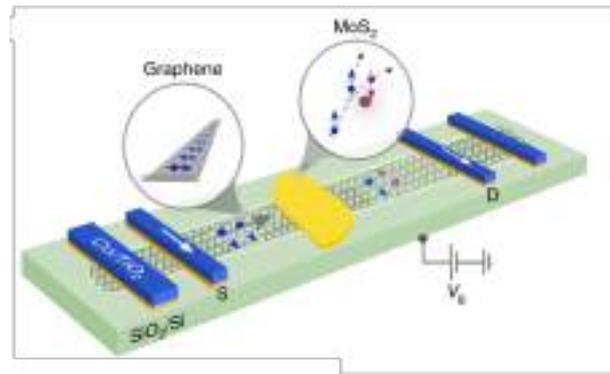


FIGURE 1.23 – Schéma d’une hétérostructure graphène/MoS₂ jouant le rôle du canal avec des électrodes de source (S) et de drain (D) ferromagnétiques. Cette structure permet l’injection de spin dans le graphène depuis la source (S), le transport de spin dans le canal graphène/MoS₂, la manipulation du spin par une tension de grille et la détection du signal par le drain (D). Figure issue de [159].

ainsi été étudiées [161-172].

Spin-LEDs

Les LEDs (pour « *Light Emitting Diodes* »), omniprésentes dans les systèmes d’éclairage actuels, sont des sources lumineuses basées sur la recombinaison d’électrons et de trous injectés électriquement dans des jonctions $p - n$. Dans le contexte des spin-LEDs, la technique est particulièrement efficace pour déterminer si une injection de spin a eu lieu ou non. Plus précisément, si une injection de spin par le biais d’un contact électrique avec une électrode ferromagnétique se produit, la lumière émise est polarisée circulairement. Les spin-LEDs conçues à partir de dichalcogénures de métaux de transition font actuellement l’objet de recherches [voir Fig 1.24].

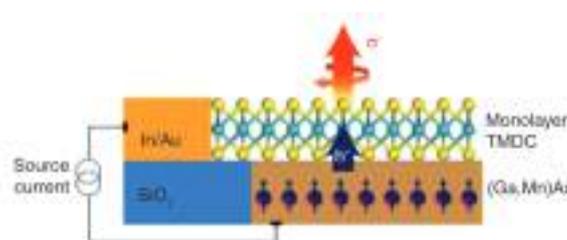


FIGURE 1.24 – Schéma du prototype d’une spin-LEDs basée sur un monofeuillet de TMDC, pilotée électriquement par injection de spin : (Ga, Mn)As est un semi-conducteur ferromagnétique utilisé comme aligneur de spin sous champ magnétique externe. Une monocouche de TMDC (WS₂) forme une hétérojonction avec (Ga, Mn)As et des trous polarisés en spin peuvent être injectés de (Ga, Mn)As vers le feuillet de TMDC. Les trous injectés résident dans des vallées spécifiques en raison du verrouillage spin-vallée et se recombinent avec les électrons dans le TMDC de type n pour émettre des photons polarisés circulairement. Figure issue de [7].

Chapitre 2

Méthodes de calcul de la structure électronique

La théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT pour « *Density Functional Theory* ») est un outil essentiel et largement utilisé dans les domaines de la physique quantique et de la chimie numérique. Originellement formulée par Hohenberg et Kohn dans les années 1960, cette théorie a permis de franchir une étape importante dans l'étude des systèmes atomiques en fournissant une approximation précise et abordable en termes de ressources de calculs, qui permet de comprendre le comportement des électrons dans ces systèmes. En se basant sur l'idée fondamentale que l'on peut décrire entièrement les électrons d'un ensemble d'atomes en fonction de la densité électronique plutôt que de la fonction d'onde à N -particules, la DFT a permis de réduire la complexité du problème et d'ouvrir la voie à des calculs quantiques effectués sur des systèmes bien plus grands que ceux qui pourraient être traités par des méthodes basées sur la fonction d'onde. Elle a ainsi rendu possible l'étude de systèmes de taille relativement grande, pouvant aller jusqu'à quelques centaines d'atomes. La DFT est souvent utilisée pour étudier les propriétés électroniques et structurales de molécules complexes en chimie numérique, de matériaux solides et de systèmes biologiques [173, 174].

Dans ce chapitre, nous commencerons par explorer les fondements théoriques de la DFT, notamment les théorèmes de Hohenberg et Kohn qui démontrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité universelle. Ensuite, nous introduirons les équations de Kohn-Sham, qui se prêtent à l'introduction d'approximations utiles et fournit une méthode pratique pour l'implémentation de la DFT en décrivant le système à N corps comme un ensemble de particules semblant indépendantes. L'objectif de ce chapitre est de donner un aperçu du riche domaine de la DFT, de ses fondements théoriques à ses applications pratiques.

2.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Pour comprendre la structure électronique d'un système de taille donnée, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, en utilisant les méthodes mises en place depuis l'avènement de la physique quantique au début du XX^{ème} siècle :

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.1)$$

Dans l'équation (2.1), l'opérateur Hamiltonien H est utilisé pour calculer l'énergie totale E du système. La fonction d'onde Ψ décrit l'état quantique global des particules et \vec{r}_i et \vec{R}_I représentent respectivement les coordonnées des électrons et des noyaux. Cependant, résoudre cette équation pour un système à N corps s'avère impossible si N est grand, car trop coûteux en termes de ressources de calcul. C'est dans ce contexte que la DFT intervient, en proposant une alternative : calculer la densité électronique plutôt que la fonction d'onde multiélectronique. Dans cette section, nous allons retracer les diverses approximations de la théorie de la fonctionnelle de la densité et démontrer comment cette approche a surmonté le défi de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à N corps.

Dans un cristal composé de M noyaux et N électrons, on peut calculer la structure électronique en résolvant l'équation (2.2) :

$$\left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Les deux premiers termes du hamiltonien décrivent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, les trois derniers décrivent les énergies potentielles respectivement noyaux-électrons, électrons-électrons et noyaux-noyaux. Cette forme est trop complexe à résoudre analytiquement ; il s'agira donc de faire des approximations.

L'approximation de Born-Oppenheimer est une approximation essentielle. Elle permet de simplifier le problème en découplant la dynamique des électrons de celle des noyaux. Cette approximation est justifiée par la différence de masses entre les noyaux et les électrons : comme les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent beaucoup plus lentement. Par conséquent, pour une position donnée des noyaux, les électrons peuvent s'adapter à leur nouvelle configuration, ce qui permet de traiter leur dynamique de manière séparée. Dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'approximation de Born-Oppenheimer est d'autant plus pertinente. Elle permet de considérer les noyaux comme étant à des positions fixes lorsqu'on résout l'équation de Schrödinger pour les électrons. Ainsi, la structure électronique est déterminée uniquement par les positions des noyaux, simplifiant ainsi le problème. De plus, ce sont les électrons qui sont principalement responsables des propriétés chimiques d'un système. Leur comportement collectif détermine des caractéristiques telles la conductivité électrique ou encore les liaisons chimiques. L'équation (2.3) traduit ce découplage.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{elec}(\vec{r}) \Psi_{noyau}(\vec{R}) \quad (2.3)$$

Cette approximation, n'est pas suffisante pour résoudre l'équation de Schrödinger. Le fondement de la DFT consiste à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique $n(\vec{r})$. En effet, les premières hypothèses cruciales de la DFT proviennent des théorèmes de Hohenberg-Kohn [175] et Kohn-Sham [176] qu'on explicitera.

Premier théorème de Hohenberg et Kohn : La densité électronique $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamental est la seule fonction qu'il est nécessaire de connaître pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque dans cet état. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique $n_0(\vec{r})$ de l'état fonda-

mental et le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ dû aux noyaux et ressenti par les électrons.

Second théorème de Hohenberg et Kohn : Il existe une fonctionnelle universelle $E[n(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe. Pour un potentiel externe et un nombre d'électrons donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn établit une correspondance entre la densité électronique $n(\vec{r})$ du système et le potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$ dans lequel les électrons évoluent. Cela signifie que si nous connaissons le potentiel externe dû aux noyaux atomiques, nous pouvons déduire l'énergie et la densité électronique du système dans l'état fondamental, et vice versa. On peut ainsi illustrer ce premier théorème avec l'équation :

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \iiint V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.4)$$

où $F[n(\vec{r})]$ est une "fonctionnelle" universelle, c'est-à-dire la fonction d'une fonction, dont l'expression n'est pas connue. Ce théorème signifie aussi qu'on obtient autant d'informations sur l'état fondamental en calculant $n_0(\vec{r})$ plutôt qu'en calculant la fonction d'onde à N particules de l'état fondamental.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn affirme que, parmi toutes les densités électroniques possibles qui pourraient résulter du potentiel externe, seule la densité de l'état fondamental minimise l'énergie totale du système. Cette affirmation autorise l'application d'une approche variationnelle pour trouver l'état fondamental.

Ces deux théorèmes ont pour implication que nous pouvons exprimer l'énergie totale du système en fonction de sa seule densité électronique. Ici, l'énergie totale est une fonction de la densité électronique, qui est elle-même une fonction du vecteur position \vec{r} . Ce qui rend cette fonctionnelle spéciale, c'est qu'elle est dite "universelle", car elle est valable pour n'importe quel système électronique, peu importe le potentiel externe en présence. C'est-à-dire que si nous connaissons cette fonctionnelle, nous pouvons en principe déterminer l'énergie totale de n'importe quel système électronique, simplement en y insérant la densité électronique appropriée. Ces deux théorèmes traduisent le fait que pour un système soumis à un potentiel V_{ext} , on peut obtenir toutes les propriétés à partir de la densité électronique de l'état fondamental et que cet état est associé à l'énergie la plus basse du système, qui pourra être obtenue par un calcul variationnel. Cependant, ces théorèmes ne donnent pas de moyen pratique pour trouver cette densité. C'est là qu'intervient la formulation de Kohn-Sham, qui propose une méthode pour traiter de manière efficace l'influence des interactions électron-électron.

2.2 Ansatz de Kohn-Sham

Alors que les théorèmes de Hohenberg et Kohn posent la base théorique de la DFT, la reformulation de Kohn-Sham offre une méthode pratique pour son application. Le défi principal dans la résolution de l'équation de Schrödinger est de traiter les interactions électron-électron, qui rendent l'équation impossible à résoudre analytiquement. Le point de départ de la reformulation de Kohn-Sham est d'écrire la densité en utilisant des fonc-

tions d'onde à une particule qui, à priori, n'ont pas de signification physique directe. Ces particules fictives et leurs fonctions d'onde $\phi_i(\vec{r})$ ne sont que des intermédiaires de calcul. Dans cette reformulation, la densité s'écrit :

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.5)$$

En appliquant le principe variationnel à l'énergie du système décrite par l'équation 2.4 et avec une densité électronique donnée par l'équation 2.5, Kohn et Sham ont montré que le calcul de $n(\vec{r})$ passait par le calcul préalable des couples $\{\phi_i, \epsilon_i\}$, vecteurs et valeurs propres de l'Hamiltonien de Kohn et Sham. L'équation 2.6 donnant $\{\phi_i, \epsilon_i\}$ est connue sous le nom d'équation Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.6)$$

Dans cette équation, $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ est l'énergie cinétique des particules sans interactions et V_{eff} est le potentiel effectif (potentiel de Kohn et Sham) qui peut s'écrire :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.7)$$

La stratégie fondamentale de Kohn-Sham a été de reformuler le problème pour le décrire comme un système de particules qui semblent indépendantes, mais qui sont soumises à un potentiel effectif V_{eff} . Ce potentiel contient le potentiel externe des noyaux, le potentiel de Hartree qui décrit la partie purement électrostatique de l'interaction coulombienne entre électrons, ainsi que le potentiel d'échange et de corrélation, V_{xc} . Les interactions électron-électron sont en fait prises en compte dans ces deux derniers termes. $V_{xc}[n(\vec{r})]$ doit être exprimé en utilisant des approximations (voir section 2.3). Le potentiel V_{xc} comprend tous les termes liés à l'interaction entre les électrons qui ne sont pas déjà inclus dans le potentiel de Hartree, comme entre autres, les effets liés à la présence du trou d'échange et de corrélation qui entoure chaque électron lors de son mouvement.

Le cycle auto-cohérent (ou cycle SCF pour « *Self-Consistent Field* ») est une partie essentielle du calcul de $n_0(\vec{r})$ et de E_0 . Son objectif est de résoudre une équation dans laquelle la densité de l'état fondamental d'un système multiélectronique dépend du potentiel effectif, mais en même temps, le potentiel effectif est calculé à partir de la densité de l'état fondamental.

En pratique, le cycle SCF commence avec une estimation initiale de la densité électronique. Cette densité initiale peut être obtenue de différentes manières, par exemple en utilisant la superposition des densités électroniques d'atomes neutres isolés, ou en commençant par une densité uniforme. Ensuite, le potentiel effectif est exprimé et l'équation de Kohn-Sham est résolue, ce qui donne de nouvelles fonctions d'onde à une particule. Ces nouvelles fonctions d'onde sont ensuite utilisées pour calculer une densité électronique améliorée. Si la nouvelle densité diffère significativement de la précédente lors d'une itération, le processus est répété, chaque nouvelle densité électronique étant calculée à partir des fonctions d'onde obtenues en résolvant l'équation de Kohn-Sham pour le potentiel de Kohn et Sham de l'itération précédente. Ce processus est répété jusqu'à ce que la différence entre les densités successives devienne suffisamment petite, c'est-à-dire jusqu'à ce que la solution converge. Le résultat est une densité électronique auto-cohérente.

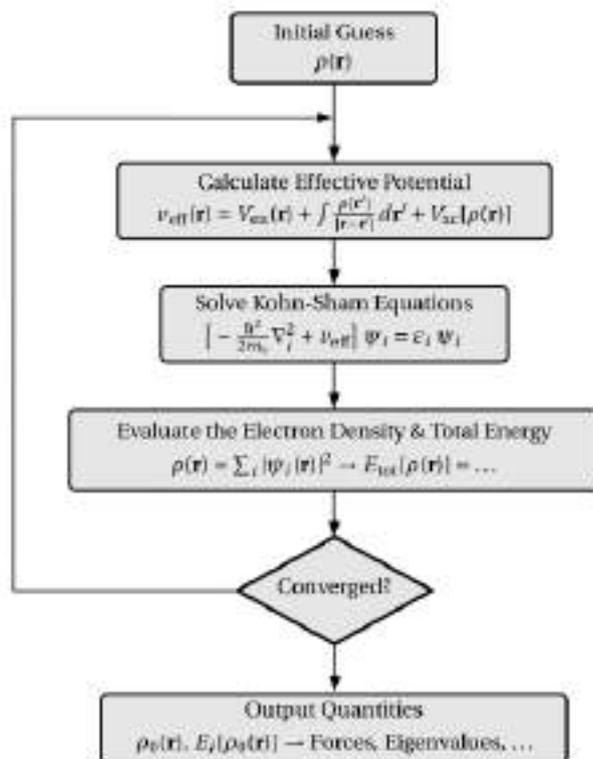


FIGURE 2.1 – Cycle auto-cohérent permettant de calculer la densité et l'énergie de l'état fondamental. Figure issue de [177].

La figure 2.1 illustre ce processus auto-cohérent. Cependant, ce processus de convergence peut être difficile à atteindre et doit être aidé en ajustant les paramètres de convergence. De plus, la solution obtenue peut correspondre à un état métastable, plutôt qu'à l'état fondamental du système.

2.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation

Comme on a vu précédemment, le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(\vec{r})$ n'ayant pas de forme analytique, le choix de la fonctionnelle consiste à choisir une approximation qui détermine de façon analytique le lien entre ce potentiel et la densité électronique $n(\vec{r})$.

2.3.1 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA pour « *Local Density Approximation* ») est la première tentative pour écrire cette fonctionnelle inconnue de façon approchée. L'idée est de supposer que la densité électronique locale varie suffisamment lentement pour qu'on puisse utiliser les résultats connus de l'énergie d'échange et de corrélation par électron $\varepsilon_{xc}[n]$ du gaz d'électrons uniforme de densité n . L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}^{LDA}[n]$ est alors obtenue par intégration sur tout l'espace :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3r \quad (2.8)$$

où ε_{xc} est la somme des énergies d'échange ε_x et de corrélation ε_c par électron calculées pour un gaz d'électrons uniforme de densité $n = n(\vec{r})$ [178-180]. Ici, ε_{xc} ne prend pas en compte le spin des électrons, rendant ainsi l'étude des matériaux magnétiques impossible. Pour remédier à cela, il est indispensable d'utiliser l'approximation LSDA (pour « *Local Spin Density Approximation* ») [181]. Contrairement à la méthode LDA, l'approximation LSDA traite ε_{xc} comme une fonctionnelle de la densité électronique locale et de la polarisation en spin ζ locale.

Historiquement, l'approximation LDA a été la première approximation pour la fonctionnelle d'échange-corrélation à être largement utilisée en DFT. Malgré ses limitations, notamment le fait qu'elle ne soit exacte que pour un gaz d'électrons parfaitement uniforme, l'approximation LDA a été extrêmement utilisée et a joué un rôle clé dans le développement et la popularisation de la DFT en chimie numérique et en physique de la matière condensée [182].

2.3.2 Approximation du gradient généralisé

Pour pallier les problèmes de la LDA, l'approximation du gradient généralisé (GGA pour « *Generalized Gradient Approximation* ») et plus spécifiquement la fonctionnelle GGA proposée par J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof (PBE) a été développée [183].

Les fonctionnelles de type GGA proposent d'exprimer le potentiel d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité locale $n(\vec{r})$ des électrons, mais aussi en fonction du gradient local de cette densité, c'est-à-dire de ses variations spatiales locales. Cela permet d'appréhender de manière plus précise l'inhomogénéité du gaz d'électrons dans un cristal. En particulier, la méthode PBE [183], qui est une variante de la GGA, exprime le potentiel d'échange et de corrélation en se basant sur l'énergie d'échange $E_x^{GGA}[n(\vec{r})]$ et l'énergie de corrélation $E_c^{GGA}[n(\vec{r})]$ décrites ci-dessous :

$$E_x^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_x^{hom}[n(\vec{r})] F_x(s) d^3r \quad (2.9)$$

$$E_c^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) (\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)) d^3r \quad (2.10)$$

Avec $\epsilon_x^{hom}[n]$ l'énergie d'échange par électron pour un gaz d'électrons uniforme de densité n (c'est-à-dire $\frac{-e^2 k_F}{4\pi}$ où k_F est le vecteur d'onde de Fermi) et $F_x(s)$ un facteur d'amélioration, s et t des variables dépendantes du gradient de la densité, r_s le rayon de la sphère de Wigner-Seitz, H est une fonction de la densité qui dépend du gradient [183].

L'expression de ces 2 énergies détermine l'expression de $V_{xc}[n(\vec{r})]$:

$$V_{xc}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow] d^3r \quad (2.11)$$

Ce potentiel dépend de la densité électronique, d'où la nécessité, tout comme pour le potentiel de Hartree, de faire plusieurs cycles itératifs jusqu'à obtenir une valeur auto-cohérente du potentiel de Kohn et Sham.

2.3.3 Fonctionnelles tenant compte des interactions de van der Waals

Il est essentiel de souligner que, malgré leurs atouts, les approximations LDA et GGA ne prennent pas en compte les forces de van der Waals et sous-estiment la largeur de

la bande interdite séparant les états occupés et inoccupés pour les isolants et semiconducteurs. Nous nous pencherons principalement sur les fonctionnelles qui intègrent les interactions de van der Waals, permettant une prise en compte plus précise des forces de London et une meilleure estimation des distances entre feuillets reliés par ces liaisons. Ces dernières décennies, deux approches ont été proposées pour pallier l'impossibilité de prendre en compte les forces de Van der Waals responsables des interactions à longue distance. Ne pas les prendre en compte rendait la modélisation de structures lamellaires parfois compliquée.

La première correction en énergie est obtenue par les méthodes semi-empiriques introduites par Grimme [184]. Celle qui suit est la méthode DFT-D3 [185]. Avec cette méthode, la correction à l'énergie E_{disp} est donnée par (2.12) :

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_{at}} \sum_{\mathbf{L}}' \left(f_{d,6}(r_{ij,L}) \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} + f_{d,8}(r_{ij,L}) \frac{C_{8ij}}{r_{ij,L}^8} \right). \quad (2.12)$$

$$f_{d,n}(r_{ij}) = \frac{s_n}{1 + 6(r_{ij}/(s_{R,n}R_{0ij}))^{-\alpha_n}} \quad (2.13)$$

N_{at} est le nombre d'atomes de la maille, $f_{d,n}(r_{ij})$ est la fonction d'amortissement qui minimise certaines contributions et C_{6ij} est un coefficient de dispersion. Bien que semi-empirique, cette correction permet d'introduire les interactions sur des distances plus longues permettant de prendre en compte les forces de London. Cette méthode est complémentaire avec les fonctionnelles GGA ou LDA et l'énergie totale (2.14) du système s'évalue en considérant l'énergie de l'état fondamental obtenue par la résolution de l'équation de Kohn-Sham (2.6) et l'énergie additionnelle présentée ci-dessus [voir Eq. (2.12)] :

$$E_{\text{DFT-disp}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (2.14)$$

$E_{\text{DFT-disp}}$ permet de calculer les forces qui agissent sur les atomes, forces de van der Waals comprises.

La seconde approche ne consiste pas à calculer la correction énergétique responsable des forces de van der Waals mais à inclure l'effet de ces forces dans la fonctionnelle [186, 187]. L'énergie s'obtient en résolvant l'équation de Kohn-Sham. La différence avec la section précédente est la définition du facteur d'amélioration (2.15) qui a pour but de réduire la répulsion d'échange à courte portée.

$$F_x(s) = 1 + \mu s^2 \exp(-\alpha s^2) + \kappa \left(1 - \exp\left(\frac{-\alpha s^2}{2}\right)\right) \quad (2.15)$$

μ , α , κ sont tous des facteurs d'amélioration.

2.4 Choix de la base

Les fonctionnelles définissent comment l'énergie des fonctions d'onde est calculée à partir de la densité électronique. Cependant, la représentation précise de ces fonctions d'onde dépend du choix de la base. Une base adéquate est essentielle pour assurer la précision des prédictions en DFT. La complémentarité entre fonctionnelle et base est fondamentale : une inadéquation dans l'une d'elles peut compromettre les résultats. Ainsi,

après avoir abordé les fonctionnelles, il est tout aussi important d'examiner le choix de la base.

2.4.1 Pseudopotentiels

Avant de détailler les bases d'ondes spécifiques que j'ai choisies, il est primordial de comprendre la méthode des pseudopotentiels [188]. Cette méthode consiste à traiter les électrons de cœur et de valence séparément. Elle repose sur le fait que les électrons de cœur, étant principalement situés près des noyaux atomiques, interagissent faiblement avec les autres électrons du système. Cette méthode permet l'utilisation d'une base de taille modérée en incorporant des "pseudopotentiels". L'approche pseudopotentiels se concentre sur la prise en compte des électrons de cœur, qui sont fortement localisés, lors du calcul des états électroniques de valence. Elle remplace leur interaction, ainsi que celle des noyaux avec les électrons de valence par un nouveau potentiel. Ce pseudopotentiel coïncide avec le potentiel de Kohn et Sham en dehors des sphères centrées autour des noyaux, et contrairement au potentiel réel, ne présente pas de divergence à l'intérieur de ces sphères.

Hors des sphères atomiques, la fonction d'onde de Kohn et Sham des électrons de valence est alors solution de l'équation avec le pseudopotentiel V_{ps} :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ps}(\vec{r})\right)\Psi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = E_{\vec{k},n}\Psi_{\vec{k},n}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

où $E_{\vec{k},n}$ est l'énergie de l'électron de valence dans la bande n et pour le vecteur d'onde de Bloch \vec{k} . On obtient les mêmes énergies $E_{\vec{k},n}$ et les mêmes valeurs propres $\Psi_{\vec{k},n}(\vec{r})$ hors des sphères atomiques que si on avait résolu l'équation avec le véritable potentiel de Kohn et Sham. Cette simplification permet de réduire considérablement la taille de la base utilisée et la puissance de calcul nécessaire pour la résolution de l'équation de Kohn et Sham.

2.4.2 Base LCAO

La méthode utilisant des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO pour « *Linear Combination of Atomic Orbital* ») permet de résoudre l'équation de Kohn-Sham avec une base bien particulière. Dans cette méthode, la fonction d'onde électronique est exprimée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques [189].

Les orbitales atomiques sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour un atome isolé. Par conséquent, elles ont une signification physique claire et sont mathématiquement simples. Plus précisément, pour un système contenant N atomes (N noyaux atomiques), la fonction d'onde peut être écrite comme suit :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2.17)$$

Ici, les $\phi_i(\vec{r}_i)$ sont les orbitales atomiques centrées sur le noyau situé en \vec{R}_i , $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{R}_i$. Les coefficients de combinaison linéaire c_i sont déterminés par la méthode variationnelle pour minimiser l'énergie totale du système. Les ϕ_i sont le produit d'une fonction radiale et d'une harmonique sphérique. Les fonctions radiales et les coefficients c_i sont calculés de façon auto-cohérente en résolvant les équations de Kohn-Sham.

La méthode LCAO est largement utilisée en raison de sa simplicité et de son efficacité. Pour les systèmes avec des effets de corrélation électronique forts, cette méthode peut-être adaptée et on pourra utiliser l'approximation "DFT+U". Ce sera vrai peu importe la base.

D'autres méthodes, telles que la méthode "Projector Augmented-Wave" (PAW), peuvent être préférées en particulier pour mieux décrire le comportement des électrons loin des noyaux atomiques.

2.4.3 Base d'ondes planes

Pour des systèmes périodiques, une autre base couramment utilisée est une base orthogonale d'ondes planes. La fonction d'onde peut en effet s'écrire :

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{n,\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.18)$$

Ici, \vec{K} sont les vecteurs du réseau réciproque. Pour obtenir une solution exacte, on devrait utiliser un nombre infini de ces ondes. Cependant, dans les calculs numériques, une représentation exacte n'est pas possible, d'où la nécessité d'une approximation basée sur un nombre fini d'ondes planes. La précision de cette approximation est dictée par un paramètre crucial, l'énergie de coupure E_{cut} , un paramètre de convergence définissant la taille de la base. Cette énergie détermine le nombre de vecteurs du réseau réciproque à prendre en compte dans le calcul, plus précisément ceux dont la norme est inférieure à K_{max} , avec

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 K_{\text{max}}^2}{2m_e} \quad (2.19)$$

où m_e est la masse de l'électron. Le choix approprié de E_{cut} nécessite une étude préalable de la convergence des propriétés étudiées en fonction de l'énergie de coupure. Cependant, il est important de souligner que l'approche des ondes planes présente une limitation majeure : bien qu'elle permette de décrire les états de Bloch loin des noyaux atomiques, où les électrons se comportent comme des électrons libres, elle devient problématique près des noyaux. En effet, en raison des fluctuations rapides des états de Bloch dans ces régions, le nombre d'ondes planes nécessaires pour une description adéquate de la structure électronique devient excessif. C'est pourquoi des bases alternatives (voir ci-dessous) ont été développées pour surmonter cette difficulté et assurer une description précise des fonctions près des noyaux atomiques.

2.4.4 Base des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Une autre base efficace est celle des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [190], qui utilise une base d'ondes planes dans les régions interatomiques où le potentiel varie lentement, mais utilise une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques dans les régions proches des noyaux atomiques, où le potentiel varie rapidement.

La fonction d'onde est alors donnée par :

$$\Psi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > r_c^\alpha, \\ \sum_{l=0}^{l_{\text{max},\alpha}} \sum_{m=-l}^l \left[a_{l,m}^{\vec{k},\vec{K},\alpha} u_{l,\alpha}(r_\alpha, E_{l,\alpha}) + b_{l,m}^{\vec{k},\vec{K},\alpha} \dot{u}_{l,\alpha}(r_\alpha, E_{l,\alpha}) \right] Y_{l,m}(\hat{r}_\alpha) & \text{pour } r < r_c^\alpha. \end{cases} \quad (2.20)$$

où r_c^α est le rayon de la sphère centrée sur le noyau atomique α , \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque, V est le volume du cristal l et m sont les nombres quantiques azimutaux et

magnétiques, $u_{l,\alpha}$ est la fonction radiale, $u'_{l,\alpha}$ est la dérivée première par rapport à l'énergie de $u_{l,\alpha}$, $E_{l,\alpha}$ est l'énergie pivot associée à $u_{l,\alpha}$, $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, $a_{l,m}^{\vec{k},\vec{K},\alpha}$ et $b_{l,m}^{\vec{k},\vec{K},\alpha}$ sont des coefficients à déterminer. Cela permet d'obtenir une meilleure précision, avec moins de fonctions d'onde que si on utilisait uniquement des ondes planes.

2.4.5 Base des ondes augmentées par projecteur

La méthode des ondes augmentées par projecteur (PAW) combine les avantages des pseudopotentiels et de la méthode LAPW [191]. La fonction d'onde est représentée par une combinaison d'ondes planes dans les régions interatomiques et de fonctions atomiques partielles dans les sphères centrées autour des noyaux.

La fonction d'onde associée aux électrons de valence est alors définie comme suit :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \tilde{\Psi}(\vec{r}) & \text{pour } r > r_c^a, \\ \tilde{\Psi}(\vec{r}) + \sum_i c_i (\Phi_i(\vec{r}) - \tilde{\Phi}_i(\vec{r})) & \text{pour } r < r_c^a \end{cases} \quad (2.21)$$

Ici, $\tilde{\Psi}(\vec{r})$ est la fonction d'onde auxiliaire lissée, $\Phi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde partielle, $\tilde{\Phi}_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde partielle lissée et $c_i = \langle \tilde{p}_i | \phi_n \rangle$, où \tilde{p}_i est un projecteur vérifiant $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$.

La méthode PAW est donc une extension des méthodes utilisant des pseudopotentiels et la base LAPW, offrant une représentation précise du potentiel de Kohn-Sham et permettant une résolution efficace de l'équation de Kohn-Sham.

2.5 Codes basés sur la DFT qui ont été utilisés

2.5.1 Le code VASP

Dans le cadre de ma thèse, j'ai essentiellement utilisé le code VASP "Vienna Ab initio Simulation Package", dans sa version 5.4.4 [192-195]. Il s'agit d'un outil de simulation reconnu, conçu pour modéliser la matière à l'échelle atomique, calculer la structure électronique et effectuer des simulations de dynamique moléculaire. Spécifiquement adapté aux systèmes cristallins, VASP répète périodiquement la cellule élémentaire dans les trois directions spatiales. VASP est l'un des logiciels DFT les plus utilisés pour calculer la densité électronique d'un système cristallin. Son choix pour ce travail de thèse ne relève pas du hasard, mais de ses nombreux avantages. En effet, ce logiciel offre un éventail de fonctionnalités permettant, entre autres, de prendre en compte les couplages spin-orbite, d'appliquer une correction dipolaire [196] lors de la réalisation de calculs sur certaines surfaces ainsi que d'inclure un champ électrique externe.

VASP utilise une base de fonctions d'onde planes (PAW) et un choix de pseudo-potentiels. L'ensemble de ces attributs confère à VASP sa renommée et sa réputation au sein de la communauté scientifique, ce qui explique son utilisation privilégiée lors de mon travail de thèse.

Vous trouverez en annexe les paramètres choisis pour tous les calculs : nombre de vecteurs d'onde de Bloch pris en compte pour échantillonner la première zone de Brillouin et l'énergie de coupure E_{cut} utilisée.

Prise en compte du couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite (SOC, pour « *Spin-Orbit Coupling* ») est une correction relativiste qui peut être prise en compte dans le calcul de la structure électronique avec le code VASP [197] en ajoutant un terme supplémentaire à l'Hamiltonien de Kohn-Sham : H_{soc} . Ainsi, l'Hamiltonien de Kohn-Sham avec le couplage spin-orbite est donné par :

$$H_{\text{KS-SOC}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) + H_{\text{soc}} \quad (2.22)$$

où le terme de couplage spin-orbite est donné par $H_{\text{soc}} \propto \vec{\sigma} \cdot \vec{L}$, avec $\vec{\sigma}$ l'opérateur de spin de Pauli et \vec{L} l'opérateur de moment cinétique.

En raison de l'effet du couplage spin-orbite, qui est principalement important à proximité des noyaux atomiques, VASP suppose que les contributions de H_{soc} en dehors des sphères PAW sont négligeables. Par conséquent, VASP calcule les éléments de la matrice de H_{soc} uniquement dans les sphères qui ont été définies pour appliquer la base PAW. L'énergie du couplage spin-orbite peut alors être exprimée comme :

$$E_{\text{soc}}^{ij} = \delta_{\vec{R}_i \vec{R}_j} \delta_{l_i l_j} \sum_{n\vec{k}} w_{\vec{k}} f_{n\vec{k}} \sum_{\alpha\beta} \langle \tilde{\psi}_{n\vec{k}}^\alpha | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | H_{\text{soc}} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\psi}_{n\vec{k}}^\beta \rangle \quad (2.23)$$

Dans cette équation, $\phi_i(\vec{r}) = R_i(|\vec{r} - \vec{R}_i|) Y_{l_i m_i}(\hat{\vec{r}} - \hat{\vec{R}}_i)$ désigne les fonctions d'ondes atomiques partielles d'un atome centré en \vec{R}_i , $\tilde{\psi}_{n\vec{k}}^\alpha$ est le spineur α de la pseudo-orbitale avec l'indice de bande n et le vecteur de Bloch \vec{k} , et $f_{n\vec{k}}$ et $w_{\vec{k}}$ sont respectivement les poids de Fermi, et les poids des vecteurs d'onde \vec{k} .

2.5.2 Le code QuantumATK

Durant mon travail de thèse, j'ai pu utiliser un autre logiciel basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, QuantumATK [198], qui est commercialisé par la compagnie Synopsys. J'ai utilisé une base d'ondes LCAO et des pseudopotentiels. De plus, j'ai utilisé une fonctionnelle GGA. Grâce à ce logiciel, j'ai pu faire du dépliement de bandes. Cette technique est particulièrement utile pour interpréter les structures de bandes calculées à partir de supercellules de grande dimension. Dans le cadre de ma thèse, j'ai aussi utilisé QuantumATK pour modéliser l'effet d'électrodes semi-infinies, une fonctionnalité particulièrement utile pour calculer les propriétés de dispositifs électroniques avec des contacts métalliques qui s'étendent à l'infini.

Inclusion du couplage spin-orbite

Dans QuantumATK, le couplage spin-orbite est pris en compte dans les pseudopotentiels. Cette approche repose sur l'expansion du pseudopotentiel qui comprend une contribution locale et des contributions non locales pour modéliser l'effet du SOC.

Le pseudopotentiel "SG15-SO" [199], spécifiquement généré pour incorporer le SOC, est donné par l'expression :

$$V_{ps} = V_L + V_{+1/2}^{NL} + V_{-1/2}^{NL} \quad (2.24)$$

où V_L est la contribution locale et $V_{+1/2}^{NL}$ et $V_{-1/2}^{NL}$ sont les contributions non locales cor-

respondant aux moments angulaires totaux $j = l + 1/2$ et $j = l - 1/2$, respectivement.

Chaque contribution non locale est ensuite étendue en utilisant des fonctions de projection spin-orbite $P_{l\pm 1/2,\xi}^{\alpha\beta}$:

$$V_{s1/2}^{NL} = \sum_{l,\xi,\alpha,\beta} \nu_{l\pm 1/2,\xi} P_{l\pm 1/2,\xi}^{\alpha\beta} \quad (2.25)$$

où $\nu_{l\pm 1/2,\xi}$ sont des constantes de normalisation et les fonctions de projection spin-orbite $P_{l\pm 1/2,\xi}^{\alpha\beta}$ servent à projeter l'effet du pseudopotentiel sur la base des fonctions d'onde, en tenant compte de l'orientation du spin. Les indices α et β représentent les orientations possibles du spin.

Ainsi, **QuantumATK** traite le couplage spin-orbite en incorporant des contributions spécifiques de couplage spin-orbite directement dans les pseudopotentiels utilisés pour décrire les systèmes électroniques. Ce code **QuantumATK** permet aussi d'inclure les corrections dipolaires nécessaires à l'étude de certaines surface.

2.6 Mésocentre de calcul CALMIP

Le mésocentre de calcul CALMIP (Calcul en Midi-Pyrénées, <https://www.calmip.univ-toulouse.fr>) est une infrastructure de calcul haute performance dédiée à la recherche scientifique. Il propose des ressources de calcul indispensables pour effectuer des simulations numériques et des analyses de données complexes qui dépassent les capacités des ordinateurs de bureau.

La ressource principale de CALMIP est le supercalculateur OLYMPE, un cluster de calcul SEQUANA fabriqué par ATOS-BULL. Avec une puissance de crête de 1.365 Pfflop/s, OLYMPE est un outil puissant pour divers types de calculs intensifs. Il se compose de 374 nœuds de calcul, offrant un total de 13 464 cœurs et 76 To de mémoire. Chaque nœud est équipé d'un processeur Intel Skylake 6140 à 2.3 Ghz avec 18 cœurs. En détail, nous avons 360 nœuds biprocesseur dotés de 192 Go de mémoire, 12 nœuds équipés de 4 GP-GPU Nvidia Volta (V100 - 7,8 Tflops DP) et 384 Go de mémoire, 2 nœuds à large mémoire avec 1.5 To de mémoire. En termes d'interconnexion et de stockage, ce cluster intègre un réseau rapide Infiniband EDR 100 Gb/s. Il dispose également d'un espace de stockage temporaire de 1.5 Po (Lustre) avec un débit de 40 Go/s et un espace de stockage permanent de 60 To (NFS). Ces caractéristiques font d'OLYMPE un outil précieux pour mener à bien des recherches nécessitant des ressources de calcul haute performance.

2.7 Pré/Post-Processing

Au cours de ma thèse, j'ai élaboré des scripts pour faire des tests de convergence qui impliquaient l'initiation et le suivi de plusieurs calculs en cascade. Une partie significative de mon travail a consisté à développer des codes pour traiter efficacement les fichiers de sortie de VASP ou QuantumATK. En particulier, avec VASP, j'ai manipulé divers types de fichiers, en particulier ceux-ci : LOCPOT, CHGCAR, PROCAR, et DOSCAR. Ces fichiers contiennent respectivement des informations sur les variations du potentiel local, les charges, les bandes projetées par contribution atomique et en spin et la densité d'états. Ces fichiers peuvent atteindre plusieurs Go. La plupart d'entre eux ont dû être filtrés afin de ne conserver que les informations essentielles. Cela m'a permis d'élaborer des modèles en ajustant les structures de bandes selon mes besoins, ou d'intégrer la densité de charge

selon un profil spatial spécifique. En ce qui concerne **QuantumATK**, toutes les données sont compilées dans un seul fichier au format hdf.

Pour gérer ces données, j'ai utilisé une variété de bibliothèques Python. La bibliothèque hdf5 m'a permis d'accéder aux données regroupées par **QuantumATK**, tandis que pandas, numpy, scipy, pyprocar [200] et ase [201] ont été utilisés pour le traitement des données. Pour visualiser et interpréter ces données, j'ai majoritairement fait appel à VESTA [202] un logiciel de visualisation de structures cristallines et de densité électronique ainsi que matplotlib, une bibliothèque Python dédiée à la création de graphiques et à la visualisation de données.

Chapitre 3

Structure électronique des multicouches Fe/MgO/MoS₂

Dans le chapitre 1 (voir section 1.3.5), nous avons évoqué l'intérêt que représente l'injection d'un gaz d'électrons polarisé en spin dans une monocouche de dichalcogénure de métal de transition pour concevoir des dispositifs spintroniques et optoélectroniques, ainsi que celui d'exploiter une proximité magnétique avec un matériau à anisotropie magnétique perpendiculaire pour lever la dégénérescence de ses vallées. Le système Fe/MgO/MoS₂ pourrait permettre de satisfaire ces deux objectifs. On pourrait en particulier utiliser une couche mince de fer ayant une épaisseur de 7 plans atomiques, qui présente une anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) [203]. Afin de préserver la nature semi-conductrice de la monocouche (ML pour « *Monolayer* ») de MoS₂ et d'éviter la formation de liaisons covalentes entre celle-ci et la surface de fer, une fine couche d'oxyde de magnésium (MgO) est introduite entre la couche de Fe et la monocouche de MoS₂. L'interface Fe/MgO est connue pour son énergie d'anisotropie interfaciale qui favorise la PMA. Cette PMA provient de l'hybridation des orbitales atomiques du Fe et de l'oxygène à l'interface Fe/MgO [203]. Un autre avantage de ce système est que l'interface Fe/MgO conserve ses propriétés ferromagnétiques à des températures élevées. L'étude numérique qui va être présentée dans ce chapitre résulte de la collaboration qui s'est établie dans le cadre du projet ANR SIZMO2D entre les expérimentateurs de l'IJL Nancy et du LPCNO et l'équipe du CEMES sur le système Ta/CoFeB/MgO/MoS₂. Les expérimentateurs de l'IJL avaient en effet synthétisé une multicouche Ta/CoFeB/MgO épitaxiée, déposée sur une monocouche de MoS₂ [204] et souhaitaient que nous en calculions les propriétés. Cela a d'abord suscité un grand intérêt de notre part, puis des interrogations car nous avons rapidement compris que les systèmes Fe/MgO (d'une part) et MoS₂ (d'autre part) étaient trop différents pour qu'un calcul tenant compte de la véritable structure atomique de ces trois couches soit réalisable car il faudrait tenir compte d'un nombre d'atomes beaucoup trop élevé. Nous avons choisi de définir une cellule qui ne reproduisait pas parfaitement la véritable structure atomique de chacune de ces couches, mais avait tout de même l'avantage de contenir un nombre limité d'atomes et de nous permettre de calculer les effets de la proximité de la couche de fer sur la structure de bandes de MoS₂, ainsi que la modulation des effets de proximité lorsque l'épaisseur de la couche de MgO séparant le fer du feuillet de MoS₂ diminue.

Nous commencerons par décrire la cellule utilisée pour ces calculs (section 3.1). Nous étudierons ensuite en détail le système Fe/MgO($t_{\text{MgO}}=7\text{MLs}$)/MoS₂ (section 3.2), qui consiste en une succession de 7 couches atomiques de Fe, 7 couches de MgO (t_{MgO} représente le nombre de couches de MgO) et un monofeuillet de MoS₂. Nous évaluerons

si la proximité magnétique lève la dégénérescence des vallées, autorisant l'injection d'un gaz d'électrons polarisé en spin dans MoS₂. Nous étudierons toutes les conséquences de la proximité de la bicouche Fe/MgO sur la structure de bandes de MoS₂ ainsi que les effets du couplage spin-orbite. Enfin, nous examinerons l'intensification de ces effets en réduisant l'épaisseur de la barrière isolante de MgO, de 7 couches atomiques jusqu'à 3 couches atomiques (section 3.3).

3.1 Description des cellules

Étant donné que les symétries et paramètres de maille des réseaux cubiques de Fe et de MgO ($a_{\text{Fe}} = 0.287$ nm et $a_{\text{MgO}} = 0.421$ nm, d'après les expériences) sont compatibles ($a_{\text{MgO}} \simeq \sqrt{2}a_{\text{Fe}}$) mais ne correspondent pas à ceux du réseau hexagonal de MoS₂ ($a_{\text{MoS}_2} = 0.317$ nm, d'après l'expérience [205]), nous avons choisi, pour que nos supercellules ne contiennent pas un nombre trop élevé d'atomes (48 pour la cellule contenant le plus d'atomes), de préserver la structure atomique de la couche de MoS₂ et de déformer artificiellement celle des couches de Fe et MgO jusqu'à ce que la correspondance des structures atomiques soit atteinte. Cela se produit lorsque la déformation transforme les carrés de MgO d'interface de dimensions $\frac{a_{\text{MgO}}}{\sqrt{2}} \times \frac{a_{\text{MgO}}}{\sqrt{2}}$ en rectangles de dimensions $a_{\text{MoS}_2} \times \frac{\sqrt{3}}{2}a_{\text{MoS}_2}$. Des déformations similaires ont été appliquées aux couches de Fe. Pour la couche de MgO, cela correspond à des contraintes de $\epsilon = \frac{a_{\text{MoS}_2} - \frac{a_{\text{MgO}}}{\sqrt{2}}}{\frac{a_{\text{MgO}}}{\sqrt{2}}} = 6.5\%$ dans la direction x de la figure 3.1 et de -7.8% dans la direction y . Pour la couche de Fe, les contraintes sont de 10.4% et -4.3% le long des axes x et y , respectivement. La taille des cellules élémentaires a été fixée à $a_1 = a_{\text{MoS}_2}$ et $a_2 = \sqrt{3}a_{\text{MoS}_2}$ dans les directions x et y , où $a_{\text{MoS}_2} = 0.316$ nm est le paramètre de maille du monofeuillet de MoS₂ calculé avec le code VASP. La longueur de la cellule élémentaire dans la direction z a été ajustée de manière à ce que la surface de Fe et l'image périodique du feuillet de MoS₂ soient séparées par environ 16 Å de vide.

3.1.1 Influence de la déformation des couches de Fe et de MgO sur leur structure électronique

La première chose à vérifier est d'évaluer si les déformations décrites dans la section précédente ne changent pas drastiquement les propriétés électroniques des couches de Fe et de MgO.

Effets des contraintes imposées sur les propriétés du Fe

Il est tout d'abord essentiel d'évaluer si les contraintes imposées affectent le cristal massif de Fe, initialement de structure cubique centrée. Pour le cristal de Fe non déformé, les symétries imposent aux états de Bloch de vecteur d'onde $\vec{k} \parallel [\Gamma\text{H}] \parallel \langle 001 \rangle$ d'être des combinaisons linéaires bien spécifiques des orbitales atomiques du Fe. On peut ainsi distinguer des états de Bloch de symétries $\Delta_1 = s + p_z + d_{z^2}$, $\Delta_2 = d_{x^2-y^2}$, $\Delta_{2'} = d_{xy}$ et $\Delta_5 = p_x + p_y + d_{xy} + d_{yz}$ [voir Fig. 3.2.(a)]. Les bandes de spin minoritaire ont une énergie plus haute, témoignant du caractère ferromagnétique du Fe.

Malgré la déformation, le comportement du cristal de fer massif déformé demeure assez similaire à celui du cristal cubique. Les bandes initialement Δ_1 , Δ_2 , $\Delta_{2'}$ et Δ_5 restent identifiables même en présence de la déformation [voir Fig. 3.2.(b)]. On observe cependant une levée de la dégénérescence des bandes de symétrie Δ_5 car les directions x et y

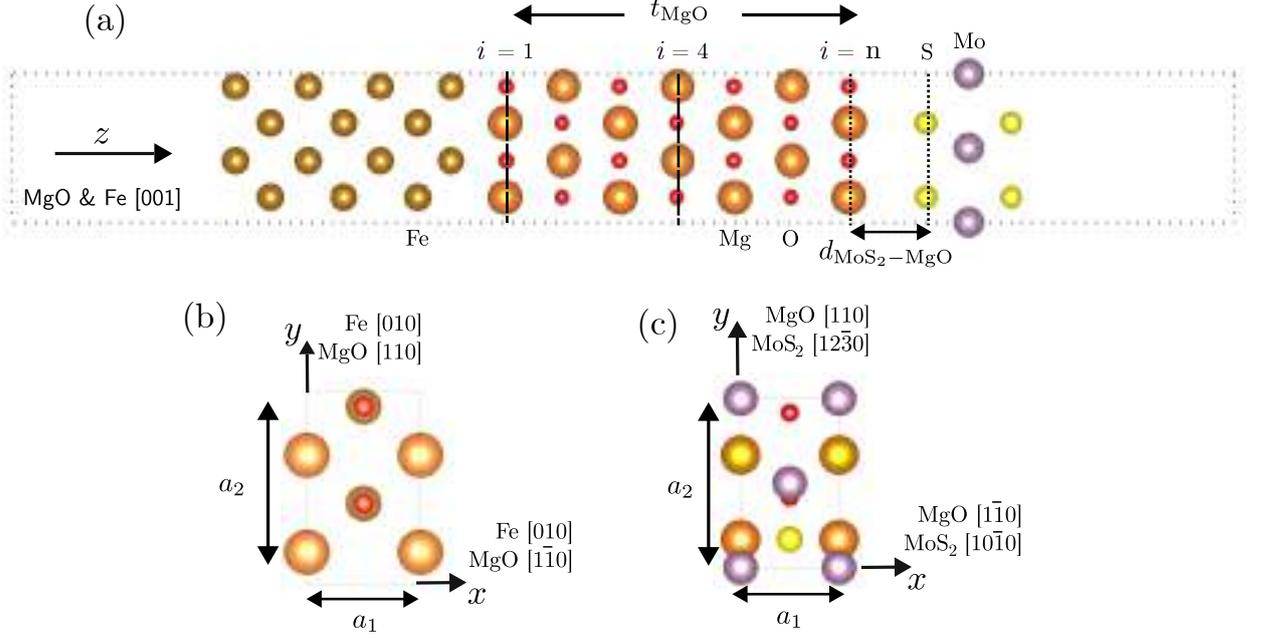


FIGURE 3.1 – (a) Structure atomique de la supercellule Fe/MgO(n MLs)/MoS₂ : vue de côté. Vue plane des interfaces (b) Fe/MgO et (c) MoS₂/MgO.

ne sont plus équivalentes. Cette similitude se manifeste également au niveau de la densité d'états, avec une polarisation en spin au niveau de Fermi comparable pour les deux systèmes ($P_s = \frac{DOS(\uparrow) - DOS(\downarrow)}{DOS(\uparrow) + DOS(\downarrow)} = +50\%$) pour le cristal massif de Fe et $P_s = +47.3\%$ pour le cristal déformé). Cependant, il est à noter que quelques pics intenses de densité d'états ne sont pas reproduits lorsqu'on applique la déformation [voir Fig. 3.2.(c)].

La structure électronique est sensiblement la même au centre de la fine couche de fer que dans le cristal massif déformé. C'est ce que montre la figure 3.3.

Effets des contraintes imposées sur les propriétés de MgO

Il est nécessaire de faire un travail similaire sur l'oxyde de magnésium, notamment pour vérifier si la déformation conserve son caractère isolant et ne modifie pas trop la largeur de sa bande interdite.

La déformation entraîne une légère réduction de la largeur de la bande interdite, qui passe d'environ 4.3 eV à 3.9 eV. En présence de la déformation, la dégénérescence des trois bandes de valence est levée au point Γ [voir Fig. 3.4.(a)]. Cette levée de dégénérescence est due au fait que les directions x , y et z ne sont plus équivalentes. Une levée de dégénérescence est également observée au point L . Cette modification se traduit dans la densité d'états par un élargissement du continuum des états de valence [voir Fig. 3.4.(b)]. Ainsi, on retrouve les mêmes conclusions que pour le Fe.

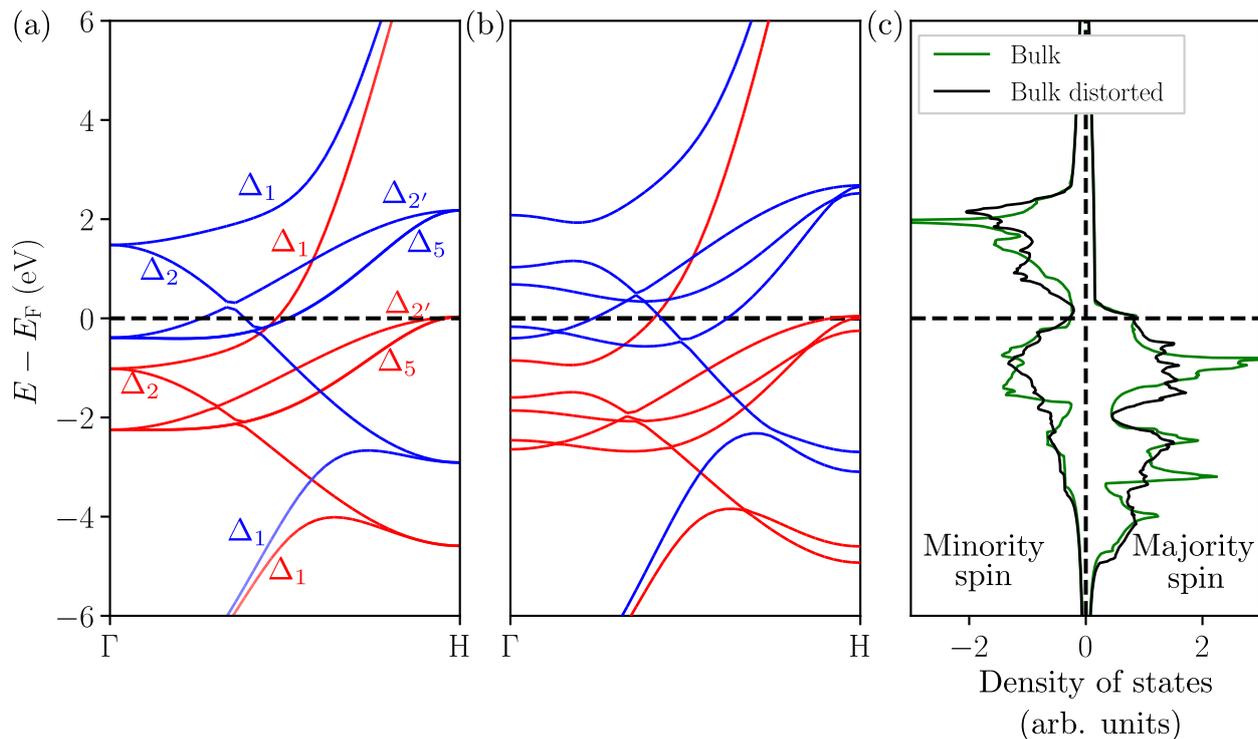


FIGURE 3.2 – Structure de bandes (a) du cristal massif cubique centré de Fe et (b) du cristal massif de Fe déformé dans la direction (Γ H). Les bandes de spin majoritaire (respectivement minoritaire) sont représentées en rouge (bleu). (c) Comparaison des densités d'états du cristal massif de Fe cubique (en vert) et déformé (en noir).

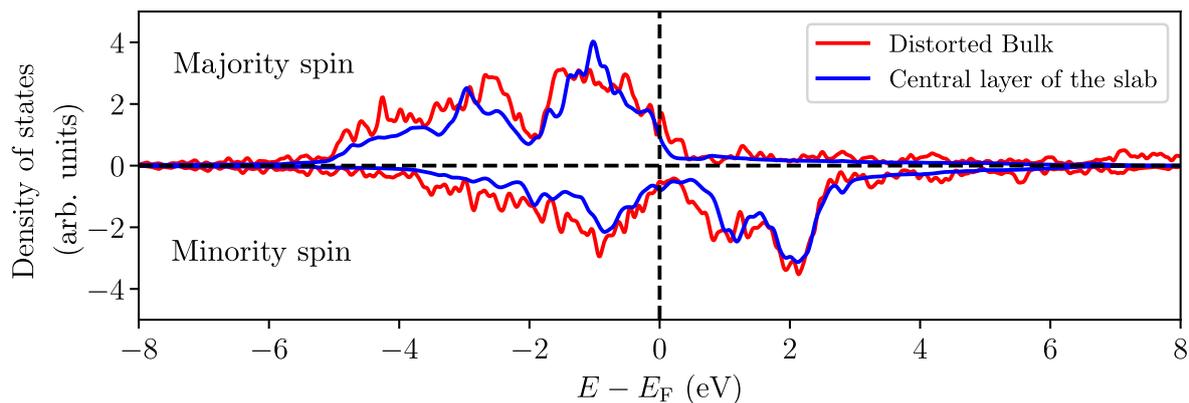


FIGURE 3.3 – Comparaison de la densité d'états du cristal massif de fer déformé (en rouge) et du 4^{ème} plan atomique d'une couche de fer également déformée et formée de 7 plans atomiques successifs (en bleu).

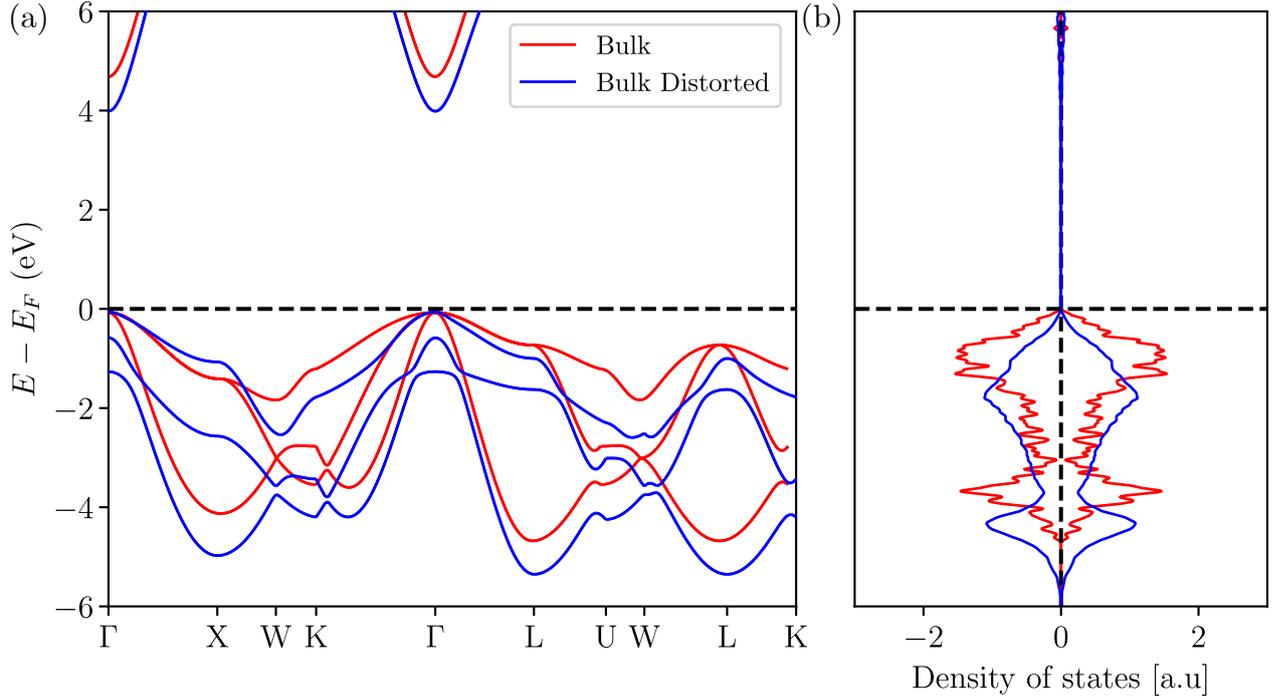


FIGURE 3.4 – (a) Structure de bandes du cristal massif de MgO cubique (en rouge) et déformé (en bleu). (b) Comparaison de la densité d'états des cristaux de MgO massifs, déformé et cubique.

3.1.2 Repliement des bandes de MoS₂ dans la zone de Brillouin de la maille conventionnelle rectangulaire

Comme dit précédemment, on a une incompatibilité entre les réseaux de Bravais bi-dimensionnels de la bicouche Fe/MgO et du monofeuillet de MoS₂. La maille utilisée pour décrire la multicouche Fe/MgO/MoS₂ est orthorhombique tandis que la maille utilisée pour étudier MoS₂ est hexagonale. Le choix d'une maille conventionnelle différente de la maille hexagonale induit un repliement des bandes de MoS₂ dans la nouvelle zone de Brillouin. La figure 3.5.(a) montre la première zone de Brillouin de la cellule primitive hexagonale de la monocouche de MoS₂ (lignes et lettres rouges) et la figure 3.5.(b) montre la première zone de Brillouin de la cellule rectangulaire utilisée pour décrire la multicouche Fe/MgO/MoS₂ (lignes et lettres noires). La figure 3.5.(c) montre la superposition de ces deux zones de Brillouin. Pour comprendre où vont se situer les vallées K et K' de la monocouche de MoS₂ dans la zone de Brillouin rectangulaire, les morceaux de la zone de Brillouin hexagonale situés à l'extérieur de la zone de Brillouin rectangulaire dans la figure 3.5.(c) doivent être translattés à l'intérieur de celle-ci : on obtient alors la figure 3.5.(d), qui donne la position des points K et K' après ces translations.

Cela nous aide à comprendre comment la structure de bandes du monofeuillet de MoS₂ se replie lorsqu'elle est représentée le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin rectangulaire, qui sera celle de la multicouche. La figure 3.6 présente la structure de bandes d'une monocouche MoS₂ isolée, lorsque la structure cristalline est décrite avec une cellule primitive hexagonale [voir Fig. 3.6.(a)], puis avec une maille conventionnelle rectangulaire [voir Fig. 3.6.(b)]. Le même chemin Γ -M-K- Γ -K'-M- Γ a été utilisé dans les

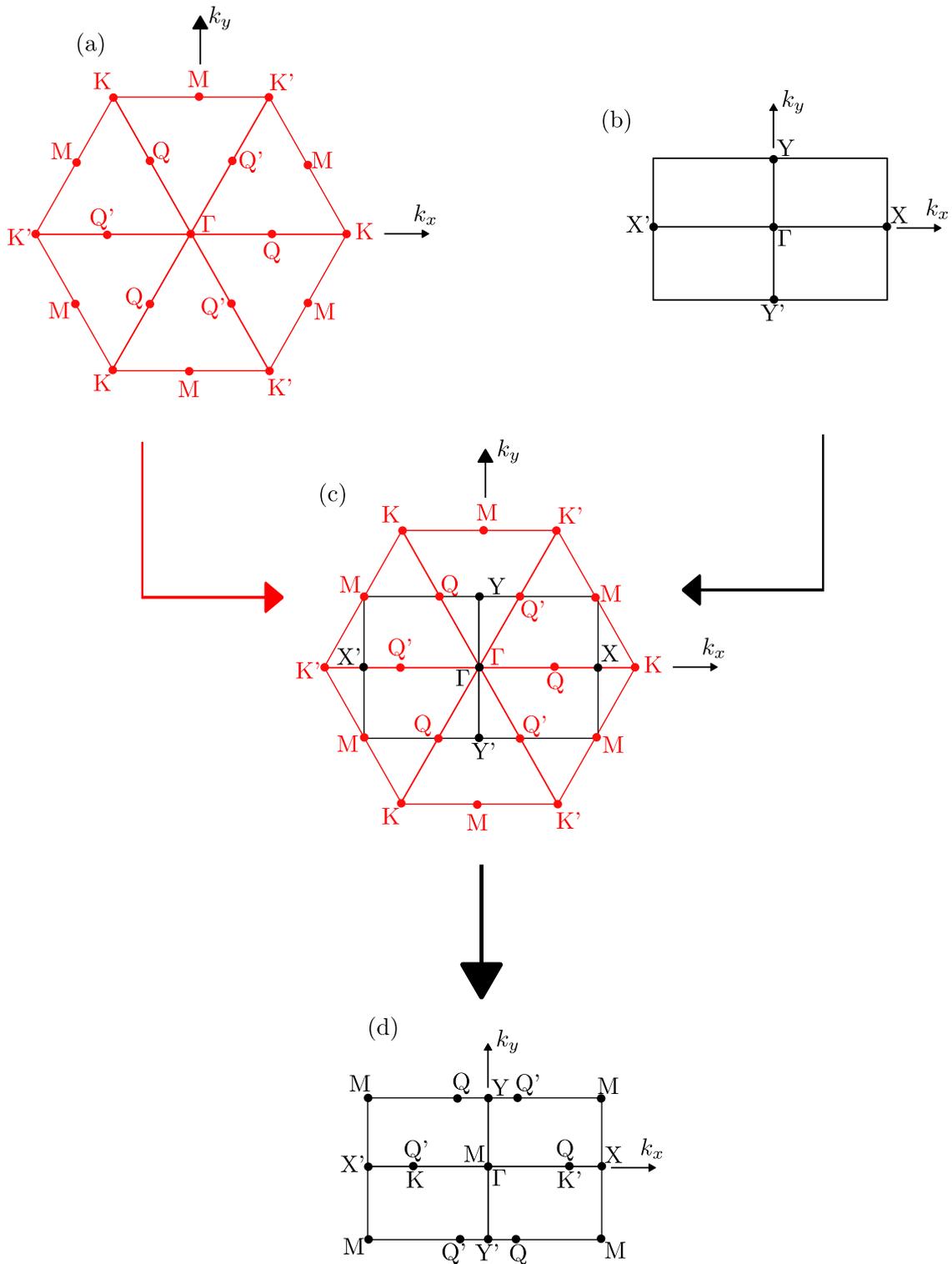


FIGURE 3.5 – Zones de Brillouin (a) hexagonale et (b) rectangulaire qui seront utilisées dans ce chapitre. Les lignes et lettres rouges représentent la zone de Brillouin hexagonale de la maille primitive du monofeuillet de MoS₂. Les lignes et lettres noires représentent la zone de Brillouin rectangulaire de la multicouche. (c) Superposition de ces deux zones de Brillouin. (d) Zone de Brillouin de la multicouche où est indiquée la position des vallées K et K' de MoS₂, ainsi que celle des points M, Q et Q'.

deux figures. Ce chemin relie les directions de haute symétrie indiquées en rouge dans les encarts des figures 3.5.(a) et la figure 3.5.(b). La comparaison des deux figures confirme que la structure de bandes du monofeuillet de MoS₂ se replie comme attendu lorsqu'on utilise la maille conventionnelle rectangulaire plutôt que la maille primitive hexagonale. En particulier, les états électroniques correspondant aux points M se retrouvent au point Γ dans cette représentation, et les états électroniques correspondant aux point K et Q' (K' et Q) se retrouvent au même point de la nouvelle zone de Brillouin. Les contributions des orbitales atomiques restent similaires à ce qui a été décrit dans le chapitre 1.

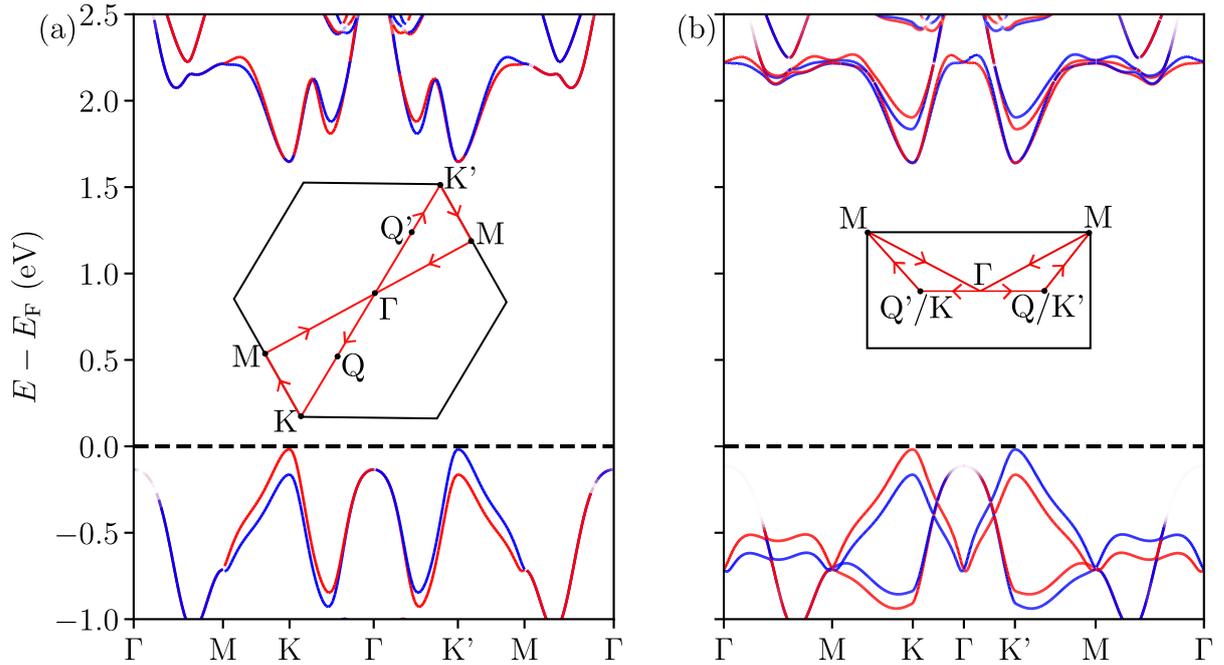


FIGURE 3.6 – Structure de bandes du monofeuillet de MoS₂ isolé, représentée (a) dans la zone de Brillouin de la maille primitive hexagonal et (b) dans la zone de Brillouin de la maille conventionnel rectangulaire. Le couplage spin-orbite est pris en compte et les bandes représentées en bleu et en rouge correspondent aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$, respectivement. Les directions de haute symétrie utilisées pour calculer ces structures de bandes sont représentées en encart.

3.2 Résultats obtenus pour la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}}=7\text{MLs}$)/MoS₂

Maintenant que nous avons vérifié que les déformations imposées aux couches de Fe et de MgO ne dénaturent pas drastiquement le comportement électronique de ces matériaux, nous étudierons les multicouches. Parmi les multicouches que nous avons étudiées, Fe/MgO($t_{\text{MgO}}=7\text{MLs}$)/MoS₂ est celle pour laquelle la couche de MgO est la plus épaisse. Pour ce système nous verrons s'il y a possibilité d'injection d'un gaz d'électrons polarisé en spin dans le monofeuillet de MoS₂ et nous étudierons la structure de bandes de MoS₂

au sein de cette multicouche, pour comprendre quels sont les effets de la proximité des couches de Fe et de MgO.

3.2.1 Transfert spontané d'un gaz d'électron dans MoS₂

Les résultats décrits dans cette section correspondent à des calculs ne tenant pas compte du couplage spin-orbite et faisant l'hypothèse que les spins des électrons sont collinéaires. Le système Fe/MgO(7MLs)/MoS₂ est une hétérostructure de type métal/isolant/semi-conducteur. Dans la terminologie anglophone, cette structure est désignée sous l'acronyme "MIS" pour « *Metal-Insulator-Semiconductor* », un empilement typique dans le domaine de la microélectronique. La réponse de cette structure à une tension de polarisation dépend du travail de sortie W du métal ainsi que l'affinité électronique ϕ de l'isolant et du semi-conducteur [206]. En fonction de la valeur du travail de sortie du métal et de l'affinité électronique du semi-conducteur, on peut prédire l'alignement de leurs bandes et donc savoir si un transfert de charge a lieu (ou pas) du métal vers le semi-conducteur. Pour prédire cela, nous avons considéré séparément les trois systèmes constituant cette multicouche : la couche fine de Fe (7 couches atomiques d'épaisseur), celle de MgO et enfin la monocouche de MoS₂, pour examiner leurs comportements avant qu'ils ne soient assemblés. Pour ces trois systèmes, nous avons calculé la valeur du potentiel électrostatique $\bar{V}(z)$, moyenné suivant x et y , puis représenté cette valeur moyenne le long de l'axe d'empilement z :

$$\bar{V}(z) = \frac{1}{S} \int_S V(x, y, z) dx dy \quad (3.1)$$

avec S la surface de la cellule et $V(x, y, z)$ le potentiel électrostatique à la position (x, y, z) . Nous avons représenté $\bar{V}(z)$ pour ces 3 systèmes [voir Fig. 3.7].

Le travail de sortie est la différence entre le niveau du vide E_{vide} et le niveau de Fermi E_{F} : $W = E_{\text{vide}} - E_{\text{F}} = 3.95$ eV pour le fer déformé, comme montré dans la figure 3.7.(a). Cette valeur est comparable à celle de 4.17 eV mesurée expérimentalement [207]. En conséquence, pour extraire un électron du cristal de Fe et l'amener dans le vide loin de la surface, une énergie supérieure à ce travail de sortie est requise.

L'isolant MgO se distingue par une très faible affinité électronique. L'énergie E_v du maximum de sa bande de valence par rapport au niveau du vide est obtenue à partir de sa valeur dans le plan atomique central de la couche épaisse de MgO. En utilisant la largeur de la bande interdite précédemment calculée pour le cristal massif de MgO déformé, on obtient l'énergie E_c du minimum de sa bande de conduction [voir Fig. 3.7.(b)]. Cela donne accès à l'affinité électronique de MgO : $\phi = E_{\text{vide}} - E_c = 0.19$ eV.

Une approche similaire a été utilisée pour le monofeuillet de MoS₂ ce qui donne $\phi = 4.20$ eV [voir Fig.3.7.(c)], valeur comparable à celle de 4.3 eV mesurée expérimentalement [208]. Ces valeurs, calculées avant que la multicouche ne soit formée et que d'éventuels transferts électroniques aient lieu aux interfaces, révèlent un probable transfert d'électrons du Fe vers le feuillet de MoS₂. MoS₂ étant semi-conducteur, ce transfert d'électrons amènerait le niveau de Fermi dans les bandes de conduction de MoS₂, comme illustré sur le diagramme de bandes de la figure 3.7.(d).

Après ce calcul préliminaire, nous avons assemblé les différents éléments de la multicouche et effectué une relaxation des positions atomiques. Il en résulte une distance de 0.441 nm entre le plan atomique de Mo et le plan de MgO à l'interface MoS₂/MgO (0.285 nm entre MgO et la couche de S d'interface) et 0.156 nm entre le plan de Mo et chacune

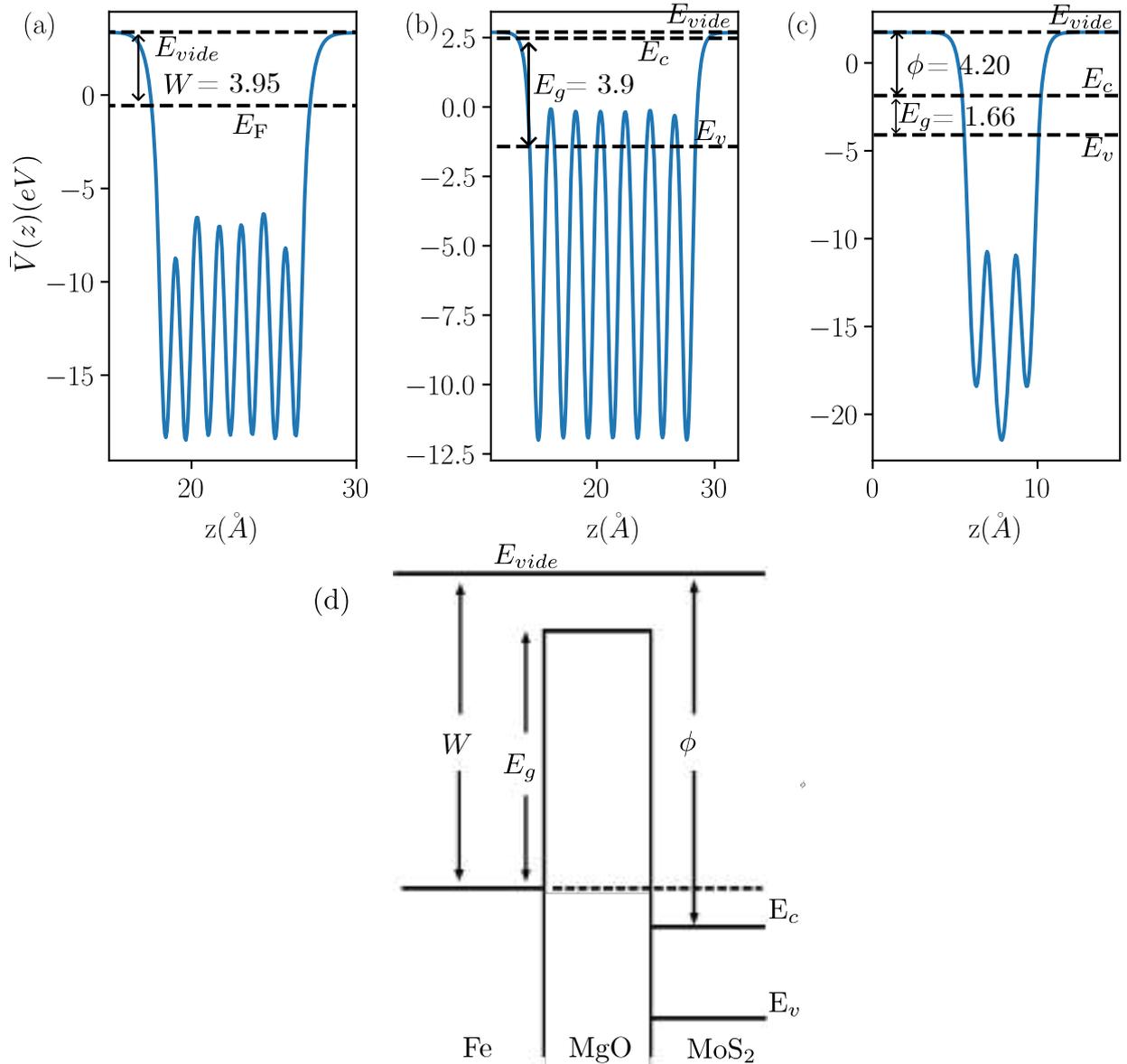


FIGURE 3.7 – Potentiel $\bar{V}(z)$ pour (a) une couche de Fe d'épaisseur 7MLs, (b) une couche de MgO d'épaisseur 7MLs et (c) une monocouche de MoS₂. (d) Alignement attendu des bandes lorsqu'on forme l'hétérostructure Fe/MgO($t_{\text{MgO}}=7\text{MLs}$)/MoS₂.

des deux couches de S. Ce résultat confirme la liaison faible de type van der Waals entre MoS₂ et le reste de l'empilement. Cette valeur de 0.441 nm est en relativement bon accord avec la distance de 0.4 nm obtenue à partir d'observations par microscopie électronique en transmission (TEM) faites par les expérimentateurs de l'IJL-Nancy avec lesquels nous avons collaboré sur le système Ta/CoFeB/MgO/MoS₂ [204].

Pour évaluer quantitativement le transfert de charge entre Fe et MoS₂, nous avons calculé la différence entre la densité électronique dans la supercellule [moyennée dans le plan (x,y)] et celle calculée dans la couche de Fe, dans celle de MgO et dans la monocouche de MoS₂ qui constitue la tricouche, à structure atomique fixe :

$$\Delta n(z) = (n_{\text{Fe/MgO/MoS}_2} - [n_{\text{Fe}} + n_{\text{MgO}} + n_{\text{MoS}_2}]) \quad (3.2)$$

Les valeurs de $\Delta n(z)$ ont été représentées sur la figure 3.8 pour l'ensemble des électrons (indépendamment de leur spin) ainsi que pour les seuls électrons de spin majoritaire et minoritaire. Les points bleus sur la figure 3.8 correspondent à l'intégration de $\Delta n(z)$ sur la gamme de la coordonnée z attribuée à chaque plan atomique. On observe un transfert d'électrons entre le plan atomique de Fe d'interface et le 1^{er} plan atomique de MgO, ainsi que le plan atomique de S d'interface [voir Fig. 3.8.(a)]. Cela confirme bien qu'au sein du système Fe/MgO/MoS₂, il y a globalement un transfert d'électrons de l'interface Fe/MgO vers le monofeuillet de MoS₂. Pour évaluer si ce transfert de charge est polarisé en spin, nous avons tracé $\Delta n(z)$ pour les électrons de spin majoritaire et de spin minoritaire [voir Fig. 3.8.(b) et Fig. 3.8.(c)]. Nous observons des transferts de charge différents pour les deux spins à l'interface Fe/MgO mais ce sont les mêmes dans le monofeuillet de MoS₂, démontrant que l'injection d'électrons dans MoS₂ n'est pas polarisée en spin. Pour vérifier cela, nous avons calculé la densité d'états locale résolue en spin et tracé les variations spatiales de la densité d'états au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire, ainsi que les variations spatiales de la polarisation en spin au niveau de Fermi.

La densité d'états locale montre que le niveau de Fermi croise les bandes de conduction de MoS₂. La densité d'états est décalée vers les hautes énergies d'un plan de MgO au plan suivant lorsqu'on s'approche du feuillet de MoS₂, ce qui témoigne de l'existence d'un champ électrique interne dans MgO [voir Fig. 3.9.(a)]. La valeur de ce champ électrique interne a été calculée au centre de la couche de MgO (en ne tenant pas compte des valeurs prises par le potentiel dans les couches de MgO à l'interface avec le Fe ou le MoS₂). Il est de 0.124 V.Å^{-1} . Ce champ électrique interne est attribué au transfert de charge discuté ci-dessus et il génère une réponse structurale qui se manifeste par une légère ondulation des plans atomiques, un phénomène communément appelé *buckling* ou *rumpling*. Ce dernier est défini par $\delta z = [\langle z_{\text{Mg}^{2+}} \rangle_i - \langle z_{\text{O}^{2-}} \rangle_i]$ (où i est l'indice du plan atomique) et vaut 0.042 Å au centre de la couche de MgO.

La figure 3.9.(b) montre la dépendance en z de la densité d'états au niveau de Fermi, calculée pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire. Les valeurs de la DOS diminuent de manière exponentielle dans la couche de MgO, à partir des interfaces Fe/MgO et MgO/MoS₂. La figure 3.9.(c) présente les variations spatiales de la polarisation de spin au niveau de Fermi :

$$P_s(E_F) = \frac{\text{DOS}(\uparrow, E_F) - \text{DOS}(\downarrow, E_F)}{\text{DOS}(\uparrow, E_F) + \text{DOS}(\downarrow, E_F)} \quad (3.3)$$

calculées à partir des valeurs de la DOS locale résolue en spin. La polarisation en spin au niveau de Fermi décroît rapidement lorsqu'on s'éloigne de l'interface MgO/Fe, et le gaz d'électrons transféré dans la couche MoS₂ ne présente pas de polarisation en spin significative. Le signe de la polarisation en spin change au milieu de la couche de MgO. Ce phénomène est dû au fait que la longueur caractéristique de la décroissance exponentielle des états électroniques près de l'interface Fe/MgO est plus petite pour les électrons de spin minoritaire que pour ceux de spin majoritaire, en accord avec les résultats obtenus dans la référence [209] pour l'interface Fe/MgO non distordue.

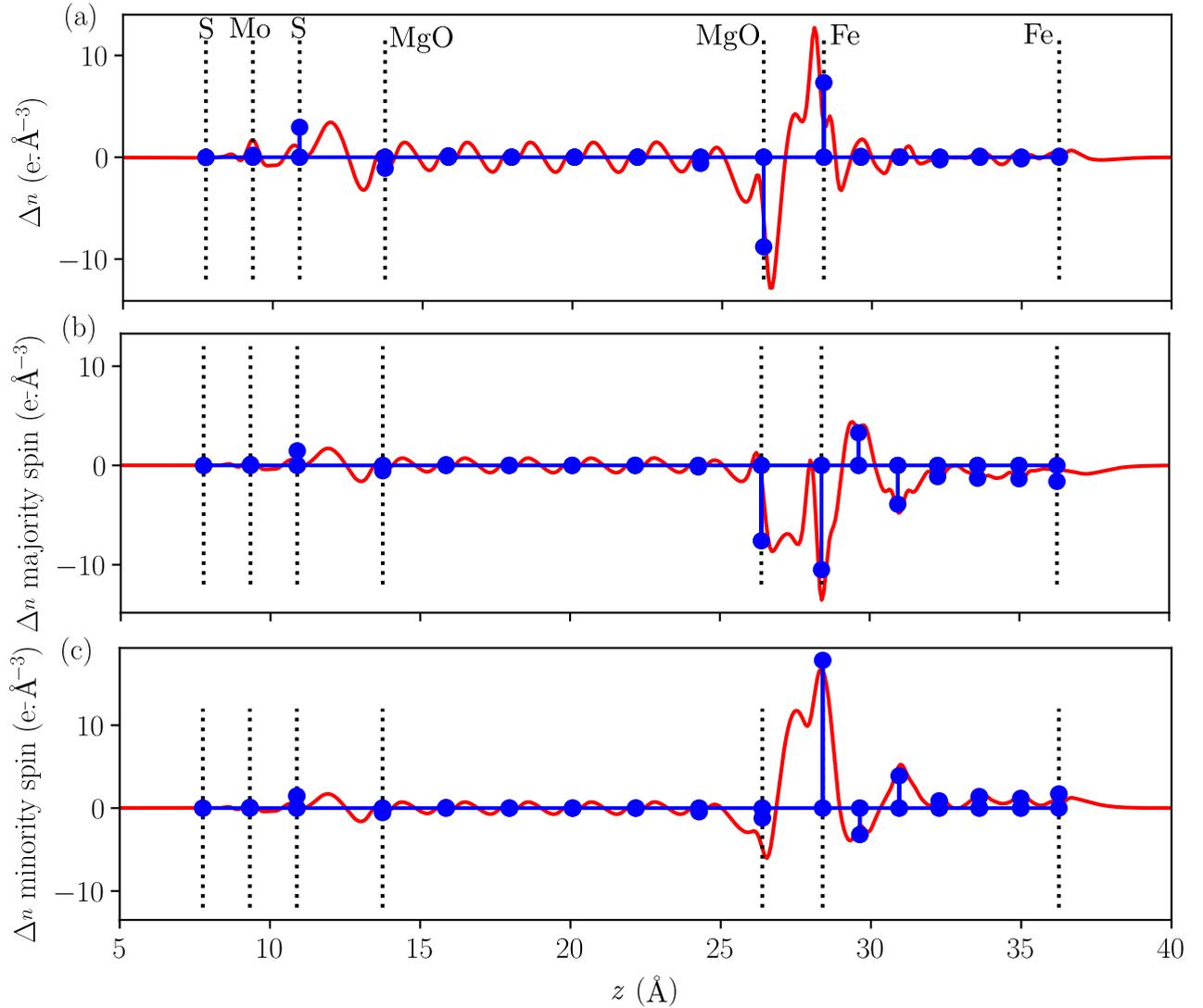


FIGURE 3.8 – Transferts d'électrons induits par la formation d'interfaces dans la multicouche $\text{Fe}/\text{MgO}(t_{\text{MgO}}=7\text{MLs})/\text{MoS}_2$: (a) tous spins confondus, (b) pour les électrons de spin majoritaire et (c) pour ceux de spin minoritaire. Les traits en pointillés représentent la position des plans atomiques et les points bleus représentent l'intégration des courbes rouges dans la gamme de z attribué à chaque plan atomique.

3.2.2 Effet de la proximité de la couche de fer sur la structure électronique du feuillet de MoS_2

Cette section, qui détaille les résultats obtenus en tenant compte du couplage spin-orbite, décrit la modification de la structure de bandes du feuillet de MoS_2 induite par la proximité de la bicouche de Fe/MgO .

La Fig 3.10.(a) montre la contribution de la couche de MoS_2 à la structure de bandes de la multicouche. La structure de bandes du feuillet de MoS_2 révèle que les électrons transférés de l'interface Fe/MgO vers la couche de MoS_2 occupent les minima des bandes de conduction du monofeuillet de MoS_2 aux points K et K', le niveau de Fermi se localisant dans les bandes de conduction de MoS_2 [voir Fig 3.10.(b)].

De plus, nous constatons que la bande interdite de la monocouche de MoS_2 n'est plus

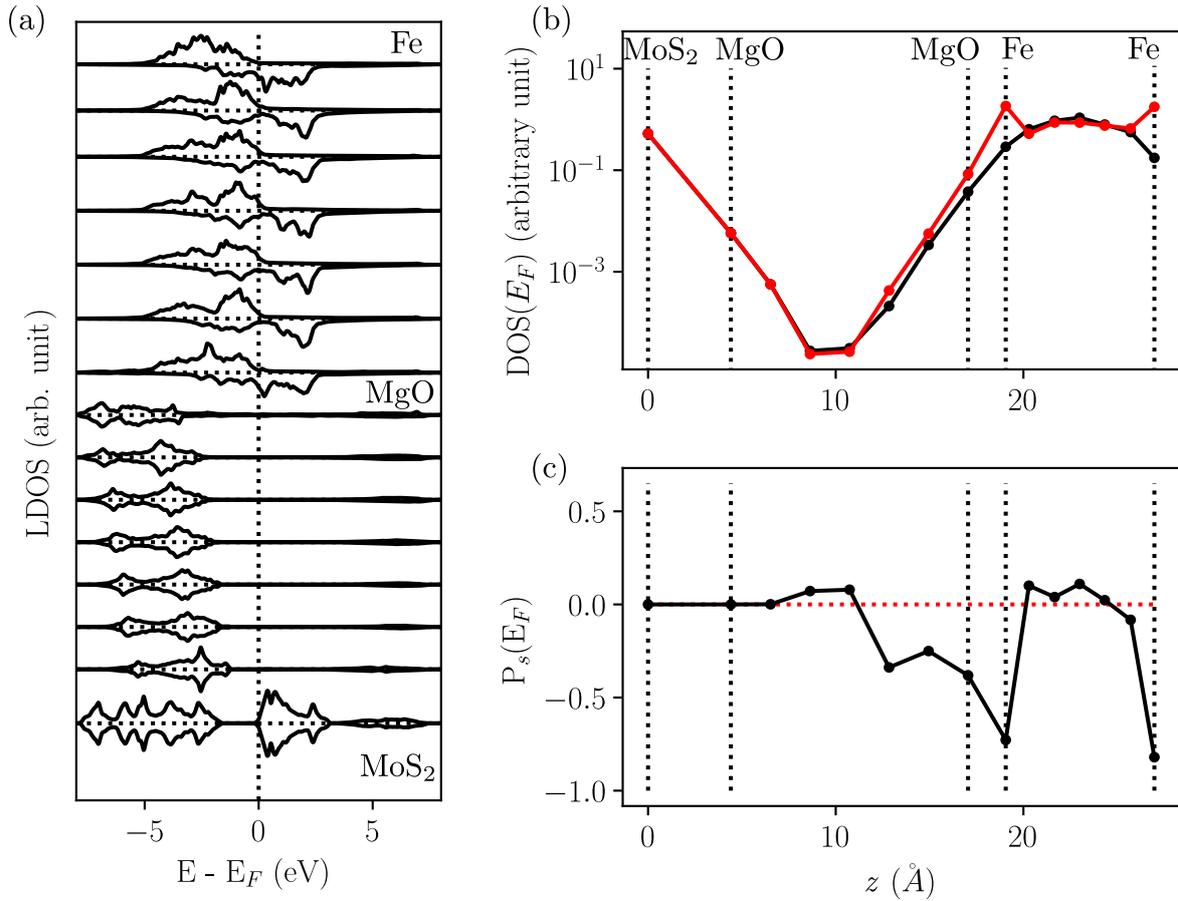


FIGURE 3.9 – (a) Densité d'états locale résolue en spin (les courbes positives et négatives représentent respectivement les électrons de spin majoritaire et minoritaire), (b) densité d'états au niveau de Fermi pour les électrons de spin minoritaire (courbe rouge) et de spin majoritaire (courbe noire) et (c) variations spatiales de la polarisation en spin au niveau de Fermi pour la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}}=7\text{MLs}$)/MoS₂

directe. Le maximum de la bande de valence (vers $E - E_F = -1.72$ eV) est désormais situé au point Γ plutôt qu'aux points K et K' de la zone de Brillouin [voir Fig 3.10.(c)]. On peut expliquer cela par le fait que le sommet de la bande de valence de MoS₂ en Γ implique principalement les orbitales atomiques Mo- d_{z^2} et S- p_z , ces dernières étant très sensibles aux couches atomiques adjacentes (donc à la présence de la couche de MgO), tandis que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence en K/K' n'impliquent pas de contribution des orbitales atomiques S- p_z [voir Sec 1.2.2]. La couleur des courbes dans la figure 3.10 indique la valeur moyenne de la composante de spin \hat{s}_z pour chacun des états de Bloch formant les bandes. La valeur moyenne de \hat{s}_z tend vers zéro près du sommet de la bande de valence au point Γ (le contraste de la courbe correspondant à cette bande diminue). Cela signifie que le spin est orienté dans le plan du monofeuillet de MoS₂ pour ces états. Ceci est dû à la compétition entre les effets du couplage spin-orbite et ceux de la proximité magnétique, ce qu'on détaillera par la suite.

Contrairement au cas d'un contact direct entre un métal ferromagnétique (FM) et

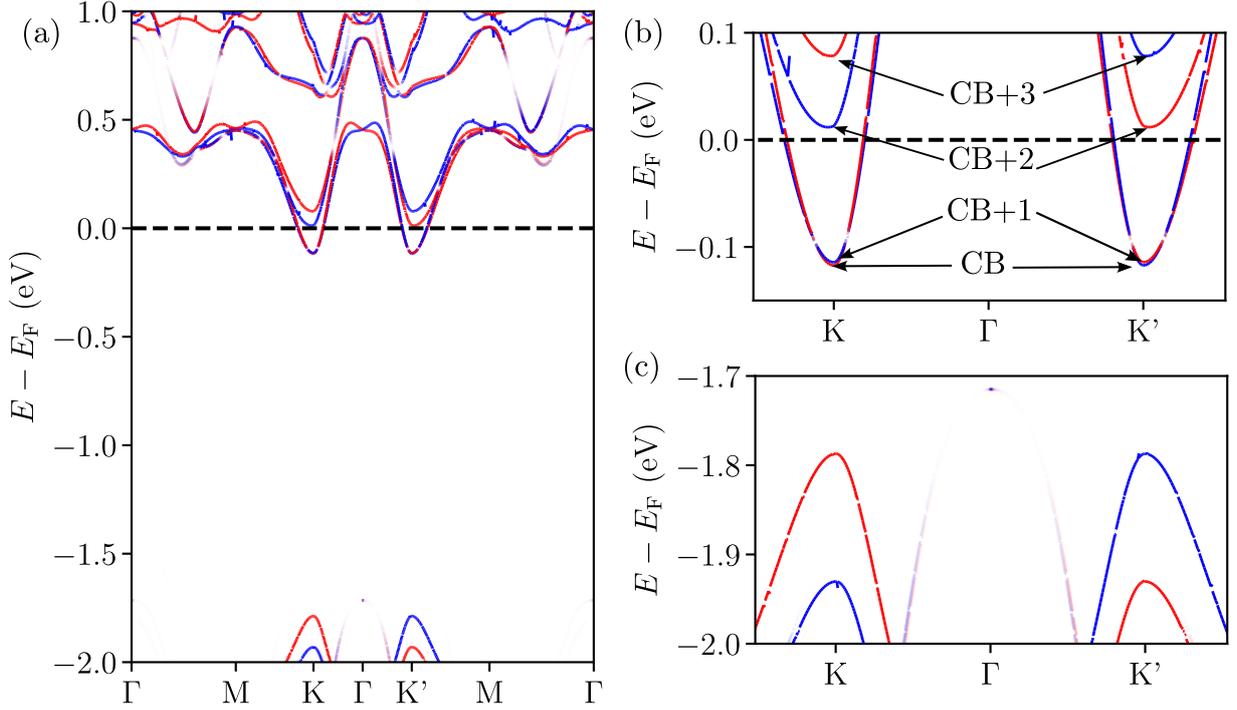


FIGURE 3.10 – (a) Contribution du feuillet de MoS₂ à la structure de bandes de la multicouche Fe/MgO/MoS₂. (b) Zoom sur les bandes de conduction et (c) zoom sur les bandes valence de MoS₂. Les bandes représentées en bleu (rouge) correspondent aux états électroniques pour lesquels $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ ($-\frac{\hbar}{2}$).

un feuillet de TMDC, l'insertion d'une fine couche de MgO permet d'éviter l'hybridation à l'interface métal/TMDC et l'apparition d'états d'interface dans la bande interdite du TMDC [132]. Cependant, l'insertion de la couche de MgO se fait au détriment de la nature du gap de MoS₂ qui devient indirect.

Nous avons également évalué les différences d'énergie ΔE_{CB_1} , ΔE_{VB} et ΔE_g qui caractérisent l'effet Zeeman des vallées pour cette multicouche [voir Table 3.1].

TABLEAU 3.1 – Tableau récapitulatif des différences d'énergies permettant d'estimer l'effet de la proximité magnétique sur les vallées en K et K' de MoS₂ dans la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}}=7\text{MLs}$)/MoS₂.

ΔE_{CB_1} (meV)	ΔE_{VB} (meV)	ΔE_g (meV)
0.01	0.05	0.04

Cet effet est faible pour la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}}=7\text{MLs}$)/MoS₂ : $\Delta E_g = 0.0378$ meV, ce qui correspond à un champ magnétique bien inférieur à 1T, donc relativement faible [voir section 1.3.5].

En conclusion, nous avons observé un transfert d'électrons du fer vers le feuillet de MoS₂. De plus, nous avons noté que la polarisation en spin au niveau de Fermi du gaz d'électrons transféré dans le monofeuillet de MoS₂ est négligeable, et que l'insertion de la barrière isolante de MgO prévient l'apparition d'états dans la bande interdite de MoS₂.

De surcroît, nous avons constaté que la proximité magnétique est minime, avec un effet Zeeman des vallées négligeable. Cela nous amène à nous interroger sur les conséquences d'une réduction de l'épaisseur du MgO sur ces phénomènes.

3.3 Influence d'une diminution de l'épaisseur de la couche de MgO

Nous allons maintenant examiner les conséquences de la réduction de l'épaisseur de MgO de 7 à 3 couches sur les phénomènes décrits ci-dessus, incluant la quantité de charge transférée dans le feuillet de MoS₂, la nature de sa bande interdite, l'effet Zeeman des vallées, ainsi que la dispersion et la texture de spin de la bande de valence près du point Γ .

3.3.1 Occupation des bandes de conduction de MoS₂ aux points K et K'

Nous avons d'abord représenté l'évolution des bandes de conduction de MoS₂ en fonction de l'épaisseur de MgO [voir Fig. 3.11].

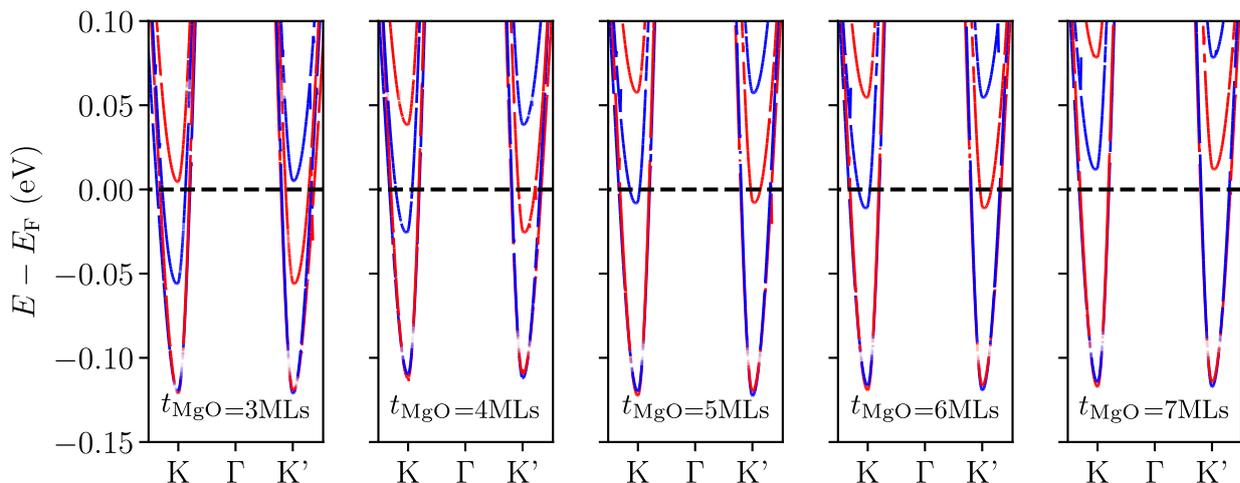


FIGURE 3.11 – Dispersion des bandes de conduction du feuillet de MoS₂ dans les multicouches Fe/MgO(t_{MgO})/MoS₂, pour plusieurs épaisseurs de la couche de MgO. Le couplage spin-orbite est pris en compte. Le code couleur indique la valeur de $\langle \hat{s}_z \rangle$ ($\frac{\hbar}{2}$ pour les courbes rouges, $-\frac{\hbar}{2}$ pour les courbes bleues).

On constate que l'occupation des bandes de conduction varie en fonction de l'épaisseur de la couche de MgO. Dans la figure 3.10.(b), nous avons nommé les bandes de conduction de MoS₂ de plus basse énergie "CB", "CB+1", "CB+2" et "CB+3". CB+2 et CB+3 correspondent aux minima de la bande de conduction de MoS₂ situés aux points Q et Q', à mi-chemin entre Γ et K/K'. Le décalage en énergie provoqué par la réduction de l'épaisseur de la couche de MgO n'est pas uniforme pour toutes ces bandes. Par exemple, l'énergie (relativement à E_F) du minimum des bandes de conduction CB et CB+1 et le nombre d'électrons occupant ces deux bandes demeurent pratiquement indépendants

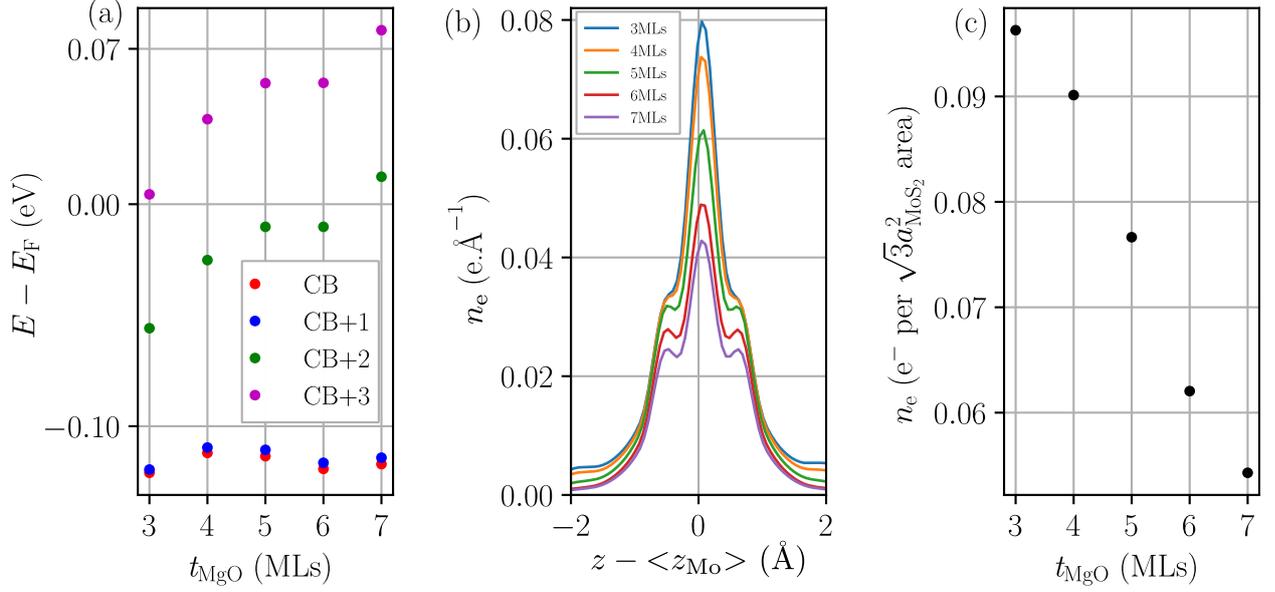


FIGURE 3.12 – (a) Énergie du minimum des bandes de conduction CB, CB+1, CB+2 et CB+3 du feuillet de MoS₂ aux points K de la zone de Brillouin, (b) répartition spatiale du gaz d'électrons occupant les bandes de conduction de la monocouche de MoS₂, (c) nombre total d'électrons injectés dans le feuillet de MoS₂, pour différentes épaisseurs de la couche de MgO.

de t_{MgO} : $E - E_F \simeq -0.12$ eV pour toutes les multicouches. En revanche, l'énergie du minimum des bandes de conduction CB+2 et CB+3 tend à décroître au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche de MgO diminue. Par exemple, pour $t_{\text{MgO}} = 7$ MLs, CB+2 est inoccupée, tandis qu'à partir de $t_{\text{MgO}} = 6$ MLs, CB+2 traverse le niveau de Fermi et s'enfonce progressivement vers des énergies plus basses quand l'épaisseur de la couche de MgO diminue. Ces observations confirment que l'énergie des minima des bandes de conduction de MoS₂ situés aux points K/K' de la zone de Brillouin hexagonale est moins sensible à la proximité des couches voisines que celle des bandes de conduction situées aux points Q et Q' de la zone de Brillouin de la maille hexagonale. Ceci est cohérent avec la comparaison de la structure de bandes de la monocouche de MoS₂ isolée et du cristal massif de MoS₂ [voir Fig.1.4]. Ces résultats sont illustrés sur la figure 3.12.(a).

C'est précisément la figure 3.12.(a) qui nous a permis de déterminer l'intervalle d'énergie sur lequel intégrer les courbes de DOS pour calculer la densité de charge transférée dans le feuillet de MoS₂ et correspondant à la partie occupée des bandes CB, CB+1 et CB+2. Ceci est illustré sur la figure 3.12.(b), qui présente la répartition spatiale $n_e(z)$ des charges transférées au feuillet de MoS₂, moyennée sur le plan (x,y) et pour des épaisseurs de la couche de MgO allant de 3 à 7 MLs. Il est clair que plus l'épaisseur de la couche de MgO est faible, plus cette densité de charge augmente, avec un pic de densité centré sur l'atome de Mo. La densité totale n_e du gaz bidimensionnel d'électrons transféré à la monocouche de MoS₂ est alors calculée en intégrant $n_e(z)$ sur la gamme de z attribuée au monofeuillet de MoS₂. La figure 3.12.(c) montre la charge n_e transférée par surface $\sqrt{3}a_{\text{MoS}_2}^2$ du feuillet de TMDC. Elle croît de manière monotone de 0.0543 à 0.0963, lorsque l'épaisseur de la couche de MgO est réduite de 7 à 3 monocouches. Cette étude montre clairement l'impact significatif de l'épaisseur de la barrière de MgO sur l'injection de charge dans le feuillet de

MoS₂ du système Fe/MgO/MoS₂. Ainsi, la modification de l'épaisseur du MgO pourrait offrir une voie de contrôle supplémentaire pour l'ingénierie des propriétés de ce système en vue d'applications potentielles en électronique, spintronique ou optoélectronique 2D.

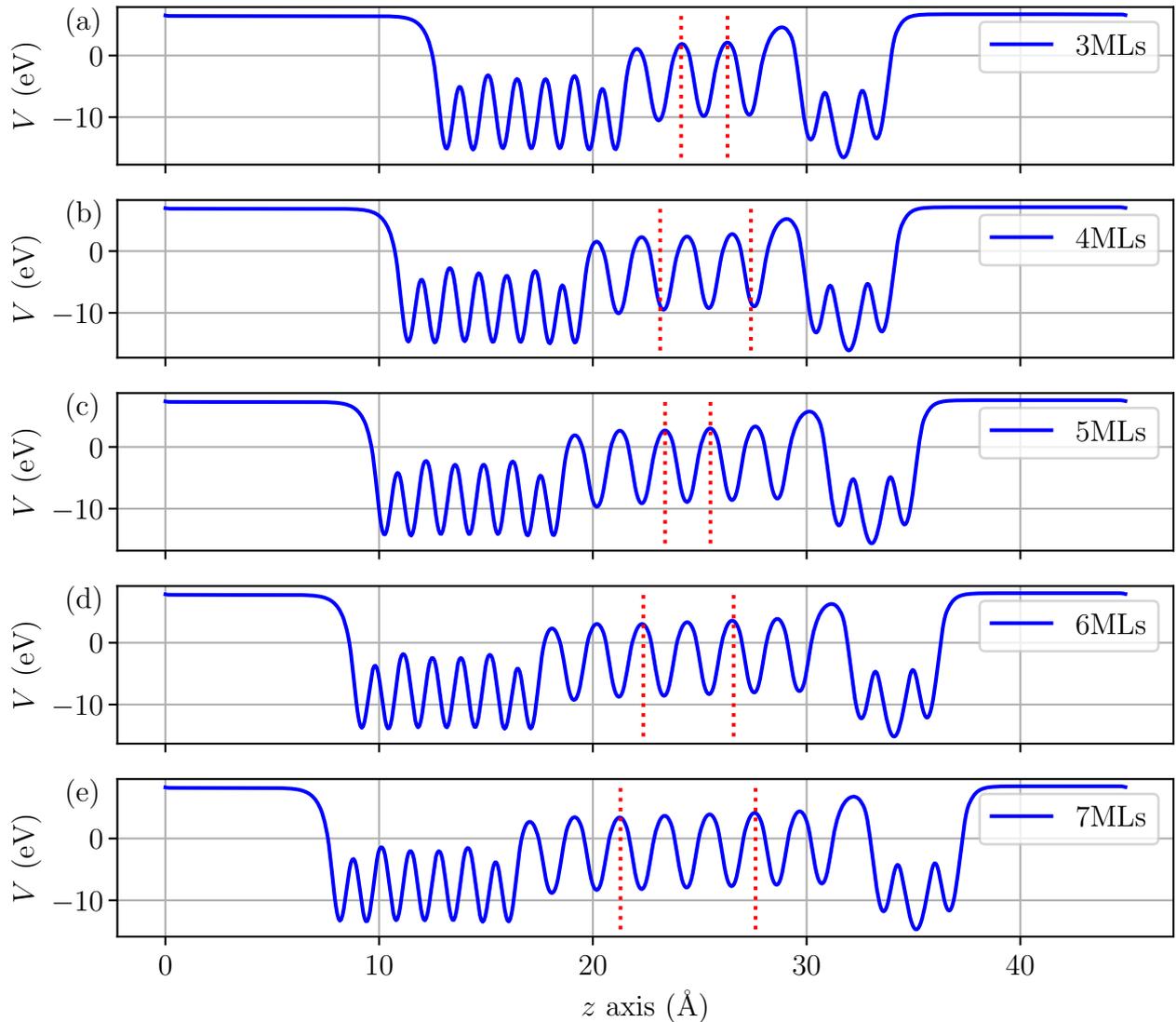


FIGURE 3.13 – Énergie potentielle électrostatique $\bar{V}(z)$ moyennée dans les plans (x,y) pour les multicouches Fe/MgO(t_{MgO})/MoS₂. Les lignes rouges donnent les valeurs de z_1 et z_2 ayant servi à calculer le champ électrique interne à la couche de MgO.

Conformément à ce qui a été décrit dans la section 3.2.1, un champ électrique interne E_{int} est créé au sein de la couche diélectrique de MgO. Ce phénomène est dû au transfert d'électrons depuis l'électrode de Fe vers la monocouche de MoS₂. Pour quantifier ce champ, nous avons calculé les variations spatiales de l'énergie potentielle électrostatique pour chacune des épaisseurs de la couche de MgO [voir Fig. 3.13]. E_{int} a été évalué de la façon suivante :

$$E_{\text{int}} = \frac{\bar{V}(z_1) - \bar{V}(z_2)}{z_1 - z_2} \quad (3.4)$$

avec $\bar{V}(z)$ l'énergie potentielle électrostatique tenant compte de la contribution des noyaux atomiques et du potentiel de Hartree moyennée sur le plan (x,y) .

E_{int} est estimé au centre de la couche de MgO, en choisissant des valeurs de z_1 et z_2 (repérées par des traits rouges sur la figure 3.13) qui excluent les couches d'interfaces Fe/MgO et MgO/MoS₂ (sauf pour $t_{\text{MgO}} = 3\text{MLs}$). Le champ électrique interne E_{int} est représenté sur la figure 3.14.(a) en fonction de l'épaisseur de la couche de MgO. On observe une augmentation de ce champ, de $0.12\text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ pour $t_{\text{MgO}} = 7\text{ MLs}$ à $0.24\text{ V}\cdot\text{\AA}^{-1}$ pour $t_{\text{MgO}} = 3\text{ MLs}$. Les variations de E_{int} en fonction de l'épaisseur de la couche de MgO suivent globalement celles de la densité n_e du gaz bidimensionnel d'électrons transféré depuis Fe vers MoS₂, comme on pourrait l'attendre d'un modèle simplifié de condensateur. Un phénomène de distorsion polaire (« *buckling* »), préalablement défini dans la section 3.2.1, se manifeste également dans les couches atomiques de MgO [voir Fig.3.14.(b)]. Ce « *buckling* » est dû au mouvement des cations de Mg et anions de O dans le champ \vec{E}_{int} . En excluant l'interface Fe/MgO, le « *buckling* » observé est positif, ce qui est en adéquation avec le mouvement attendu des cations de Mg dans la direction du champ électrique interne (c'est-à-dire vers MoS₂) et des anions d'oxygène dans la direction opposée (vers Fe). La valeur de ce décalage au centre de la couche de MgO augmente avec le champ électrique interne, passant de 0.04 \AA pour $t_{\text{MgO}} = 7\text{ MLs}$ à 0.09 \AA pour $t_{\text{MgO}} = 3\text{ MLs}$.

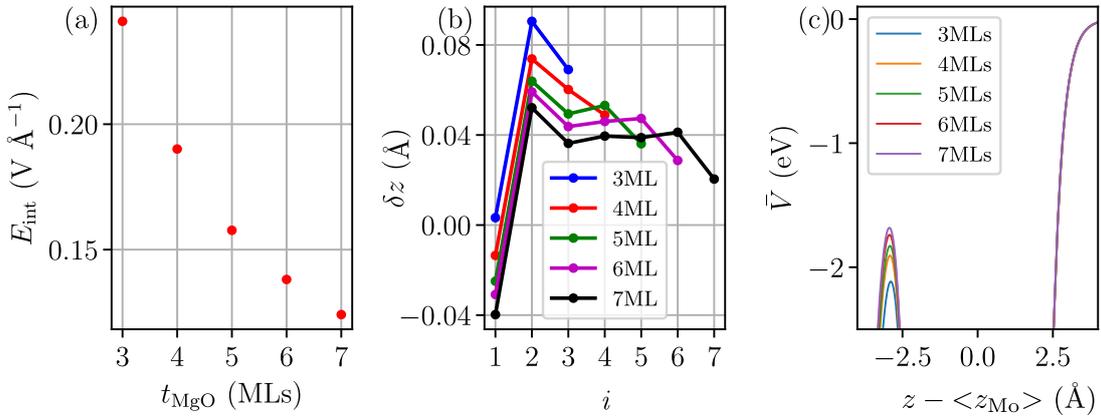


FIGURE 3.14 – (a) Variation du champ électrique interne E_{int} en fonction de l'épaisseur de MgO. (b) Évolution du « *buckling* » en fonction de l'indice i de la couche de MgO. (c) Variations spatiales de l'énergie potentielle électrostatique $\bar{V}(z)$ moyennée dans les plans (x,y) près du gap de van der Waals, pour plusieurs épaisseurs de la couche de MgO.

La différence entre les énergies potentielles électrostatiques $\bar{V}(z)$ calculées près des atomes de la couche de MoS₂ pour différentes épaisseurs de MgO est très faible, sauf dans le gap de van der Waals entre la couche atomique supérieure de MgO et celle de S d'interface [voir figure 3.14.c]. Cela conduit à une augmentation du champ électrique dans le gap de van der Waals, ce qui est probablement à l'origine de l'augmentation des effets de couplage spin-orbite de type Rashba/Dresselhaus qui seront discutés dans les sections suivantes.

3.3.2 Nature de la bande interdite de MoS₂

Le changement de la nature de la bande interdite du feuillet de MoS₂, de directe aux points K/K' pour une couche isolée à indirecte de Γ à K/K' pour une monocouche de MoS₂ dans une multicouche Fe/MgO/MoS₂, se produit au-dessus d'une épaisseur critique de la couche de MgO. La figure 3.15 montre la dispersion des bandes de valence de MoS₂ pour différentes épaisseurs de la couche de MgO. L'épaisseur maximale de MgO pour laquelle la bande interdite du feuillet de MoS₂ est directe est $t_{\text{MgO}} = 4$ MLs. La différence entre les énergies des maxima des bandes de valence (MBV) en K/K' et en Γ devient négative pour $t_{\text{MgO}} \geq 5$ MLs. A partir de cette épaisseur, la bande interdite de MoS₂ devient indirecte. Ceci est principalement dû à une forte modification de l'énergie du maximum de la bande de valence en Γ : la différence d'énergie [$E_{\text{MBC}}(\text{K/K}') - E_{\text{MBV}}(\Gamma)$] entre le minimum de la bande de conduction (MBC) en K/K' et le MBV en Γ diminue de 0.16 eV, lorsque t_{MgO} augmente de 3 à 7 MLs, tandis que la différence d'énergie [$E_{\text{MBC}}(\text{K/K}') - E_{\text{MBV}}(\text{K/K}')$] est moins sensible à l'épaisseur de la couche de MgO. Ces observations ne sont pas surprenantes : le sommet de la bande de valence en Γ implique principalement les orbitales atomiques Mo- d_{z^2} et S- p_z , ces dernières étant très sensibles à la nature des couches atomiques voisines (c'est-à-dire à l'épaisseur de la couche de MgO), alors que le MBC et le MBV en K/K' n'impliquent pas de contributions des orbitales atomiques S- p_z [voir Sec 1.2.2].

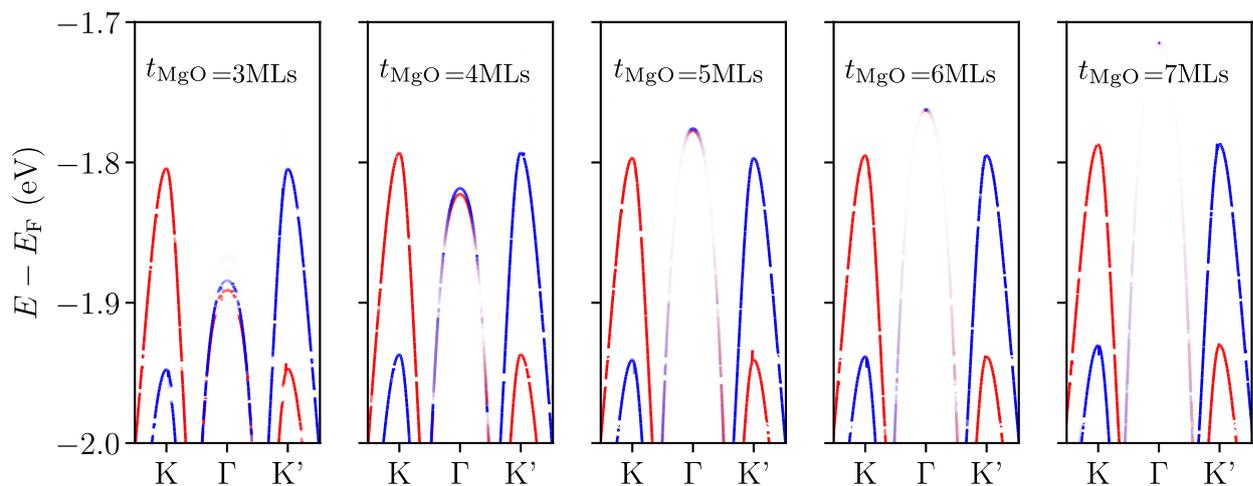


FIGURE 3.15 – Dispersion des bandes de valence de MoS₂ dans les multicouches Fe/MgO(t_{MgO})/MoS₂ le long de la direction K- Γ -K' pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de la couche de MgO. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

Plusieurs facteurs interdépendants peuvent être invoqués pour expliquer pourquoi la contribution des orbitales p_z des atomes de S à l'interface et l'énergie du MBV en Γ varient avec t_{MgO} . Comme nous le verrons ultérieurement, une hybridation entre les orbitales atomiques de Mo, S, Mg et O se produit lorsque les bandes de MgO et de MoS₂ ont des énergies proches. Or, l'énergie et le nombre des bandes de MgO sont fortement dépendants de l'épaisseur de la couche de MgO, surtout quand ces couches deviennent extrêmement fines. De plus, l'énergie des bandes de MgO est décalée par le champ électrique interne résultant du transfert de charge. Ce champ existe à la fois dans la couche de MgO et dans

le gap de van der Waals entre MgO et MoS₂.

En résumé, l'énergie du MBV en Γ du feuillet de MoS₂ varie lors de la réduction de l'épaisseur de la couche de MgO. Cela est probablement davantage dû à la modification de la densité du gaz d'électrons transféré au feuillet de MoS₂ et à l'interaction avec les bandes de MgO, plutôt qu'à une modification de la largeur de l'espace de van der Waals. En effet, la distance interatomique à l'interface entre MgO et S demeure essentiellement constante, autour de 2.85 Å (à l'exception peut-être de la multicouche avec $t_{\text{MgO}} = 3$ MLs, où cette distance décroît légèrement jusqu'à 2.8 Å).

3.3.3 Influence de la proximité magnétique sur les bandes d'énergie de MoS₂ aux points K et K' en fonction de t_{MgO}

Ce paragraphe décrit l'influence de l'épaisseur de la couche de MgO sur la levée de dégénérescence en spin des bandes de conduction, induite par le couplage spin-orbite et la proximité magnétique en chacune des vallées K et K' et sur la levée de dégénérescence induite par les effets de proximité magnétique entre les bandes de valence et de conduction de la vallée K et celles de la vallée K' (effet Zeeman des vallées).

La séparation en spin des bandes de conduction d'une même vallée induit par le couplage spin-orbite diminue de 3 meV pour $t_{\text{MgO}} = 7$ MLs (une valeur proche de celle indiquée dans la référence [72] pour la couche isolée de MoS₂) à 1.6 meV pour $t_{\text{MgO}} = 3$ MLs. La proximité magnétique tend donc à réduire la levée de dégénérescence entre les deux bandes de conduction d'une même vallée (K ou K').

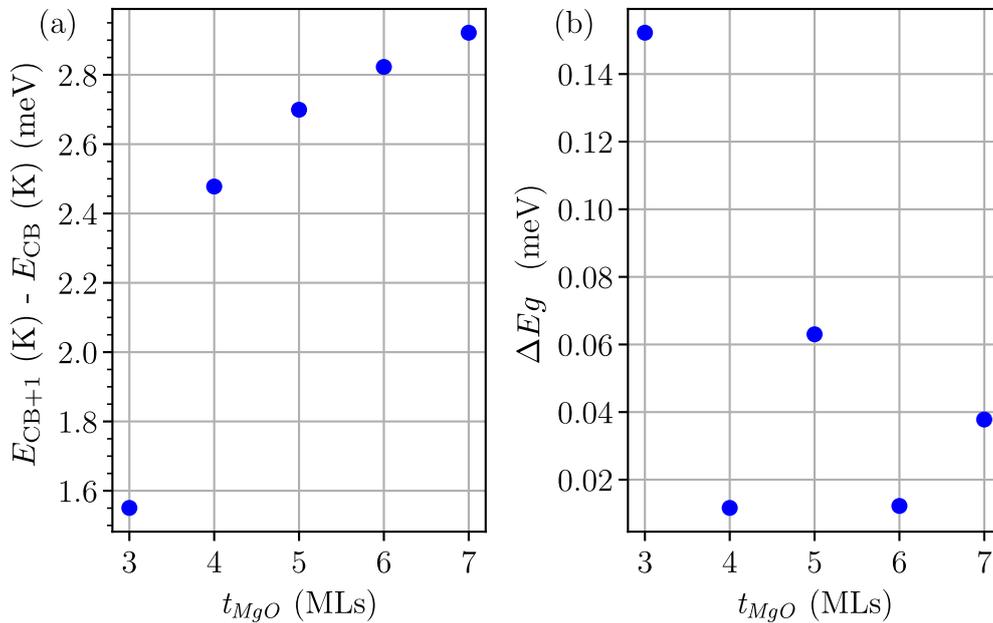


FIGURE 3.16 – (a) Différence d'énergie entre le bas des bandes de conduction CB et CB+1 au point K et (b) Effet Zeeman des vallées ΔE_g pour Fe/MgO(n MLs)/MoS₂.

La différence d'énergie ΔE_g signe de la levée de la dégénérescence entre les bandes de conduction et de valence des vallées K et K' est d'environ 0.145 meV pour $t_{\text{MgO}} = 3$ MLs, c'est-à-dire pour la plus faible épaisseur considérée, pour laquelle les effets de proximité

magnétique sont les plus forts. Cette valeur correspond à un champ magnétique effectif d'environ 1T. L'effet Zeeman des vallées devient négligeable et difficile à calculer précisément pour des couches de MgO plus épaisses. C'est ce qu'illustre la figure 3.16 avec un effet Zeeman des vallées inférieur à 0.1 meV et qui semble varier de façon non monotone avec t_{MgO} . On a donc un effet Zeeman des vallées qui est négligeable pour ces systèmes, si on compare ces valeurs de la levée de dégénérescence de vallées avec celles obtenues pour d'autres hétérostructures [voir chapitre 5 et 6] ou reportées dans la littérature. Ce n'est pas étonnant, car même pour $t_{\text{MgO}} = 3$ MLs, la distance entre le dernier plan atomique de Fe et le plan atomique de Mo est de l'ordre de 10.6 Å, ce qui est trop élevé pour que la proximité magnétique puisse efficacement séparer en énergie les vallées K et K' des dichalcogénures de métaux de transitions.

Polarisation en spin du gaz d'électrons injecté dans MoS₂ : cas limite de Fe/MgO($t_{\text{MgO}}=3$ MLs)/MoS₂

Nous avons évalué si le gaz d'électrons injecté dans MoS₂ est polarisé en spin lorsque l'épaisseur de MgO est réduite à 3 couches atomiques, la plus faible épaisseur de la couche de MgO que nous avons considérée. La couche ferromagnétique est alors beaucoup plus proche du feuillet de MoS₂. Tout comme pour le système Fe/MgO(7 MLs)/MoS₂, nous avons calculé la densité d'états locale sans tenir compte du couplage spin-orbite [voir Fig. 3.17.(a)]. Nous avons constaté que le niveau de Fermi est toujours localisé dans les bandes de conduction de MoS₂. Nous avons calculé la densité d'états au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire et pour les couches atomiques successives [voir Fig. 3.17.(b)].

Comme dans la section 3.2, nous avons observé que la densité d'états n'est pas la même à l'interface Fe/MgO pour les électrons de spin minoritaire et majoritaire. Cette différence est présente jusqu'à la deuxième couche de MgO, puis elle diminue drastiquement à l'interface MgO/MoS₂, jusqu'à disparaître dans le feuillet de MoS₂. Nous avons tracé la polarisation en spin correspondante dans la figure 3.17.(c) : la polarisation en spin du gaz d'électrons est de -38% dans la couche de MgO à l'interface Fe/MgO et de -0.05% dans le monofeuillet de MoS₂. Cette valeur est négligeable même si elle est supérieure à celle obtenue pour une épaisseur de MgO de 7 MLs. Finalement, même en réduisant l'épaisseur de la couche de MgO, le gaz d'électrons injecté dans MoS₂ n'est pas significativement polarisé en spin.

3.3.4 Levée de dégénérescence et dispersion de la bande de valence au voisinage de Γ

Bien qu'on ait vu précédemment que les effets magnétiques sont négligeables pour les vallées situées aux points K et K', ils ne le sont pas forcément pour les bandes de valence au voisinage de Γ . La figure 3.18 montre la dispersion des bandes de MoS₂ près du sommet de la bande de valence en Γ , calculée pour les multicouches Fe/MgO(t_{MgO})/MoS₂ avec différentes épaisseurs de la couche de MgO. La levée de la dégénérescence entre les deux bandes représentées dans cette figure est due à l'effet du couplage spin-orbite et à la proximité magnétique; les contributions respectives de ces deux effets à la levée de dégénérescence des bandes seront analysées et discutées dans la section 3.3.7, où nous

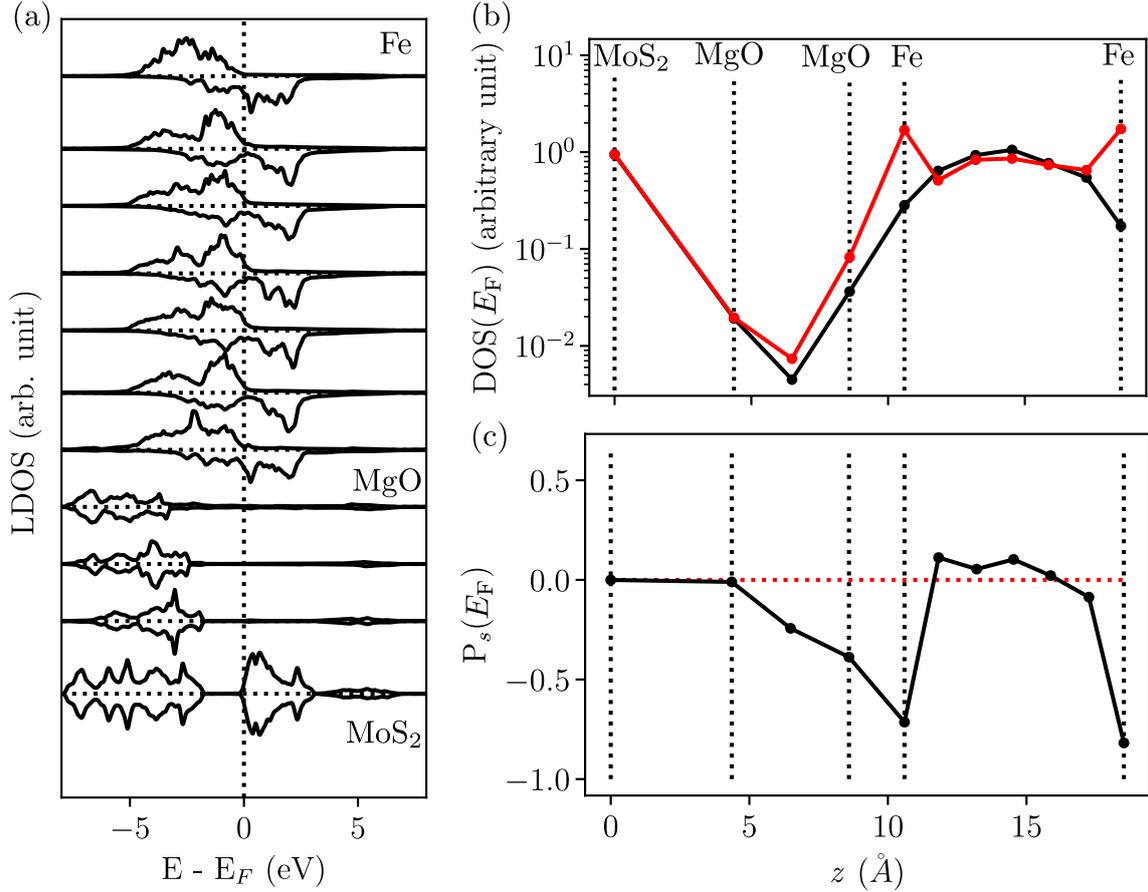


FIGURE 3.17 – (a) Densité d'états locale résolue en spin pour les couches atomiques. Les courbes positives (négatives) correspondent aux électrons de spin majoritaire (minoritaire). (b) densité d'état au niveau de Fermi pour les électrons de spin minoritaire (courbe rouge) et de spin majoritaire (courbe bleue) et (c) variations spatiales de la polarisation en spin au niveau de Fermi pour Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 3$ MLs)/MoS₂.

comparerons la structure des bandes de valence calculée à partir des principes premiers avec celle calculée à partir d'un Hamiltonien modèle prenant en compte tous ces effets. La levée de dégénérescence et la dispersion des bandes de valence de MoS₂ calculées le long de la direction Γ -X pour les multicouches Fe/MgO(t_{MgO})/MoS₂ ressemblent beaucoup au spectre d'énergie calculé à partir d'un modèle simple de gaz d'électrons bidimensionnel avec un couplage spin-orbite de type Rashba, immergé dans un champ magnétique d'échange perpendiculaire faible ($t_{\text{MgO}} = 7$ MLs) ou plus fort ($t_{\text{MgO}} = 3 - 6$ MLs) [77, 210-213].

La figure 3.18 montre que la différence d'énergie entre les bandes en Γ croît continuellement lorsque l'épaisseur de la couche de MgO diminue, passant de 0.24 meV pour $t_{\text{MgO}} = 7$ MLs à 7.2 meV pour $t_{\text{MgO}} = 3$ MLs, indiquant que les phénomènes physiques responsables de la levée de la dégénérescence ont un impact plus significatif pour des couches de MgO plus minces.

La figure 3.18 montre aussi que la dispersion des bandes de valence n'est pas isotrope : la courbure de la bande est plus importante le long de Γ -Y que le long de Γ -X, signifiant que deux masses effectives différentes m_x^* et m_y^* sont nécessaires pour décrire correctement la dispersion des bandes. Cette anisotropie est une conséquence de l'anisotropie de l'in-

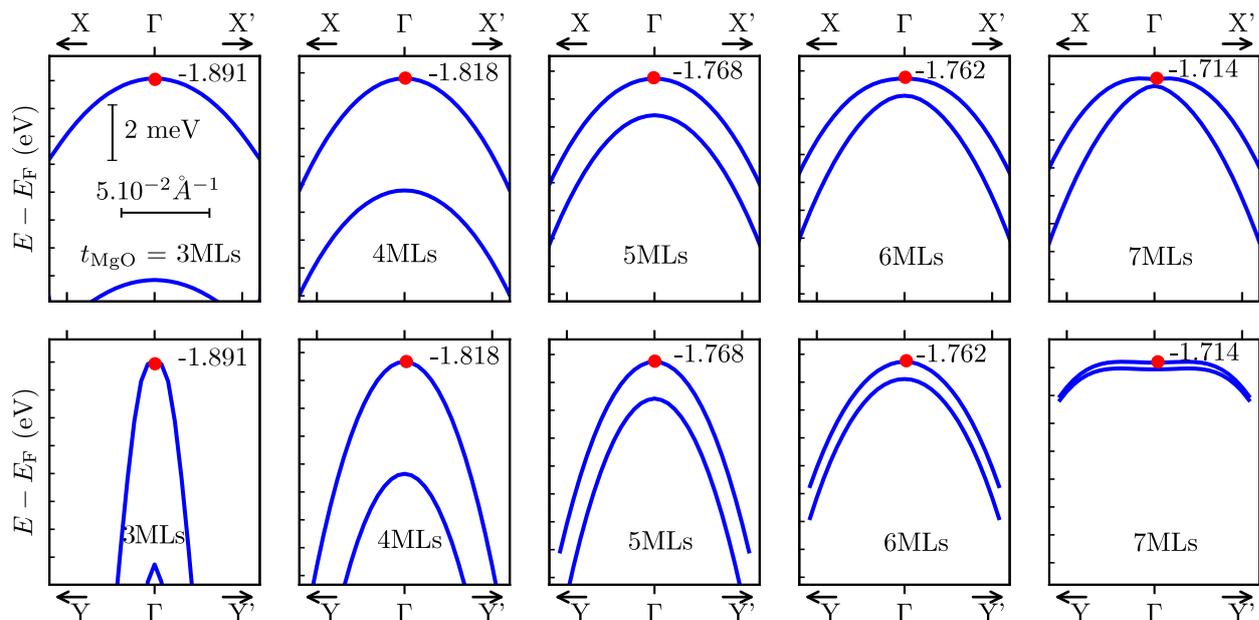


FIGURE 3.18 – Dispersion des bandes près du sommet de la bande de valence en Γ , calculée pour des vecteurs d'onde de Bloch le long de la direction Γ – X (panneaux supérieurs) et le long de la direction Γ – Y (panneaux inférieurs). De gauche à droite, les panneaux correspondent à des multicouches de $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ avec $t_{\text{MgO}}=3, 4, 5, 6$ et 7 couches atomiques.

terface MgO/MoS_2 [voir Fig. 3.1.c], où la maille hexagonale de la monocouche de MoS_2 et la maille rectangulaire du dernier plan atomique de MgO sont juxtaposées (la cellule primitive de la multicouche ne présente pas de symétrie hexagonale).

La dispersion de ces bandes de valence et la levée de la dégénérescence en énergie n'est pas la même pour $t_{\text{MgO}} = 7$ et 3 MLs que pour $t_{\text{MgO}} = 4, 5$ et 6 MLs. En effet, la figure 3.18 montre que les bandes de valence deviennent anormalement plates le long de Γ – Y pour $t_{\text{MgO}} = 7$ MLs. Pour $t_{\text{MgO}} = 3$ MLs, la monocouche de MoS_2 contribue en fait à 4 bandes électroniques différentes au lieu de 2, dans une petite plage d'énergie de 26 meV près du sommet de la bande de valence en Γ ; seules les deux bandes ayant l'énergie la plus basse et présentant les contributions de MoS_2 les plus élevées sont représentées dans la figure 3.18. Nous verrons dans la section suivante que les différences observées pour $t_{\text{MgO}} = 3$ et 7 MLs sont une conséquence de l'interaction ou de l'hybridation entre les bandes de valence de MoS_2 et celles de MgO .

3.3.5 Hybridation/interaction entre les bandes de valence de MoS_2 et de MgO

La figure 3.19 compare les contributions à la structure de bandes de la monocouche de MoS_2 et de la couche de MgO qui lui est adjacente, sur une gamme plus large que celle de la figure 3.18 (la levée de la dégénérescence en énergie des bandes de valence de MoS_2 discutée dans la section 3.3.4 n'est pas visible à cette échelle). Cette figure explique pourquoi les bandes de valence de MoS_2 affichent une dispersion différente le long de Γ – Y et Γ – X : cela est dû à la présence de bandes de MgO qui sont plus dispersives le long de

Γ – Y que le long de Γ – X . En raison de cette différence de dispersion des bandes de MgO, les bandes de valence de MoS₂ de plus haute énergie et celles de MgO se chevauchent le long de Γ – Y , présentant un anticroisement qui affecte localement la dispersion des bandes de MoS₂.

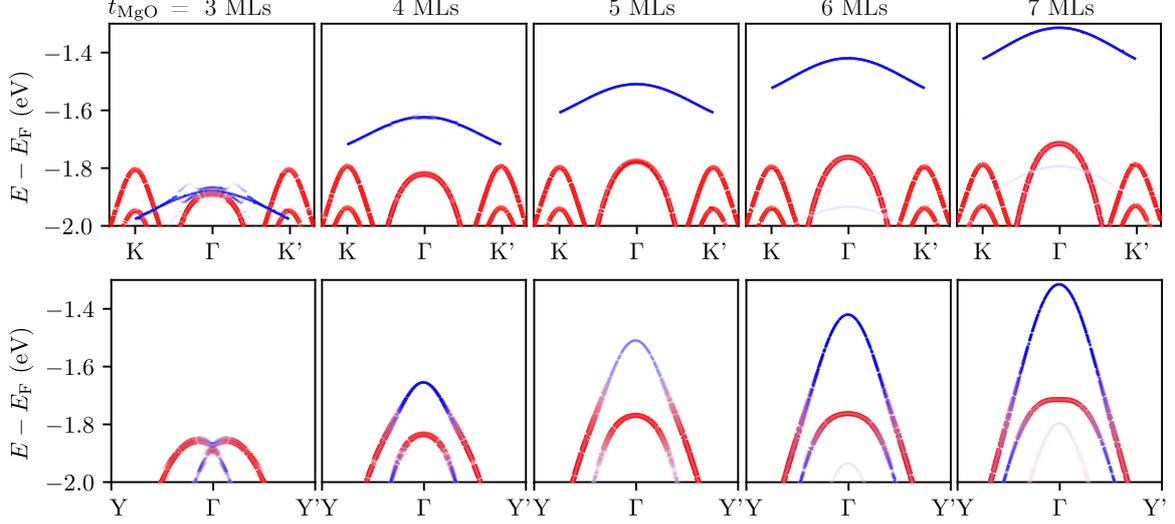


FIGURE 3.19 – Contributions de la monocouche de MgO d’interface (lignes bleues) et de la monocouche de MoS₂ (lignes rouges) aux bandes de valence des multicouches Fe/MgO(t_{MgO})/MoS₂, pour les épaisseurs de la couche de MgO variant entre 3 et 7 monocouches et pour des vecteurs d’onde de Bloch orientés le long de Γ – X (panneaux supérieurs) et le long de Γ – Y (panneaux inférieurs).

Le sommet des bandes de MgO se déplace vers des énergies plus basses lorsque l’épaisseur de la couche de MgO diminue, en raison de l’augmentation du champ électrique interne dans la couche de MgO. Il atteint le maximum de la bande de valence de MoS₂ en Γ pour $t_{\text{MgO}} = 3$ MLs, engendrant une forte hybridation, près de Γ , entre les deux bandes de valence de MoS₂ (séparées par le couplage spin-orbite et l’effet Zeeman) et deux bandes de MgO (une pour chaque état de spin). L’anti croisement entre ces deux familles de bandes se produit également le long de Γ – X à partir de cette faible épaisseur de MgO.

Une seconde bande de MgO peut finalement être observée à des énergies plus basses dans cette figure. Même si la contribution de la monocouche de MgO d’interface est plus faible pour cette bande (qui n’apparaît que comme une ligne peu contrastée dans la figure 3.19), sa présence modifie légèrement la dispersion des bandes de valence de MoS₂ pour $t_{\text{MgO}} = 7$ MLs. Pour cette épaisseur de MgO, la différence entre les énergies des bandes de MgO et de MoS₂ devient plus petite près de Γ et les bandes de MoS₂ perdent leur forme parabolique, en particulier le long de Γ – Y , en raison des interactions entre ces bandes à travers l’interface.

3.3.6 Texture de spin au voisinage de Γ

Cette section décrit l’orientation du vecteur $\langle \hat{S} \rangle$ en fonction du vecteur de Bloch (k_x, k_y) et de l’épaisseur de la couche de MgO, pour les deux bandes de valence de plus haute énergie décrites dans la figure 3.18. Comme la dispersion des états électroniques de

la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 3$ MLs)/MoS₂ est fortement perturbée par l'hybridation entre les bandes de MoS₂ et celles de MgO près du sommet des bandes de valence de MoS₂ en Γ , nous avons choisi de ne pas décrire la texture de spin de cette multicouche, qui n'est pas représentative de celles du reste de la famille Fe/MgO(t_{MgO})/MoS₂. Nous avons plutôt préféré dégager des tendances générales, en nous concentrant sur les multicouches avec $t_{\text{MgO}} = 4, 5, 6$ et 7 MLs.

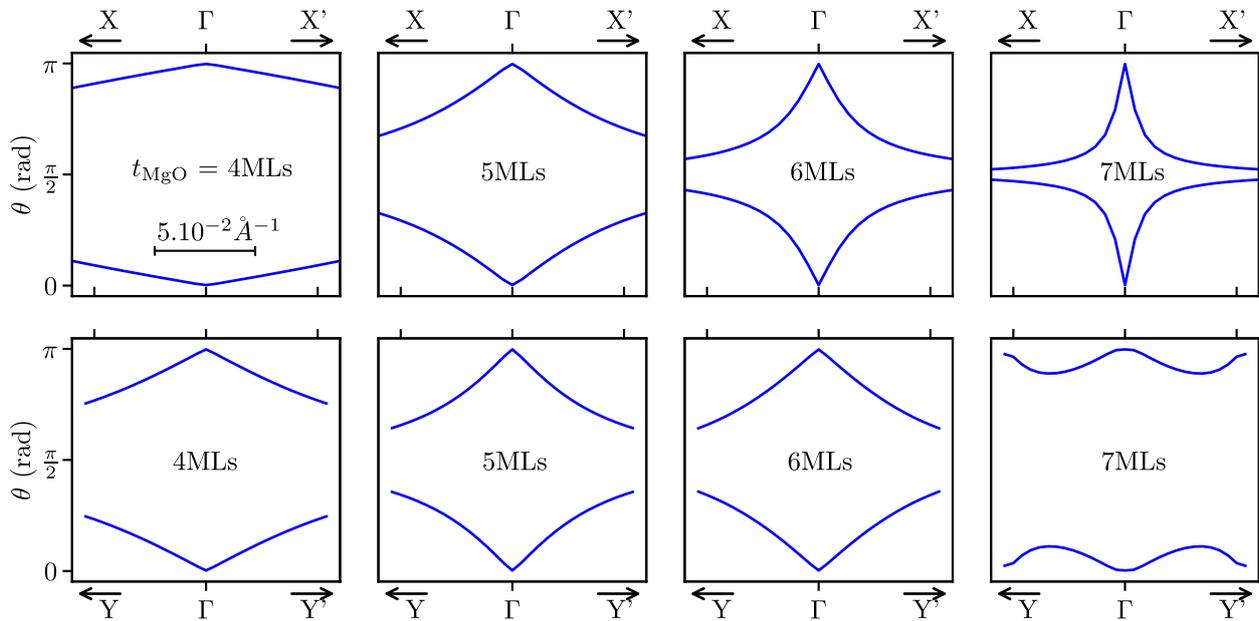


FIGURE 3.20 – Angle θ entre le vecteur $\langle \hat{S} \rangle$ et l'axe z , calculé à partir des calculs *ab initio*, au voisinage du sommet des bandes de valence de MoS₂ en Γ , pour des multicouches Fe/MgO(t_{MgO})/MoS₂ avec $t_{\text{MgO}} = 4, 5, 6$ et 7 monocouches et pour les vecteurs d'onde de Bloch orientés le long de la direction Γ -X (panneaux supérieurs) et le long de la direction Γ -Y (panneaux inférieurs).

La figure 3.20 montre les variations de l'angle θ entre le vecteur de spin $\langle \hat{S} \rangle$ et l'axe z , calculées pour les deux bandes de valence de plus haute énergie, pour de petits vecteurs de Bloch orientés le long de Γ -X et de Γ -Y et pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche de MgO. Le spin, pour ces deux bandes de valence, est toujours perpendiculaire à la couche de MoS₂ au centre Γ de la zone de Brillouin ($\theta=0$ ou π). La composante du vecteur de spin perpendiculaire à la couche de MoS₂ diminue lorsque la norme du vecteur de Bloch augmente le long de la direction Γ -X (voir les panneaux supérieurs de la figure 3.20), au profit de sa projection dans le plan. Ce basculement du spin de principalement hors du plan en Γ à principalement dans le plan loin de Γ se produit pour des vecteurs de Bloch plus petits pour les couches de MgO plus épaisses. Ceci est dû au fait que les effets de proximité magnétique, qui tendent à aligner le spin soit parallèlement, soit antiparallèlement au champ magnétique d'échange, augmentent lorsque l'épaisseur de la couche de MgO diminue. Inversement, le champ électrique dû aux réorganisations électroniques et les effets de couplage spin-orbite associés tendent à mettre le spin dans le plan de la couche de MoS₂ et à dominer les effets de la proximité magnétique pour les couches de MgO plus épaisses. Les variations de θ le long de la direction Γ -Y (panneaux inférieurs de la figure 3.20) montrent un comportement similaire, sauf pour la couche de MgO la plus épaisse : en raison de l'interaction avec la bande de MgO de plus basse

énergie représentée par une ligne claire dans la figure 3.19, la composante du vecteur $\langle \hat{S} \rangle$ perpendiculaire au plan atomique de MoS₂ ne diminue pas de manière monotone lorsque $|k_y|$ augmente, pour Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 7$ MLs)/MoS₂.

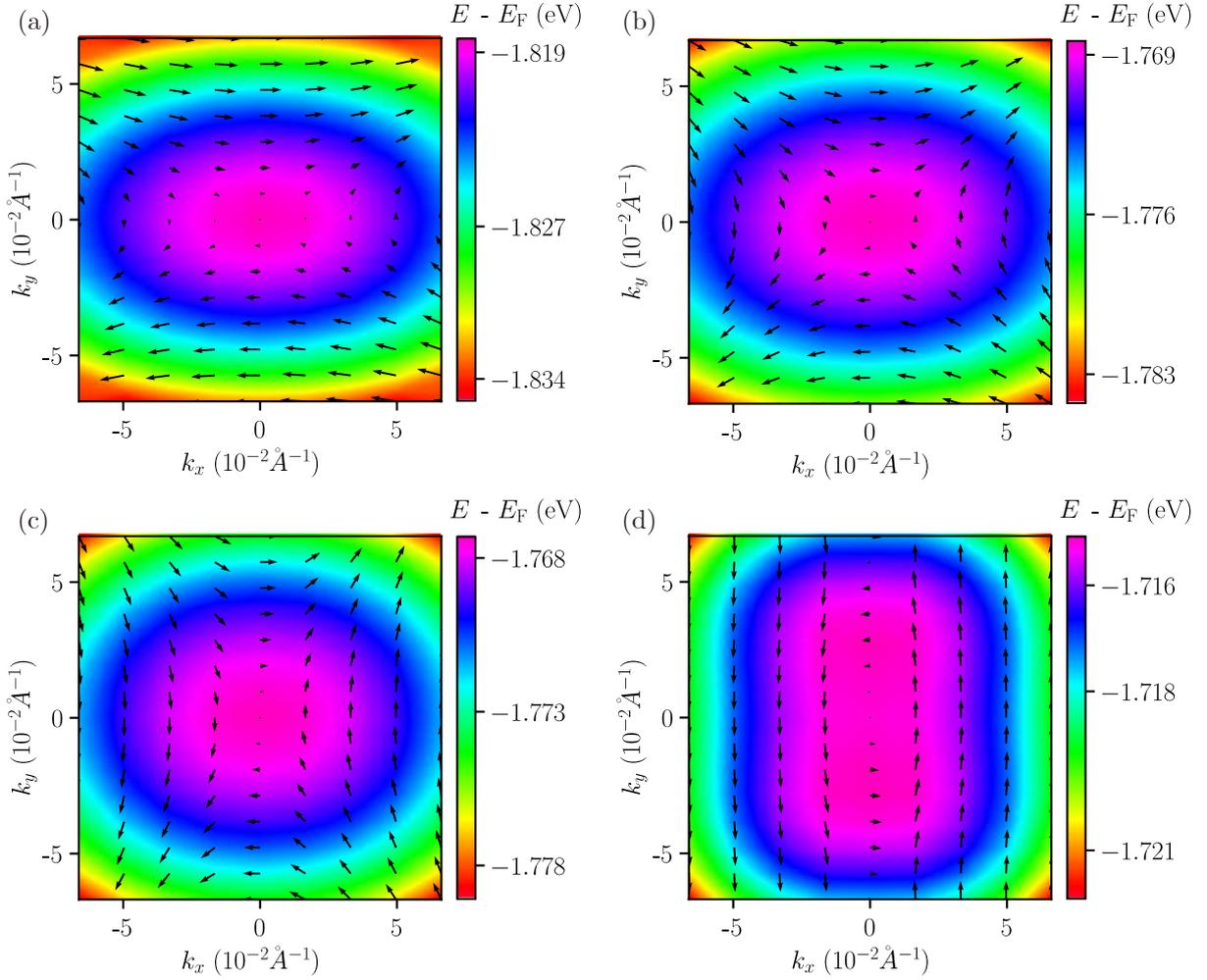


FIGURE 3.21 – Norme et direction de la projection dans le plan des couches du vecteur spin $\langle \hat{S} \rangle$ calculées près de Γ à partir des calculs *ab initio*, pour la bande de valence de MoS₂ d'énergie la plus élevée et pour des multicouches Fe/MgO/MoS₂ avec (a) $t_{\text{MgO}} = 4$ monocouches, (b) 5 monocouches, (c) 6 monocouches et (d) 7 monocouches. Le code couleur indique la dispersion de la bande de valence près de Γ .

La figure 3.21 montre la norme et la direction de la projection dans le plan du feuillet de MoS₂ du vecteur $\langle \hat{S} \rangle$, calculées pour la bande de valence du plan de MoS₂ de plus haute énergie montrée dans la figure 3.18. Cette texture de spin est tracée pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de la couche de MgO et en fonction de k_x et k_y . Le code couleur utilisé pour tracer cette figure décrit la dispersion de cette bande hors de Γ . La forme ellipsoïdale des lignes d'énergie constante observée dans les panneaux correspondant à $t_{\text{MgO}} = 4, 5$ et 6 MLs est principalement due à l'anisotropie de l'interface MgO/MoS₂ (qui existerait également si la bicouche Fe/MgO n'était pas déformée). Cette forme ellipsoïdale ne disparaît qu'aux épaisseurs de la couche de MgO pour lesquelles une hybridation ou une interaction se produit entre les bandes de MgO et celles de MoS₂. La texture de spin calculée pour la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 5$ MLs)/MoS₂ est caractéristique de celle

calculée précédemment [76, 214-218] pour un gaz d'électrons bidimensionnel soumis à une interaction de Dresselhaus [74, 219]. La texture de spin est plus compliquée pour $t_{\text{MgO}} = 4$ et 6 MLs : les interactions de Rashba et de Dresselhaus contribuent probablement toutes les deux dans ces cas. La texture de spin devient très particulière pour $t_{\text{MgO}} = 7$ MLs. Dans ce dernier cas, en raison de l'hybridation entre les bandes de MgO et de MoS₂, le vecteur spin pointe principalement dans la direction Γ -Y. On obtient alors une texture de spin persistantes [voir section 1.16].

Nous avons obtenu des textures de spin similaires pour la deuxième bande de valence près de Γ , mais avec une direction opposée de la projection dans le plan du vecteur $\langle \hat{S} \rangle$ [voir annexe 6.3].

3.3.7 Analyse de la dispersion et de la texture de spin des bandes de valence près de Γ avec un Hamiltonien modèle

D'après la forme des textures de spin et compte tenu des phénomènes physiques évoqués ci-dessus, on peut proposer un Hamiltonien modèle pour représenter la levée de dégénérescence et la texture de spin des bandes de valence de plus haute énergie près de Γ . Ce Hamiltonien tient compte des interactions que sont : (1) le couplage spin-orbite dû à l'absence de symétrie d'inversion, qui se manifeste par une combinaison des effets Rashba et Dresselhaus et (2) l'effet Zeeman dû à la proximité de la couche ferromagnétique de Fe. Nous verrons par la suite que cet Hamiltonien est suffisant pour décrire les propriétés physiques du système. Pour estimer les contributions relatives des effets Rashba, Dresselhaus et Zeeman, nous avons comparé la structure de bandes calculée par des méthodes basées sur la DFT près du sommet des bandes de valence en Γ aux valeurs propres que nous avons obtenus pour un Hamiltonien effectif de type $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ (2×2) prenant en compte tous ces effets [76, 220]. Cet Hamiltonien, également décrit dans l'annexe 6.3 est donné par :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_R + \hat{H}_D + \hat{H}_Z, \quad (3.5)$$

où

$$\hat{H}_0 = \epsilon \hat{I} + \frac{\hat{p}_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_y^*} \quad (3.6)$$

décrit un gaz d'électrons bidimensionnel avec une dispersion anisotrope (m_x^* et m_y^* sont les masses effectives, respectivement le long des directions Γ -X et Γ -Y, \hat{I} est la matrice identité et ϵ est une énergie de décalage des bandes). En raison de la structure cristalline non triviale des couches et des interfaces décrites ici, le groupe d'espace C_s associé au point Γ ne possède que deux éléments de symétrie : l'identité et un plan miroir (100). La théorie des groupes montre qu'un grand nombre de termes non équivalents compatibles avec ces éléments de symétrie pourraient contribuer à la description des effets de couplage spin-orbite dans l'Hamiltonien modèle correspondant à ce groupe d'espace. Parmi ces termes, nous avons choisi de ne conserver que ceux correspondant aux interactions Rashba et Dresselhaus linéaires bidimensionnelles standard :

$$\hat{H}_R = \alpha(k_y \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_y k_x) \quad (3.7)$$

et

$$\hat{H}_D = \beta(k_y \hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_y k_x). \quad (3.8)$$

t_{MgO}	4MLs	5MLs	6MLs
ϵ (eV)	-1.82	-1.77	-1.76
m_x^*/m_0	-3.542	-3.263	-3.121
m_y^*/m_0	-1.191	-1.475	-2.35
α (meV Å)	11.27	3.98	-5.07
β (meV Å)	22.34	18.23	13.95
$\mu_B B$ (meV)	2.0	0.66	0.31

TABLEAU 3.2 – Paramètres de l'Hamiltonien modèle qui permettent d'obtenir le meilleur accord avec la structure de bandes et la texture de spin de MoS₂, calculées par des méthodes *ab initio* près du sommet de la bande de valence en Γ , pour des multicouches Fe/MgO/MoS₂ avec $t_{\text{MgO}} = 4, 5$ et 6 monocouches.

\hat{H}_R et \hat{H}_D dépendent des composantes $\hat{\sigma}_x$ et $\hat{\sigma}_y$ de la matrice de Pauli $\hat{\sigma}$ et des composantes k_x et k_y du vecteur d'onde \vec{k} . α et β sont respectivement les coefficients Rashba et Dresselhaus. Nous avons négligé les termes de couplage spin-orbite cubiques [221], qui sont supposés négligeables pour la petite gamme de vecteurs de Bloch que nous avons considérée près de Γ . Le terme de Zeeman, qui prend en compte les effets de la proximité magnétique, est donné par

$$\hat{H}_Z = \mu_B B \hat{\sigma}_z \quad (3.9)$$

où B est le module du champ magnétique d'échange orienté selon l'axe z . La diagonalisation de \hat{H} donne accès à la dispersion de deux bandes d'énergies :

$$E_{\pm} = \epsilon + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} \pm \sqrt{(\alpha - \beta)^2 k_x^2 + (\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\mu_B B)^2}. \quad (3.10)$$

La direction du vecteur spin $\langle \hat{S} \rangle$ pour les bandes d'énergies E_{\pm} dépend de k_x et de k_y . Elle peut être décrite par les angles θ_{\pm} (angle entre l'axe z et le vecteur spin) et ϕ_{\pm} (angle entre l'axe x et la projection du vecteur spin dans le plan xy), qui sont donnés par :

$$\tan(\theta_+) = \frac{\sqrt{(\alpha - \beta)^2 k_x^2 + (\alpha + \beta)^2 k_y^2}}{\mu_B B} \quad (3.11)$$

$$\theta_- = \pi - \theta_+$$

et

$$\tan(\phi_+) = \frac{(\beta - \alpha)k_x}{(\beta + \alpha)k_y} \quad (3.12)$$

$$\phi_- = \pi + \phi_+.$$

Le tableau 3.2 présente les valeurs des paramètres ϵ , m_x^* , m_y^* , α , β et $\mu_B B$ pour lesquels nous avons obtenu le meilleur accord entre les énergies E_{\pm} et les structures de bandes de

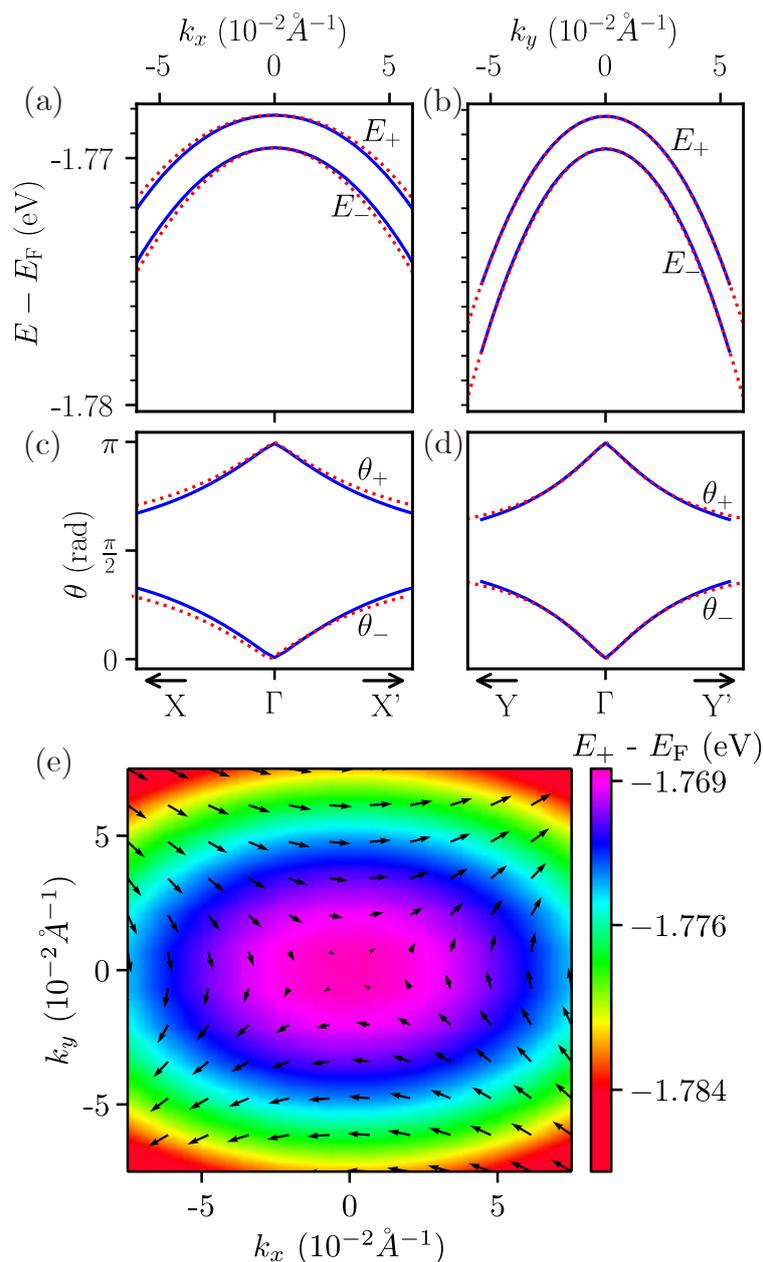


FIGURE 3.22 – (a) : Dispersion des bandes de valence du feuillet de MoS₂ dans la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 5$ MLs)/MoS₂, pour des vecteurs de Bloch orientés le long de Γ -X ; les lignes bleues correspondent aux données provenant du calcul DFT, tandis que les lignes en pointillés rouges correspondent aux valeurs propres E_+ et E_- de l'Hamiltonien modèle. (b) : Identique à (a), mais pour des vecteurs de Bloch orientés le long de Γ -Y. (c) Angle θ calculé par des méthodes *ab initio* (lignes bleues) et comparé aux angles θ_+ et θ_- donnés par l'Hamiltonien modèle (lignes rouge en pointillés) pour la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 5$ MLs)/MoS₂ et un vecteur de Bloch orienté le long de la direction Γ -X. (d) Identique à (c), mais pour un vecteur de Bloch orienté le long de la direction Γ -Y. (e) Norme et direction de la projection du vecteur de spin dans le plan du feuillet de MoS₂, calculées pour la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 5$ MLs)/MoS₂ à partir de l'angle ϕ_+ obtenu pour l'Hamiltonien modèle.

MoS₂ calculées à partir des principes premiers près du sommet de la bande de valence en Γ . Ces coefficients sont seulement donnés pour les multicouches avec $t_{\text{MgO}} = 4, 5$ et 6 MLs, pour lesquelles les bandes de valence MoS₂ près de Γ sont moins affectées par l'hybridation avec les bandes MgO et pour lesquelles l'équation 3.10 peut être raisonnablement utilisée. Le tableau montre que les coefficients décrivant l'effet du spin-orbite (α et β) et la proximité magnétique ($\mu_B B$) augmentent tous deux lorsque l'épaisseur de MgO diminue. β est toujours plus grand que α (cependant, ce dernier n'est jamais négligeable). Ces valeurs des coefficients de couplage spin-orbite expliquent la forme des textures de spin calculées pour ces multicouches et décrites avec la figure 3.21. L'Hamiltonien modèle n'est pas adapté pour décrire la structure de bandes pour les multicouches avec $t_{\text{MgO}} = 3$ et 7 MLs, les effets d'hybridation ou d'interaction avec les bandes de MgO étant plus forts dans ces cas.

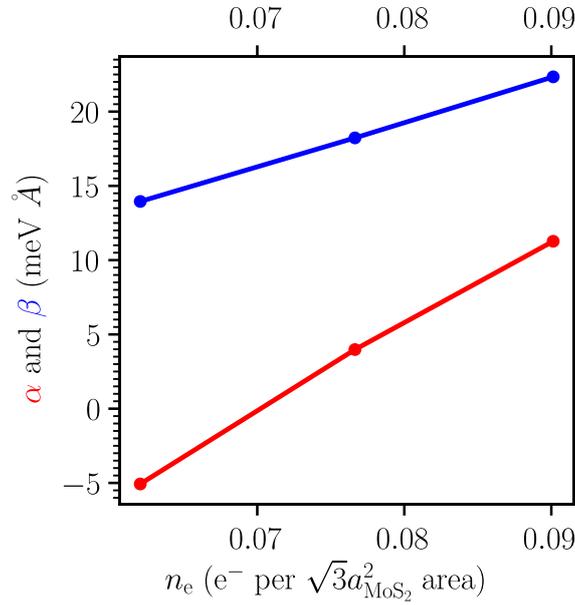


FIGURE 3.23 – Valeurs des coefficients de couplage spin-orbite α et β , en fonction de la densité n_e du gaz d'électrons bidimensionnel transféré dans le feuillet de MoS₂ des multicouches Fe/MgO(t_{MgO})/MoS₂, avec $n=4, 5$ et 6.

Les figures 3.22.(a) et 3.22.(b) permettent de comparer la dispersion des bandes de valence de MoS₂ calculée par des méthodes *ab initio* pour la multicouche Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 5$ MLs)/MoS₂ et des vecteurs d'onde de Bloch orientés le long de $\Gamma-X$ et de $\Gamma-Y$ avec les énergies E_{\pm} calculées avec l'ensemble des paramètres donnés dans le tableau 3.2. L'accord est très bon. Les figures 3.22.(c) et (d) permettent de comparer les valeurs de l'angle θ calculées avec le code VASP pour ces deux bandes et la même multicouche, avec les angles θ_{\pm} calculés à partir de l'équation 3.11 pour le même jeu de paramètres. Là encore, l'accord est très bon. La figure 3.22.(e) montre enfin la texture de spin dans le plan (x, y), calculée pour Fe/MgO(5MLs)/MoS₂ en utilisant l'angle ϕ_+ donné par l'équation 3.12 et les paramètres α et β obtenus pour cette multicouche. Cette texture de spin montre de fortes similitudes avec celle calculée par des méthodes *ab initio* et représentée dans la figure 3.21.(b).

Des comparaisons similaires sont données dans l'annexe 6.3 pour les multicouches

Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 4$ MLs)/MoS₂ et Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 6$ MLs)/MoS₂. A nouveau, l'accord entre les résultats *ab initio* et les équations analytiques correspondant à l'Hamiltonien modèle est plutôt bon, même si quelques différences apparaissent, en particulier pour la dispersion des bandes de valence de MoS₂ le long de Γ -X pour Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 6$ MLs)/MoS₂. Ces différences peuvent être attribuées à l'influence plus forte des effets d'hybridation avec les bandes de MgO pour ces multicouches.

La figure 3.23 montre que les coefficients de couplage spin-orbite α et β augmentent linéairement avec la densité n_e du gaz bidimensionnel d'électrons transféré dans la monocouche de MoS₂. Lorsque les valeurs de n_e sont exprimées en électron par unité de surface $\sqrt{3}a_{\text{MoS}_2}^2$ et celles de α et β en meVÅ, ces dépendances linéaires sont données par :

$$\alpha \approx 581.8 n_e - 40.64 \quad (3.13)$$

et

$$\beta \approx 298.7 n_e - 4.66 \quad (3.14)$$

pour la gamme d'épaisseur de MgO allant de 4 à 6 MLs, pour laquelle l'hybridation entre les bandes de MoS₂ et de MgO joue un rôle mineur. Ces équations suggèrent que l'effet Rashba ne l'emporte sur l'effet Dresselhaus ($|\alpha| > |\beta|$) que si le transfert d'électrons depuis l'interface Fe/MgO vers le monofeuillet de MoS₂ ne se produit pas ($n_e \rightarrow 0$). En dehors de ces limites, les deux effets doivent être pris en compte. Les coefficients spin-orbite α et β deviennent tous deux plus importants lorsque n_e augmente.

3.3.8 Discussion sur les limites de nos résultats

Les supercellules que nous avons utilisées pour calculer la structure de bandes et la texture de spin de la monocouche de MoS₂ dans les multicouches Fe/MgO(t_{MgO})/MoS₂ souffrent des imperfections structurales que nous avons pragmatiquement imposées aux couches de Fe et de MgO, dans le but de maintenir la taille de ces supercellules et le nombre d'atomes qu'elles contiennent à un niveau raisonnablement bas. La bicouche Fe/MgO n'étant liée que par de faibles interactions de van der Waals au feuillet de MoS₂, chacun de ces matériaux devrait en fait conserver son propre paramètre de maille et nous devons discuter de la robustesse des principaux résultats que nous avons obtenus, pour savoir s'ils resteraient valables dans des multicouches dépourvues de toute distorsion structurale.

L'augmentation des paramètres de couplage spin-orbite α et β lorsque l'épaisseur de la couche de MgO diminue et la texture de spin de type Dresselhaus+Rashba semblent principalement dues à l'augmentation de la densité du gaz d'électrons bidimensionnel transféré à MoS₂ et à l'existence d'un champ électrique dans le gap de van der Waals. Ces phénomènes existeraient également sans distorsion structurale de la couche de MgO, le transfert d'électrons étant principalement dû à la différence entre le travail de sortie du Fe et l'affinité électronique de MoS₂, qui conserveraient des valeurs similaires sans distorsion de la bicouche Fe/MgO [204].

L'exaltation de la levée de dégénérescence des bandes de valence de MoS₂ au point Γ et l'augmentation de la composante z des textures de spin lorsque l'épaisseur de la couche de MgO diminue seraient préservées sans distorsion de la couche de MgO, car elles ne sont dues qu'à l'augmentation des effets de proximité magnétique lorsque l'épaisseur de MgO devient plus faible.

Les multicouches Fe/MgO/MoS₂ exemptes de toute distorsion devraient donc continuer à être considérées comme des systèmes polyvalents et ajustables dans lesquels les effets du couplage spin-orbite et de la levée de dégénérescence en spin induite par la proximité magnétique près du sommet de la bande de valence en Γ peuvent être continuellement accordés par un choix judicieux de l'épaisseur de la couche de MgO.

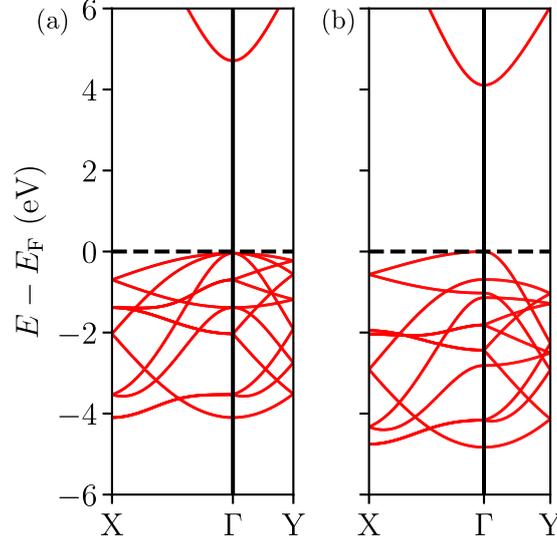


FIGURE 3.24 – Structure de bandes calculée le long des directions Γ -X et Γ -Y pour une maille non conventionnelle rectangulaire (a) du cristal massif de MgO non déformé et (b) du cristal massif distordu.

Par contre, bien que la structure électronique de la couche de MgO ne change globalement pas lorsqu'elle est distordue (la largeur de sa bande interdite étant presque la même avec ou sans distorsion), les détails de la dispersion des bandes de MgO sont légèrement modifiés par la distorsion cristalline, comme on peut le voir sur la figure 3.24. Cela peut avoir des conséquences notables sur les propriétés physiques du feuillet de MoS₂ qui dépendent de l'interaction possible entre les bandes de valence de MgO et de MoS₂, comme nous l'avons vu dans la section 3.3.5. En particulier, la distorsion imposée à la couche de MgO rend ses axes cristallographiques $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ non équivalents, ce qui lève la dégénérescence entre les bandes de MgO qui seraient autrement dégénérées en Γ (voir Fig. 3.24). Après cette levée de dégénérescence, la bande de valence de MgO la plus énergétique près de Γ est celle qui présente une dispersion plus forte le long de Γ -Y que le long de Γ -X : elle correspond également à la bande représentée par des lignes bleues dans la figure 3.19. La bande qui a été séparée de la première par la distorsion structurale se trouve juste en dessous [voir Fig. 3.24]. Elle présente une dispersion plus forte le long de Γ -X que le long de Γ -Y. Sans distorsion de la bicouche Fe/MgO, ces deux bandes seraient dégénérées en Γ : une bande dispersive et une bande moins dispersive seraient trouvées avec des énergies similaires le long de la direction Γ -X et le long de la direction Γ -Y, comme pour le cristal de MgO massif non déformé. Nous concluons que les épaisseurs critiques de MgO en dessous desquelles les bandes de MgO croisent les bandes de valence du feuillet de MoS₂ devraient être les mêmes le long de Γ -X et le long de Γ -Y s'il

n’y avait pas de distorsion, ce qui n’est pas le cas dans nos résultats basés sur des couches de MgO légèrement déformées. Cela peut modifier quelque peu la gamme d’épaisseur de MgO où l’Hamiltonien modèle s’applique, mais l’existence d’une telle gamme de MgO n’est pas remise en question.

Les textures de spin persistantes que nous avons observées (en dehors de la gamme d’épaisseur de MgO où la bande de valence du feuillet de MoS₂ est correctement décrite par un Hamiltonien modèle avec des termes Rashba, Dresselhaus et Zeeman) peuvent également être dues à la levée de la dégénérescence artificielle des bandes de valence de MgO près de Γ et à leur dispersion différente le long des directions $\Gamma-X$ et $\Gamma-Y$. La texture de spin persistante disparaîtrait probablement sans la déformation de la couche de MgO. Cependant, nos résultats montrent clairement que l’utilisation de bicouches métal/isolant alternatives au couple Fe/MgO, présentant une dispersion différente des bandes de la couche isolante le long des directions $\Gamma-X$ et $\Gamma-Y$ et avec une épaisseur de la couche isolante telle que ses bandes de valence croisent celles du feuillet de MoS₂ devrait être considérée comme une voie prometteuse pour stabiliser des textures de spin persistantes dans un monofeuillet de MoS₂. Cela confirmerait que les textures de spin persistantes peuvent être favorisées par la symétrie de l’interface, en suivant les arguments de symétrie précédemment utilisés pour stabiliser une texture de spin persistante dans un cristal massif [83].

Enfin, signalons que les valeurs que nous avons calculées pour les coefficients β (22.34, 18.23 et 13.95 meVÅ pour $t_{\text{MgO}} = 4, 5$ et 6 MLs de MgO) et α (11.27, 3.98 et -5.07 meVÅ) sont difficilement comparables à des données existantes dans la littérature. En effet, il n’existe pas de références sur l’effet Dresselhaus calculé pour un feuillet de MoS₂ soumis à un champ électrique ou formant une interface. Néanmoins, la somme ($\alpha + \beta$) que nous avons calculée atteint des valeurs de quelques dizaines de meVÅ. Ceci est comparable aux valeurs du coefficient Rashba calculé pour un champ électrique élevé de 0.2 V/Å [61].

3.4 Perspectives et conclusions

L’impact sur les vallées de MoS₂ situées en K et K’ de la proximité magnétique d’une couche de Fe à travers une fine couche de MgO s’est montré non significatif, car la polarisation en spin du gaz d’électrons transféré dans ces vallées est négligeable, même en réduisant l’épaisseur de la barrière isolante de MgO jusqu’à trois plans atomiques. On a également pu observer le changement de la nature de la bande interdite du feuillet de MoS₂ qui ne devient directe que pour de faibles épaisseurs de MgO. La levée de la dégénérescence des vallées est faible et il est indispensable de réduire la largeur de la barrière isolante avec un matériau bidimensionnel, afin d’avoir un impact magnétique significatif sur les vallées du monofeuillet de TMDC.

Cependant, nous avons démontré qu’il est possible de manipuler le couplage spin-orbite de type Rashba et Dresselhaus et l’effet Zeeman, qui est significatif près du sommet de la bande de valence au point Γ (alors qu’il ne l’était pas en K et K’), en changeant l’épaisseur de la couche de MgO et la densité du gaz d’électrons occupant les vallées de MoS₂. D’un point de vue applicatif, la manipulation des bandes de valence en Γ serait complexe à mettre en œuvre car le niveau de Fermi se situe dans les bandes de conduction en K et K’, loin du sommet des bandes de valence en Γ . Il faudrait donc doper ou appliquer un champ électrique perpendiculaire pour déplacer le niveau de Fermi, ce qui pourrait permettre d’exploiter la conversion spin-charge, mais changerait probablement la structure

de bandes de MoS₂ au sein de la multicouche. Il serait également intéressant d'utiliser une autre électrode dont le travail de sortie est plus fort que celui du Fe ou d'utiliser un semi-conducteur 2D avec une affinité électronique plus faible, pour ne pas injecter un gaz d'électrons mais plutôt un gaz de trous dans MoS₂. Si nous injectons un gaz de trous, nous aurions affaire à des phénomènes similaires, mais avec le niveau de Fermi localisé dans les bandes de valence permettant la possible exploitation de l'effet Rashba-Edelstein au point Γ .

Chapitre 4

Structure électronique des multicouches V/MgO/MoS₂

L'objectif principal de ce chapitre est de comparer les résultats obtenus pour le système Fe/MgO/MoS₂ avec ceux calculés pour une multicouche similaire, mais dans laquelle l'électrode magnétique de fer est remplacée par du vanadium, un métal de transition $3d$ non magnétique de structure cubique centrée. Ce nouveau système nous donne l'opportunité d'étudier les effets du seul couplage spin-orbite sur les bandes de valence de MoS₂, alors que ces bandes subissaient l'influence des effets Zeeman et spin-orbite combinés dans la multicouche Fe/MgO/MoS₂. Ce type d'électrodes pourrait potentiellement être mise à profit pour l'exploitation de la conversion spin-charge.

Nous commencerons par vérifier que la déformation imposée à la couche de vanadium ne modifie pas drastiquement sa structure électronique, puis nous calculerons le nombre de charges transférées dans le feuillet de MoS₂. Ensuite, nous évaluerons la levée de la dégénérescence et la dispersion des bandes de valence près de Γ et étudierons les textures de spin associées, en faisant une comparaison avec le modèle discuté dans le chapitre précédent. Enfin, nous mettrons en évidence les différences notables entre les multicouches à base de fer et de vanadium. Cette approche nous permettra d'avoir une vue d'ensemble et de comprendre les propriétés physiques de ce genre de multicouches.

4.1 Influence de la déformation des couches de vanadium sur leur structure électronique

Nous avons fait le choix de garder le même empilement qu'au chapitre précédent [voir Fig. 3.1]. Pour construire les cellules, nous avons gardé un monofeuillet de MoS₂ non déformé (même structure hexagonale et même paramètre de maille que pour le feuillet de MoS₂ isolé). Les déformations de la couche de MgO sont les mêmes qu'au chapitre précédent. Le vanadium subit alors une déformation anisotrope, caractérisée par une compression de -4.2% et une tension de 10.6%, respectivement dans les directions x et y . Le cristal de vanadium a une structure cubique centrée, comme le Fe. Son paramètre de maille mesuré expérimentalement est de 3.03 Å [222]. Nous avons tracé sa structure de bandes [voir Fig 4.1.a] pour ensuite la comparer à celle du cristal de vanadium distordu. Pour le cristal non déformé, on observe le même type de bandes que pour le fer, mais sans décalage entre

4.2 Énergie des bandes de conduction aux vallées K/K' de MoS₂ et champ électrique interne dans MgO

les bandes de spin \uparrow et \downarrow . Sur cette figure, on distingue six bandes différentes, dégénérées en spin et dégénérées entre elles dans certaines directions de haute symétrie. Ces bandes sont les bandes d et la bande sp , qui est la plus dispersive. La déformation du cristal de vanadium massif, entraîne une levée de la dégénérescence de certaines bandes à des points et dans des directions de haute symétrie, notamment au point Γ . La bande sp est moins affectée par la déformation que les bandes d [voir Fig 4.1.b]. Malgré quelques levées de dégénérescences, l'impact de la déformation reste cependant mineur et nous retrouvons les caractéristiques principales de la structure électronique du cristal de vanadium massif non déformé.

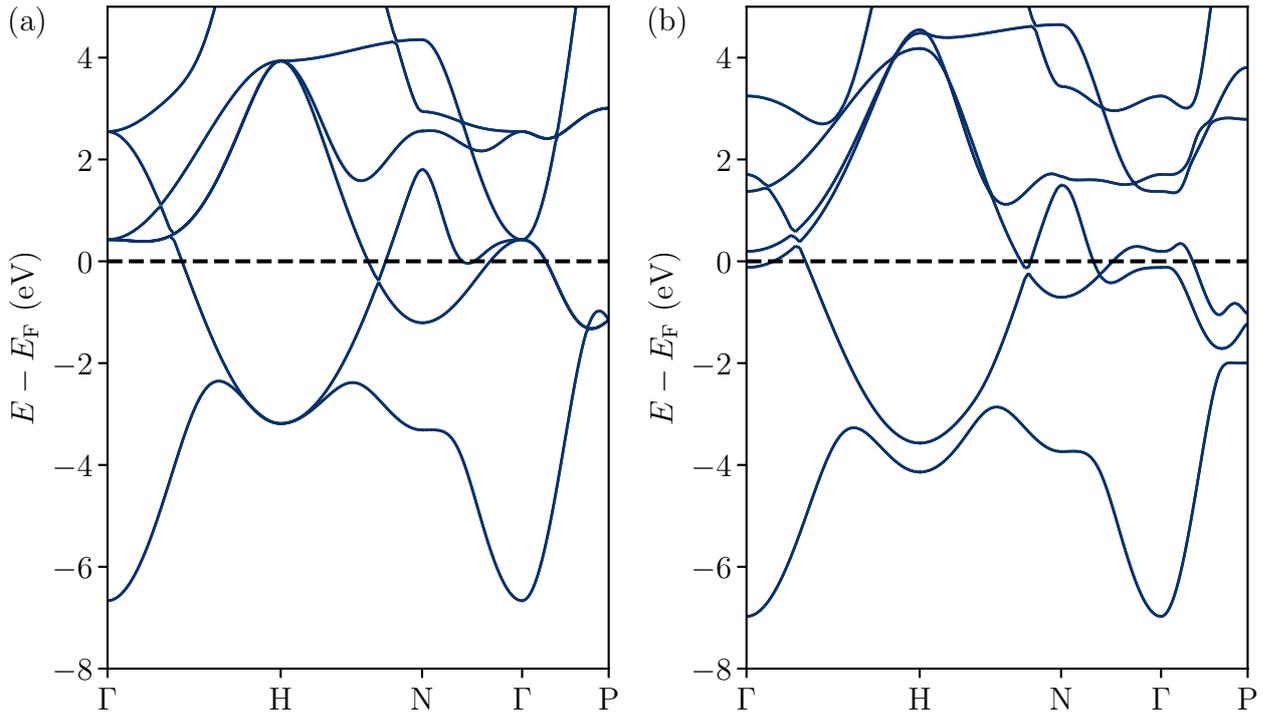


FIGURE 4.1 – Structure de bandes (a) du cristal massif de V cubique centré et (b) du cristal massif de vanadium distordu.

4.2 Énergie des bandes de conduction aux vallées K/K' de MoS₂ et champ électrique interne dans MgO

Maintenant qu'on a vérifié que la déformation du vanadium ne modifie pas trop sa structure électronique, vérifions si nous avons affaire à un transfert de charges spontané comparable à celui observé pour le système Fe/MgO/MoS₂. Nous avons tracé les bandes de conduction du monofeuillet de MoS₂ au sein de la multicouche V/MgO/MoS₂ pour des épaisseurs de la couche de MgO comprises entre 3 et 7 plans atomiques sur la figure 4.2. On peut voir que le niveau de Fermi traverse à nouveau les bandes de conduction de MoS₂, témoignant d'un transfert de charge spontané du vanadium vers le feuillet de MoS₂.

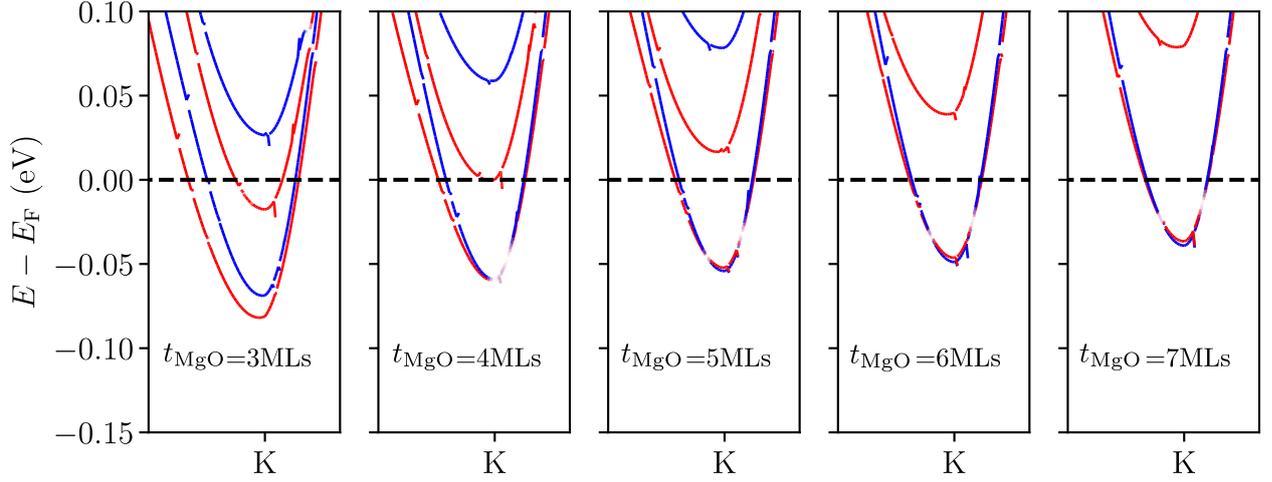


FIGURE 4.2 – Dispersion des bandes de conduction du feuillet de MoS₂ dans la multicouche V/MgO/MoS₂, pour plusieurs épaisseurs de la couche de MgO. Les courbes rouges et bleues correspondent respectivement aux bandes d'énergie avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

Les bandes de conduction du feuillet de MoS₂ s'enfoncent moins profondément sous le niveau de Fermi quand l'épaisseur de MgO diminue qu'elles ne le faisaient pour les multicouches Fe/MgO/MoS₂ [voir Fig. 3.11]. Le minimum des bandes de conduction CB et CB+1 se trouve approximativement à 0.05 eV sous le niveau de Fermi pour tous les systèmes. On peut remarquer que la levée de la dégénérescence en spin des bandes CB et CB+1 est un peu plus prononcée pour $t_{\text{MgO}} = 3$ MLs. On observe également que CB+2 et CB+3 sont presque toujours au-dessus du niveau de Fermi. Pour $t_{\text{MgO}} = 4$ MLs, CB+2 frôle le niveau de Fermi et ne le traverse que pour $t_{\text{MgO}} = 3$ MLs. Dans le cas d'une électrode de Fe, CB+2 traversait le niveau de Fermi dès $t_{\text{MgO}} = 6$ MLs. Cette observation est pour le moins surprenante, compte tenu du fait que le travail de sortie que nous avons calculé pour la couche de V est de 3.88 eV, valeur inférieure à celle du travail de sortie de la couche de Fe, qui s'élevait à 3.95 eV. Ceci montre les limites de la prédiction du transfert de charge présentée dans la section 3.2.1 : On aurait anticipé un transfert de charge légèrement plus grand, ce qui n'est cependant pas le cas. Nous observons en réalité un décalage, plus ou moins rigide, des deux bandes de conduction du monofeuillet de MoS₂ dont le minimum est sous le niveau de Fermi. Cette variation est moins prononcée pour les multicouches V/MgO/MoS₂ que pour les systèmes Fe/MgO/MoS₂.

Le transfert de charge spontané vers le feuillet de MoS₂ crée un champ électrique interne \vec{E}_{int} dans MgO. Ce champ électrique est plus faible qu'il ne l'était pour la multicouche Fe/MgO/MoS₂ [voir Fig 4.3.(a)]. $\|\vec{E}_{int}\|$ a été estimé au centre de la couche de MgO, à partir des variations du potentiel électrostatique à travers la couche de MgO, en excluant les couches d'interfaces et en moyennant sur les plans (x, y) . Nous constatons que $\|\vec{E}_{int}\|$ diminue à mesure que l'épaisseur de MgO augmente, passant de 0.18 V.Å⁻¹ pour $t_{\text{MgO}} = 4$ MLs à 0.13 V.Å⁻¹ pour 7 couches de MgO. Le « buckling » anion-cation est proportionnel au champ électrique interne, avec des valeurs légèrement plus élevées lorsque le champ électrique est plus intense. Par exemple, une distorsion polaire de 0.07 Å est observée au centre de la couche de MgO pour $t_{\text{MgO}} = 5$ MLs et de 0.06 Å pour $t_{\text{MgO}} = 7$ MLs. Le champ électrique, pour des épaisseurs de MgO identiques, se révèle donc légèrement plus faible pour le vanadium [voir Fig. 4.3.(a)] que pour le fer [voir Fig. 3.14.(a)].

4.3 Nature de la bande interdite, levée de la dégénérescence des bandes de valence, dispersion au voisinage de Γ et hybridation/interaction entre les bandes de MgO et de MoS₂.

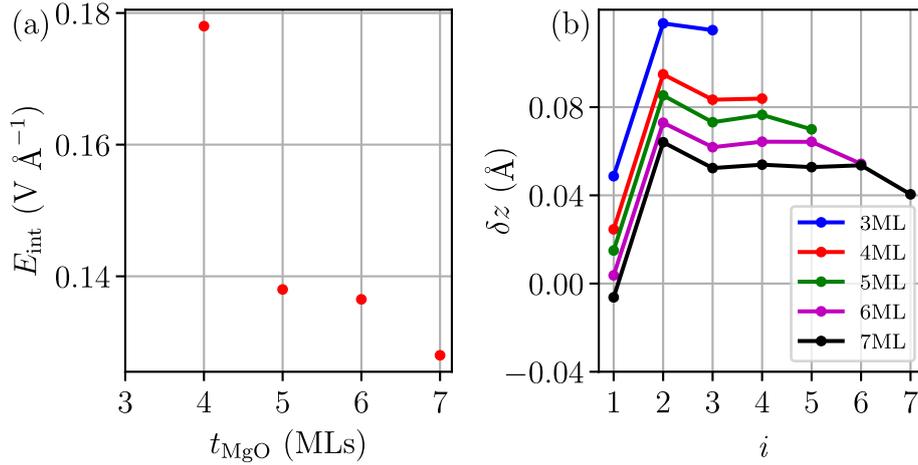


FIGURE 4.3 – (a) Champ électrique interne au centre de la couche de MgO en fonction de t_{MgO} . (b) Buckling dans les plans atomiques de MgO en fonction de l'indice i de ces plans et pour plusieurs valeurs de t_{MgO} .

Paradoxalement, la distorsion polaire au centre de la couche de MgO est plus prononcée pour le vanadium [voir Fig. 4.3.(b)] que pour le fer [Fig. 3.14.(b)]. Il est probable que ces observations soient dues à des effets d'interfaces entre les différentes couches.

En conclusion, nous observons un transfert de charge et un champ électrique plus faibles pour les multicouches avec du vanadium. Le minimum de la bande de conduction de MoS₂ est moins enfoncé sous le niveau de Fermi qu'il ne l'était avec des électrodes de fer. Cela souligne l'importance du choix de l'électrode dans l'ajustement des propriétés électriques des multicouches comme celles étudiées ici.

4.3 Nature de la bande interdite, levée de la dégénérescence des bandes de valence, dispersion au voisinage de Γ et hybridation/interaction entre les bandes de MgO et de MoS₂.

La dispersion des bandes de valence de MoS₂, calculée pour des épaisseurs de MgO variant de 3 à 7 MLs, est détaillée dans les figures 4.4 et 4.5. La première de ces deux figures montre la valeur de $\langle s_z \rangle$ (panneaux du haut) et celle de $\langle s_x + s_y \rangle$ (panneaux du bas) en fonction de \vec{k} , pour des épaisseurs de MgO allant de 3 à 7 couches atomiques.

Comme le montre la figure 4.4, les bandes de MoS₂ aux vallées K et K' sont caractérisées par un vecteur de spin $\langle \hat{s} \rangle$ orienté perpendiculairement à la couche atomique. Au voisinage du point Γ , $\langle \hat{s} \rangle$ est couché dans le plan, contrairement à ce qui avait été observé pour les multicouches Fe/MgO/MoS₂, pour lesquelles l'effet de la proximité magnétique tendait à orienter le spin hors du plan. Cet effet n'existe pas pour une électrode non magnétique de vanadium, ce qui explique l'orientation du spin dans le plan, près du point Γ . Cette texture de spin et la levée de dégénérescence de la bande de valence près de Γ sont attribuables au champ électrique généré par les échanges de charge dans le gap

4.3 Nature de la bande interdite, levée de la dégénérescence des bandes de valence, dispersion au voisinage de Γ et hybridation/interaction entre les bandes de MgO et de MoS₂.

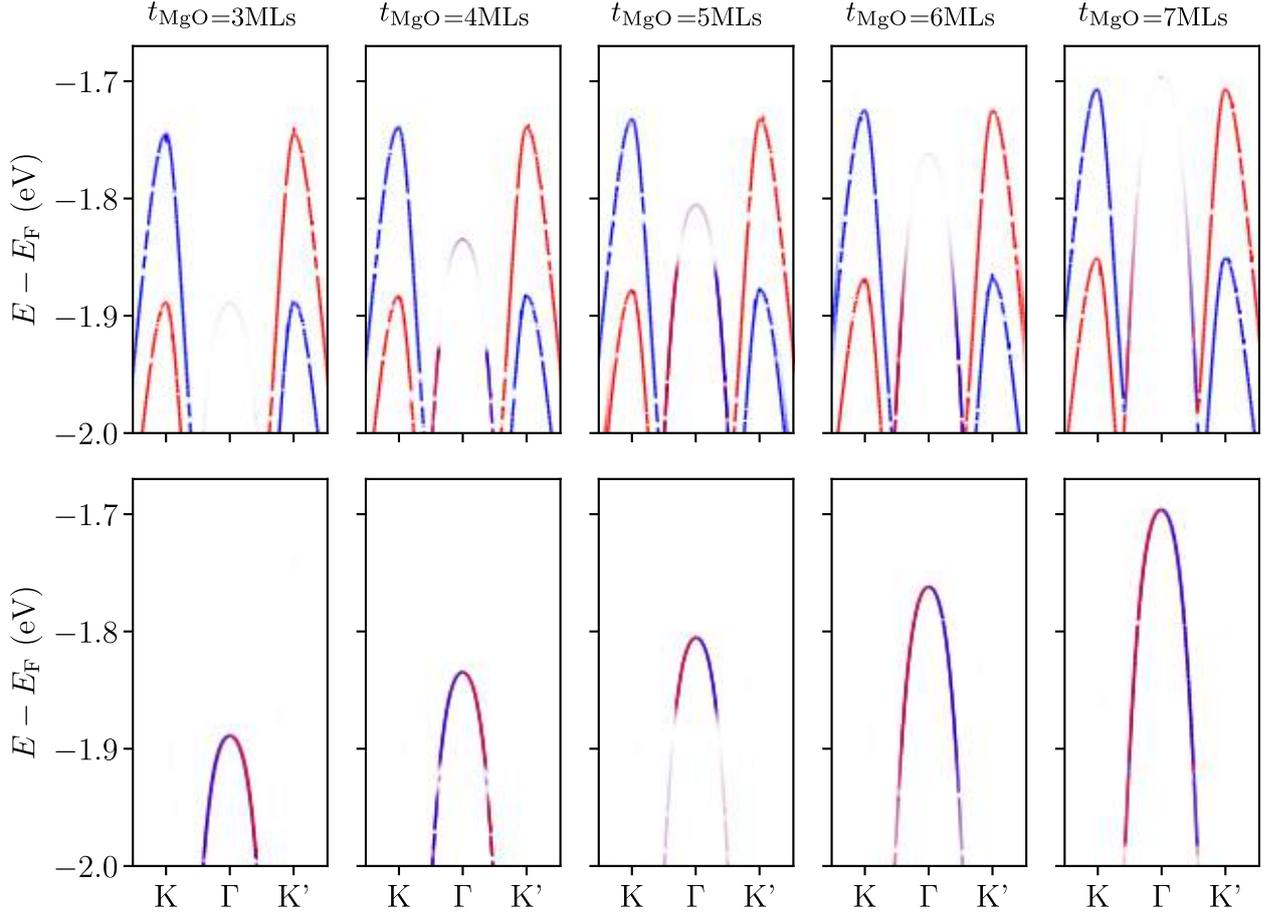


FIGURE 4.4 – Dispersion des bandes de valence du feuillet de MoS₂ dans la multicouche V/MgO(t_{MgO})/MoS₂ pour plusieurs épaisseurs de la couche de MgO. Les courbes rouges et bleues correspondent respectivement aux bandes d'énergie avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$ pour les panneaux du haut et aux bandes avec $\langle \hat{s}_x + \hat{s}_y \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$ pour les panneaux du bas.

de van der Waals à l'interface entre MoS₂ et MgO. Nous allons voir que ces phénomènes sont dus à un effet Rashba/Dresselhaus près du point Γ .

La figure 4.5 présente un zoom de la structure de bandes près du sommet des bandes de valence du monofeuillet de MoS₂ au point Γ . Nous constatons que les deux bandes de valence de MoS₂ sont dégénérées en Γ , mais présentent une levée de dégénérescence hors de Γ , proportionnelle à $|k_x|$ le long de Γ -X et à $|k_y|$ le long de la direction Γ -Y. Ce phénomène est observé pour des épaisseurs de la couche de MgO de 5, 6 et 7 MLs. Cette levée de dégénérescence est typique d'un système bidimensionnel non magnétique soumis à une interaction de type Rashba et/ou Dresselhaus. La levée de dégénérescence s'accroît entre 5 et 7 MLs de MgO pour les vecteurs d'onde le long de Γ -X, alors qu'elle diminue le long de Γ -Y [voir Fig. 4.5]. Ceci sera expliqué ultérieurement quand nous comparerons ces résultats DFT à ceux calculés avec un Hamiltonien modèle adapté à ce système. La levée de dégénérescence est différente pour des épaisseurs de la couche de MgO de 3 et 4 MLs. Nous verrons plus loin que cela est lié à la proximité en énergie des bandes de MgO.

La figure 4.4 montre que le gap est direct pour toutes les épaisseurs de MgO inférieures à 7 couches atomiques. La transition d'un gap direct à un gap indirect a donc lieu pour une épaisseur de MgO plus grande pour V/MgO/MoS₂ ($t_{\text{MgO}} \geq 7$ MLs) que

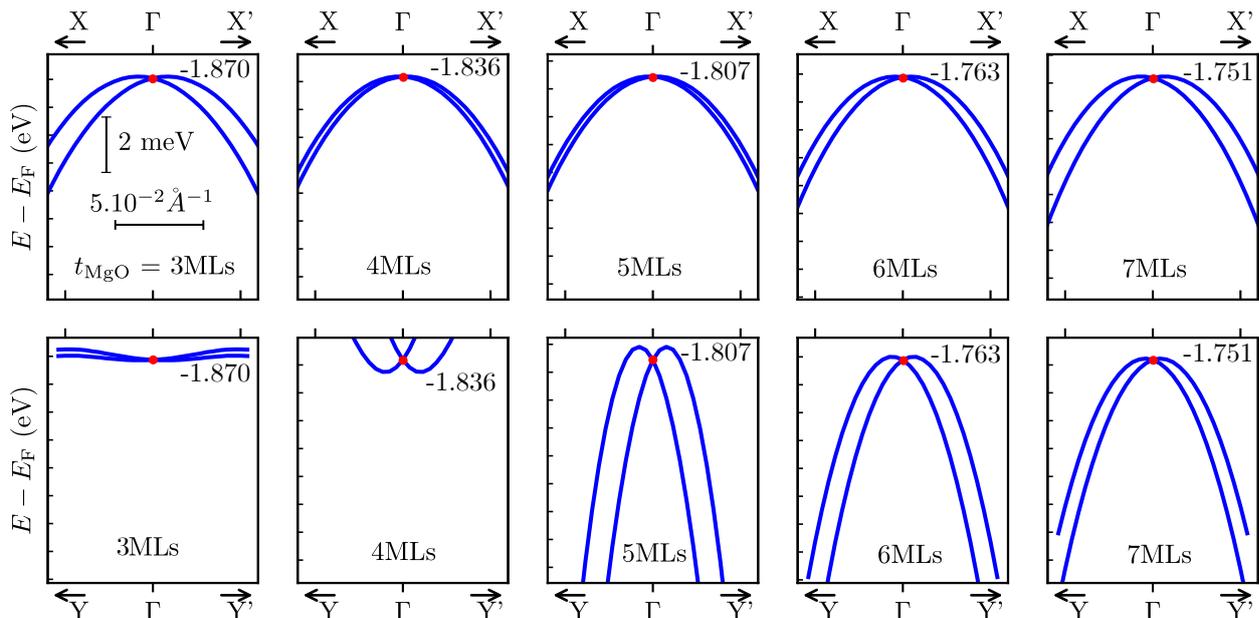


FIGURE 4.5 – Dispersion des bandes de valence de MoS_2 près de leur sommet en Γ , calculée pour les vecteurs d’onde de Bloch le long de la direction Γ – X (panneaux supérieurs) et le long de la direction Γ – Y (panneaux inférieurs). De gauche à droite, les panneaux correspondent à des multicouches $V/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ avec $t_{\text{MgO}}=3, 4, 5, 6$ et 7 monocouches.

pour $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ ($t_{\text{MgO}} \geq 5$ MLs). Ce changement est attribué à la différence entre les densités de charge transférée, les champs électriques dans MgO et les alignements des bandes de MoS_2 et MgO calculés pour ces deux systèmes [voir Fig. 4.6]. En comparant avec l’électrode de fer, nous remarquons que la contribution du dernier plan atomique de MgO à la structure de bandes (représentée par des lignes bleues sur la figure 4.6) se situe à des énergies supérieures pour les multicouches $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{MoS}_2$, pour une épaisseur de MgO donnée. La dispersion le long de la direction Γ – X révèle que le croisement de la bande de valence de MgO avec celles de MoS_2 survient pour des couches de MgO plus épaisses pour l’empilement $V/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ ($t_{\text{MgO}} < 5$ MLs), que pour les multicouches $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ ($t_{\text{MgO}} \leq 3$ MLs).

4.4 Texture de spin au voisinage de Γ

Nous avons calculé la texture de spin près du sommet des bandes de valence de MoS_2 dans les multicouches $V/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ avec $t_{\text{MgO}} = 4 - 7$ MLs [voir Fig. 4.7]. La principale différence avec les multicouches $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ provient de la composante z du vecteur $\langle \hat{S} \rangle$, qui s’annule dans les multicouches non magnétiques à base de V . Le vecteur $\langle \hat{S} \rangle$ se situe entièrement dans le plan du feuillet de MoS_2 et la texture de spin pour les multicouches avec $t_{\text{MgO}} = 6$ et 7 MLs (pour lesquelles l’hybridation avec MgO est seulement faible) est caractéristique de celle d’un gaz bidimensionnel d’électrons soumis aux interactions de Dresselhaus et de Rashba. Comme pour les multicouches $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{MoS}_2$, nous avons constaté que la texture de spin change radicalement pour les épaisseurs de MgO pour lesquelles les bandes de MgO approchent ou croisent les bandes de valence du feuillet

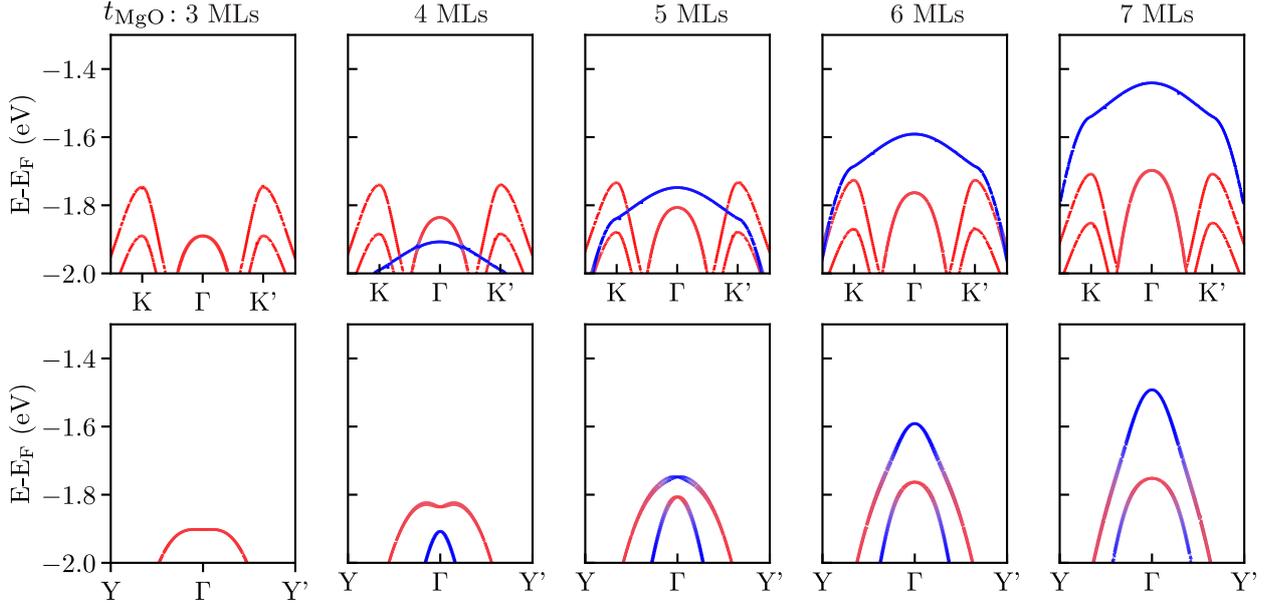


FIGURE 4.6 – Contribution de la monocouche d’interface de MgO (lignes bleues) et de la monocouche de MoS₂ (lignes rouges) aux bandes de valence des multicouches V/MgO/MoS₂, pour des épaisseurs de couche de MgO comprises entre 3 et 7 monocouches et pour des vecteurs d’onde de Bloch le long de la direction Γ –X (panneaux supérieurs) et le long de la direction Γ –Y (panneaux inférieurs).

de MoS₂, donnant lieu à une texture de spin presque persistante : $\langle \hat{S} \rangle$ est principalement orienté dans la direction x , quelles que soient les valeurs de k_x et k_y , pour $t_{\text{MgO}} = 4$ et 5 MLs. Les textures de spin de la seconde bande de valence de MoS₂ près de Γ ont été calculées et sont représentées en annexe 6.3. On y voit des textures de spin similaires mais avec une direction de spin opposée.

4.5 Interprétation des résultats DFT avec un Hamiltonien modèle

La levée de dégénérescence des bandes de valence de MoS₂ au voisinage de Γ illustrée dans la figure 4.5 peut être décrite par un Hamiltonien modèle similaire à celui utilisé pour l’étude des multicouches Fe/MgO/MoS₂ (équation 3.5), mais sans le terme de Zeeman. Ce modèle est détaillé en annexe 6.3. Les énergies propres de l’Hamiltonien sont données par l’équation 4.1 :

$$E_{\pm} = \epsilon + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} \pm \sqrt{(\alpha - \beta)^2 k_x^2 + (\alpha + \beta)^2 k_y^2}. \quad (4.1)$$

Les paramètres ϵ , m_x^* , m_y^* , α et β qui correspondent au meilleur accord entre E_{\pm} et les bandes de valence de MoS₂ dont la dispersion a été calculée à partir des principes premiers sont indiqués dans le Tableau 4.1 pour les multicouches V/MgO/MoS₂ avec $t_{\text{MgO}} = 5, 6$ et 7 MLs, épaisseurs pour lesquelles cet Hamiltonien modèle peut être utilisé.

Ce tableau révèle que les paramètres Rashba et Dresselhaus augmentent lorsque l’épais-

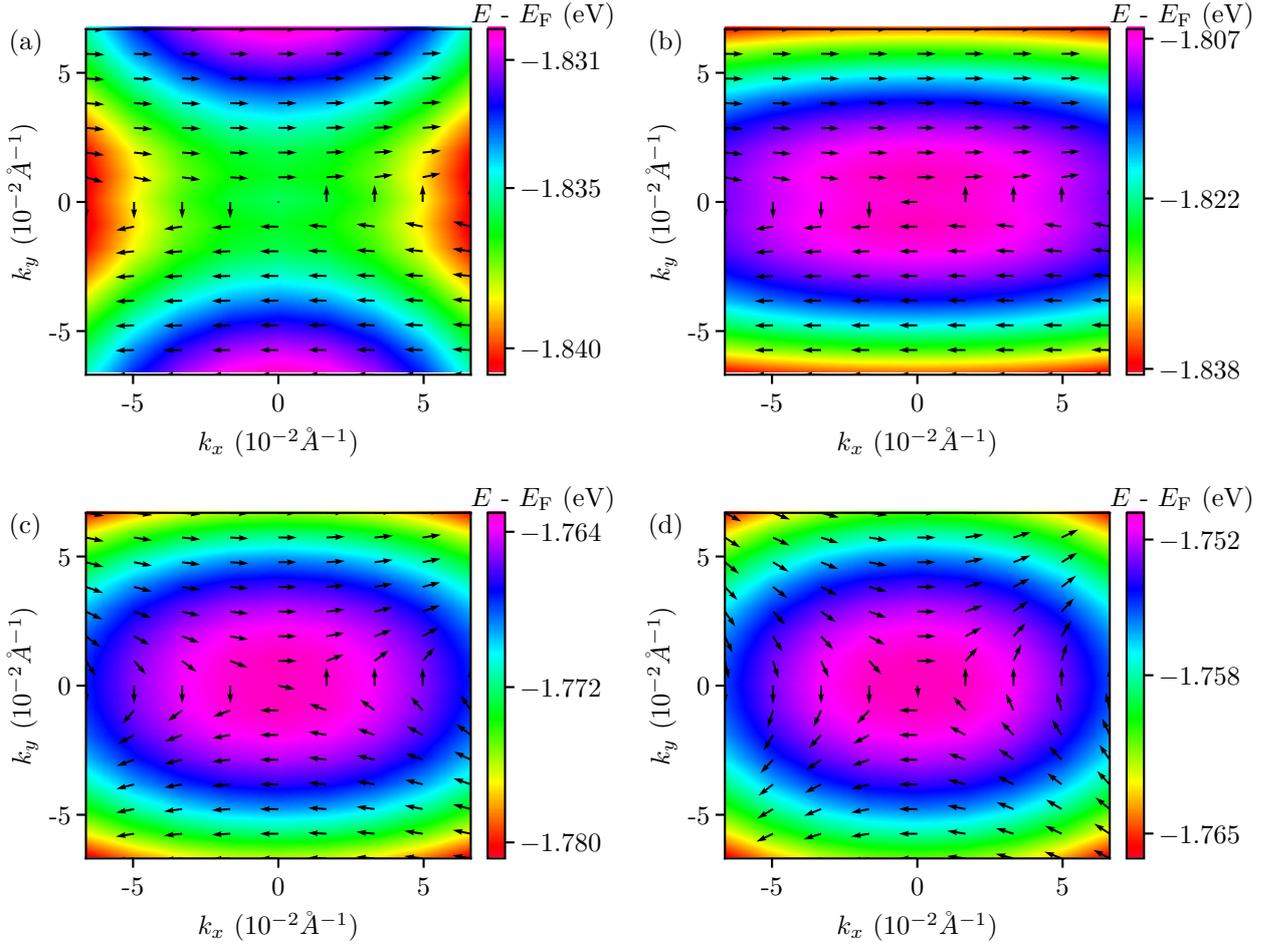


FIGURE 4.7 – Norme et direction de la projection dans le plan xy du vecteur $\langle \hat{S} \rangle$ calculé près de Γ à partir des méthodes *ab initio*, pour une des deux bandes de valence de MoS_2 et pour des multicouches V/MgO/ MoS_2 avec (a) $t_{\text{MgO}} = 4$, (b) $t_{\text{MgO}} = 5$, (c) $t_{\text{MgO}} = 6$ et (d) $t_{\text{MgO}} = 7$ monocouches.

seur de la couche de MgO diminue. Les valeurs de $(\beta - \alpha)$ et $(\beta + \alpha)$ sont également indiquées dans le tableau 4.1 : $(\beta - \alpha)$ diminue, tandis que $(\beta + \alpha)$ augmente, lorsque l'épaisseur de la couche de MgO diminue. C'est cohérent avec la levée de la dégénérescence de la bande de valence, qui diminue le long de Γ -X et augmente le long de Γ -Y lorsque t_{MgO} diminue de 7 à 5 MLs. La dispersion des bandes est donnée par l'équation 4.2 lorsque \vec{k} est orienté dans la direction Γ -X :

$$E_{\pm} = \epsilon + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} \pm |(\beta - \alpha)k_x| \quad (4.2)$$

et par l'équation 4.3 lorsqu'il est orienté dans la direction Γ -Y :

$$E_{\pm} = \epsilon + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} \pm |(\beta + \alpha)k_y|. \quad (4.3)$$

t_{MgO}	5MLs	6MLs	7MLs
ϵ (eV)	-1.80656	-1.76311	-1.70722
m_x^*/m_0	-3.584	-3.263	-3.175
m_y^*/m_0	-0.495	-1.111	-1.492
α (meV Å)	57.3	14.30	2.86
β (meV Å)	61.9	24.67	21.43
$(\beta - \alpha)$ (meV Å)	4.6	10.37	18.57
$(\beta + \alpha)$ (meV Å)	119.2	38.97	24.29

TABLEAU 4.1 – Paramètres de l’Hamiltonien modèle qui permettent d’obtenir le meilleur accord possible avec la structure de bandes et la texture de spin du feuillet de MoS₂ calculées par des méthodes *ab initio* près du sommet de la bande de valence au point Γ , pour des multicouches V/MgO/MoS₂ avec $t_{\text{MgO}} = 5, 6$ et 7 monocouches.

Ces valeurs de α et β confirment l’émergence d’une texture de spin persistante pour $t_{\text{MgO}} = 5$ MLs [voir Fig. 4.7] ; On obtient en effet $\alpha \simeq \beta$ pour cette épaisseur [voir Tab. 4.1].

Finalement, nous avons cherché à comprendre pourquoi le couplage spin-orbite est plus intense (les paramètres α et β plus grands) dans une multicouche V/MgO/MoS₂ que dans une multicouche Fe/MgO/MoS₂ dont la couche de MgO est de même épaisseur, bien que la charge transférée dans le feuillet de MoS₂ soit moindre dans le premier cas. Nous avons ainsi évalué la différence entre le potentiel électrostatique calculé dans le vide à une distance du feuillet de MoS₂ telle que le niveau du vide ait été atteint et au milieu du gap de van der Waals, pour ces deux types de systèmes [voir Fig. 4.8.(a)]. Cette différence de potentiel électrostatique varie approximativement de 2.2 V à 1.9 V lorsque l’épaisseur de MgO augmente de 4 à 7 monocouches atomiques pour une électrode de vanadium ; elle ne varie que de 1.9 V à 1.7 V pour une électrode de fer. Cette observation suggère que le champ électrique à l’interface MgO/MoS₂ est plus grand et varie d’avantage avec l’épaisseur de la couche de MgO pour une électrode de vanadium que pour une électrode de fer. Rappelons que le champ électrique moyen que ressent le feuillet de MoS₂ s’écrit : $\|\vec{E}_{\text{MoS}_2}\| = \left| \frac{V_{\text{vide}} - V_{\text{vdW}}}{z_{\text{vide}} - z_{\text{vdW}}} \right|$. Ces résultats suggèrent que le champ électrique interne est plus fort dans le monofeuillet de MoS₂ pour les multicouches à base de vanadium.

On peut observer que des différences de potentiel $|V_{\text{vide}} - V_{\text{vdW}}|$ semblables conduisent à des coefficients α et β presque identiques dans les multicouches Fe/MgO/MoS₂ et V/MgO/MoS₂, même si les épaisseurs de la couche de MgO pour lesquelles elles sont obtenues ne sont pas les mêmes [voir Fig. 4.8.b et Fig 4.8.c]. Par exemple, une différence de potentiel de 1.943 V a été calculée pour V/MgO($t_{\text{MgO}} = 6$ MLs)/MoS₂ alors qu’une différence de potentiel de 1.9015 V a été obtenue pour Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 4$ MLs)/MoS₂. Les coefficients Rashba α de ces deux systèmes sont proches : $\alpha_{\text{Fe}} = 11.27$ meVÅ et $\alpha_{\text{V}} = 14.3$ meVÅ. De la même manière, on a obtenu $\beta_{\text{Fe}} = 22.34$ meVÅ et $\beta_{\text{V}} = 24.67$ meVÅ pour ces deux systèmes. Ainsi, les paramètres de couplage spin-orbite sont similaires lorsque les valeurs de $|V_{\text{vide}} - V_{\text{vdW}}|$ sont proches. La différence de potentiel ΔV de part et d’autre du feuillet de MoS₂ semble être le paramètre pertinent qui gouverne la valeur des coefficients α et β .

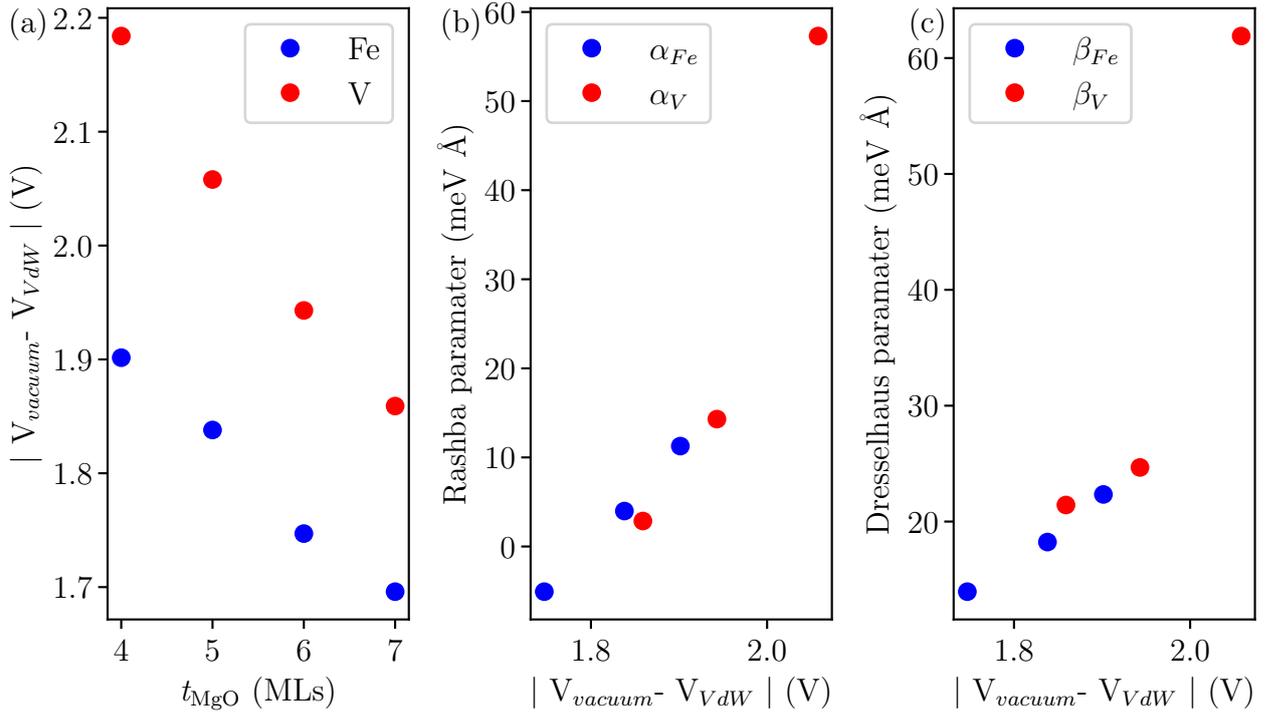


FIGURE 4.8 – (a) Différence de potentiel électrostatique entre le vide loin du feuillet de MoS₂ et le gap de van der Waals, calculée pour Fe/MgO(n MLs)/MoS₂ (en bleu) et V/MgO(n MLs)/MoS₂ (en rouge) en fonction de t_{MgO} . Paramètres de couplage spin-orbite (b) Rashba et (c) Dresselhaus, en fonction de la différence de potentiel électrostatique montrée en (a), pour Fe/MgO(n MLs)/MoS₂ (en bleu) et V/MgO(n MLs)/MoS₂ (en rouge).

4.6 Conclusions

Nous avons étudié l'influence de l'électrode de vanadium sur les propriétés électroniques du monofeuillet de MoS₂. A la différence du système Fe/MgO/MoS₂, la bande interdite du monofeuillet de MoS₂ reste directe pour la plupart des épaisseurs de MgO considérées. Nous avons également, montré que les bandes de conduction de MoS₂ en K et K' s'enfoncent moins profondément sous le niveau de Fermi que pour les systèmes Fe/MgO/MoS₂. Cependant, les effets du couplage spin-orbite sur les bandes de valence au voisinage du point Γ sont plus importants et les coefficients Rashba et Dresselhaus plus grands pour les multicouches à base de vanadium que pour celles à base de fer. Avec le spin orienté exclusivement dans le plan des couches et des textures de spin quasi-persistantes pour 4 et 5 couches de MgO, ces observations indiquent une conversion spin-charge potentiellement plus forte pour cette multicouche que pour le système Fe/MgO/MoS₂.

Chapitre 5

Structure électronique des multicouches CoNi/h-BN/WSe₂

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet de la proximité magnétique sur un monofeuillet de WSe₂. L'hétérostructure concernée se compose d'un superréseau de cobalt et de nickel [Co₁Ni₂]_n à anisotropie magnétique perpendiculaire, d'une monocouche de nitrure de bore hexagonal (h-BN) agissant comme un isolant bidimensionnel qui empêche la formation de liaisons covalentes entre le superréseau métallique et le feuillet de WSe₂ et enfin, du monofeuillet de WSe₂. Le choix du superréseau [Co₁Ni₂] s'est fait en raison de sa forte anisotropie magnétique perpendiculaire [223]. Cette propriété est cruciale pour notre objectif, qui est de lever la dégénérescence des vallées en vue d'injecter un gaz d'électrons polarisé en spin dans les vallées de WSe₂, sans recourir à l'application d'un champ magnétique externe. Contrairement aux chapitres précédents qui considéraient des barrières isolantes de MgO plus ou moins épaisses, nous avons réduit l'épaisseur de la barrière isolante à une simple monocouche de h-BN. Ce choix permet de minimiser la distance entre l'électrode magnétique et le monofeuillet de WSe₂. Dans les multicouches Fe/MgO/MoS₂, cette distance était au minimum de 10.6 Å, lorsqu'on utilisait la couche la plus fine de MgO (3MLs). Cette distance limitait considérablement les effets de la proximité magnétique sur les vallées du feuillet de TMDC. Dans les multicouches CoNi/h-BN/WSe₂, cette distance est réduite à environ 7.1 Å entre le dernier plan atomique de l'électrode magnétique et le plan de W, ce qui laisse présager un effet de la proximité magnétique plus fort que précédemment.

5.1 Conception des cellules

Dans cette section, nous présenterons la construction des cellules CoNi/h-BN/WSe₂ et expliquerons le choix de trois cellules distinctes. Nous détaillerons ensuite la fonctionnelle sélectionnée pour simuler fidèlement les propriétés de la monocouche de WSe₂. Finalement, nous aborderons brièvement le repliement des bandes de WSe₂ dans la zone de Brillouin de la supercellule et les effets de la très légère déformation imposée aux couches du superréseau [Co₁Ni₂]_n et au feuillet de h-BN.

5.1.1 Choix du paramètre de maille et de l'empilement des couches atomiques

Parmi les superréseaux Co/Ni, nous avons choisi d'utiliser le système $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_n$, dont la période est constituée de 3 plans atomiques compacts : un plan atomique de Co suivi de deux plans atomiques de Ni en empilement fcc (cubique à faces centrées) [223]. Cette électrode magnétique a une température de Curie élevée qui permet de conserver ses propriétés ferromagnétiques à température ambiante. Son procédé d'épitaxie est bien établi [224, 225]. Les supercellules sont composées de 2 périodes du superréseaux ($[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$, soit 6 couches atomiques (111)), d'une monocouche de l'isolant h-BN et d'un monofeuillet de WSe_2 . Nous avons cherché un équilibre permettant de minimiser le nombre d'atomes et maintenir une épaisseur suffisante du superréseau Co/Ni, tout en préservant l'intégrité structurale du monofeuillet de WSe_2 . Les couches atomiques constituant la supercellule ont toutes la même symétrie hexagonale, mais pas le même paramètre de maille. Les plans atomiques que nous avons choisi d'empiler pour constituer une supercellule sont représentés sur la figure 5.1.

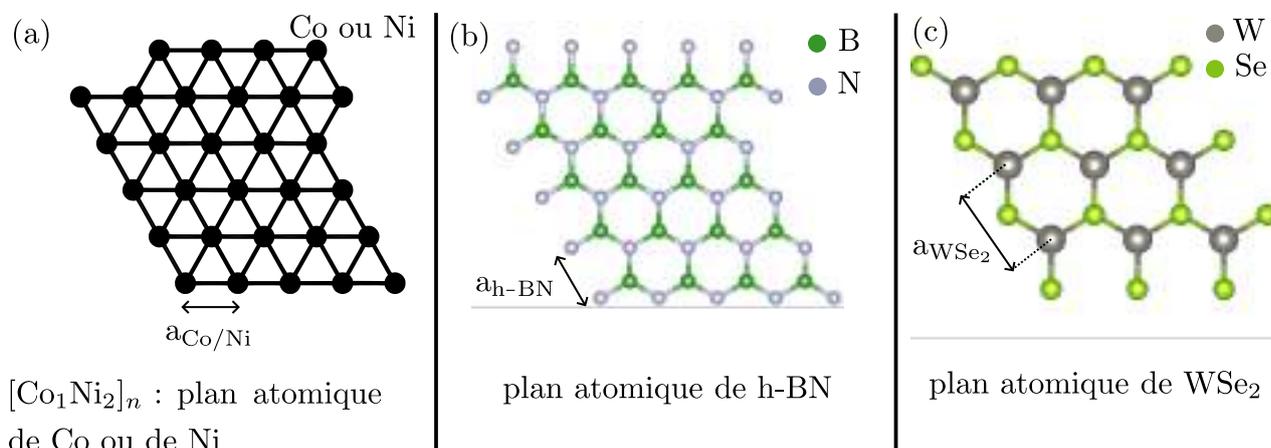


FIGURE 5.1 – Représentation en vue de dessus des plans atomiques (a) de Co ou de Ni, (b) de h-BN et (c) de WSe_2 .

La distance $a_{\text{Co/Ni}}$ séparant les atomes de Co (ou ceux de Ni) dans les plans du superréseau $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ est de 2.5 Å. Elle est intermédiaire entre le paramètre de maille $a_{\text{Co}} = 2.50$ Å du cristal de cobalt de structure hexagonale compacte et la distance $a_{\text{Ni}} = 2.49$ Å séparant les atomes de Ni dans les plans (111) du cristal cubique à faces centrées de Ni mesurés expérimentalement. Les paramètres de maille mesurés pour les feuillets de h-BN et de WSe_2 valent respectivement $a_{\text{h-BN}} = 2.5$ Å [226] et $a_{\text{WSe}_2} = 3.29$ Å. On a donc :

$$4a_{\text{Co/Ni}} \simeq 3a_{\text{WSe}_2} \simeq 4a_{\text{h-BN}}$$

Pour cette raison, nous avons choisi de construire des supercellules associant des mailles 4×4 de plans atomiques du superréseau Ni/Co [voir Fig. 5.1.(a)], des mailles 4×4 du feuillet de h-BN [voir Fig. 5.1.(b)] et 3×3 du feuillet de WSe_2 [voir Fig. 5.1.(c)].

En associant les couches atomiques, nous avons fait le choix d'empiler les atomes de N du feuillet de h-BN à la verticale d'atomes de Co ou de Ni du plan atomique d'interface du superréseau $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_n$ [voir Fig. 5.2.(a)], conformément aux configurations

d'interface précédemment calculées dans la littérature pour les interfaces Ni(111)/h-BN et Co(0001)/h-BN [133]. Concernant l'empilement entre WSe₂ et le feuillet de h-BN, la littérature suggère qu'aucune configuration n'est à privilégier et que différents alignements des atomes du feuillet de WSe₂ au-dessus de ceux du feuillet de h-BN ont des énergies très proches [227]; l'empilement de la maille 3×3 du feuillet de WSe₂ sur la maille 4×4 du feuillet de h-BN que nous avons choisi est celui qui permet d'avoir un atome de Se au-dessus d'un atome de N, tel que cela est représenté sur la figure 5.2.(b).

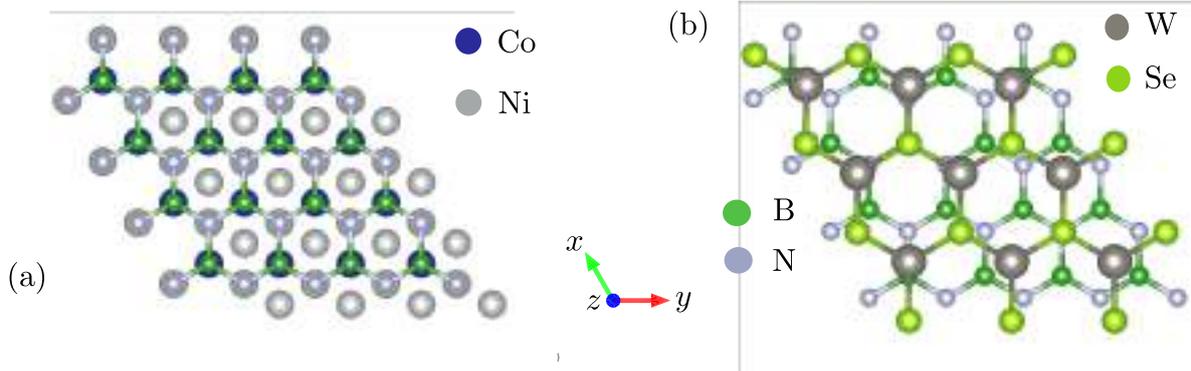


FIGURE 5.2 – Vue de dessus des interfaces (a) Co/Ni(4×4)/h-BN(4×4) et (b) h-BN(4×4)/WSe₂(3×3).

Comme nous l'avons fait précédemment pour MoS₂, nous avons décidé de ne pas déformer la monocouche de WSe₂. Nous avons plutôt choisi d'imposer des contraintes aux autres matériaux, c'est-à-dire au superréseau [Co₁Ni₂]_n et à la couche isolante de h-BN. Nous expliquerons plus tard pourquoi nous avons choisi d'utiliser une épaisseur de deux périodes pour le superréseau Co₁Ni₂.

Ainsi, nous avons empilé les différents matériaux formant les trois supercellules avec trois terminaisons d'interface différentes pour le superréseau [Co₁Ni₂]₂ :

- La "terminaison Co", où la couche du superréseau à l'interface avec h-BN est un plan atomique de Co [voir Fig. 5.3.(a)].
- La "terminaison Ni₁", où un unique plan atomique de Ni précède le plan de h-BN (ce plan de Ni étant lui même précédé par une couche atomique de Co) [voir Fig. 5.3.(b)].
- La "terminaison Ni₂", où deux plans atomiques de Ni successifs précèdent le feuillet de h-BN [voir Fig. 5.3.(c)].

Expérimentalement, le processus de croissance permet en principe de choisir le plan de terminaison que l'on souhaite imposer et ces trois systèmes peuvent être synthétisés [225].

5.1.2 Choix de la fonctionnelle

Pour choisir la fonctionnelle la mieux adaptée et les éventuelles corrections de van der Waals associées, nous avons calculé les paramètres de maille a et c ainsi que la largeur de la bande interdite du cristal massif puis du feuillet isolé de WSe₂, sans prendre en compte

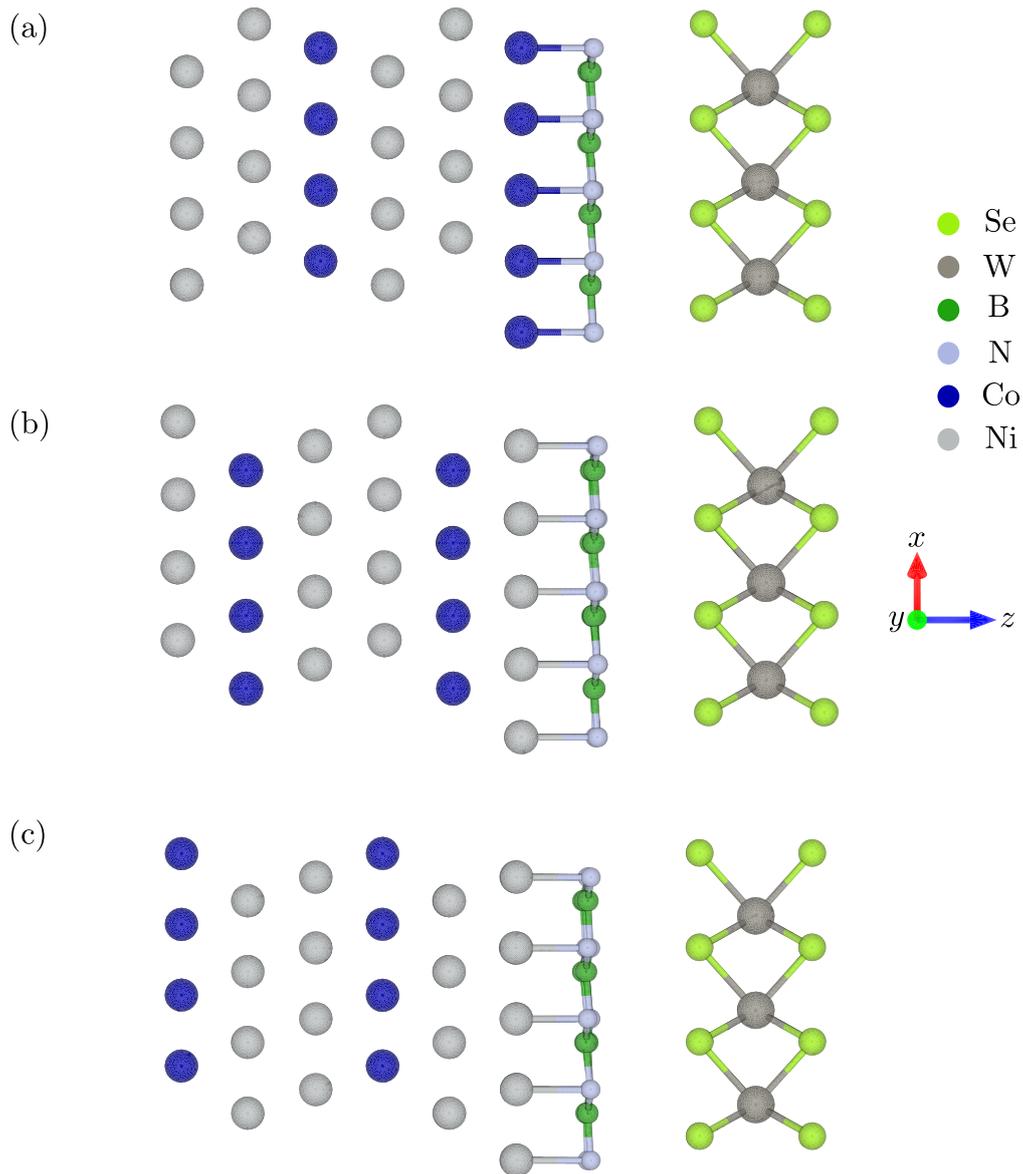


FIGURE 5.3 – Vue latérale de la multicouche $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2/\text{h-BN}/\text{WSe}_2$ avec (a) une terminaison Co, (b) une terminaison Ni_1 et (c) une terminaison Ni_2 .

le couplage spin-orbite. Ces calculs ont été effectués en utilisant différentes fonctionnelles GGA proposées par le code VASP. Plus précisément, nous avons comparé la fonctionnelle PBE [183] et deux fonctionnelles tenant compte des interactions de van der Waals : la fonctionnelle PBE avec des corrections de Grimme (PBEDFTD3) [185] et la fonctionnelle de van der Waals nommée Rev-VdW-DF2 [228]. Les résultats obtenus avec ces trois fonctionnelles sont rassemblés dans le tableau 5.1.

On remarque que le paramètre de maille a de WSe_2 reste le même, quelles que soit la fonctionnelle et la correction utilisées. Il varie entre 3.29 et 3.31 Å pour le cristal massif et entre 3.29 et 3.32 Å pour le feuillet isolé. La fonctionnelle PBE donne les valeurs des paramètres de maille les plus élevées. Expérimentalement, le paramètre de maille a du cristal massif de WSe_2 a été mesuré à environ 3.28 Å [39]. Le paramètre de maille c est nettement plus élevé avec la fonctionnelle PBE qu'avec PBEDFTD3 ou Rev-VdW-DF2. En effet, contrairement aux deux autres, la fonctionnelle PBE ne prend pas en compte les

TABLEAU 5.1 – Paramètres de maille et largeur de la bande interdite calculés pour WSe₂ avec différentes fonctionnelles. Les valeurs expérimentales sont données pour comparaison.

Structure	Fonctionnelles	a (Å)	c (Å)	E_g (eV)
Massif	Expérience	3.280-3.286 [229]	12.950-12.970	1.16-1.216 [39]
Massif	PBE	3.314	14.489	1.336
Massif	PBEDFTD3	3.293	12.97	0.945
Massif	Rev-VdW-DF2	3.303	13.115	0.957
Monocouche	PBE	3.321		1.373
Monocouche	PBEDFTD3	3.295		1.339
Monocouche	Rev-VdW-DF2	3.290		1.328

interactions de van der Waals. La largeur de la bande interdite de la monocouche de WSe₂ est approximativement la même avec les 3 fonctionnelles, ce qui est normal puisque les liaisons de van der Waals ne jouent aucun rôle dans le cas d'un feuillet isolé. Cela n'est pas le cas pour le cristal massif de WSe₂ : La largeur de sa bande interdite dépend fortement de la fonctionnelle choisie. Elle est plus grande avec la fonctionnelle PBE (1.33 eV) qu'avec les deux autres fonctionnelles (0.95 eV). Notre choix de la fonctionnelle s'est donc orienté vers PBEDFTD3 ou Rev-VdW-DF2. Ce sont ces fonctionnelles qui correspondent le mieux à l'expérience. Cependant, le temps de calcul et les ressources nécessaires sont nettement supérieurs pour la fonctionnelle Rev-VdW-DF2. Notre choix s'est donc finalement porté sur la fonctionnelle PBEDFTD3 avec les corrections de Grimme. Nous avons donc choisi de fixer le paramètre de maille de WSe₂ à 3.295 Å et de conserver cette valeur dans la multicouche [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂.

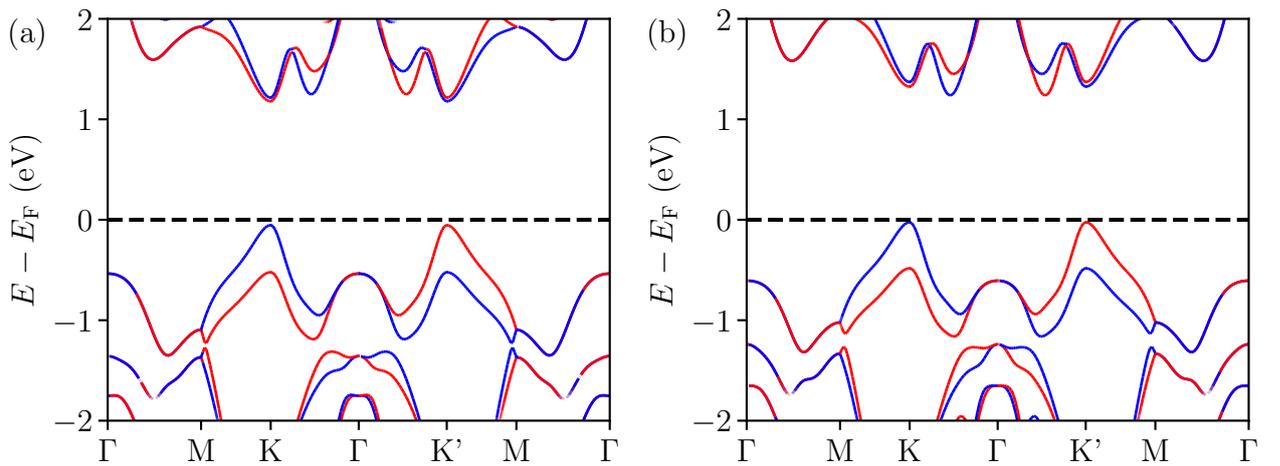


FIGURE 5.4 – Structure de bandes du monofeuillet de WSe₂ calculée avec la fonctionnelle (a) PBE ($a = 3.32$ Å) et (b) PBEDFTD3 ($a = 3.29$ Å). Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

Un défaut notable de la fonctionnelle PBEDFTD3 par rapport à PBE est qu'elle ne reproduit pas le caractère direct de la bande interdite de la monocouche de WSe₂, comme le montre la figure 5.4 qui décrit la structure de bandes calculée avec ces deux fonctionnelles. Ceci n'est dû qu'à la toute petite diminution du paramètre de maille du feuillet de WSe₂ lorsqu'on passe de PBE ($a = 3.32$ Å) à PBEDFTD3 ($a = 3.29$ Å). Le caractère direct ou indirect du gap est donc très sensible aux détails de la structure atomiques pour la monocouche de WSe₂. Néanmoins, nous avons tout de même choisi la fonctionnelle PBEDFTD3 en raison de sa capacité à mieux tenir compte des forces de van der Waals [voir Tab. 5.1]. Comme nous le montrerons ultérieurement, cette fonctionnelle permettra tout de même de retrouver une bande interdite directe lorsqu'on considérera les multicouches [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂.

5.1.3 Influence de la déformation sur la structure électronique du superréseau [Co₁Ni₂]_n et de la monocouche de h-BN

Effets de la contrainte imposée sur les propriétés du superréseau [Co₁Ni₂]_n

Maintenant qu'on a fixé le choix de la fonctionnelle PBEDFTD3 et le paramètre de maille de la supercellule 4×4 du superréseau [Co₁Ni₂]_n à $3a_{\text{WSe}_2} = 9.885$ Å et avant de calculer les propriétés physique de la multicouche, on peut évaluer la déformation imposée au superréseau [Co₁Ni₂]_n. A l'équilibre, le paramètre de maille dans le plan du cristal massif de [Co₁Ni₂] non déformé, calculé avec la même fonctionnelle, est de $a_{[\text{Co}_1\text{Ni}_2]} = 2.46$ Å. Ainsi le superréseau Co/Ni sera contraint de :

$$\epsilon = \frac{3a_{\text{WSe}_2} - 4a_{[\text{Co}_1\text{Ni}_2]}}{4a_{[\text{Co}_1\text{Ni}_2]}} = 0.45\% \quad (5.1)$$

Évaluons si cette déformation biaxiale et isotrope change la structure de bandes du cristal massif [Co₁Ni₂], ainsi que sa densité d'états au voisinage du niveau de Fermi [voir Fig. 5.5].

La structure de bandes du cristal massif du superréseau [Co₁Ni₂] non distordu est représentée sur la figure 5.5.(a). On y retrouve le caractère ferromagnétique du super-eseau, les bandes associées au spin minoritaire (en bleu) étant décalées vers les hautes énergies, tandis que celles du spin majoritaire sont plus basses en énergie (représentées en rouge). Une contrainte de 0.45 % ne modifie quasiment pas cette structure de bandes [voir Fig.5.5.(b)]. Dans la gamme d'énergie considérée qui va de -6 à 6 eV, cela n'est presque pas perceptible. Les courbes de densité d'états du superréseau distordu et non distordu se superposent quasi-parfaitement [voir Fig.5.5.(c)]. Il est à noter qu'au niveau de Fermi, on a une forte polarisation en spin, qui est de $P_s = \frac{DOS(\uparrow) - DOS(\downarrow)}{DOS(\uparrow) + DOS(\downarrow)} = -70.2\%$ pour le cristal massif non déformé et de $P_s = -69.8\%$ pour le cristal massif déformé.

Maintenant que nous avons vérifié que la déformation ne changeait pas le comportement électronique du cristal de [Co₁Ni₂] massif, il est nécessaire de déterminer pour quelle épaisseur d'une couche de ce superréseau on retrouve bien, au centre d'un slab [Co₁Ni₂]_n, le comportement électronique du cristal massif. C'est ce qui a été évalué en relaxant les structures puis en calculant la densité d'états d'une fine couche [Co₁Ni₂]₁ constituée d'une unique période du superréseau [entourée de vide, telle que celles représentées sur les figures 5.6.(a) et 5.6.(b)] et la densité d'états d'une période du superréseau située au centre d'une couche dont l'épaisseur vaut deux périodes du superréseau [voir Fig. 5.6.(c)]

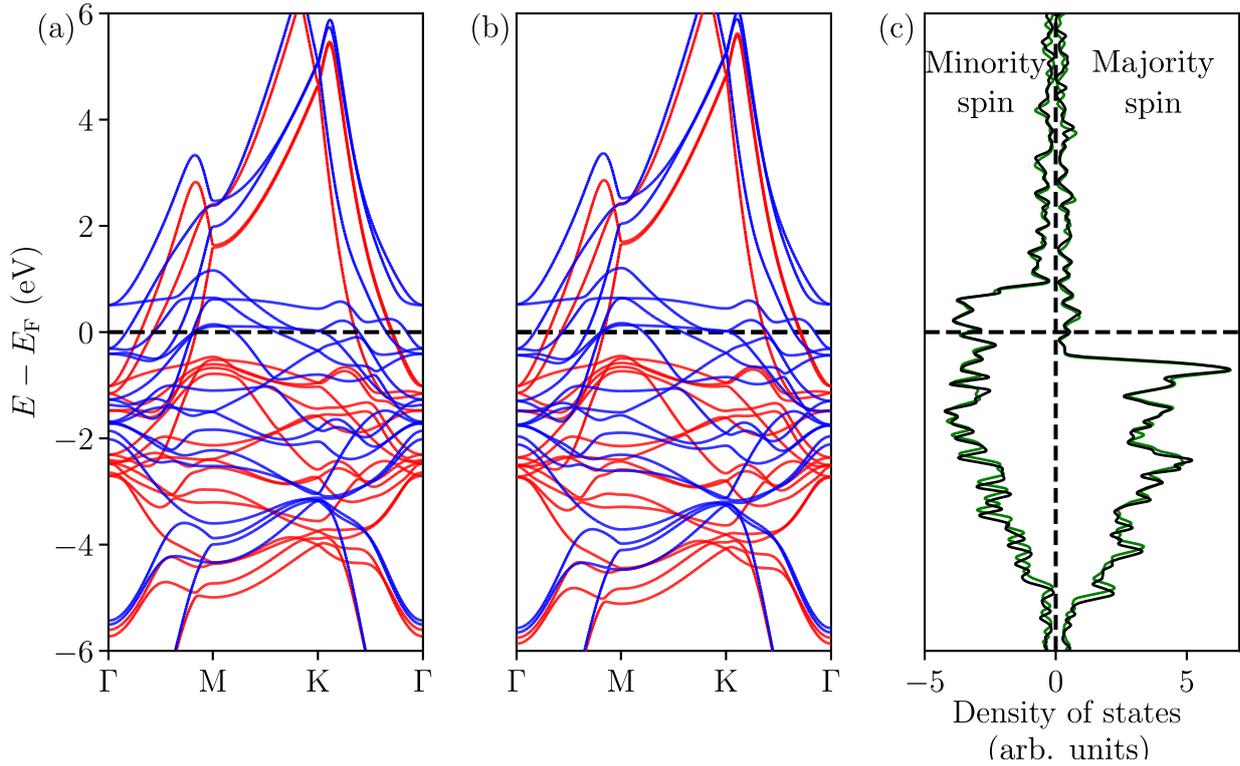


FIGURE 5.5 – Structure de bandes du cristal massif (a) du superréseau $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ non déformé et (b) du superréseau $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ déformé (les courbes rouges et bleues correspondent aux électrons de spin majoritaire et minoritaire). (c) Comparatif des densités d'états avec en noir la densité d'états associée au superréseau massif non déformé et en vert celle associée au superréseau massif déformé.

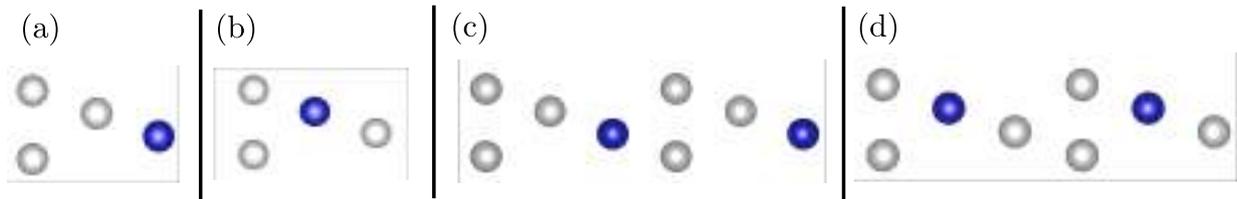


FIGURE 5.6 – Couches minces entourées de vide utilisées pour évaluer la densité d'états en fonction de l'épaisseur de la couche : (a) et (b) couches $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_1$ avec les deux terminaisons possibles, (c) et (d) couches $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$ avec les deux terminaisons possibles.

et Fig. 5.6.(d)]. Pour ce faire, nous avons dû distinguer des couches $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_1$ et $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$ de mêmes épaisseurs mais avec des surfaces différentes. Dans le premier cas, la fine couche de Co/Ni correspond à celle des figures 5.6.(a) et 5.6.(c), avec deux surfaces différentes terminées par un plan de Co d'un côté et deux plans de Ni de l'autre côté. Dans le second cas [voir Fig. 5.6.(b) et Fig. 5.6.(d)], les fines couches sont terminées par deux surfaces identiques de Ni de chaque côté. Les densités d'états près du centre de ces 4 couches de Co/Ni plongées dans le vide sont représentées sur les figures 5.7 et 5.8. On peut observer que les deux couches $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_1$ ne reproduisent pas la densité d'états du cristal massif : Ces couches sont trop fines pour qu'on puisse ignorer, près de leur centre, l'influence des

surfaces sur les états électroniques. Pour retrouver des propriétés électroniques proches de celles du cristal massif $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ au centre de la couche $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_n$, il faut considérer une épaisseur d'au moins 2 périodes du superréseau. C'est ce qu'on voit sur les figures 5.7 et 5.8. La polarisation en spin au niveau de Fermi est cependant plus grande que pour le cristal massif : $P_s = -92.2\%$ et -89.3% , respectivement pour des slabs avec des terminaisons Co et Ni_2 et avec des terminaisons Ni_1 . Bien que l'utilisation de couches d'épaisseur 3 périodes $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_3$ ait été envisagée, cela aurait ajouté 48 atomes à la multicouche ce qui aurait demandé trop de ressources pour un bénéfice très relatif.

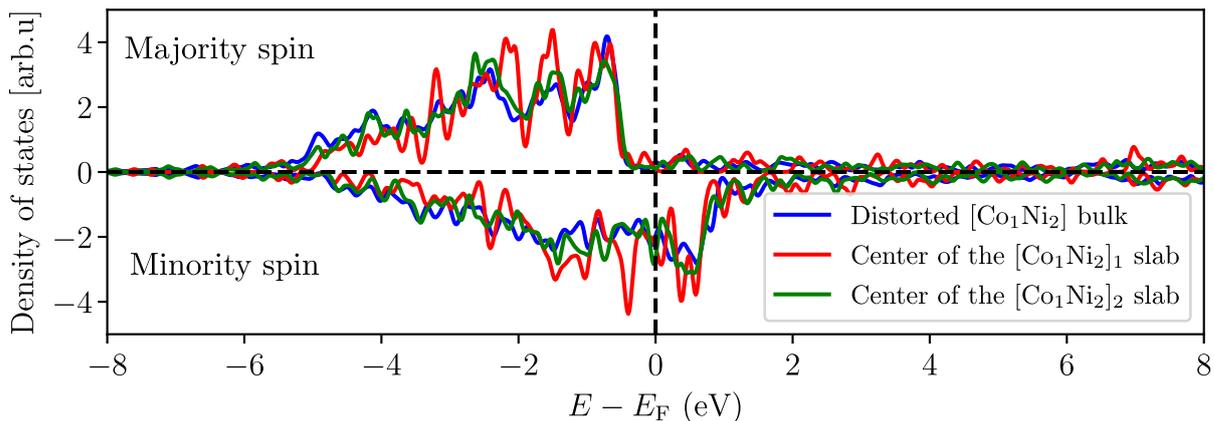


FIGURE 5.7 – Densité d'états du superréseau $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ contraint (courbes bleues) et densité d'états d'une formule unité au centre des couches minces contraintes $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_1$ et $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$ avec terminaisons Co et Ni_2 .

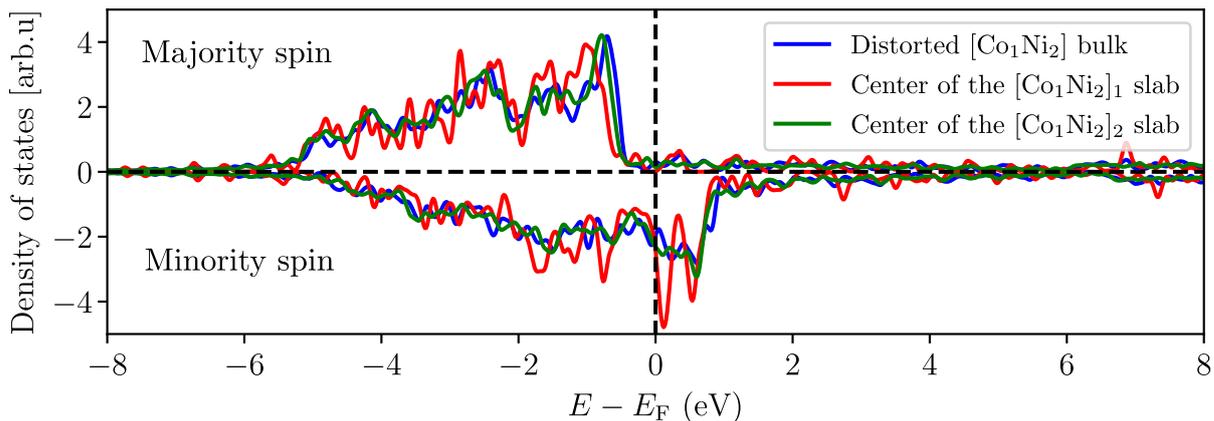


FIGURE 5.8 – Densité d'états du superréseau $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ contraint (coubes bleues) et densité d'états d'une formule unité au centre des couches minces contraintes $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_1$ et $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$ terminées par un plan Ni_1 des deux côtés.

La dernière vérification consistait à vérifier si l'anisotropie magnétique perpendiculaire

du superéseau $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ existait toujours pour la couche $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_n$, même en présence de la légère contrainte en tension dans le plan et de deux surfaces. Pour ce faire, nous avons utilisé un maillage fin pour échantillonner la première zone de Brillouin : $(11 \times 11 \times 6)$ pour le cristal massif et $(11 \times 11 \times 2)$ pour la couche mince $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$. Les énergies d'anisotropie magnéto-cristalline ($E_{\perp} - E_{\parallel}$) que nous avons calculées sont données dans le tableau 5.2. On peut observer que la déformation préserve l'anisotropie magnétique perpendiculaire tout en augmentant son intensité, comme le suggère l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline dont la valeur absolue est plus forte pour le cristal massif déformé de $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ que pour le cristal massif non contraint. L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline diminue en effet de -0.262 meV par formule unité (f.u) à -0.340 meV/fu pour le cristal déformé. La présence de surfaces, au contraire, diminue l'anisotropie magnétique perpendiculaire. En effet, pour les deux terminaisons de la couche mince contrainte de $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$, l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline par formule unité est plus faible que pour le cristal déformé massif. Dans la couche mince $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$, l'effet de la surface varie selon la terminaison. Avec une terminaison Ni_1 , l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline passe de -0.340 à -0.246 meV/f.u. Pour une terminaison Co d'un côté et Ni_2 de l'autre côté, elle chute drastiquement à -0.093 meV/f.u, soit une baisse de 3.66 meV/f.u par rapport au cristal massif contraint. Dans les deux cas, l'aimantation reste perpendiculaire à la couche.

TABLEAU 5.2 – Paramètre de maille a et énergie d'anisotropie magnéto-cristalline ($E_{\perp} - E_{\parallel}$) du cristal massif $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ non déformé, du cristal massif $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ contraint et de la couche mince $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$ contrainte.

Système	a (Å)	$E_{\perp} - E_{\parallel}$ (meV/f.u.)
Cristal massif $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ non déformé	2.457	-0.262
Cristal massif $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ contraint	2.470	-0.340
Couche $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$ contrainte, terminaison $\text{Co}+\text{Ni}_2$	2.470	-0.093
Couche $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$ contrainte, terminaison Ni_1	2.470	-0.246

Effets de la contrainte sur la monocouche de h-BN

Le paramètre de maille pour la monocouche de h-BN non déformée est de 2.50 Å, tandis que celui de la monocouche déformée est de 2.47 Å, ce qui correspond à une déformation de 1.2 %. La largeur de la bande interdite calculée pour la monocouche de h-BN non déformée [voir Fig.5.9.(a)] a été comparée à celle calculée pour la monocouche déformée [voir Fig.5.9.(b)]. La largeur de la bande interdite est de 4.63 eV pour la monocouche de h-BN non déformée, contre 4.79 eV pour la monocouche déformée, soit une augmentation de 3.46% seulement. Nous notons également que la contrainte induit une légère levée de dégénérescence des bandes de conduction et de valence en Γ (de l'ordre de 5 meV) pour la monocouche de h-BN. La légère déformation (de 1.2 %) n'altère donc pas le caractère isolant de la monocouche de nitrure de bore.

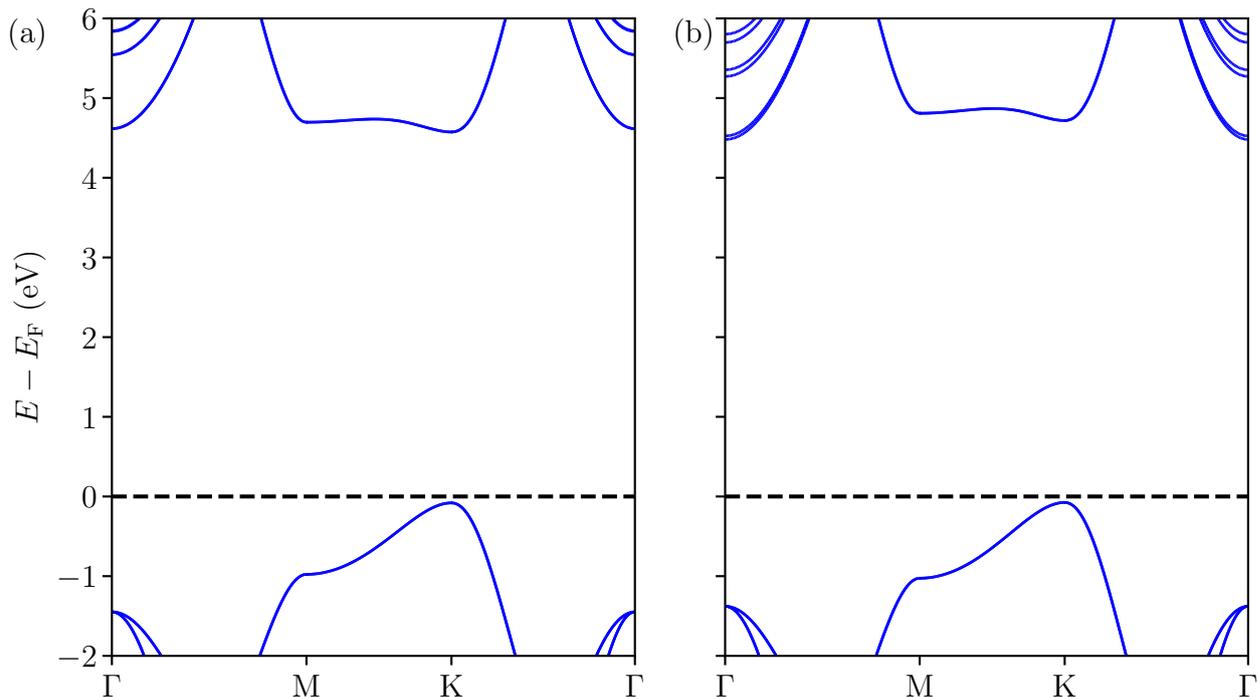


FIGURE 5.9 – Structure de bandes de la monocouche de h-BN (a) non déformée et (b) contrainte par WSe₂. Le couplage spin-orbite a été pris en compte.

5.1.4 Repliement des bandes de WSe₂ dans la zone de Brillouin de la maille hexagonale 3×3

Comme on l'avait fait précédemment pour la multicouche Fe/MgO/MoS₂ [voir section 3.2], on va devoir considérer le repliement des bandes du feuillet de TMDC dans la 1^{ère} zone de Brillouin de la supercellule. Ici, on va avoir affaire au repliement des bandes initialement calculées dans la zone de Brillouin de la maille primitive hexagonale de WSe₂ 1×1 vers la zone de Brillouin de la supercellule hexagonale 3×3 (cette zone de Brillouin est plus petite). On peut comprendre la façon dont les bandes d'énergie de WSe₂ 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 maille primitive de WSe₂ par celle de la supercellule, tel que cela est décrit sur la figure 5.10. Dans le cas de la supercellule 3×3, les points K et K' de la zone de Brillouin de la cellule primitive coïncident avec le point Γ de la zone de Brillouin de la supercellule. De même, les points Q et Q' (respectivement proches du milieu des directions Γ -K et Γ -K' dans la zone de Brillouin de la maille primitive du feuillet de WSe₂) se trouvent près du point M dans la zone de Brillouin de la supercellule. On peut également noter que la structure de bandes de la supercellule de WSe₂ 3×3 contient beaucoup plus de bandes que celle de la cellule primitive du monofeuillet de WSe₂ isolé, du fait du repliement des bandes [voir Fig. 5.11.(a)].

Dans ce chapitre, nous avons parfois utilisé un code de post-traitement permettant le dépliage des bandes calculées dans la zone de Brillouin d'une supercellule conventionnelle vers la zone de Brillouin de la maille primitive [230, 231], afin de faciliter la représentation de la structure de bandes du feuillet de TMDC pour la multicouche. La figure 5.11.(a)

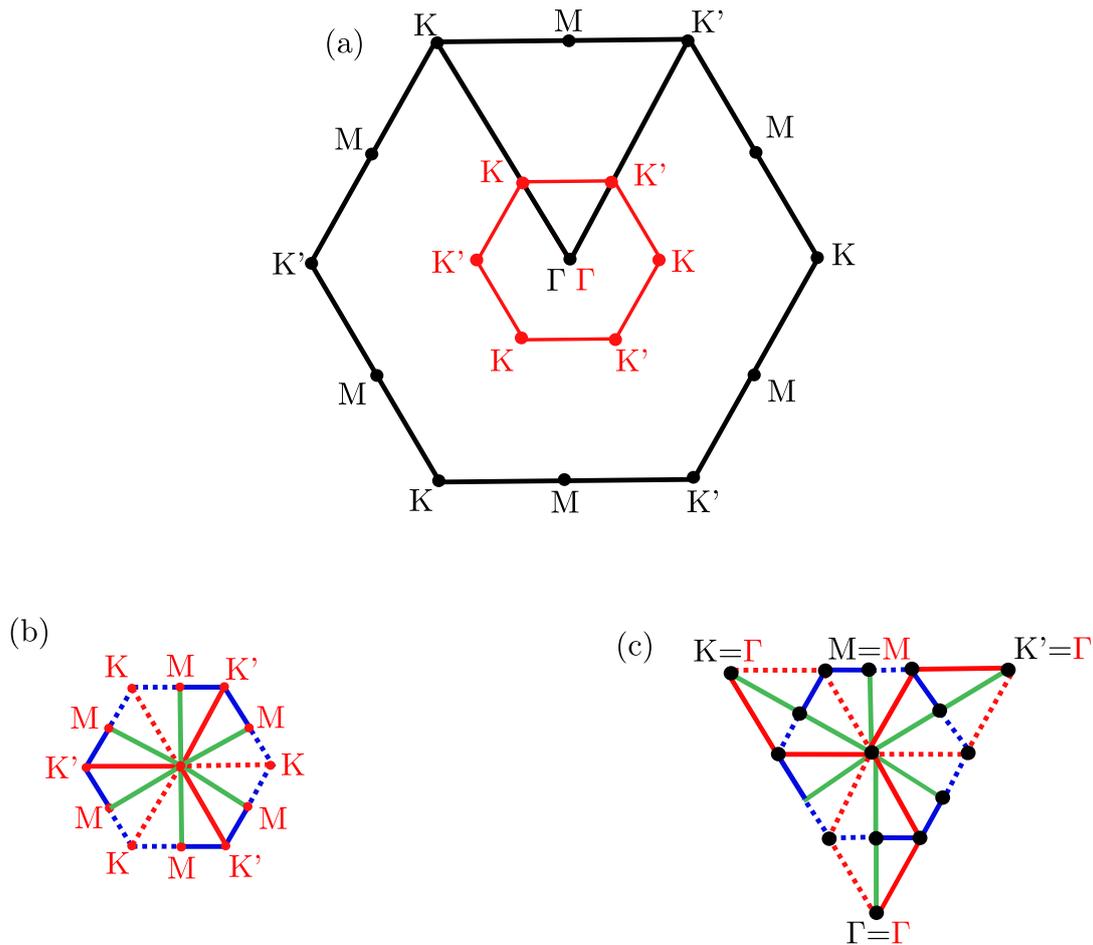


FIGURE 5.10 – (a) En rouge, la 1^{ère} zone de Brillouin de la supercellule hexagonale 3×3 et en noir celle de la maille primitive hexagonale 1×1 . (b) Représentation de la 1^{ère} zone de Brillouin de la supercellule 3×3 avec une couleur différente pour chaque direction de haute symétrie. (d) Partie irréductible de la première zone de Brillouin de la cellule primitive pavée avec celle de la supercellule (et ses équivalents par application des éléments de symétrie).

montre la structure de bandes calculée pour la supercellule 3×3 d'un feuillet de WSe_2 isolé. Cette structure de bandes a été calculée avec le code `VASP`. La figure 5.11.(b) montre le même résultat auquel on a appliqué le processus de dépliement des bandes. Cela a été fait avec le code `QuantumATK` avec la même fonctionnelle et les mêmes paramètres de maille. Nous avons fait le choix de poursuivre l'étude des propriétés physiques des multicouches avec le code `QuantumATK` car nous souhaitons pouvoir ultérieurement appliquer un champ électrique ce qui est possible avec `QuantumATK` sans introduire d'artefacts, comme ce serait le cas avec le code `VASP`. Si on applique, avec le code `VASP`, un champ \vec{E} à un empilement contenant des couches métalliques censées représenter les électrodes servant à appliquer le champ, des charges d'écrantage vont apparaître à chacune des surfaces des couches métalliques. Ceci peut entraîner des artefacts, car les véritables électrodes sont semi-infinies, ce qui permet l'évacuation de certaines charges. Le code `QuantumATK` permet de reproduire cette géométrie.

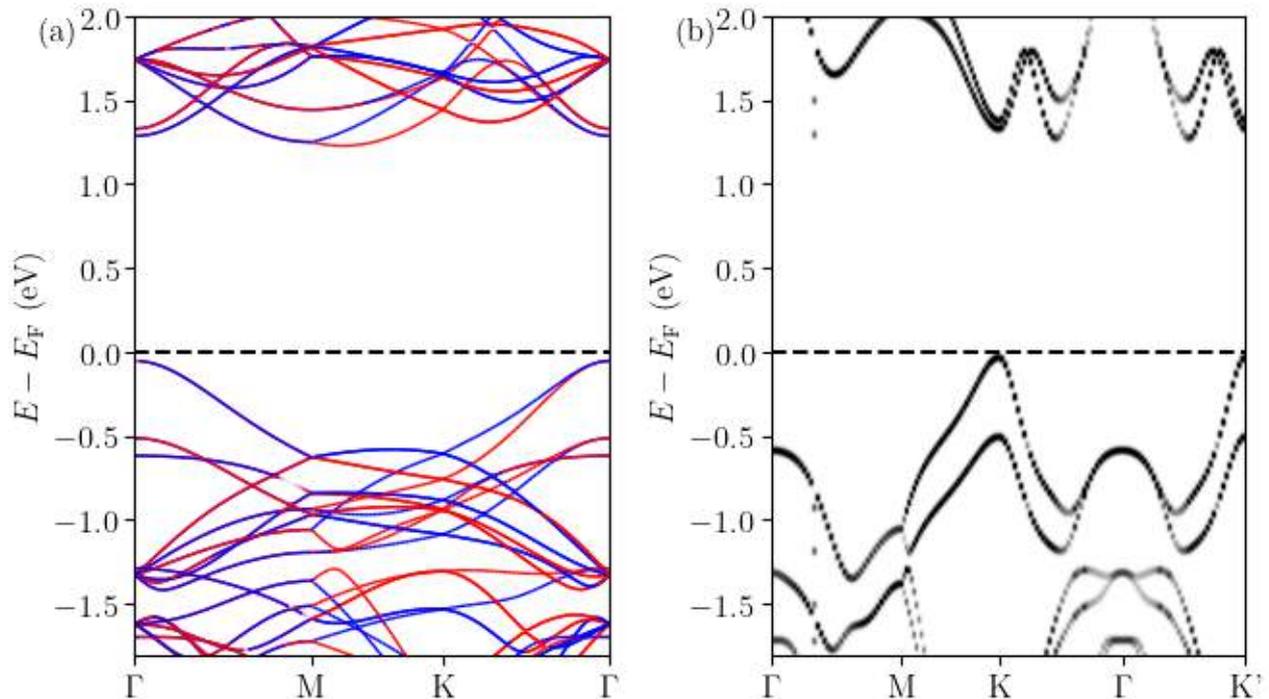


FIGURE 5.11 – (a) Structure de bandes du monofeuillet de WSe₂ calculée avec une supercellule 3×3 . Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$. (b) Même structure de bandes après le dépliement des bandes effectué grâce au code QuantumATK.

5.2 Préservation du caractère semi-conducteur de WSe₂ dans les multicouches

Notre premier objectif était de vérifier si le feuillet de WSe₂ conservait (ou pas) son caractère semi-conducteur dans les multicouches [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ et si la réponse à cette question dépend de la terminaison atomique d'interface du superréseau [Co₁Ni₂]₂. À cette fin, nous avons calculé les densités d'états partielles des différentes couches de l'hétérostructure [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂. Les contributions à la densité d'états du superréseau [Co₁Ni₂]₂, des feuillets de h-BN et de WSe₂ sont respectivement représentées pour les superréseaux avec une terminaison Co [voir Fig. 5.12.(a)], Ni₁ [voir Fig. 5.12.(b)] et Ni₂ [voir Fig. 5.12.(c)] à l'interface avec h-BN. La contribution du superréseau Co/Ni varie en fonction de la terminaison considérée. On observe pour les trois terminaisons les forts pics de densité d'états correspondant aux bandes *d* du superréseau Co₁Ni₂. La structure de ces pics dépend néanmoins de la terminaison choisie car la surface et l'interface de la couche [Co₁Ni₂]₂ change d'une tricouche à l'autre. Plus précisément, la densité d'états au niveau de Fermi est respectivement de 105.2 eV⁻¹ et 103.3 eV⁻¹ pour les terminaisons Co et Ni₁, tandis qu'elle chute à 78.5 eV⁻¹ dans le cas de la terminaison Ni₂. Par ailleurs, pour les trois terminaisons possibles du superréseau [Co₁Ni₂] à l'interface avec h-BN, le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite de la monocouche de WSe₂, juste en dessous de ses bandes de conduction. Ainsi, le monofeuillet de WSe₂ reste semi-conducteur et pourrait facilement être dopé *n*.

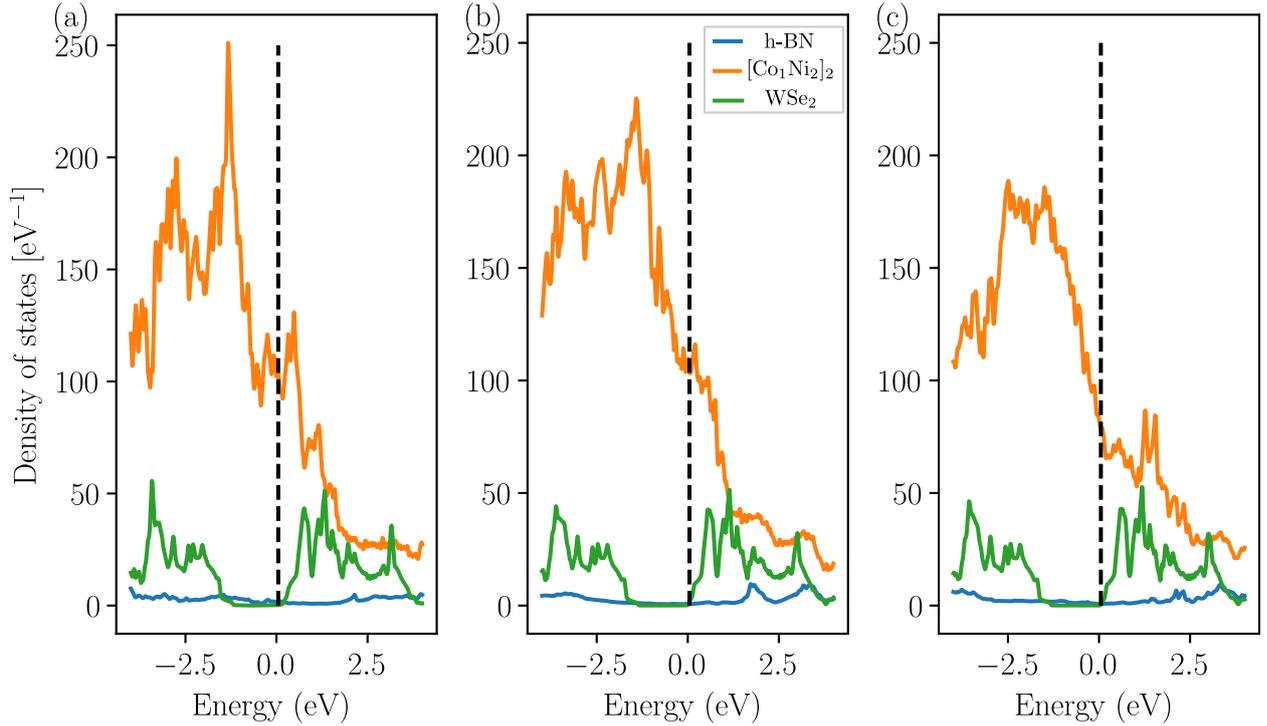


FIGURE 5.12 – Contribution de la couche $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$ (en orange), des feuillets de h-BN (en bleu) et de WSe₂ (en vert), à la densité d'états de la multicouche $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2/\text{h-BN}/\text{WSe}_2$, pour des superréseau $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$ avec les terminaisons (a) Co, (b) Ni₁ et (c) Ni₂ à l'interface avec h-BN.

5.3 Effet Zeeman sur les vallées de WSe₂

Cette section vise à évaluer l'effet de la proximité magnétique sur les vallées qui étaient situées en K et K' dans la zone de Brillouin de la maille primitive de la monocouche de WSe₂. L'effet de la proximité magnétique a été calculé pour les différentes terminaisons de la couche $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2$ à l'interface avec h-BN/WSe₂. Dans ce but, nous avons calculé la structure de bandes de la supercellule $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2/\text{h-BN}/\text{WSe}_2$ pour chaque terminaison, puis isolé la contribution du monofeuillet de WSe₂. Par la suite, pour quantifier et observer l'effet Zeeman sur les vallées, nous avons effectué un zoom sur la structure de bandes au voisinage des extréma des bandes de conduction et des bandes de valence de la supercellule situés en Γ après repliement des bandes.

Terminaison Co

Bien que les vallées initialement situées aux points K et K' de la zone de Brillouin de la maille primitive de WSe₂ se replient au point Γ de la 1^{ère} zone de Brillouin de la multicouche, nous avons décidé de ne pas nous intéresser qu'aux états en Γ , mais de représenter la structure de bandes le long des directions de haute symétrie de la nouvelle zone de Brillouin. La structure de bandes de WSe₂ dans la tricouche a été calculée pour la terminaison Co [voir Fig 5.13] ; les structures de bandes globales calculées pour les autres terminaisons sont décrites en annexe [voir Fig 36 et Fig 37]. On remarque, pour les trois terminaisons, que la présence du feuillet de h-BN (situé à 3.24 Å du plan de Se d'interface)

permet de restaurer le gap direct du feuillet de WSe₂. Pour les trois terminaisons, le niveau de Fermi est juste en dessous du minimum des bandes de conduction de WSe₂ situé en Γ (et qui correspondrait aux vallées en K/K' sans le repliement des bandes). Il faut changer l'échelle des énergies et faire un zoom pour mieux voir les levées de dégénérescence induites par le couplage spin-orbite ainsi que par la proximité magnétique [voir Fig. 5.14].

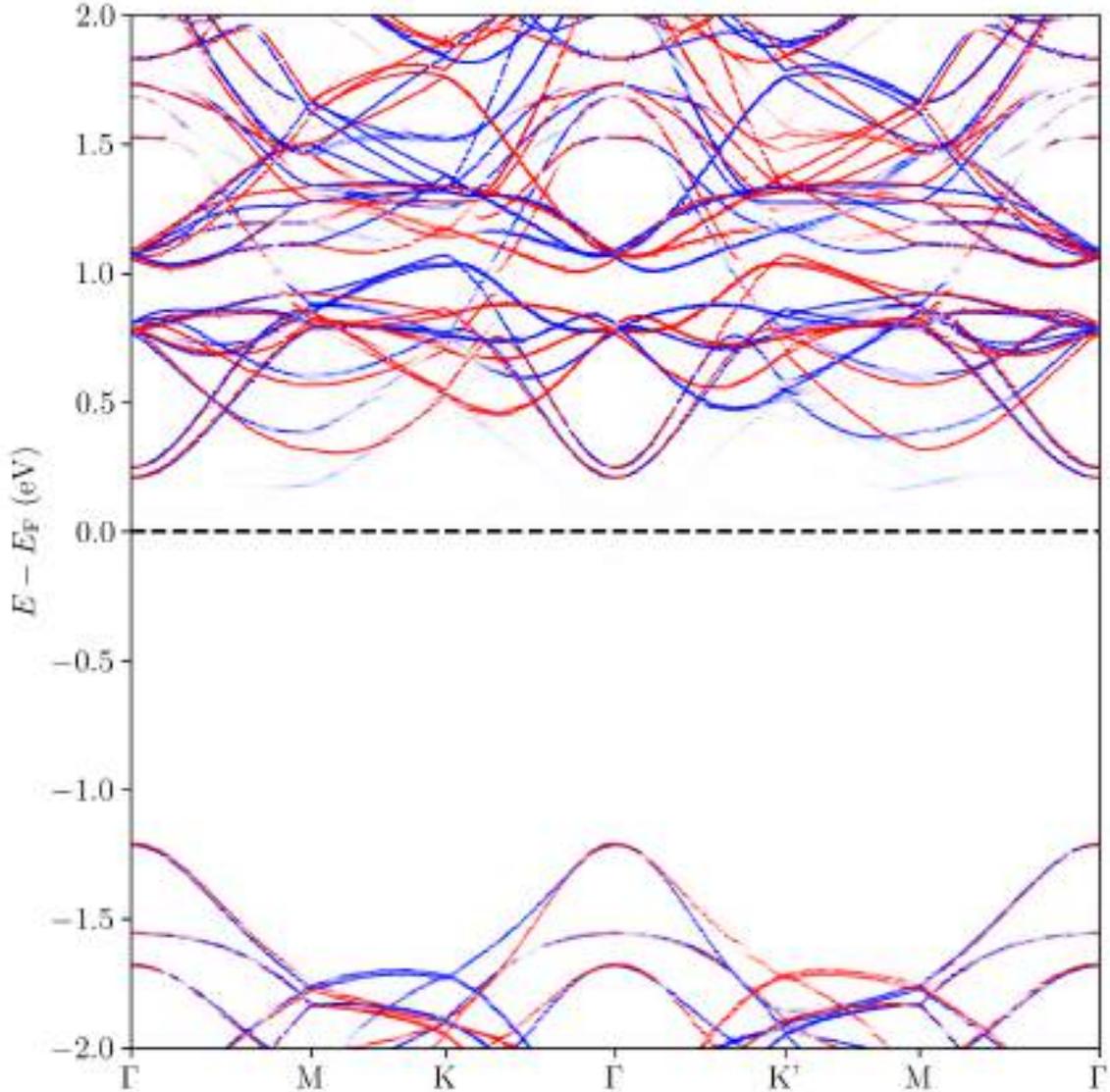


FIGURE 5.13 – Contribution du monofeuillet de WSe₂ à la structure de bandes de la multicouche [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ avec la terminaison Co à l'interface [Co₁/Ni₂]/h-BN. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

Nous avons ainsi fait un zoom de la structure de bandes le long des directions ΓK et ΓM de la supercellule. Le zoom représenté sur la figure 5.14.(a) permet d'observer la levée de dégénérescence des bandes de conduction de la monocouche de WSe₂. Sans l'interface magnétique, les deux bandes à $\simeq 0.209$ eV ainsi que les deux bandes à $\simeq 0.249$ eV, qui correspondent à des spins opposés et perpendiculaires à la couche de WSe₂ seraient dégénérées. Sur cette figure, les deux bandes de plus basse énergie correspondent

aux minima de la bande de conduction de WSe₂, qui étaient aux points K et K' de la zone de Brillouin de la maille primitive de WSe₂.

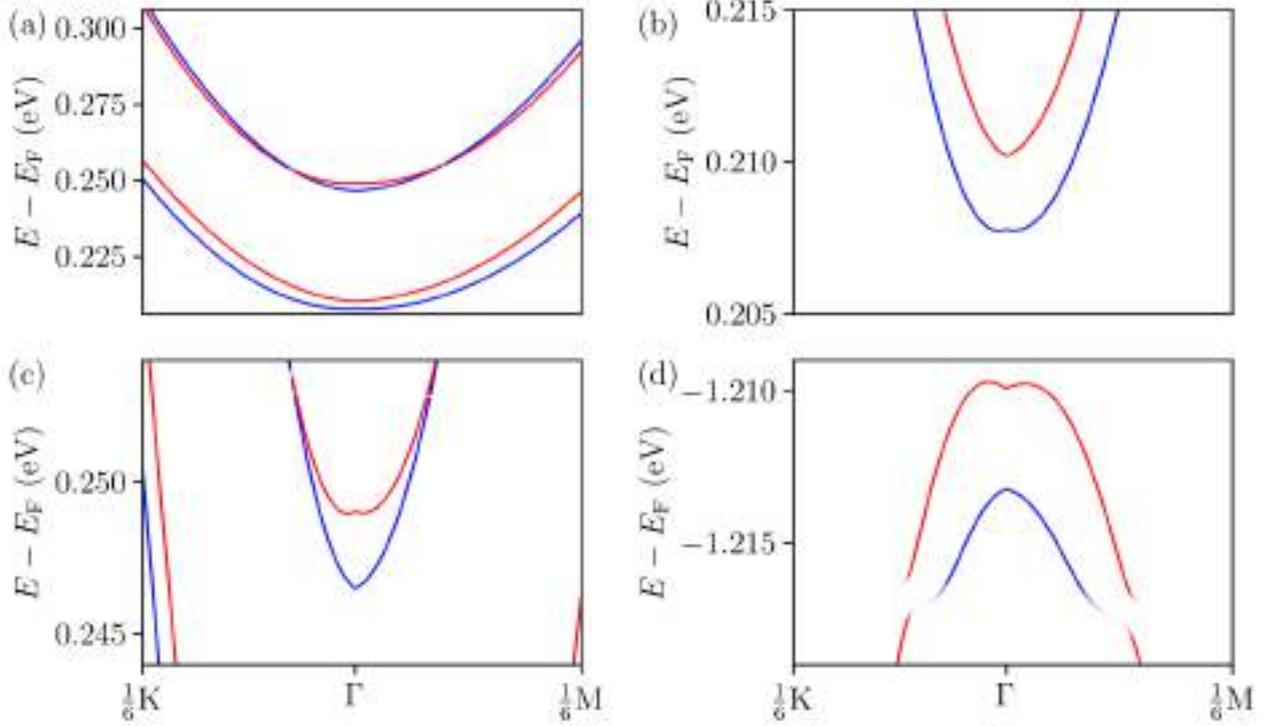


FIGURE 5.14 – (a) Zoom sur la contribution du monofeuillet de WSe₂ à la structure de bandes de la multicouche [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ avec terminaison Co (bandes de conduction). (b) Zoom près du minimum de la bande de conduction de WSe₂ en Γ . (c) Zoom près des secondes bandes de conduction de WSe₂ en Γ . (d) Zoom près du maximum des bandes de valence de WSe₂ en Γ . Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

Des zooms plus poussés des bandes de conduction sont représentés sur les figures 5.14.(b) et 5.14.(c). La figure 5.14.(d) montre également un zoom au voisinage du sommet des bandes de valence de WSe₂. Bien que ΔE_{CB_1} , ΔE_{CB_2} et ΔE_{VB} prennent des valeurs de plusieurs meV, ΔEg reste faible du fait de compensations entre les levées de dégénérescence calculées pour chaque vallée au sommet de la bande de valence et au bas de la bande de conduction. Ces valeurs sont tabulées dans le tableau 5.3. Cet effet est attribué à l'interface qui modifie la dispersion de ces bandes. En effet, la figure 5.14.(a) montre que les bandes de plus haute énergie sont enchevêtrées, alors qu'elles ne le seraient pas dans le cas d'un monofeuillet isolé plongé dans un champ magnétique externe. La présence de l'interface [Co₁Ni₂]₂/h-BN induit des phénomènes d'hybridation qui affectent ces bandes, entraînant ainsi une levée de dégénérescence plus faible pour les bandes de conduction de plus haute énergie que pour les bandes de conduction de plus basse énergie. Ce système offre une marge significative d'ajustement du niveau de Fermi en dessous de la bande de conduction au point K et au-dessus de la bande de conduction au point K' qui pourrait être exploité dans des composants spintroniques, mais il reste difficilement exploitable pour l'optoélectronique (ΔEg étant faible).

TABLEAU 5.3 – Différences d'énergies permettant d'estimer l'effet de la proximité magnétique sur les vallées en K et K' de WSe₂ dans la tricouche [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ avec la terminaison Co.

ΔE_{CB_1} (meV)	ΔE_{CB_2} (meV)	ΔE_{VB} (meV)	ΔEg (meV)
3.32	2.40	2.56	0.76

Terminaison Ni₁

Pour cette terminaison, nous avons représenté avec une échelle identique les mêmes différences d'énergie [voir Fig. 5.15] que pour la terminaison Co.

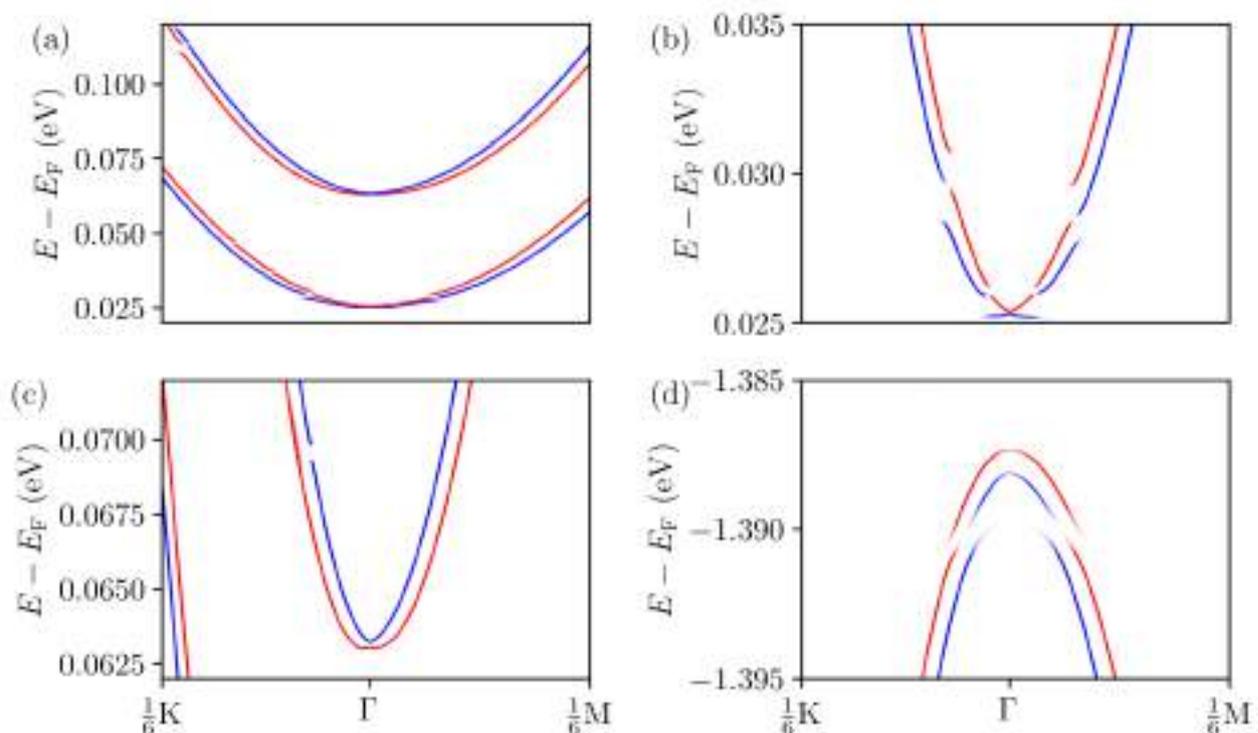


FIGURE 5.15 – Légende identique à celle de la figure 5.14, mais pour la terminaison Ni₁.

Nous avons répertorié toutes les différences d'énergies représentatives de l'effet Zeeman des vallées dans le tableau 5.4. ΔE_{CB_1} et ΔE_{CB_2} sont plus faibles que pour la terminaison Co [voir Fig.5.15.(b) et Fig.5.15.(c)]. La présence de l'interface et les hybridations modifient également la dispersion des bandes, leur conférant un caractère enchevêtré [voir Fig.5.15.(b)]. Toutefois, contrairement à la terminaison précédente, les minima des bandes de conduction de cette terminaison sont plus proches du niveau de Fermi (0.03 eV, alors qu'elles s'élevaient à 0.23 eV pour la terminaison Co). Un champ électrique perpendiculaire moins intense que pour la terminaison précédente pourrait aussi être utilisé pour faire passer les bandes de conduction de WSe₂ sous le niveau de Fermi. Par ailleurs, la levée de la dégénérescence de la bande de valence ΔE_{VB} est trois fois plus faible que celle observée pour la terminaison Co. ΔEg est plus grand que pour la terminaison Co car il y a moins d'effet de compensation entre les différentes levées de dégénérescence.

TABLEAU 5.4 – Différences d'énergies permettant d'estimer l'effet de la proximité magnétique sur les vallées en K et K' de WSe₂ dans la tricouche [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ avec la terminaison Ni₁.

ΔE_{CB_1} (meV)	ΔE_{CB_2} (meV)	ΔE_{VB} (meV)	ΔEg (meV)
0.05	0.17	0.74	0.91

Terminaison Ni₂

Un travail similaire a été réalisé pour la terminaison Ni₂ [voir Fig. 5.16]. Nous avons représenté la contribution de la monocouche de WSe₂ à la structure de bandes au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin de la supercellule [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ pour les bandes de conduction [voir Fig.5.16.(a)]. Toutes les différences d'énergies pour caractériser la proximité magnétique sont dans le tableau 5.5.

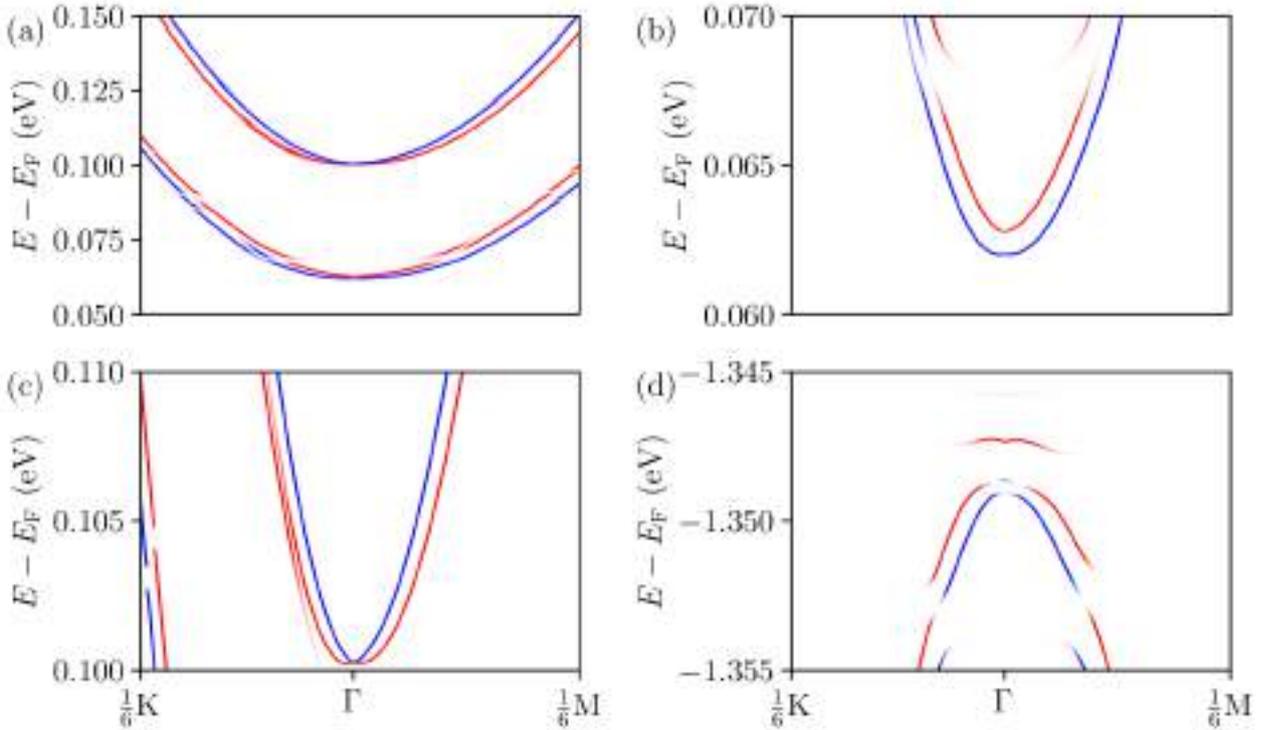


FIGURE 5.16 – Légende identique à celle de la figure 5.14, mais pour la terminaison Ni₂.

Les bandes de conduction représentées dans les figures 5.16.(b) et 5.16.(c) sont situées respectivement à 0.06 et 0.1 eV, ce qui est un peu plus au dessus du niveau de Fermi que pour la terminaison Ni₁ et bien en dessous des énergies calculées pour la terminaison Co. La différence d'énergie ΔE_{CB_1} est plus grande que la terminaison Ni₁ mais inférieure à celle obtenue pour la terminaison Co. ΔE_{CB_2} est très faible. La levée de la dégénérescence des bandes de valence ΔE_{VB} est également la plus petite pour ce système. Il en résulte que la valeur calculée pour ΔEg est plus faible que pour les terminaisons Co et Ni₁. Il n'est pas étonnant que ΔEg soit plus faible car c'est pour cette terminaison que le plan

de Co, qui porte les moments magnétiques les plus forts est le plus loin de l'interface.

TABLEAU 5.5 – Différences d'énergies permettant d'estimer l'effet de la proximité magnétique sur les vallées en K et K' de WSe₂ dans la tricouche [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ avec la terminaison Ni₂.

ΔE_{CB_1} (meV)	ΔE_{CB_2} (meV)	ΔE_{VB} (meV)	ΔEg (meV)
0.75	0.06	0.5	0.44

En résumé, la multicouche avec une terminaison Co sera la plus propice à l'injection de spin via des contacts électriques (ΔE_{CB_1} et ΔE_{BV} étant grands), tandis que celle avec la terminaison Ni₁ sera plutôt choisie pour injecter optiquement du spin (ΔEg étant plus élevée).

5.4 Effet Rashba/Dresselhaus au sommet des bandes de valence en Γ

Enfin, nous avons cherché si la structure de bandes, au voisinage du sommet des bandes de valence qui était situé au point Γ de la maille primitive de WSe₂ est modifiée par des effets Rashba et/ou Dresselhaus, comme c'était le cas pour les multicouches Fe/MgO/MoS₂ et V/MgO/MoS₂.

Nous avons isolé et représenté les bandes de valence du monofeuillet de WSe₂ pour la terminaison Co [voir Fig. 5.17.(a)], la terminaison Ni₁ [voir Fig. 5.17.(b)] et la terminaison Ni₂ [voir Fig. 5.17.(c)].

Pour les terminaisons Co et Ni₂, nous observons une nette hybridation entre les bandes de valence du monofeuillet de WSe₂ et celles du superéseau [Co₁Ni₂]₂ [voir Fig.5.17.(a) et Fig.5.17.(c)]. Bien que l'aimantation soit principalement orientée hors du plan en Γ , la composante $\langle \hat{s}_x \rangle$ croît à mesure que l'on s'éloigne de ce point. Cela montre qu'il y a une concurrence entre les effets Zeeman et Rashba/Dresselhaus pour orienter le spin hors plan ou dans le plan. Les discontinuités qui apparaissent dans ces bandes et qui sont la signature de phénomènes d'hybridation rendent difficile l'utilisation d'un Hamiltonien modèle pour estimer les valeurs de α et β . Toutefois, nous remarquons que la levée de dégénérescence entre les bandes de valence diminue au fur et à mesure que le plan de Co s'éloigne du feuillet de WSe₂. Pour la terminaison Ni₁, pour laquelle l'hybridation est moins marquée [voir Fig.5.17.(b)], nous estimons la levée de dégénérescence Zeeman en Γ à 0.24 meV, valeur comparable à celle obtenue pour la multicouche Fe/MgO($t_{MgO} = 7$ MLs)/MoS₂.

5.5 Conclusions et perspectives

En résumé, notre étude sur les propriétés électroniques de la multicouche [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ a considéré trois différentes terminaisons. La première terminaison est celle d'un plan atomique de Co à l'interface avec h-BN, la deuxième est celle un plan de Ni précédé d'un plan de Co, la dernière consiste en deux plans de Ni. Nous avons d'abord confirmé que la présence d'une surface et d'une interface préserve l'anisotropie magnétique

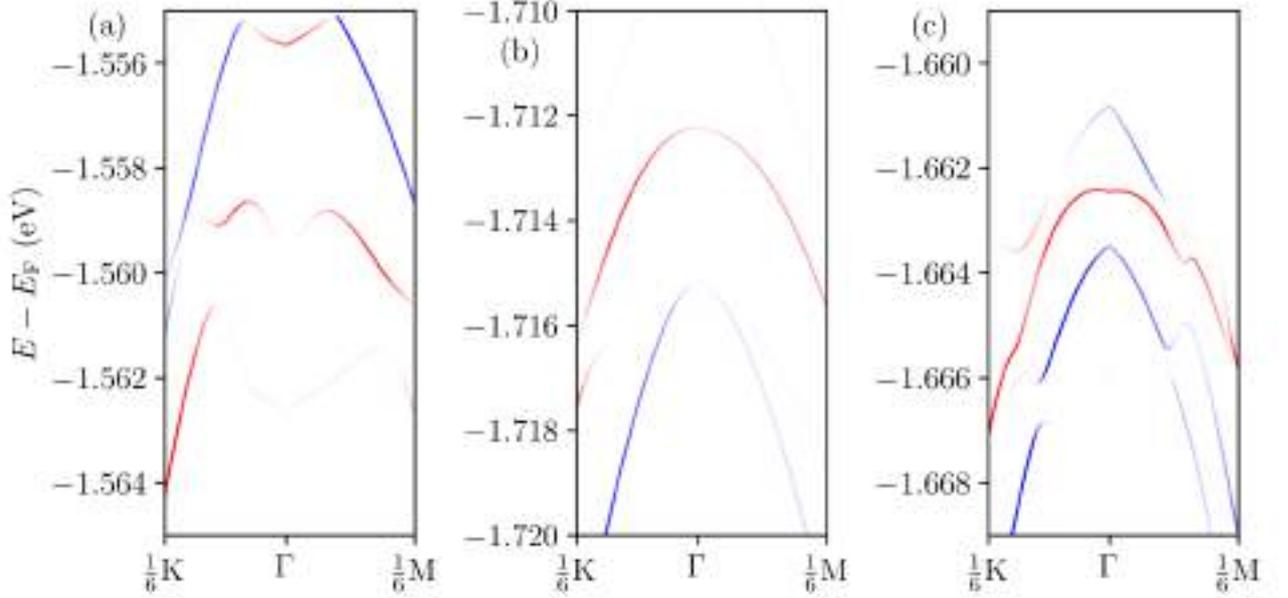


FIGURE 5.17 – Bandes de valence du feuillet de WSe_2 au voisinage de Γ pour la terminaison (a) Co, (b) Ni_1 et (c) Ni_2 . Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_x \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

perpendiculaire du superréseau $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]$.

Dans un second temps, nous avons examiné les propriétés électroniques du monofeuillet de WSe_2 au sein de cette multicouche pour les trois terminaisons. Nos observations indiquent que le caractère semi-conducteur du WSe_2 est maintenu et que le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite de WSe_2 , près de ses bandes de conduction, ce qui suggère la possibilité d'un dopage n par application d'un faible champ électrique perpendiculaire.

Nous avons analysé la structure de bandes pour évaluer l'effet Zeeman des vallées et avons noté un effet de proximité magnétique notable pour la terminaison Co qui serait propice à l'injection électrique de spin et pour la terminaison Ni_1 qui pourrait être utilisée pour l'injection de spin par pompage optique. En dernier lieu, nous avons observé que des phénomènes d'hybridation avec les orbitales des atomes de Co/Ni affectent les bandes de valence du monofeuillet de WSe_2 au voisinage du point Γ et que l'effet Rashba/Dresselhaus, induit par la présence de la bicouche $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]/\text{h-BN}$ est non négligeable mais difficilement quantifiable.

Chapitre 6

Hétérostructures

Graphite/CrI₃/WSe₂

Dans ce chapitre, nous décrivons les propriétés originales des hétérostructures de van der Waals associant un feuillet du TMDC WSe₂ et un feuillet ferromagnétique du semi-conducteur triiodure de chrome (CrI₃). Ce matériau lamellaire, doté de propriétés magnétiques remarquables [232, 233], ouvre de nouvelles voies pour l'exploration de la proximité magnétique. Grâce à ses propriétés originales, le monofeuillet de CrI₃ constitue une plateforme idéale pour notre étude, permettant notamment la levée de la dégénérescence des vallées et facilitant potentiellement l'injection d'un gaz d'électrons polarisé en spin dans la monocouche de WSe₂. À la différence des systèmes présentés dans les chapitres précédents, l'absence de barrière isolante entre la monocouche de CrI₃ et le feuillet de TMDC (rendue possible par le fait que les feuillets de CrI₃ forment naturellement des cristaux et hétérostructures de van der Waals [130, 234]) minimise la distance entre ces deux feuillets, offrant ainsi des effets de proximité magnétique forts sans que la nature semiconductrice de WSe₂ ne soit mise en cause.

Nous avons initié notre étude par l'examen de la bicouche WSe₂/CrI₃. Nous avons analysé l'influence d'une contrainte biaxiale imposée à cette bicouche sur la largeur de la bande interdite de chacun des matériaux qui la composent et l'influence de la proximité magnétique du feuillet de CrI₃ sur les propriétés de la monocouche de WSe₂. Les résultats que nous avons obtenus pour cette bicouche ont été comparés à ceux décrits dans la littérature pour le même système. Ensuite, notre étude s'est étendue aux tricouches graphite/CrI₃/WSe₂ contenant une couche de graphite d'épaisseur ajustable qui pourra par la suite servir d'électrode pour injecter des électrons dans le feuillet de WSe₂ à travers la barrière ferromagnétique de CrI₃. Nous avons d'abord exploré le cas limite d'une couche de graphène unique associée à la bicouche CrI₃/WSe₂, puis celui de la multicouche graphite/CrI₃/WSe₂, dans laquelle la couche de graphite contient trois plans atomiques de graphène. L'ensemble de ces études vise à évaluer la potentialité d'injection de porteurs de charge polarisés en spin dans le feuillet de TMDC soumis à la proximité magnétique de CrI₃.

6.1 Hétérostructure de van der Waals CrI₃/WSe₂

Dans cette partie, nous allons décrire les calculs préliminaires qui ont guidé le choix de la fonctionnelle et des corrections apportées, d'une part pour tenir compte des in-

teractions de van der Waals, d'autre part pour mieux prendre en compte les effets de corrélation. Ensuite, nous expliquerons le choix du paramètre de maille de la bicouche et des contraintes correspondantes appliquées aux monocouches de WSe₂ et de CrI₃. Nous donnerons aussi une brève explication du repliement des bandes du feuillet de WSe₂ au sein de la zone de Brillouin de la supercellule. Par la suite, nous analyserons les effets de la proximité magnétique induits par la présence de la monocouche de CrI₃.

6.1.1 Calculs préliminaires sur le monofeuillet de CrI₃

La méthode d'exfoliation décrite dans la section 1.1.2, peut-être utilisée pour préparer des multifeuillets ou un feuillet unique de CrI₃ [232]. Les propriétés magnétiques du semi-conducteur CrI₃ sont singulières et dépendent de l'épaisseur de la couche : l'ordre magnétique va du ferromagnétisme à l'antiferromagnétisme selon le nombre de feuillets de CrI₃ empilés et selon la façon de les empiler [233]. Par exemple, un nombre pair de feuillets entraîne un ordre antiferromagnétique, tandis qu'un nombre impair conduit à un ordre ferromagnétique [232]. Le bifeuillet de CrI₃ possède aussi des propriétés magnéto-électriques, permettant la manipulation de l'ordre magnétique par un champ électrique [235]. De plus, la monocouche présente une anisotropie magnétique perpendiculaire avec une température de Curie $T_C = 45$ K [236]. La richesse et la diversité de ces caractéristiques ont guidé la sélection de ce matériaux 2D pour notre étude.

Le cristal massif de CrI₃ se présente sous deux phases cristallines différentes en fonction de la température : la phase observée à basse température ($T < 220$ K) de groupe d'espace $R\bar{3}$ et la phase à température ambiante de groupe d'espace C_2/m . Pour la phase basse température, les paramètres de maille sont $a = 6.86$ Å et $c = 19.807$ Å [237]. En l'absence de champ électrique externe, le monofeuillet de CrI₃ se trouve dans un état ferromagnétique, les moments magnétiques des atomes de Cr et d'I valent environ $\mu_{Cr} = 3 \mu_B$ et $\mu_I = -0.14 \mu_B$ respectivement [238]. La structure cristalline du monofeuillet est organisée en nid d'abeilles avec un groupe ponctuel D_{3d} au point Γ [voir Fig. 6.1]. Chaque atome de chrome est entouré par six atomes d'iode, trois au-dessus et trois en dessous, ce qui signifie que la cellule primitive de chaque monofeuillet contient deux atomes de chrome et six atomes d'iode, chaque atome d'iode étant lié à deux atomes de chrome [voir Fig.6.1].

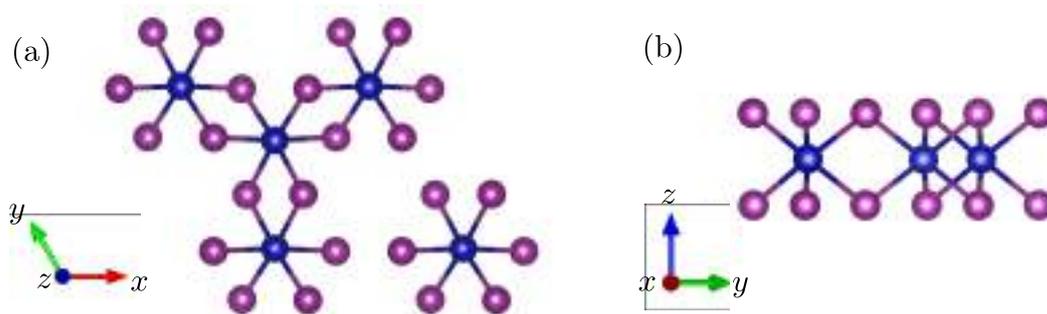


FIGURE 6.1 – Représentation de la structure atomique de la monocouche de CrI₃ : (a) vue de dessus, (b) vue de côté.

Nous avons mené une étude préalable pour déterminer la fonctionnelle et les corrections les plus appropriées pour décrire précisément les propriétés du monofeuillet de CrI₃. Pour ce faire, on a évalué les paramètres structuraux, les moments magnétiques et

TABLEAU 6.1 – Paramètre de maille a , largeur de la bande interdite E_g , énergie de l'état fondamental E et moment magnétique μ_{Cr} des atomes de chrome, calculés pour le mono-feuillet de CrI₃ avec différentes fonctionnelles et corrections. Les valeurs expérimentales et théoriques issues de la littérature sont données à titre comparatif.

Structure	Fonctionnelle	Ordre magn.	a (Å)	E_g (eV)	E (eV)	μ_{Cr} (μ_B)
Monolayer	PBE	FM	7.00	1.29	-31.74	2.75
Monolayer	PBE	AFM	6.98	1.50	-31.68	2.71
Monolayer	PBE+ $U_{eff}=4eV$	FM	6.98	1.20		3.08
Monolayer	Rev-VdW-DF2	FM	6.92	1.37		2.67
Monolayer	PBEDFTD3+ $U_{eff}=4eV$	FM	6.93	1.33		3.03
Monolayer	PBEDFTD3	FM	6.93	1.23		2.76
Monolayer	PBE+ $U_{eff}=3eV$ [239]	FM	7.01	1.2		3
Bulk	Exp [237]	FM	6.87	1.2		

la structure de bandes obtenus avec différentes fonctionnelles que nous avons confrontés à des résultats provenant de la littérature. Les résultats obtenus avec les fonctionnelles PBE, PBEDFTD3, Rev-VdW-DF2, PBEDFTD3+U, PBE+U sans la prise en compte du couplage spin-orbite sont rassemblés dans le tableau 6.1. A la différence de la monocouche de WSe₂, le feuillet de CrI₃ est un matériaux fortement corrélé. Aussi, nous avons ajouté une correction de Hubbard appliquée aux électrons d des atomes de Cr. Nous avons choisi $U_{eff} = 4$ eV, conformément à la littérature pour laquelle U_{eff} varie entre 2 et 4 eV, pour bien reproduire le moment magnétique de spin de l'atome de chrome [128, 240-242].

Comme pour l'étude de la monocouche de WSe₂ présentées au chapitre 5, ce sont les fonctionnelles Rev-VdW-DF2 et PBEDFTD3 qui donnent des résultats les plus proches de l'expérience. Mes résultats sont également comparables à ceux de la littérature : sans couplage spin-orbite, conformément à la littérature, le gap est d'environ 1.2 eV [237]. Les fonctionnelles PBE(DFTD3)+U ont tendance à rehausser le moment magnétique des atomes de Cr et légèrement augmenter le paramètre de maille.

Une dernière étude a enfin été menée pour voir quelle est l'influence du terme de Hubbard U_{eff} et du couplage spin-orbite sur la structure de bandes. La figure 6.2.(a) montre la structure de bandes de la monocouche de CrI₃ calculée avec la fonctionnelle PBEDFTD3, mais sans le couplage spin-orbite et sans la correction de Hubbard. On en déduit une largeur de bande interdite d'environ 1.2 eV pour les électrons de spin majoritaire. La seconde structure de bandes [voir Fig. 6.2.(b)] tient compte du paramètre de Hubbard $U_{eff} = 4$ eV. Cela a surtout pour effet de décaler vers les hautes énergies les bandes d de spin minoritaire inoccupées. La largeur de la bande interdite des électrons de spin majoritaire reste presque inchangée et on garde un comportement semi-conducteur et ferromagnétique. Enfin, on ajoute le couplage spin-orbite en imposant aux moments magnétiques d'être orientés perpendiculairement à la monocouche de CrI₃. Cela altère significativement la dispersion des bandes de valence [voir Fig. 6.2.(c)]. Il y a aussi une forte levée de

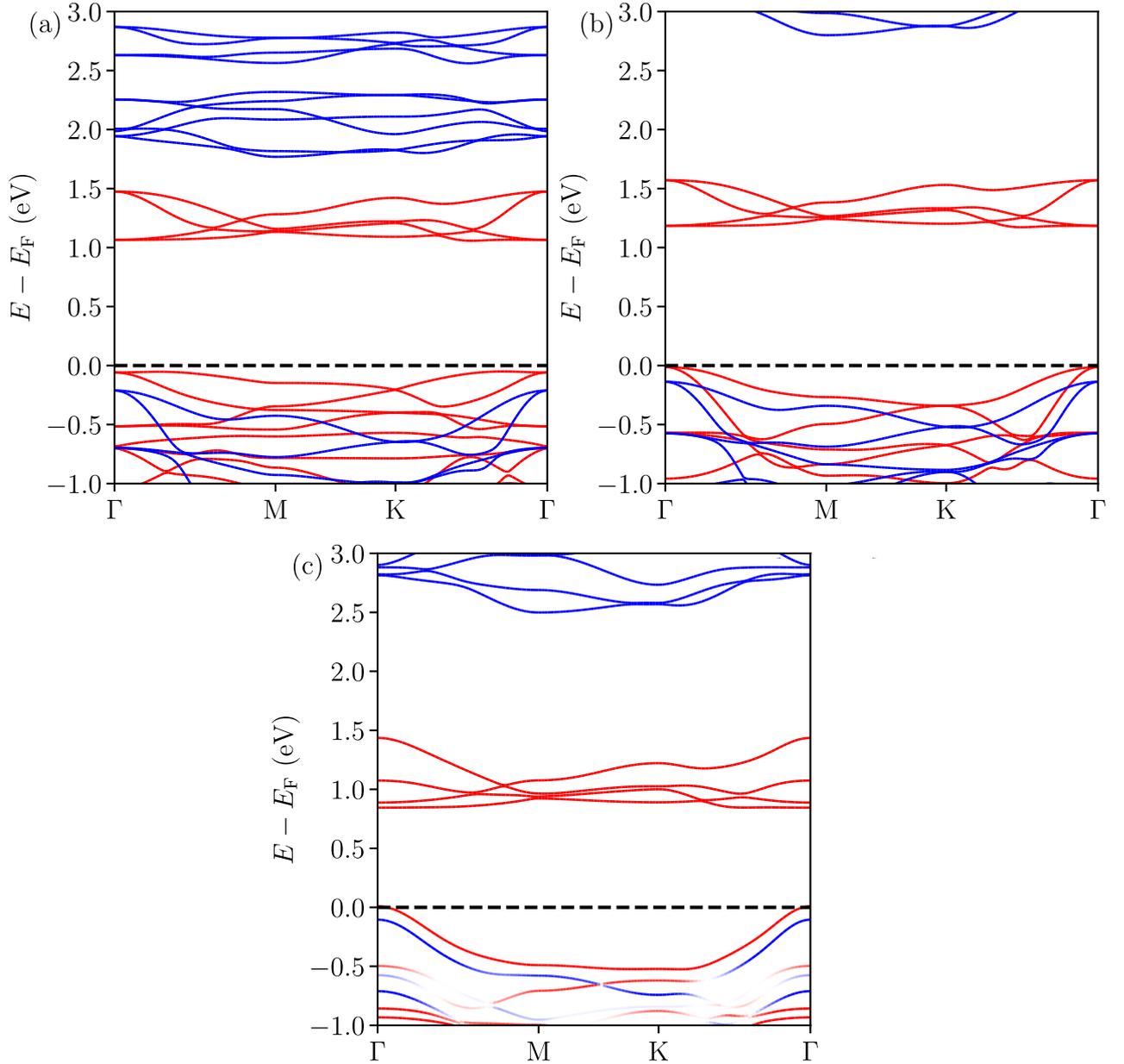


FIGURE 6.2 – Structure de bandes de la monocouche de CrI₃ calculée avec la fonctionnelle PBEDFTD3 (a) Sans couplage spin-orbite et sans U_{eff} , (b) Sans couplage spin-orbite et avec $U_{eff} = 4$ eV. Les courbes bleues et rouges correspondent respectivement aux bandes d'énergie des électrons de spin majoritaire et minoritaire. (c) Avec couplage spin-orbite et avec $U_{eff} = 4$ eV. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

la dégénérescence de certaines de ces bandes impliquant les orbitales p des atomes d'iode, du fait du couplage spin-orbite. La largeur de la bande interdite diminue d'environ 0.4 eV pour atteindre un peu plus de 0.8 eV.

6.1.2 Bicouche WSe₂/CrI₃

Dans l'hétérostructure WSe₂/CrI₃ réelle (celle synthétisée expérimentalement), les paramètres de maille des feuillets de WSe₂ et de CrI₃ devraient peu changer par rapport à leurs valeurs mesurées pour des monofeuillets isolés. En effet, les monofeuillets, qui ne sont liés que par des interactions de van der Waals, sont assez loin l'un de l'autre (ils sont séparés de 3 à 4 Å). Les interactions mécaniques entre ces feuillets ne sont pas suffisamment fortes pour qu'un des matériaux impose son paramètre de maille à l'autre. Dans les calculs DFT que nous menons, par contre, il est nécessaire d'avoir un paramètre de maille commun pour toute la supercellule car on est obligés de considérer une bicouche dont la structure atomique est périodique. Le problème consiste à choisir au mieux le paramètre de maille de la bicouche. Dans les chapitres précédent, nous avons choisi de ne pas déformer la monocouche de dichalcogénure de métal de transition. Cependant, dans le cadre de cette nouvelle étude, nous avons plutôt cherché un paramètre de maille de compromis permettant d'éviter une déformation excessive de la monocouche de WSe₂ mais aussi de celle de CrI₃. L'objectif est de choisir un paramètre de maille qui ne modifie pas significativement la largeur de la bande interdite ni le comportement magnétique de CrI₃. Le choix que nous avons fait est celui d'une maille élémentaire qui associe une supercellule 2×2 de WSe₂ et 1×1 de CrI₃. En effet, les paramètres de maille des deux feuillets libres sont tels que les valeurs prises par $2*a_{\text{WSe}_2} = 6.58 \text{ \AA}$ et par $a_{\text{CrI}_3} = 6.93 \text{ \AA}$ sont relativement proches. Ce choix de supercellule impose une contrainte raisonnablement faible aux feuillets de WSe₂ et de CrI₃ tout en contenant un nombre d'atomes assez faible pour que les calculs puissent être menés en un temps et avec des ressources raisonnables. Il reste à choisir la valeur optimale de $2*a_{\text{WSe}_2} = a_{\text{CrI}_3}$ pour cette supercellule. Nous avons pour cela fait des calculs avec cinq valeurs différentes du paramètre de maille global, comprises entre 6.58 et 6.93 Å. Les auteurs des publications [128, 243, 244] ont également opté pour le choix d'une bicouche WSe₂(2×2)/CrI₃(1×1). Toutefois, des bicouche à la structure plus complexe et contenant un plus grand nombre d'atomes ont également été considérés [128, 129]. Par exemple, les auteurs de la référence [129] ont utilisé une supercellule WSe₂(4×4)/CrI₃(2×2) pour étudier l'impact des lacunes magnétique sur le feuillet de WSe₂. Les auteurs de la référence [128] ont étudié une configuration de supercellule dans laquelle WSe₂(7×7) est associé à CrI₃(2√3×2√3)R30°.

Effets d'une légère contrainte biaxiale sur le monofeuillet de WSe₂

Nous avons calculé la structure de bandes du feuillet de WSe₂ pour chacun des cinq paramètres de maille régulièrement répartis entre $a = 3.29 \text{ \AA}$ et $\frac{6.93}{2} = 3.47 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont 3.29, 3.33, 3.38, 3.42, et 3.47 Å, correspondant à des contraintes en tension de 0%, 1.2 %, 2.7 %, 4 % et 5.3 %, respectivement. Les structures de bandes correspondantes sont données dans la figure 6.3.

Cette figure montre que l'énergie des maxima de la bande de valence et des minima de la bande de conduction aux points Γ , K, K' et Q/Q' (près du milieu des points Γ et K/K') dépend de la contrainte. On peut voir que l'utilisation d'un paramètre de maille calculé avec la fonctionnelle PBE et la correction de van der Waals [voir Fig. 6.3.(a)] ne reproduit pas parfaitement la structure de bandes de WSe₂ car le minimum de la bande de conduction se situe alors aux points Q et Q'. Comme précédemment, la fonctionnelle utilisée (PBEDFTD3) sous-estime légèrement le paramètre de maille. Cela n'a pas d'incidence pour la suite, car en appliquant une légère contrainte en tension, on retrouvera le

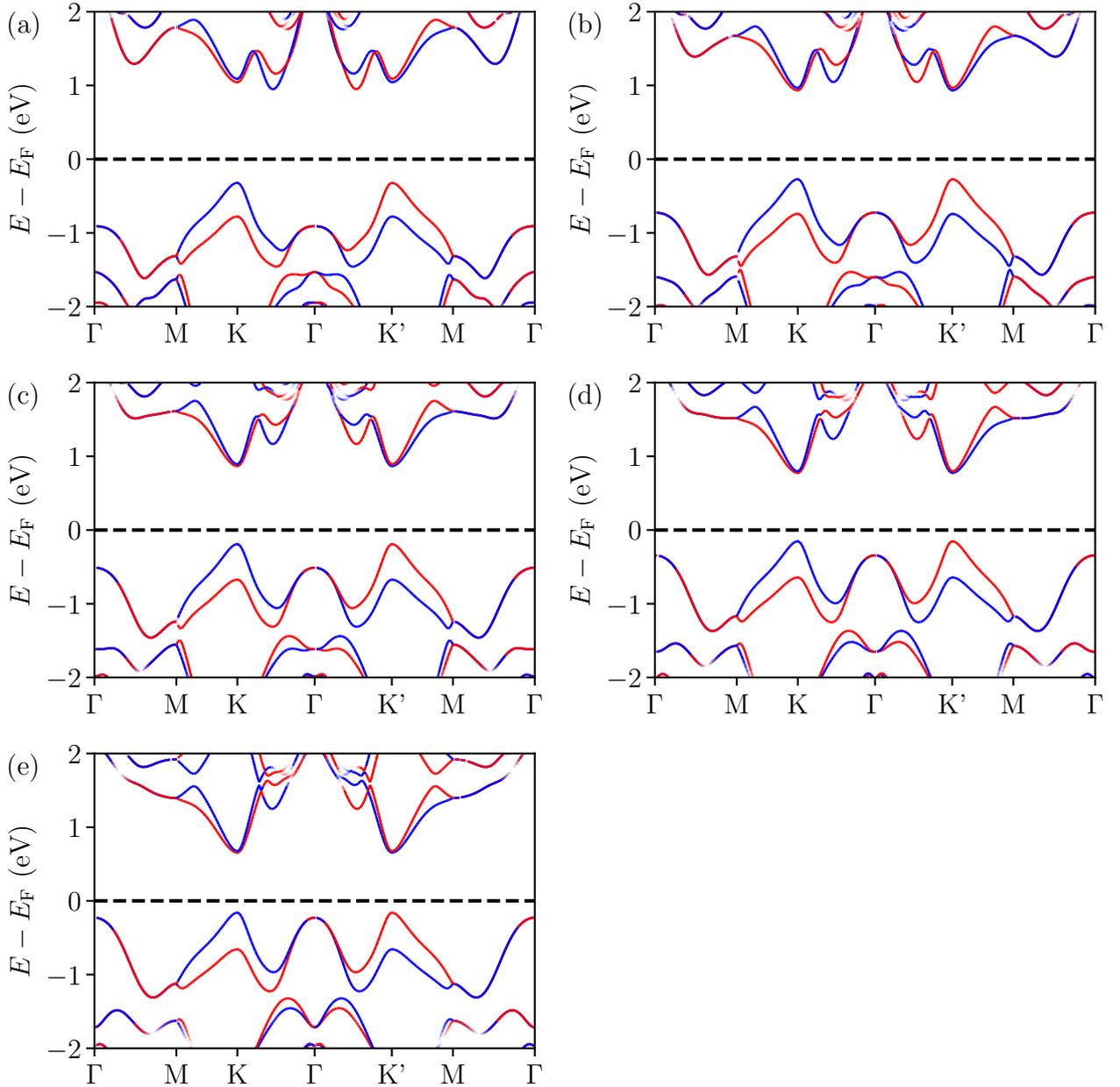


FIGURE 6.3 – Évolution de la structure de bandes de la monocouche de WSe₂ pour un paramètre de maille (a) $a = 3.29$ Å, (b) $a = 3.33$ Å, (c) $a = 3.38$ Å, (d) $a = 3.42$ Å et (e) $a = 3.47$ Å. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

caractère semi-conducteur à gap direct.

La largeur de la bande interdite décroît de 1.36 à 0.81 eV quand la contrainte en tension passe de 0% à 5.3%, comme illustré en figure 6.4.(a). Ce comportement est attribué aux orbitales d_{z^2} de l'atome de W, dont la contribution est plus prononcée avec la contrainte, abaissant ainsi l'énergie de la bande de conduction [voir Fig. 6.4.(b)]. La contrainte en tension influence également la contribution des orbitales d_{z^2} de W aux bandes de valence, qui croît avec la contrainte en tension, augmentant l'énergie de la bande de valence au point Γ . De plus, cette contrainte modifie l'énergie du minimum de la bande de conduction

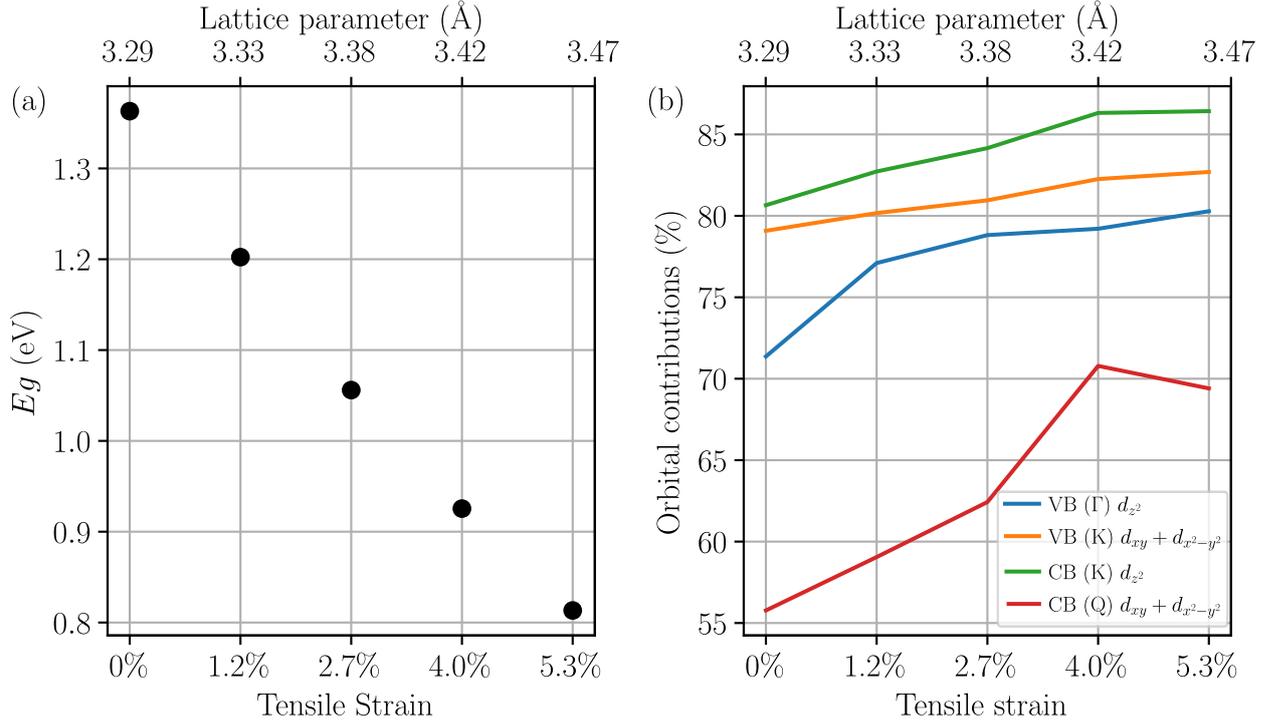


FIGURE 6.4 – Évolution (a) de la largeur de la bande interdite et (b) des contributions orbitales des atomes de W du monofeuillet de WSe₂ en fonction de la contrainte en tension.

aux points Q et Q' [voir Fig. 6.3], où les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ sont prédominantes. Avec l'augmentation de la contrainte en tension, la contribution de ces orbitales s'intensifie [voir Fig 6.4]. Ces observations sont analogues aux phénomènes observés pour la monocouche de MoS₂ et décrits dans la section 1.2.3. Les déformations du feuillet de WSe₂ restent néanmoins modérées : même pour une tension de 5.3%, l'énergie du sommet de la bande de valence au point Γ n'est jamais supérieure à celle du sommet de la bande de valence aux points K et K'. Néanmoins, on peut aisément penser que pour une tension un peu plus forte la monocouche de WSe₂ aurait un gap indirect.

Effets d'une légère contrainte biaxiale sur CrI₃

De manière similaire, nous avons examiné l'effet d'une contrainte biaxiale sur la largeur de la bande interdite de CrI₃. Pour cette étude, nous appliquons une contrainte en compression au monofeuillet de CrI₃ en adoptant les mêmes paramètres de maille que ceux utilisés pour le feuillet de WSe₂, soit 6.58, 6.67, 6.76, 6.84, et 6.93 Å. Ces valeurs correspondent à des contraintes en compressions de -5.1 %, -3.9 %, -2.5 %, -1.3 %, et 0 %, respectivement. Les structures de bandes associées sont présentées dans la figure 6.5.

Tout comme pour le feuillet de WSe₂, la contrainte tend à réduire la largeur de la bande interdite, qui passe de 0.79 eV à 0.45 eV lorsque la contrainte varie de 0 à -5.1 % [voir Fig. 6.6].

La prochaine étape consistera à associer le feuillet de CrI₃ 1×1 à celui de WSe₂ 2×2, en imposant un paramètre de maille commun à la bicouche. Ceci nous permettra d'évaluer

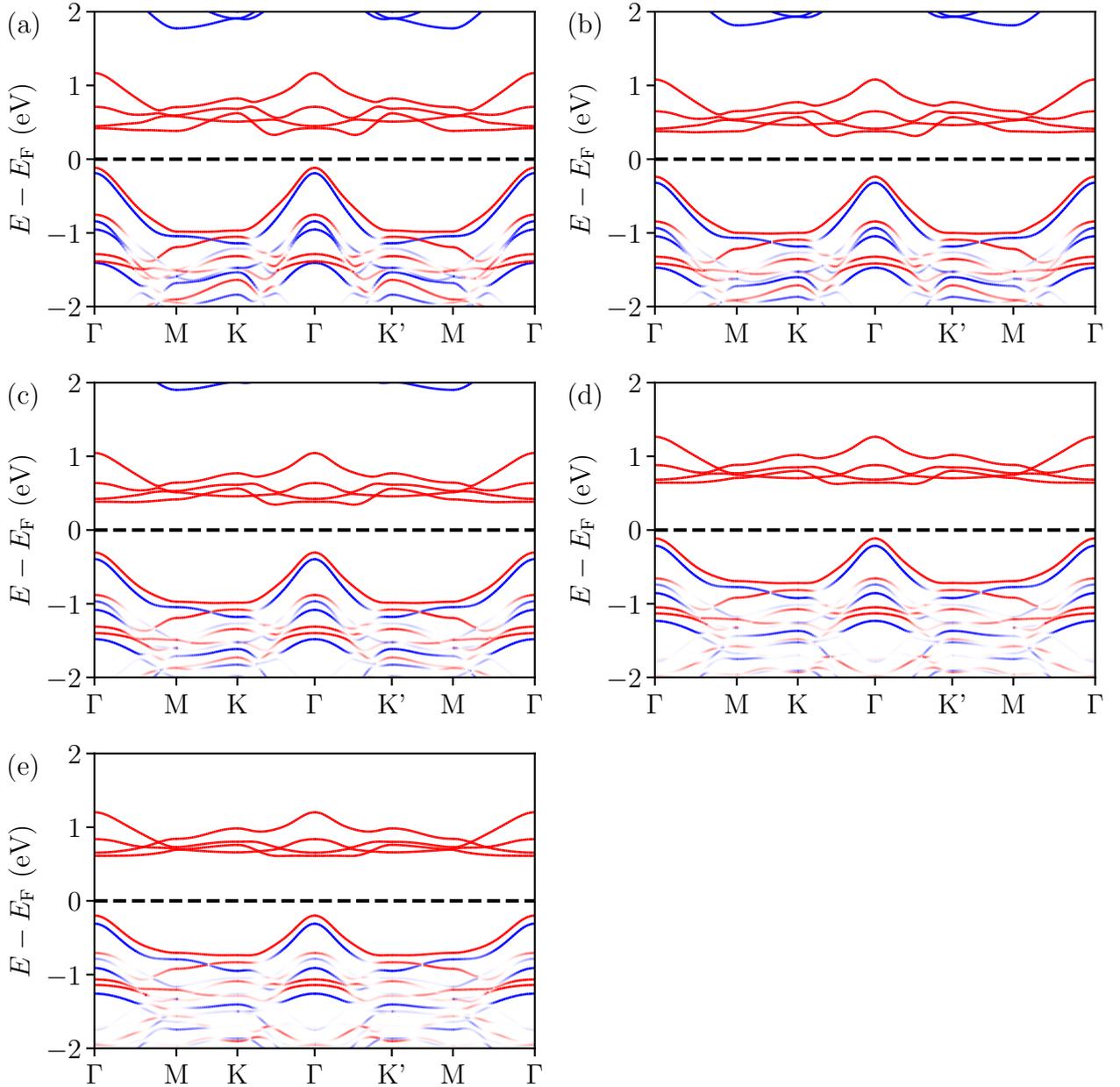


FIGURE 6.5 – Évolution de la structure de bandes de la monocouche de CrI₃ pour un paramètre de maille (a) $a = 6.58 \text{ \AA}$, (b) $a = 6.66 \text{ \AA}$, (c) $a = 6.76 \text{ \AA}$, (d) $a = 6.84 \text{ \AA}$ et (e) $a = 6.93 \text{ \AA}$. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

si les effets de proximité entre ces deux feuillet influencent significativement la largeur de la bande interdite de chacun des matériaux.

Repliement des bandes de WSe₂ dans la zone de Brillouin de la maille hexagonale 2×2

Avant d'évaluer les effets de proximité, il faut comprendre comment s'effectue le repliement des bandes de WSe₂ dans la zone de Brillouin de la bicouche. Pour cela,

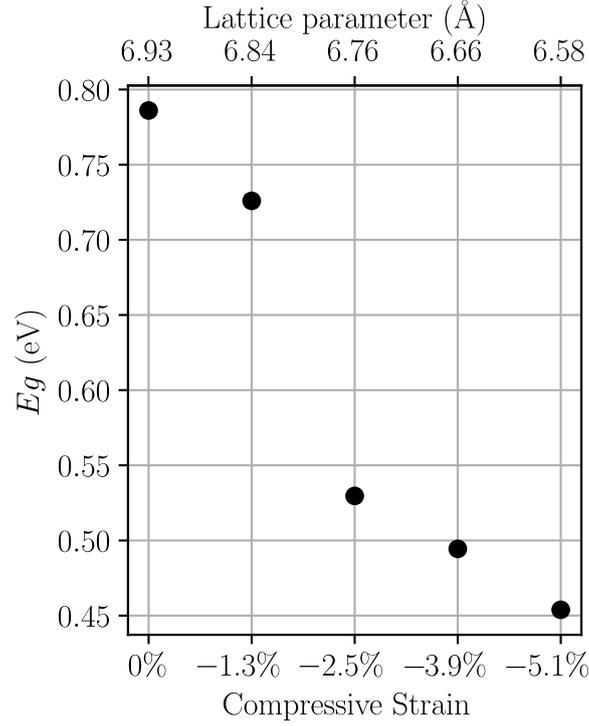


FIGURE 6.6 – Largeur de la bande interdite du feuillet de CrI₃ en fonction de la contrainte en compression.

nous procéderons de manière similaire à ce que nous avons fait pour les multicouches Fe(V)/MgO/MoS₂ [voir sections 3.1.2 et 5.1.4]. Cette fois-ci, il va y avoir repliement des bandes initialement calculées dans la zone de Brillouin de la maille primitive hexagonale 1×1 de WSe₂ [voir Fig. 6.7.(a)] dans la zone de Brillouin de la supercellule hexagonale 2×2 [voir Fig. 6.7.(b)]. La manière dont les bandes d'énergie de WSe₂ se replient dans cette zone de Brillouin peut être comprise en examinant le pavage de la partie irréductible de la zone de Brillouin de la maille primitive 1×1 par celle de la supercellule 2×2, comme illustré par les figures 6.7.(c) et 6.7.(d). On peut résumer le repliement des bandes par les informations données dans le tableau 6.2 ci-dessous.

TABLEAU 6.2 – Tableau récapitulatif du repliement des bandes de WSe₂

Points de haute symétrie	
Zone de Brillouin de la maille 1×1	Zone de Brillouin de la supercellule 2×2
K ₁ / K ₂ / K ₃	K'
K' ₁ / K' ₂ / K' ₃	K
Γ / M	Γ

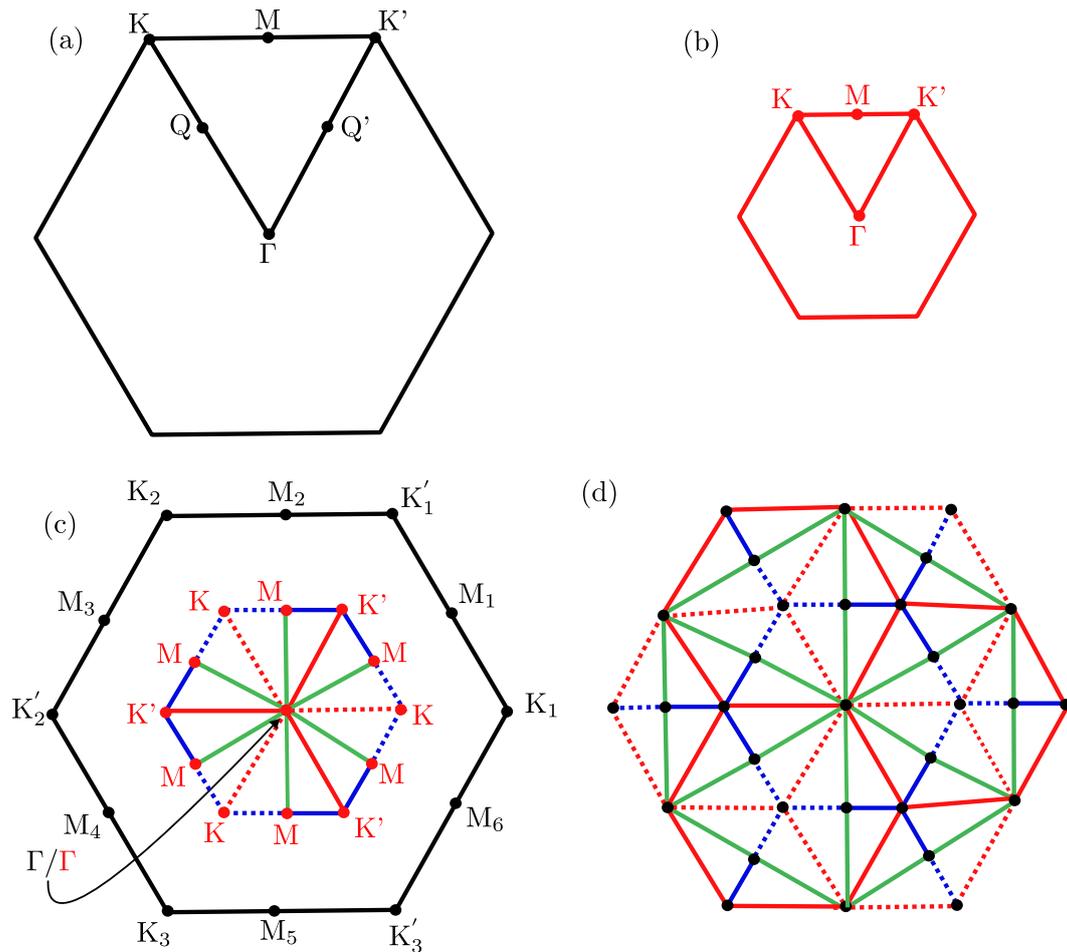


FIGURE 6.7 – Zone de Brillouin (a) de la maille hexagonale primitive 1×1 de WSe₂ et (b) de la maille hexagonale de la supercellule 2×2 . (c) Représentation de la zone de Brillouin de la supercellule 2×2 superposée à celle de la maille primitive 1×1 de WSe₂. Les lettres noires et rouges correspondent respectivement aux points de haute symétrie des zones de Brillouin de la maille 1×1 et de la maille 2×2 . Chaque direction de haute symétrie de la zone de Brillouin de la supercellule 2×2 est représentée par une ligne différente. (d) Pavage de toute la zone de Brillouin de la maille primitive 1×1 avec celle les parties irréductibles de la supercellule 2×2 .

Étude des effets de proximité en fonction du paramètre de maille de la bicouche WSe₂/CrI₃

Après avoir analysé les monofeuillets séparément, nous avons étudié les bicouches CrI₃(1×1)/WSe₂(2×2) pour examiner les effets de proximité. Nous avons construit cinq supercellules hexagonales dont les paramètres de maille sont compris entre 6.58 et 6.93 Å, en passant par les valeurs intermédiaires de 6.67, 6.76 et 6.84 Å. Pour ces supercellules, la superposition des feuillets de WSe₂ (2×2) sur CrI₃ (1×1) que nous avons adoptée est la même que celle déterminée dans la publication [244], qui a exploré diverses configurations d'empilement. Il a été montré dans cette publication que la configuration la plus stable est celle où les atomes de Se sont au-dessus de ceux de Cr. Ce choix a été adopté pour toutes nos supercellules [voir Fig. 6.8.(a) et Fig. 6.8.(b)].

Une fois ces cellules construites, nous avons effectué une relaxation des positions ato-

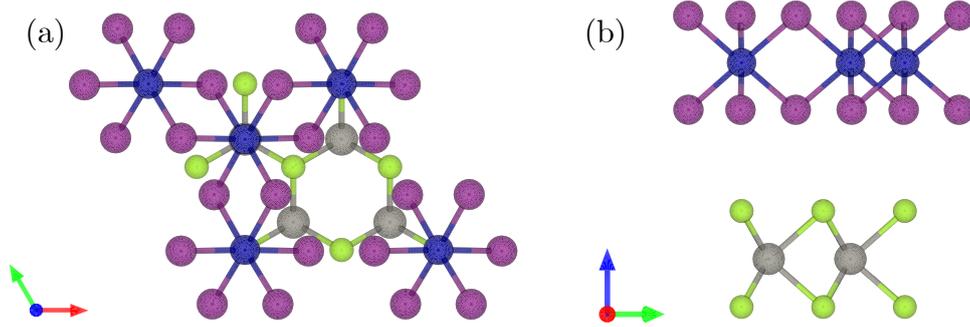


FIGURE 6.8 – Représentation de la structure atomique de l’hétérostructure CrI₃/WSe₂ (a) vue de dessus (b) vue de côté.

mique sans tenir compte du couplage spin-orbite, mais incorporant la correction de Hubbard $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ pour les électrons d des atomes de Cr. La superposition des atomes de Cr et de Se a été maintenue lors de cette relaxation. En revanche, la relaxation des atomes de I a été permise dans les trois directions. Le gap de van der Waals (distance entre le plan de S et celui de I à l’interface) varie entre 3.52 à 3.6 Å pour ces cinq bicouches de paramètres de maille différents et les moments magnétiques induits dans les atomes de W sont de $0.001 \mu_B$. Une fois la position des atomes calculée, le couplage spin-orbite a été inclus pour effectuer des calculs supplémentaires, tels que celui des structures de bandes. Les structures de bandes projetées respectivement sur les sphères atomiques de WSe₂ et CrI₃ sont représentées sur les figures 6.9 et 6.10.

Ces figures montrent que la structure de bandes de la bicouche ressemble à une simple superposition des structures de bandes de chaque feuillet, avec un alignement en énergie qui dépend sensiblement du paramètre de maille. Nous pouvons voir quelle est l’influence de la proximité sur la largeur des bandes interdites de CrI₃ et WSe₂ au sein de l’hétérostructure WSe₂/CrI₃. Cette étude est cruciale car elle guide le choix du paramètre de maille de la supercellule pour le reste de ce chapitre. Les résultats correspondants sont montrés dans la figure 6.11. Le comportement de WSe₂ coïncide avec celui du monofeuillet isolé : le gap diminue avec la contrainte en tension, de 1.36 à 0.81 eV. L’influence de CrI₃ sur la largeur de la bande interdite de WSe₂ dans l’hétérostructure est donc négligeable. En revanche il y a une influence plus significative du monofeuillet de WSe₂ sur la largeur de la bande interdite de CrI₃. Au sein de la bicouche WSe₂/CrI₃, la largeur de la bande interdite de CrI₃ décroît de 0.96 à 0.49 eV lorsque le paramètre de maille diminue de 6.93 à 6.58 Å. Ces valeurs sont sensiblement différentes de celles calculées pour le feuillet de CrI₃ isolé. Dans les cinq bicouches étudiées, la présence de WSe₂ rehausse la largeur de la bande interdite de CrI₃ par rapport à sa valeur calculée pour la monocouche isolée. Notamment, pour $a = 6.93 \text{ Å}$, la largeur de la bande interdite de CrI₃ devient supérieure à celle de WSe₂. En considérant les largeurs des bandes interdites données dans la figure 6.11 et en évitant de déformer excessivement les feuillets de WSe₂ et de CrI₃, le choix de $a = 6.76 \text{ Å}$ s’est imposé à nous comme le compromis le mieux acceptable. Ceci correspond à une variation de la largeur de la bande interdite de WSe₂ de 22.6% par rapport à celle de la monocouche isolée à l’équilibre, et de 12.3% pour CrI₃.

Nous avons ensuite étudié l’influence de la proximité magnétique de CrI₃ sur la levée de la dégénérescence des bandes, au point Γ ainsi que sur les vallées de WSe₂ aux points K et K’. La différence d’énergie au point Γ entre les deux bandes de valence de WSe₂ est représentée sur la figure 6.12.(a) en fonction du paramètre de maille de la supercellule. Sa

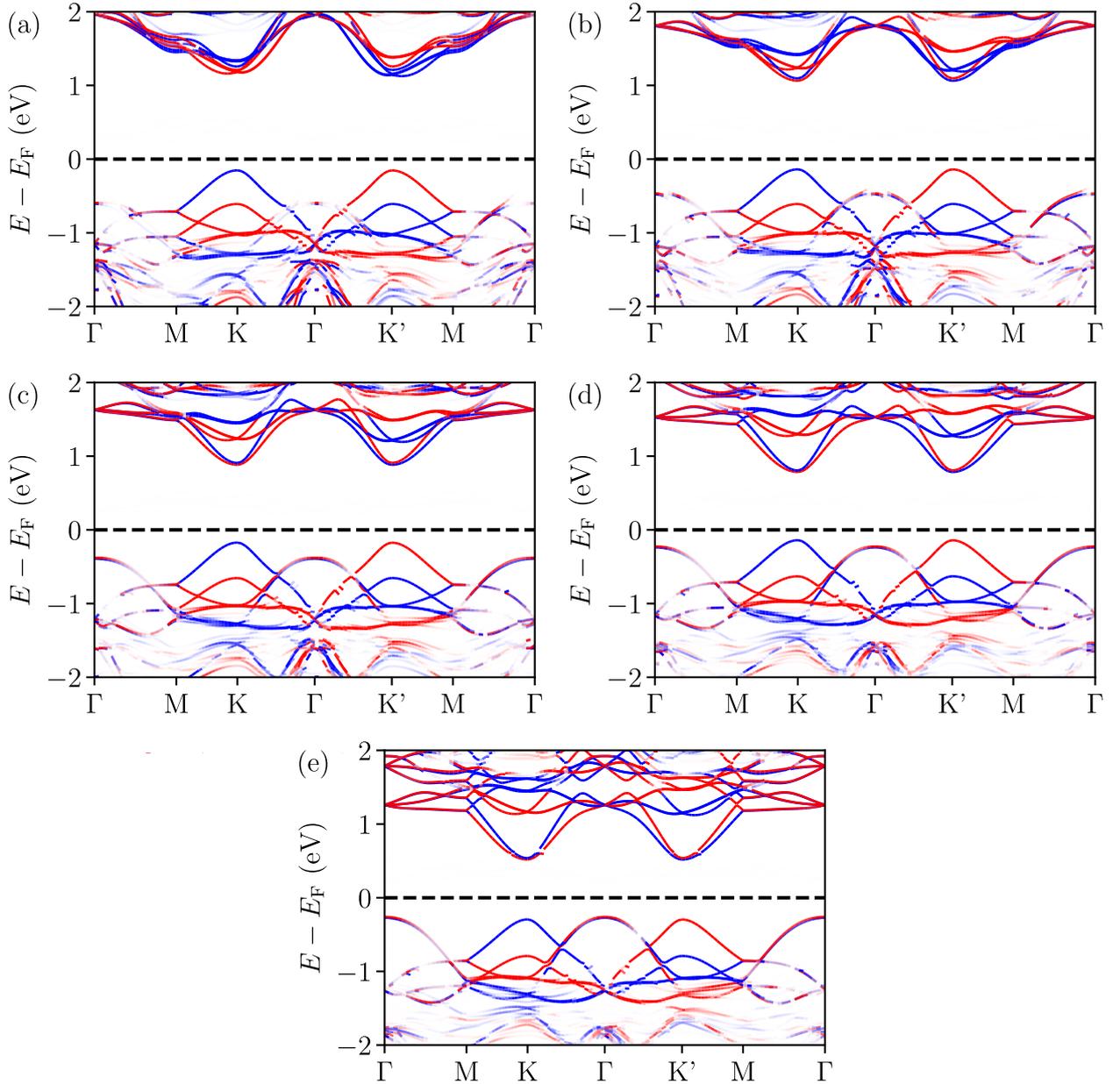


FIGURE 6.9 – Contribution de WSe₂ à la structure de bandes de l’hétérostructure WSe₂/CrI₃, calculée pour le paramètre de maille (a) $a = 6.58 \text{ \AA}$, (b) $a = 6.67 \text{ \AA}$, (c) $a = 6.76 \text{ \AA}$, (d) $a = 6.84 \text{ \AA}$ et (e) $a = 6.93 \text{ \AA}$. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

valeur se situe autour de 10 meV pour tous les systèmes. Cette valeur est supérieure à celle observée dans le chapitre 3 pour les multicouches Fe/MgO/MoS₂ ; par exemple, dans le système Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 3 \text{ MLs}$)/MoS₂, cette différence était de 7.23 meV. Cela suggère que l’effet de proximité magnétique devrait également être plus grand sur les vallées en K et K’, comme le confirme la figure. 6.12.(b). Nous rappelons que l’effet Zeeman des vallées peut être caractérisé par les différences d’énergie ΔE_{CB_1} , ΔE_{CB_2} , ΔE_{VB} et ΔE_g [voir section 1.3.5]. Le tableau 6.3 donne les valeurs de ΔE_{CB_1} , ΔE_{CB_2} , ΔE_{VB} et ΔE_g calculées pour la bicouche WSe₂/CrI₃ avec le paramètre de maille $a = 6.76 \text{ \AA}$. Il est à

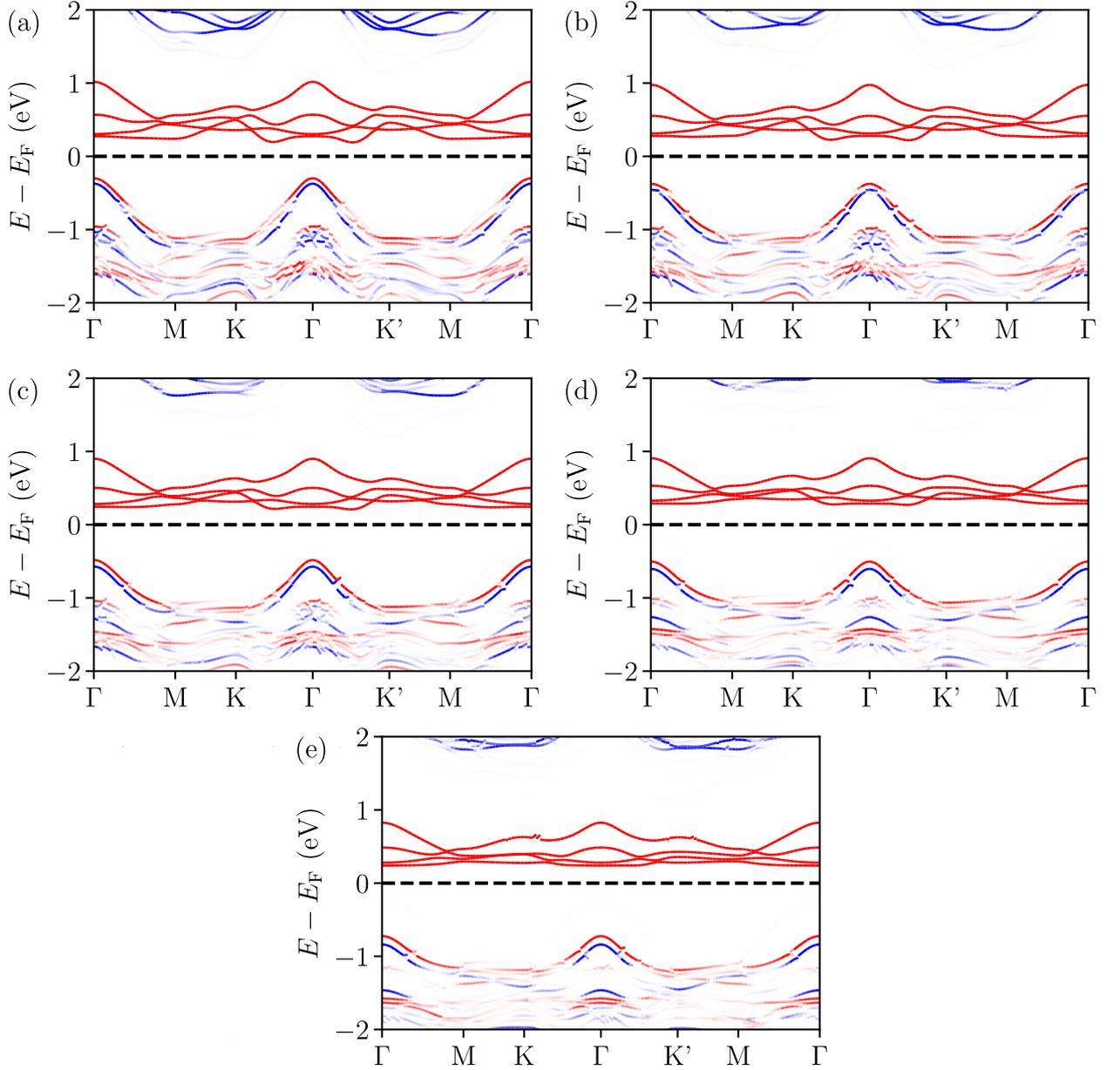


FIGURE 6.10 – Contribution de CrI₃ à la structure de bandes de l’hétérostructure WSe₂/CrI₃, calculée pour le paramètre de maille (a) $a = 6.58 \text{ \AA}$, (b) $a = 6.67 \text{ \AA}$, (c) $a = 6.76 \text{ \AA}$, (d) $a = 6.84 \text{ \AA}$ et (e) $a = 6.93 \text{ \AA}$. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

noter que les variations de ΔE_g en fonction de la contrainte appliquée à WSe₂ ou à CrI₃ ne sont pas monotones et varient de 1.8 à 2.3 meV, valeurs bien plus fortes que celles calculées pour les multicouches [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ [voir section 5.3].

Pour récapituler, notre choix s’est porté sur le paramètre de maille $a = 6.76 \text{ \AA}$, de manière à ne pas altérer outre mesure la largeur de bandes interdites de CrI₃ et de WSe₂. Les effets magnétiques observés sont notables, incluant une levée de la dégénérescence au point Γ d’environ 10 meV et un effet Zeeman sur les vallées de $\Delta E_g = 2.22 \text{ meV}$, soit environ $\frac{2}{3}$ de la mesure expérimentale de 3.5 meV [127] et proche de la valeur $\Delta E_g = 3.4$

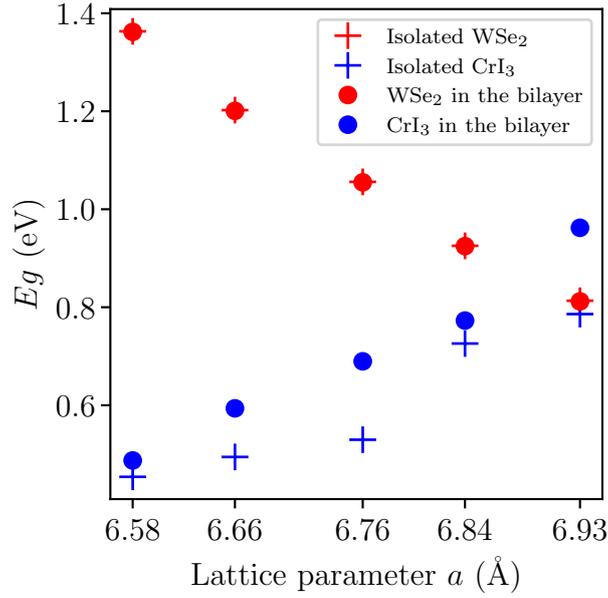


FIGURE 6.11 – Largeur de la bande interdite des feuillets de CrI₃ et de WSe₂ dans l’hétérostructure CrI₃/WSe₂, en fonction du paramètre de maille.

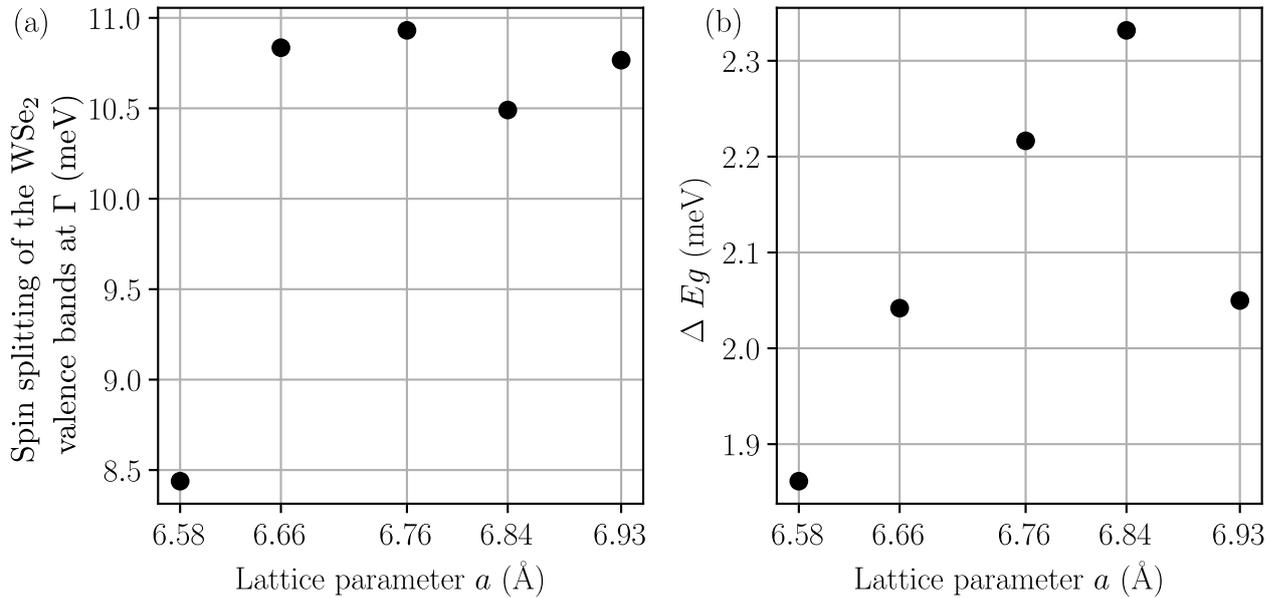


FIGURE 6.12 – (a) Différence d’énergie entre le sommet en Γ des deux bandes de valence de WSe₂ et (b) Effet Zeeman des vallées de WSe₂ ΔE_g , calculés pour l’hétérostructure CrI₃/WSe₂, en fonction du paramètre de maille.

calculée avec le paramètre de maille $a = 6.72$ Å dans la référence [121]. Cette levée de dégénérescence des vallées est comparable à l’effet d’un champ magnétique intense de l’ordre de 10 teslas [122].

TABLEAU 6.3 – Différences d'énergies permettant d'estimer l'effet de la proximité magnétique sur les vallées K et K' de WSe₂ dans la bicouche CrI₃/WSe₂.

ΔE_{CB_1} (meV)	ΔE_{CB_2} (meV)	ΔE_{VB} (meV)	ΔEg (meV)
0.74	0.98	1.24	2.22

6.2 Multicouches de van der Waals graphène/CrI₃/WSe₂ et graphite/CrI₃/WSe₂

Dans l'optique d'injecter un gaz d'électrons polarisé en spin dans WSe₂, nous avons ajouté un monofeuillet de graphène ou une couche de graphite (composée de trois plans atomiques) en guise d'électrode, c'est-à-dire de réservoir d'électrons qu'on pourra utiliser pour réaliser cette injection à travers la barrière ferromagnétique de CrI₃.

6.2.1 Calculs préliminaires sur le graphite et le graphène

Comme avec les autres matériaux que nous avons étudiés, nous avons commencé par analyser l'influence de la fonctionnelle sur les paramètres de maille dans le plan a et hors plan c du graphène et du graphite. Le tableau 6.4 présente les paramètres de maille calculés pour le graphène et le graphite avec différentes fonctionnelles, ainsi qu'une comparaison avec les résultats expérimentaux. La fonctionnelle PBE surestime la distance entre les feuillets de graphène dans le graphite, tandis que la fonctionnelle Rev-VdW-DF2 est légèrement moins bien adaptée que PBEDFTD3 au calcul des paramètres structuraux. La fonctionnelle PBEDFTD3 fournit des valeurs plus proches des paramètres expérimentaux, avec $a = 2.46$ Å et $c = 6.87$ Å. Notre choix s'est donc porté sur la fonctionnelle PBEDFTD3.

TABLEAU 6.4 – Paramètres de maille calculés pour le graphène et le graphite avec différentes fonctionnelles.

Structure	Fonctionnelles et corrections	a (Å)	c (Å)
Graphite	PBE	2.46	7.90
Graphite	PBEDFTD3	2.46	6.87
Graphite	Rev-VdW-DF2	2.47	6.96
Graphène	PBE	2.46	
Graphène	PBEDFTD3	2.46	
Graphène	Rev-VdW-DF2	2.46	
Graphite	Exp [245]	2.46	6.67

Compte tenu des paramètres de maille individuellement calculés pour CrI₃, WSe₂ et le graphène, nous avons trouvé judicieux d'employer une supercellule combinant un feuillet de CrI₃ 1×1 ($a = 6.93$ Å), un feuillet de WSe₂ 2×2 ($a = 6.59$ Å), et un feuillet de graphène 3×3 ($a = 7.38$ Å). Ces paramètres ont été déterminés pour chaque feuillet, en utilisant

la fonctionnelle PBEFD3. Parmi ces valeurs, c'est celle du graphène 3×3 qui s'écarte le plus des autres. Étant donné que la structure de bandes de CrI₃ et de WSe₂ est assez sensible à la valeur du paramètre de maille, comme nous l'avons vu précédemment [voir section 6.1.2], nous avons décidé d'imposer la valeur du paramètre de maille a que nous avons choisie pour l'hétérostructure WSe₂/CrI₃ et de vérifier si cela affecte significativement la structure de bandes du graphène, notamment au voisinage du niveau de Fermi. Dans ce contexte, le désaccord paramétrique du graphène s'élève à -8.4 %.

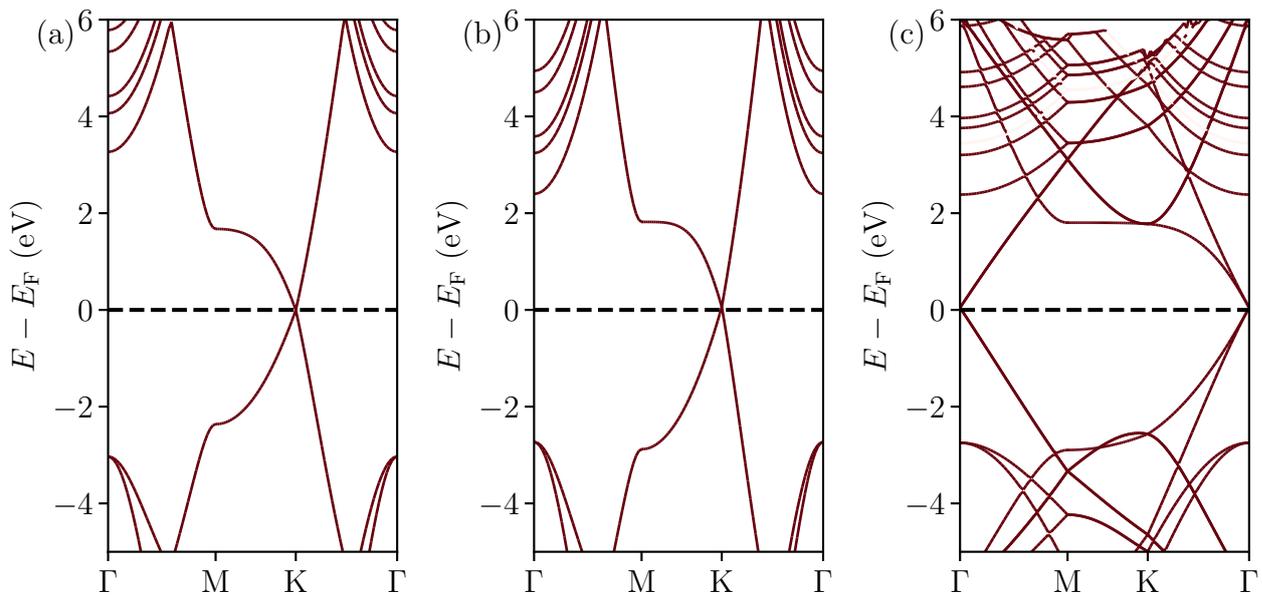


FIGURE 6.13 – Structure de bandes du graphène 1×1 avec le paramètre de maille (a) à l'équilibre $a = 2.46 \text{ \AA}$ et (b) contraint $a = 2.25 \text{ \AA}$. (c) Structure de bandes du feuillet de graphène 3×3 contraint ($a = 7.76 \text{ \AA}$).

La figure 6.13 illustre la comparaison entre la structure de bandes du graphène calculée avec son paramètre de maille d'équilibre $a = 2.46 \text{ \AA}$ [voir Fig. 6.13.(a)] et celle calculée avec le paramètre de maille imposé, $a = 2.25 \text{ \AA}$ (soit le tiers de 6.76 \AA) [voir Fig. 6.13.(b)]. On observe notamment que les bandes de conduction au point Γ sont les plus sensibles à cette déformation. Les cinq bandes de conduction au point Γ sont toutes décalées d'environ 1 eV vers les basses énergies. Néanmoins, cette forte contrainte appliquée au feuillet de graphène préserve le cône de Dirac au point K à l'énergie de Fermi. Si le couplage spin-orbite est pris en compte, cela ouvre légèrement le cône de Dirac au point K de $0.8 \mu\text{eV}$, une valeur en accord avec la littérature [246]. La déformation ne modifie pas cette valeur. La figure 6.13.(c) montre la structure de bandes de la cellule 3×3 du graphène, qui résulte du repliement de celle calculée dans la zone de Brillouin de la maille primitive. La sous-section 5.1.4 explique comment s'effectue ce repliement et pourquoi le cône de Dirac du graphène se trouve au point Γ de la nouvelle zone de Brillouin. Il est également noté qu'il est impératif de choisir une maille fine pour échantillonner correctement la première zone de Brillouin, afin d'assurer un calcul précis de la position du niveau de Fermi ; en l'occurrence, nous avons utilisé un maillage 15×15 de la zone de Brillouin pour le feuillet de graphène 3×3. Ce maillage sera utilisé ultérieurement pour les calculs de structure électronique incluant le couplage spin-orbite.

6.2.2 Graphène/CrI₃/WSe₂

L'examen des propriétés structurales et électroniques des couches de CrI₃ et de WSe₂ a permis de comprendre les interactions entre ces couches et les propriétés de cette hétérostructure. Nous nous intéresserons maintenant à la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂.

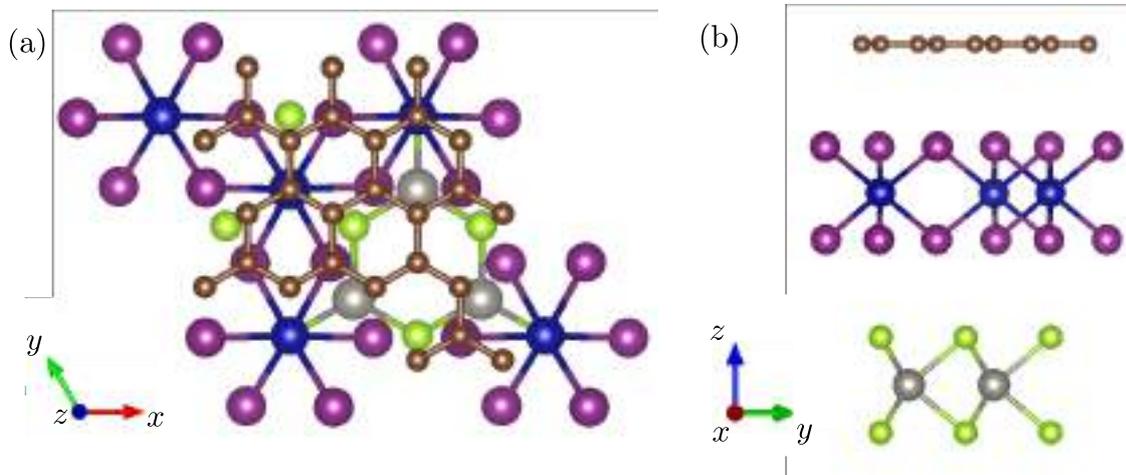


FIGURE 6.14 – Structure atomique de la multicouche graphène/CrI₃/WSe₂, (a) en vue de dessus et (b) en vue latérale.

Des études antérieures ont examiné différentes façons de superposer les feuillets de graphène et de CrI₃ [247], correspondant à différents alignements des atomes de carbone et de Cr et I dans la supercellule. Ces travaux démontrent que l'énergie est relativement insensible aux détails de cet empilement. J'ai choisi d'utiliser la configuration illustrée dans la figure 6.14, où un atome de carbone sur neuf se trouve au-dessus d'un atome de Cr. Le paramètre de maille dans le plan des couches vaut toujours $a = 6.76 \text{ \AA}$ et j'ai imposé au feuillet de graphène de rester plan, en dépit de la contrainte en compression qu'il subit. En effet, permettre la relaxation de toutes les coordonnées atomiques dans la supercellule aurait mené à une déformation du plan de graphène, avec l'apparition d'une ondulation de ce feuillet. Cette déformation, purement artificielle, aurait été le résultat de la contrainte exercée sur le graphène. Cependant, dans une véritable hétérostructure graphène/CrI₃/WSe₂, les plans atomiques étant faiblement liés, chacun conserve son propre paramètre de maille et il n'y aurait aucune raison pour que le graphène soit ondulé. C'est pourquoi, j'ai décidé de contraindre le feuillet de graphène à demeurer plan, en fixant la coordonnée z des atomes de carbone. Néanmoins, pour bien évaluer la distance entre les couches atomiques de CrI₃ et de graphène, nous avons autorisé la relaxation des atomes de Cr et de I selon l'axe z . Ainsi, les corrections de van der Waals seront bien prises en compte pour calculer les distances inter-couches. La relaxation des positions atomiques des atomes de W, Cr, I et Se a été effectuée de la même manière que pour la bicouche WSe₂/CrI₃.

Nous devons maintenant examiner les propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure complète graphène/CrI₃/WSe₂. Dans cette optique, nous avons calculé la contribution de chacun des matériaux à la structure de bandes de cette multicouche [voir Fig. 6.15]. La Fig. 6.15.(a) montre la contribution du feuillet de WSe₂. Comme pour la bicouche WSe₂/CrI₃, nous observons une levée de la dégénérescence des bandes de valence de WSe₂ au point Γ induite par la proximité magnétique, d'une valeur de 16.5

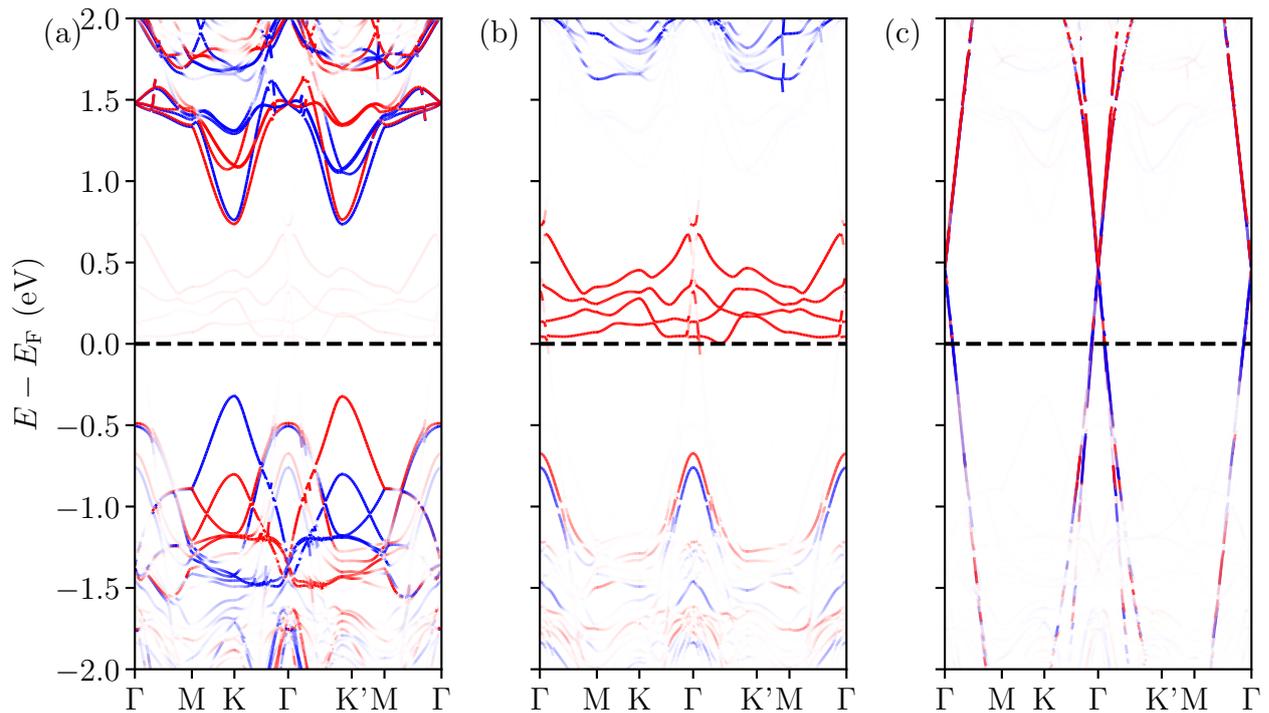


FIGURE 6.15 – Structure de bandes de la multicouche graphène/CrI₃/WSe₂ avec la contribution des feuillets de (a) WSe₂, (b) CrI₃, et (c) graphène. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

meV, 50% plus importante que la valeurs calculée pour la bicouche WSe₂/CrI₂. Voyons comment la dégénérescence des vallées aux points K et K' est levée par la proximité magnétique. Les énergies qui caractérisent l'effet Zeeman des vallées sont rassemblées dans la table 6.5. Ces valeurs sont également 50 % plus grandes que celles obtenues pour les bicouches WSe₂/CrI₃. Cette augmentation des effets de la proximité magnétique s'accompagne d'une légère augmentation du moment magnétique induit dans les atomes de W, qui est de 0.003 μ_B pour la tricouche contre 0.001 μ_B pour la bicouche. Ces effets sont probablement dus à la légère réduction de la distance moyenne entre les plans de I et de Se dans la tricouche, qui est de 3.39 Å, contre 3.54 Å pour la bicouche. En rapprochant les feuillets de CrI₃ et de WSe₂ dans la tricouche, on augmente les interactions entre CrI₃ et WSe₂. Les orbitales atomiques *p* des atomes de Se à l'interface WSe₂/CrI₃, contribuent d'ailleurs légèrement ($\simeq 15\%$) aux bandes d'énergie de CrI₃ situées juste au dessus du niveau de Fermi.

TABLEAU 6.5 – Différences d'énergies permettant d'estimer l'effet de la proximité magnétique sur les vallées K et K' de WSe₂, pour la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂.

ΔE_{CB_1} (meV)	ΔE_{CB_2} (meV)	ΔE_{VB} (meV)	ΔEg (meV)
1.17	1.53	1.96	3.49

La contribution des atomes du feuillet de CrI₃ à la structure de bandes est illustrée dans la figure 6.15.(b). La nature semi-conductrice de CrI₃ est préservée. Néanmoins, la

présence du graphène décale les bandes de CrI₃ vers les basses énergies. Les bandes de conduction de spin majoritaire de CrI₃ sont juste au-dessus du niveau de Fermi, ce qui n'était pas le cas pour la bicouche WSe₂/CrI₃. On en déduit qu'un faible champ électrique pourrait facilement permettre de transférer des charges du graphène vers CrI₃. Une seule bande traverse le niveau de Fermi près du point Γ pour les électrons de spin majoritaire. Cette bande résulte d'une interaction entre les bandes de CrI₃ et le cône de Dirac du graphène pour ce spin.

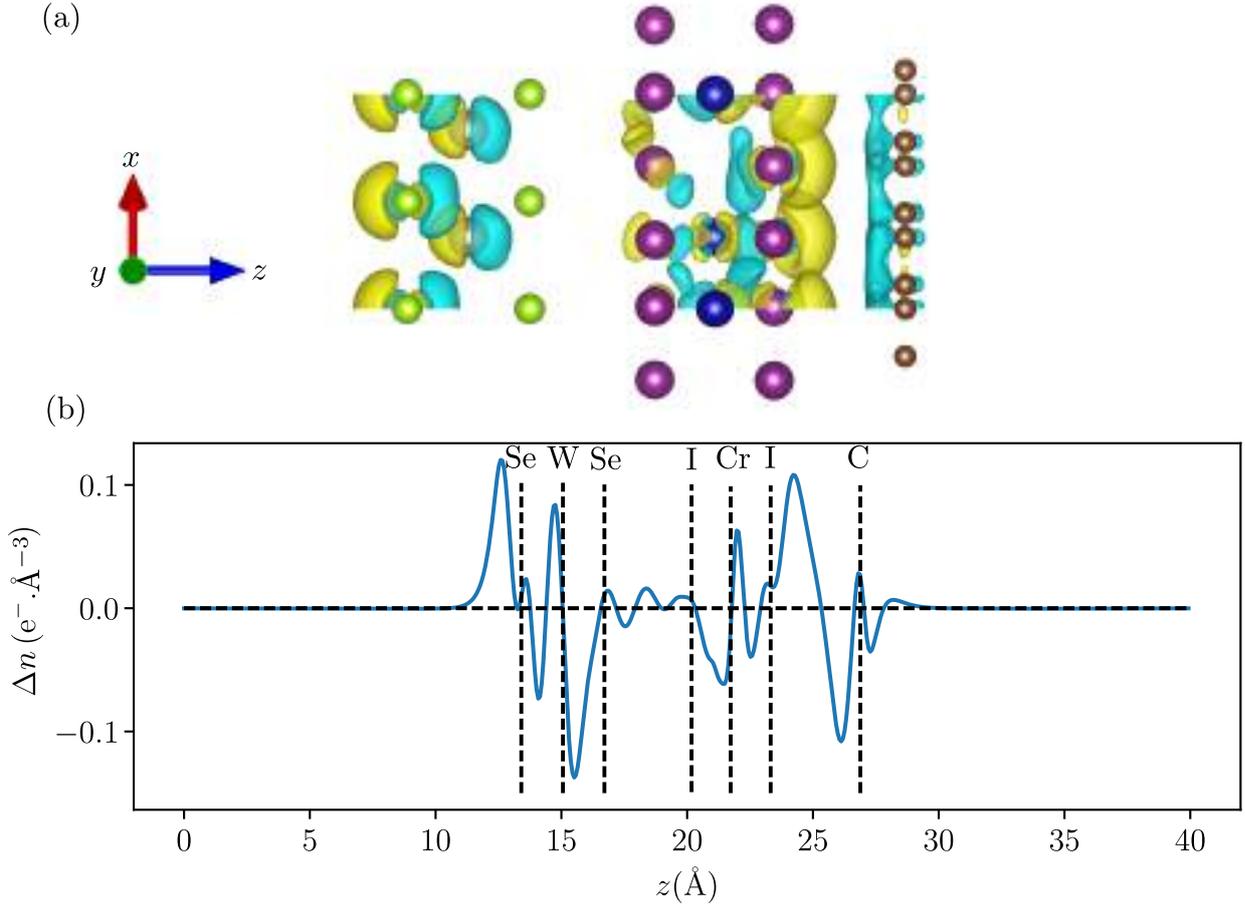


FIGURE 6.16 – (a) Valeurs de $\Delta n(\vec{r})$ calculées pour des isodensités de $\pm 0.00045 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. (b) Variations spatiales de la densité électronique de charge $\Delta n(z)$, moyennée dans les plans (x,y) successifs.

Le sommet du cône de Dirac n'est plus au niveau de Fermi, mais 0.3 eV au-dessus de celui-ci. Ce phénomène avait déjà été observé dans la littérature [248] pour la bicouche graphène/CrI₃. Le déplacement du sommet du cône de Dirac au dessus de E_F ne correspond pas à un transfert de charge du graphène vers le feuillet de CrI₃, comme cela a été expliqué dans la référence [248] : le fait que cette multicouche est un empilement de van der Waals empêche ce transfert de charge, conduisant plutôt à une nouvelle redistribution de charge dans l'espace entre les couches, avec l'apparition d'un dipôle électrique de part et d'autre du gap de van der Waals entre le graphène et CrI₃ [248].

La figure 6.16.(a) représente les variations de densité d'électrons qui apparaissent lors de la formation de la multicouche. Ces variations de densité électronique sont définies par l'équation :

$$\Delta n(\vec{r}) = (n_{\text{graphène/CrI}_3/\text{WSe}_2} - [n_{\text{graphène}} + n_{\text{CrI}_3} + n_{\text{WSe}_2}]) \quad (6.1)$$

Les isosurfaces en jaune et en cyan illustrent respectivement l'accumulation et la déplétion locales d'électrons. Dans le gap de van der Waals à l'interface graphène/CrI₃, on observe une accumulation d'électrons juste à côté du plan d'I et une déplétion d'électrons près du graphène, créant ainsi un faible dipôle électrique à cette interface. À l'interface WSe₂/CrI₃, l'absence d'accumulation ou de déplétion de charge montre qu'il n'y a pas la formation d'un second dipôle dans le gap de van der Waals séparant ces deux feuillets. On observe par contre une polarisation du nuage électronique au voisinage des atomes de W et des atomes de Se de surface, probablement sous l'effet du champ électrique à courte portée généré par la réorganisation de charge à l'interface CrI₃/graphène. Ces phénomènes sont également illustrés dans la figure 6.16.(b), qui décrit les variations spatiales de $\Delta n(z)$, moyenne de $\Delta n(\vec{r})$ dans les plans (x,y) successifs. Cette figure montre plus clairement que les charges sont réorganisées de part et d'autre du gap de van der Waals entre les feuillets de graphène et de CrI₃, générant un champ électrique local qui explique pourquoi le sommet du cône de Dirac n'est plus au niveau de Fermi et les bandes de conduction de CrI₃ sont très proches du niveau de Fermi.

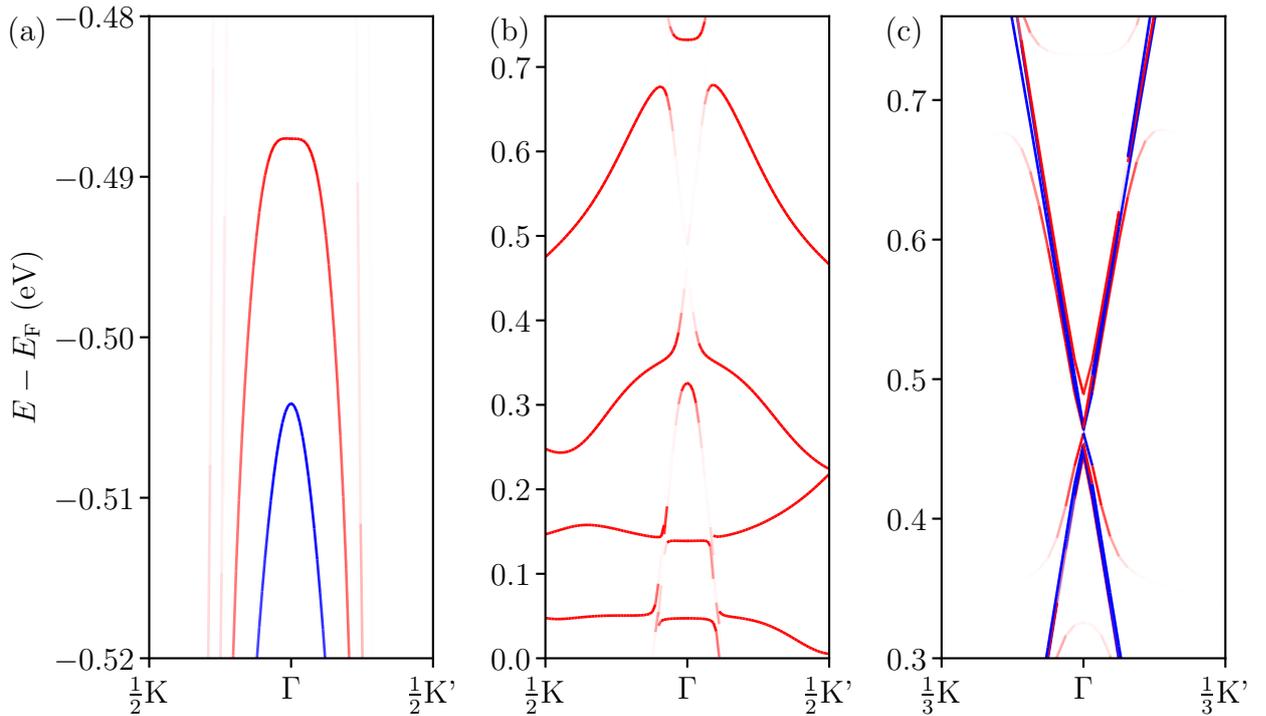


FIGURE 6.17 – Zooms de la structure de bandes de la multicouche graphène/CrI₃/WSe₂ avec la contribution des feuillets de (a) WSe₂, (b) CrI₃ et (c) graphène. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

Pour avoir une meilleure visualisation des effets de la proximité magnétique, nous avons fait des zooms de la structure de bandes autour du point Γ [voir Fig. 6.17]. La figure 6.17.(a) représente les bandes de valence du feuillet de WSe₂ de la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂ au voisinage du point Γ . On y voit clairement le fort effet Zee-

man (levée de dégénérescence de 16.47 meV en Γ), mais également un effet de type Rashba/Dresselhaus qui se manifeste notamment par une dispersion beaucoup plus plate de la bande de plus haute énergie près du sommet de la bande de valence (situé à $\simeq -0.488$ eV). L'effet Zeeman, dominant en Γ , est en compétition avec l'effet Rashba/Dresselhaus comme pour la multicouche Fe/MgO/MoS₂ [voir section 3.3.4]. Les figures 6.17.(b) et 6.17.(c) représentent respectivement la contribution des feuillets de CrI₃ et de graphène à la structure de bandes de la tricouche. On voit clairement une hybridation entre les bandes de spin majoritaire de CrI₃ et du graphène. Sur la figure 6.17.(c), on voit distinctement que cette hybridation donne lieu à l'ouverture de bandes interdites dans le cône de Dirac de spin majoritaire du graphène. Ce phénomène avait déjà été mis en évidence dans des études précédentes sur la bicouche graphène/CrI₃ [248]. Le gap qui s'ouvre au sommet du cône de Dirac est de 0.17 meV, valeur beaucoup plus élevée que les 0.8 μ eV calculés pour le feuillet de graphène isolé lorsqu'on tient compte du couplage spin-orbite.

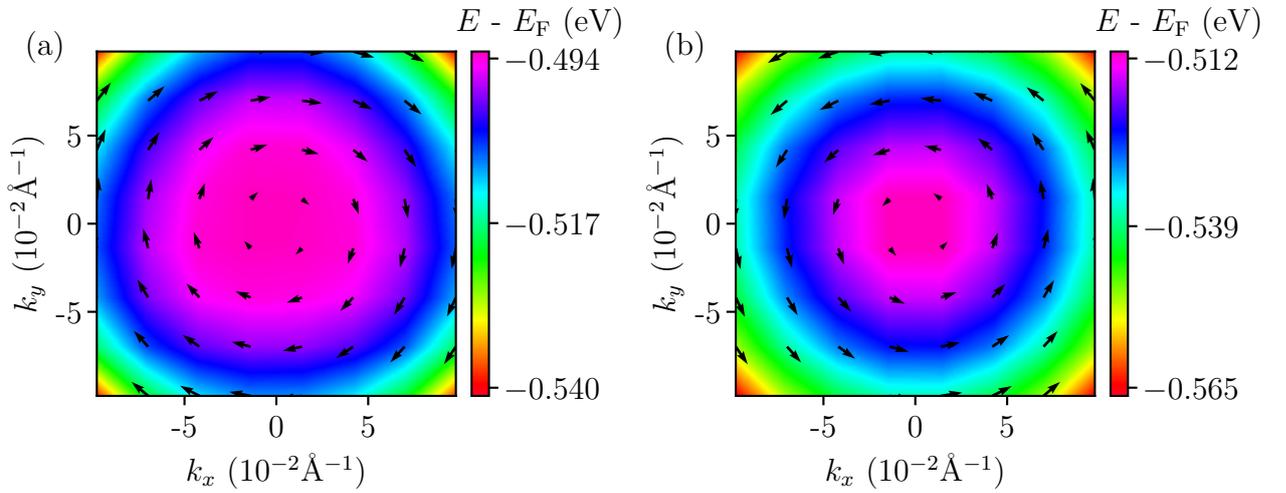


FIGURE 6.18 – Norme et direction de la projection du vecteur spin $\langle \hat{S} \rangle$ dans le plan du feuillet de WSe₂, calculées par des méthodes *ab initio* près de Γ (a) pour la bande de valence de WSe₂ d'énergie la plus élevée et (b) pour la seconde bande de valence de WSe₂, dans la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂. Le code couleur indique la dispersion des bandes de valence près de Γ .

Nous avons représenté la texture de spin calculée pour les deux bandes de valence de WSe₂ dont le sommet est en Γ et dont la dispersion a été montrée dans la figure 6.17.(a). La texture de spin de la bande de valence de plus haute énergie est représentée sur la figure 6.18.(a) ; celle de plus basse énergie sur la figure 6.18.(b). La projection de $\langle \vec{S} \rangle$ dans le plan du feuillet de WSe₂ est plutôt orientée perpendiculairement au vecteur de Bloch bidimensionnel \vec{k} , ce qui suggère que l'effet Rashba pourrait être dominant. Pour cette tricouche, le groupe ponctuel correspondant au point Γ est le groupe C_3^1 . De plus, comme l'illustre la figure 6.16.(b), l'accumulation et la déplétion de charge de part et d'autre des plans de W et de Se proches de la surface peuvent être assimilées à celles qu'on obtiendrait pour un feuillet de WSe₂ plongé dans un champ électrique externe perpendiculaire, qui induirait uniquement un effet Rashba.

La figure. 6.19.(a) permet de comparer la dispersion des deux bandes de valence de

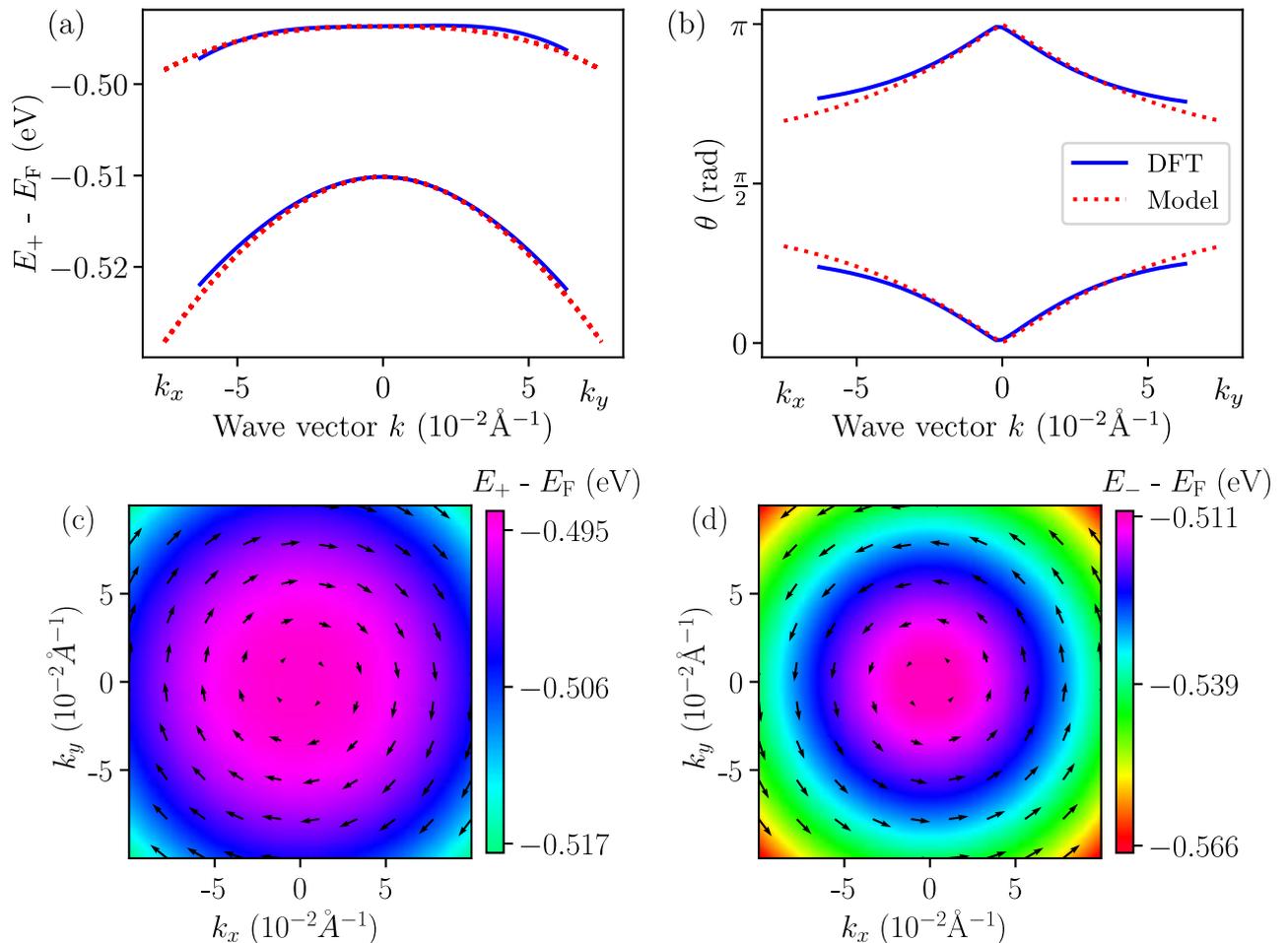


FIGURE 6.19 – (a) Dispersion au voisinage de Γ des bandes de valence du feuillet de WSe₂ dans la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂. Les lignes bleues correspondent aux données provenant du calcul DFT, tandis que les lignes rouges en pointillés correspondent aux valeurs propres E_+ et E_- de l’Hamiltonien modèle. (b) Angle θ entre $\langle \hat{s} \rangle$ et \vec{e}_z calculé par des méthodes *ab initio* (lignes bleues) et à partir des vecteurs propres de l’Hamiltonien modèle (lignes rouges en pointillés). Norme et direction de la projection dans le plan du vecteur spin, calculées en utilisant (c) l’angle ϕ_+ et (d) l’angle ϕ_- déduits de l’Hamiltonien modèle.

WSe₂, calculées par des méthodes *ab initio* et via un modèle de gaz d’électrons bidimensionnel incluant les effets Rashba, Dresselhaus et Zeeman [voir annexe 6.3] et une masse effective m^* isotrope. Ce modèle est compatible avec le groupe ponctuel C_3^1 qui correspond au point Γ . On obtient un bon accord entre ces deux types de résultats en choisissant les paramètres : $\frac{m^*}{m_0} = -1.885$, $\epsilon = -0.50191$ eV, $\mu_B B = 8.24$ meV, $\alpha = 0.165$ eVÅ et $\beta \simeq 0$ (pas d’effet Dresselhaus). L’effet Rashba est un ordre de grandeur plus grand pour ce système ($\alpha = 165$ meVÅ) qu’il ne l’était, par exemple, pour Fe/($t_{\text{MgO}} = 4\text{MLs}$)/MoS₂ ($\alpha = 11.27$ meVÅ).

L’accord est confirmé par la figure 6.19.(b), qui montre l’angle entre le vecteur spin et l’axe z . Au point Γ , le spin est perpendiculaire au feuillet pour les deux bandes de valence ($\theta = 0$ ou $\theta = \pi$). En ce point, la direction du spin est gouvernée par l’effet Zeeman. À mesure que l’on s’éloigne de Γ , le spin s’incline progressivement pour atteindre un angle

de $\theta = \frac{\pi}{2}$ pour les grands vecteurs d'ondes.

Les figures 6.19.(c) et 6.19.(d) permettent de comparer les textures de spin calculées dans le plan (x, y) du feuillet de WSe₂ de la tricouche à partir de l'Hamiltonien modèle (équation 3.12), avec leurs analogues calculées par des méthodes *ab initio* [voir Fig.6.18]. On obtient un bon accord entre ces deux lots de résultats.

En résumé, l'alignement des bandes calculé pour les 3 feuillets montre qu'un champ électrique relativement faible suffirait à déplacer les bandes de conduction de spin majoritaire de CrI₃ sous le niveau de Fermi. Un champ électrique plus intense serait requis pour que les bandes de conduction du feuillet de WSe₂ passent à leur tour sous E_F . La levée de dégénérescence $\Delta E_{CB_1} = 1.17$ meV calculée pour les bandes de conduction de WSe₂ (de plus basse énergie aux points K et K') offre une petite marge d'ajustement pour positionner le niveau de Fermi en-dessous de la bande de conduction au point K et au-dessus de la bande de conduction au point K'. Ceci permettrait d'obtenir un gaz d'électrons polarisé en spin. Par ailleurs, un effet Zeeman des vallées significatif, estimé à $\Delta E_g = 3.4$ meV, a été observé, ce qui concorde avec la valeur expérimentale de 3.5 meV mesurée pour la bicouche CrI₃/WSe₂ [127]. Un effet Rashba combiné à un effet Zeeman détermine la levée de dégénérescence en Γ et la dispersion des bandes de valence du feuillet de WSe₂. Afin d'examiner si certains de ces effets seraient accentués si on remplace l'électrode de graphène par une électrode de graphite, nous avons ensuite étudié la tricouche graphite(3MLs)/CrI₃/WSe₂.

6.2.3 Graphite/CrI₃/WSe₂

Nous avons ajouté deux feuillets de graphène au système précédent, en respectant l'empilement ABA qui caractérise ces feuillets dans le graphite. Nous avons vérifié préalablement que la contrainte en compression ne modifie pas la structure électronique du graphite près du niveau de Fermi. Nous avons relaxé la position des atomes dans la tricouche, comme pour le système graphène/CrI₃/WSe₂, en imposant au graphite de rester plan. La distance entre les plans de graphène a été fixée à sa valeur dans le cristal massif de graphite soumis à une contrainte en compression de -8.4 %. La largeur du gap de van der Waals entre les plans de Se et de I est la même (3.39 Å) que pour la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂.

Nous avons calculé la structure de bandes de la multicouche graphite/CrI₃/WSe₂ [voir Fig. 6.20]. La nature semi-conductrice des feuillets de CrI₃ et de WSe₂ est préservée [voir Fig. 6.20.(a) et (b)]. Les différences d'énergies qui caractérisent l'effet Zeeman des vallées en K et K' sont rassemblées dans la table 6.6. Ces différences d'énergie montrent que l'effet de la proximité magnétique de CrI₃ sur le minimum des bandes de conduction et le sommet des bandes de valence en K et K' est significatif. L'effet Zeeman des vallées est évalué à $\Delta E_g = 3.38$ meV, ce qui est comparable à l'effet Zeeman des vallées calculé pour la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂.

Nous avons fait des zooms de la structure de bandes autour du point Γ [voir Fig. 6.21]. La figure 6.21.(a) montre le sommet des bandes de valence du feuillet de WSe₂ de la tricouche graphite/CrI₃/WSe₂ au voisinage du point Γ . La levée de dégénérescence en Γ due au champ d'échange de CrI₃ est de 16.48 meV, indiquant que le passage du graphène au graphite ne change pas l'intensité de la proximité magnétique. Les figures 6.21.(b) et 6.21.(c) représentent la contribution de CrI₃ et du graphite à la structure de bandes de la

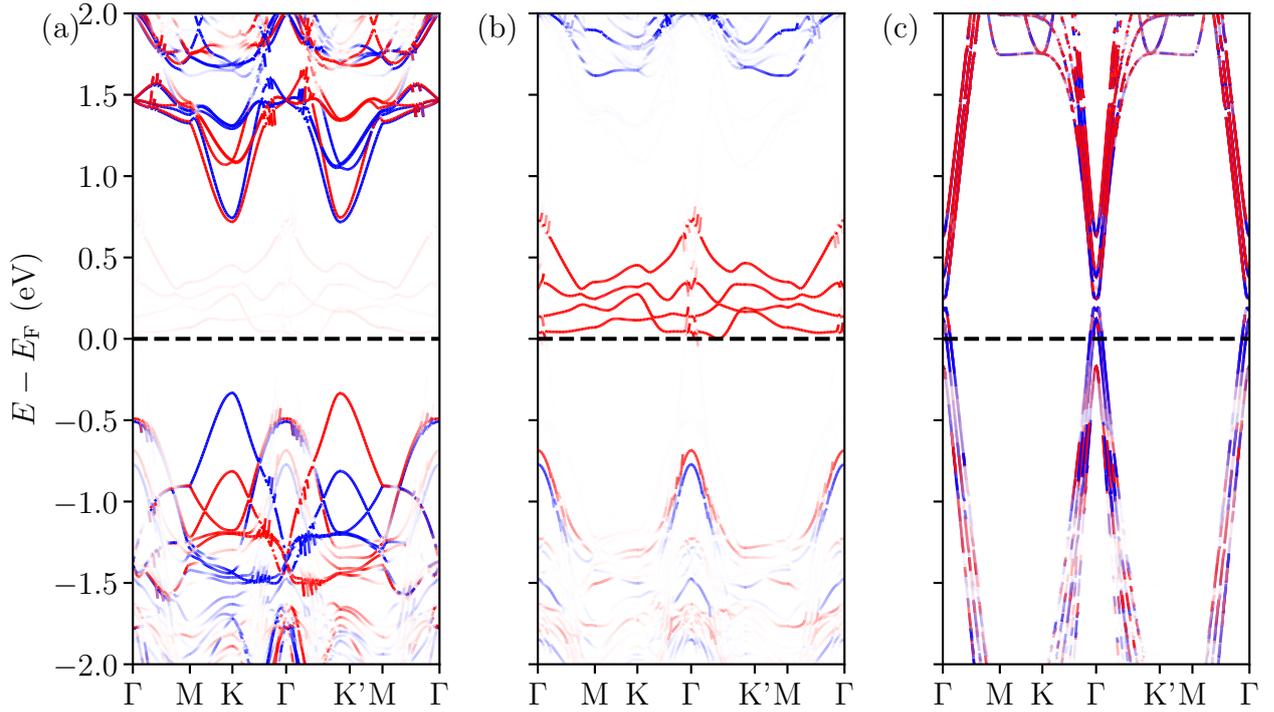


FIGURE 6.20 – Structure de bandes de la multicouche graphène(3MLs)/CrI₃/WSe₂ : contribution des feuillets (a) de WSe₂, (b) de CrI₃ et (c) du graphène. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

TABLEAU 6.6 – Différences d'énergies permettant d'estimer l'effet de la proximité magnétique sur les vallées en K et K' de WSe₂ dans la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂.

ΔE_{CB_1} (meV)	ΔE_{CB_2} (meV)	ΔE_{VB} (meV)	ΔEg (meV)
1.13	1.48	1.90	3.38

tricouche. Les bandes de conduction de CrI₃ de spin majoritaire demeurent toujours juste au-dessus du niveau de Fermi. On observe à nouveau une hybridation entre les bandes de valence de spin majoritaire de CrI₃ et le cône de Dirac des feuillets de graphène de la couche de graphène. Néanmoins, cette hybridation est légèrement différente puisque le minimum de la bande de conduction de CrI₃ (le long de $\Gamma K'$) est plus proche du niveau de Fermi (1.55 meV au dessus du niveau de Fermi) qu'il ne l'était pour la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂ (5.25 meV au dessus du niveau de Fermi). Le remplacement du graphène par du graphite faciliterait donc un possible transfert de charge du graphite vers le feuillet de CrI₃ lorsqu'un champ électrique est appliqué perpendiculairement à la tricouche. On observe une plus forte ouverture de la bande interdite au sommet du cône des feuillets de graphène. L'ouverture, qui a lieu au voisinage de 0.2 eV au dessus de E_F , est de 72.7 meV en Γ . Cette valeur est 2 à 3 ordres de grandeur plus grande que celle calculée pour la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂. Des études antérieures portant sur d'autres empilement de van der Waals suggèrent des comportements similaires [121]. Plusieurs ouvertures de bandes interdite sont d'ailleurs identifiables. On observe également une levée

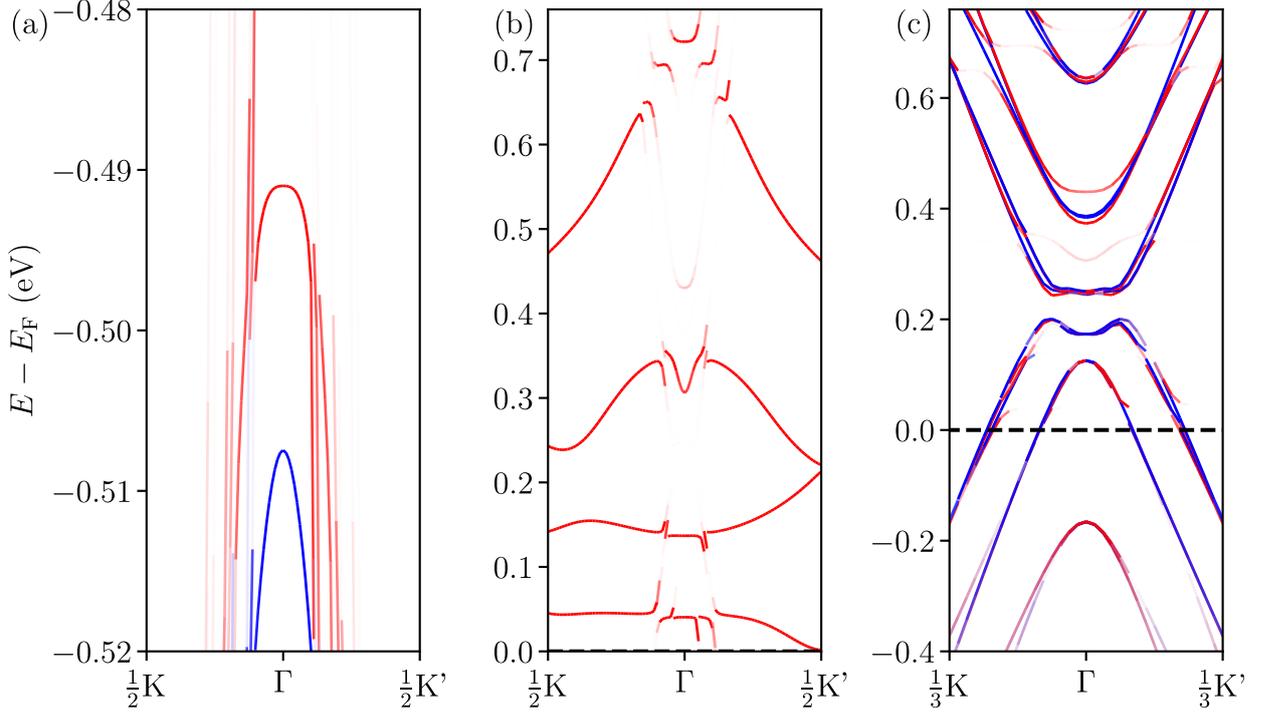


FIGURE 6.21 – Zooms de la structure de bandes de la multicouche graphène(3MLs)/CrI₃/WSe₂ avec la contribution des feuillets (a) de WSe₂, (b) de CrI₃ et (c) du graphène. Les bandes représentées en rouge et en bleu correspondent respectivement aux états électroniques avec $\langle \hat{s}_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ et $-\frac{\hbar}{2}$.

de la dégénérescence en spin des bandes de conduction du graphène aux énergies proches de 0.25 eV, 0.4 eV et 0.7 eV. Celles-ci sont principalement induites par la contribution non négligeable des atomes de Cr aux bandes du feuillet de graphène d'interface. En comparaison, les bandes de valence des feuillets de graphène montrent une plus faible levée de dégénérescence près de Γ . Ce comportement est en accord avec les observations décrites dans la référence [116] qui étudiait une bicouche de graphène associée à un monofeuillet de WSe₂.

Comme pour la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂, nous avons calculé les textures de spin près du maximum en Γ des deux bandes de valence de WSe₂. Comme le montre la structure de bandes de WSe₂ dans la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂ [voir Fig. 6.21.(a)], les bandes associées aux graphène croisent celles de WSe₂ près de Γ . Aussi, nous avons dû nous cantonner à une zone de l'espace réciproque très proche de Γ pour que ces croisements de bandes ne perturbent pas trop notre analyse de la structure de bandes de WSe₂. Comme précédemment, la texture de spin [voir Fig. 6.22] montre que le vecteur spin est perpendiculaire à \vec{k} ce qui est caractéristique d'un pur effet Rashba.

Nous avons comparé dans la figure 6.23.(a) la dispersion des deux bandes de valence du feuillet de WSe₂, telle qu'elle a été obtenue par des méthodes *ab initio* et grâce à l'Hamiltonien modèle incluant les effets Rashba, Dresselhaus, Zeeman et une masse effective m^* isotrope [voir Annexe 6.3]. Les paramètres qui réalisent le meilleur accord sont : $\frac{m^*}{m_0} = -2.23$, $\epsilon = -0.4972$ eV, $\mu_B B = 8.24$ meV (comme pour la tricouche

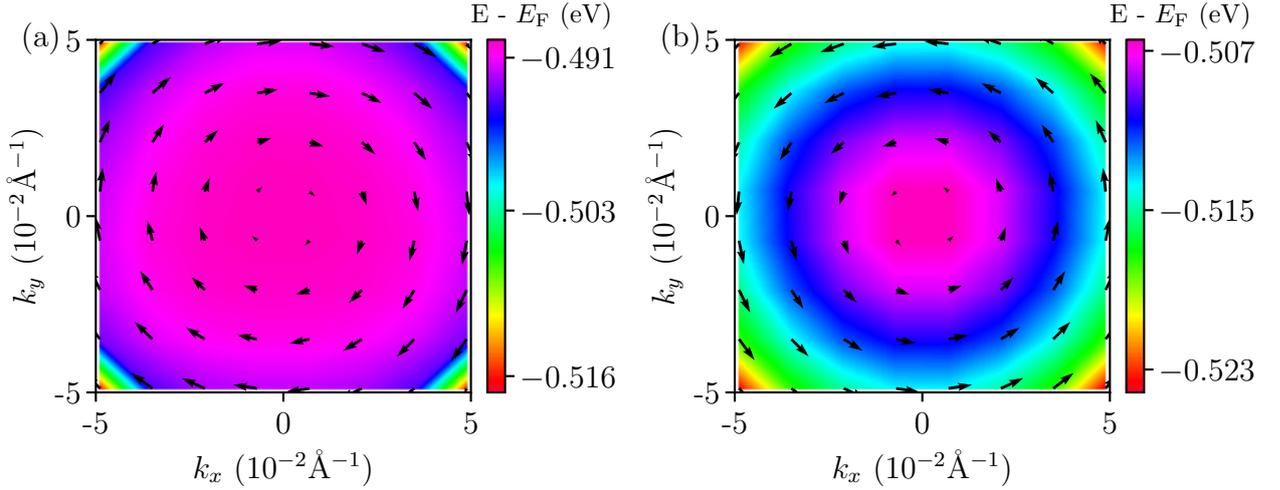


FIGURE 6.22 – Norme et direction de la projection du vecteur spin $\langle \hat{S} \rangle$ dans le plan du feuillet de WSe₂, calculées par des méthodes *ab initio* près de Γ , (a) pour la bande de valence de WSe₂ d'énergie la plus élevée et (b) pour la seconde bande de valence de WSe₂ dans la tricouche graphène/CrI₃/WSe₂. Le code couleur indique la dispersion des bandes de valence près de Γ .

graphène/CrI₃/WSe₂), $\alpha = 0.155 \text{ eV\AA}$ et $\beta \simeq 0$. La similitude entre le modèle et les calculs DFT est confirmée au voisinage immédiat de Γ , moins bien quand on s'en éloigne, comme le décrivent les figures 6.23.(a) et 6.23.(b), qui montre l'angle θ entre $\langle \hat{s} \rangle$ et \vec{e}_z . Cet angle tend vers $\frac{\pi}{2}$ quand $\|\vec{k}\|$ augmente.

Enfin, les figures 6.23.(c) et 6.23.(d) montrent la texture de spin dans le plan (x, y) pour les deux bandes de valence de WSe₂ calculée en utilisant les angles ϕ_+ et ϕ_- issus de l'Hamiltonien modèle. La comparaison entre les textures de spin provenant de la DFT et du modèle analytique est un peu plus complexe pour la bande de WSe₂ de plus haute énergie, comme on peut le voir en comparant les figures 6.23.(c) et 6.22.(a). L'accord est meilleur pour la seconde bande de valence que pour celle de plus haute énergie. Ceci est dû à l'interaction avec les bandes du graphène.

6.3 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux effets de la proximité magnétique dans les hétérostructures de van der Waals CrI₃/WSe₂ ainsi que dans les tricouches graphène/CrI₃/WSe₂ et graphène/CrI₃/WSe₂. Nous avons d'abord analysé l'influence d'une contrainte sur la largeur de la bande interdite des monofeuillets de CrI₃ et de WSe₂, ce qui nous a permis de choisir le paramètre de maille $a = 6.76 \text{ \AA}$ pour les supercellules.

La levée de la dégénérescence des bandes de valence au point Γ et l'effet Zeeman des vallées ont été calculés pour les tricouches : nous avons obtenu $\Delta E_g \simeq 3.5 \text{ meV}$ et $\Delta E_{CB_1} \simeq 1.1 \text{ meV}$. Ces valeurs sont 50% plus grandes que celles obtenues pour la bicouche CrI₃/WSe₂. Enfin, nous avons montré que la levée de dégénérescence des bandes de valence de WSe₂ et la texture de spin près de Γ résultent de la compétition entre les effets Zeeman et Rashba. Nous avons calculé les coefficients $\alpha \simeq 0.16 \text{ eV\AA}$ et $2\mu_B B \simeq 16.5$

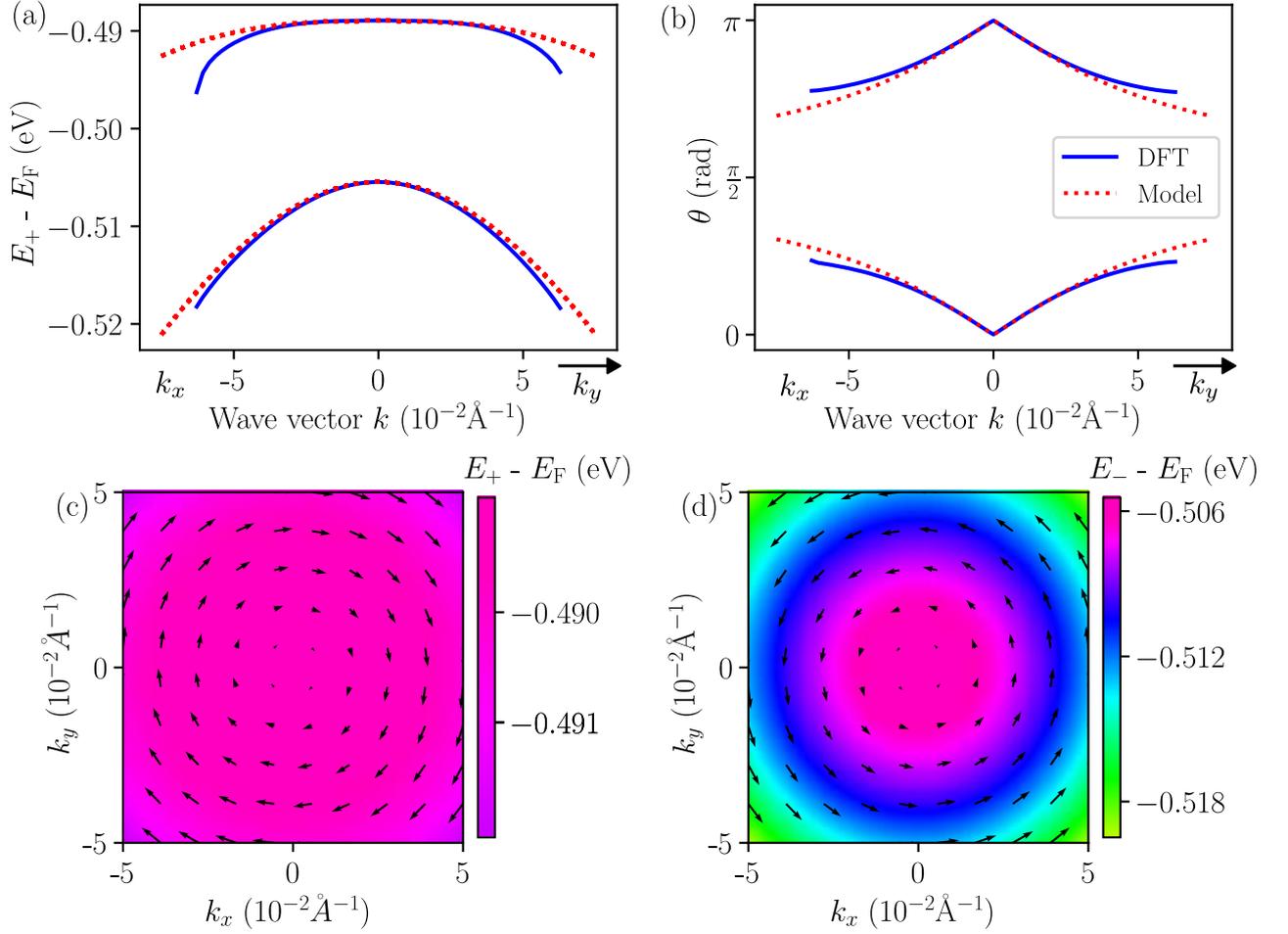


FIGURE 6.23 – (a) Dispersion près de Γ des bandes de valence du feuillet de WSe_2 dans la tricouche graphite/ CrI_3 / WSe_2 . Les lignes bleues correspondent aux données provenant du calcul DFT, tandis que les lignes pointillées rouges correspondent aux valeurs propres E_+ et E_- de l’Hamiltonien modèle. (b) Angle θ entre $\langle \hat{s} \rangle$ et \vec{e}_z calculé par des méthodes *ab initio* (lignes bleues) et comparé aux angles θ_+ et θ_- de l’Hamiltonien modèle (lignes rouge en pointillés). Norme et direction de la projection dans le plan du vecteur spin, calculées en utilisant (c) l’angle ϕ_+ et (d) l’angle ϕ_- donnés par l’Hamiltonien modèle.

meV. Ces résultats indiquent que l’introduction du graphène ou du graphite a un impact assez fort.

Les perspectives de ce travail pourraient consister à placer une seconde électrode de l’autre côté de la tricouche, puis à calculer les effets qui se produiraient si une différence de potentiel était appliquée entre ces électrodes. Une autre perspective serait de remplacer le monofeuillet de CrI_3 par un bifeuillet qui est intrinsèquement anti-ferromagnétique en l’absence de champ électrique externe, afin d’étudier si les effets magnétiques induits dans le feuillet de WSe_2 sont différents. Étant donné que le bifeuillet de CrI_3 possède des propriétés magnéto-électriques, l’application d’un champ électrique perpendiculaire à la tricouche permettrait de modifier l’ordre magnétique de CrI_3 d’antiferromagnétique à ferromagnétique, ce qui pourrait avoir des conséquences magnéto-électriques sur les bandes du feuillet de WSe_2 .

Conclusion

Le but de cette thèse a été d'étudier en détail les propriétés électroniques d'hétérostructures associant un feuillet de TMDC et un matériau ferromagnétique à anisotropie magnétique perpendiculaire. Les objectifs principaux étaient : (i) de comprendre comment la proximité peut lever la dégénérescence des vallées situées aux points K et K' et de chercher des hétérostructures présentant un effet Zeeman des vallées le plus grand possible, (ii) d'étudier les effets du couplage spin-orbite sur les bandes d'énergie des feuillets de TMDCs, notamment les effets Rashba et Dresselhaus et (iii) de comprendre comment la combinaison des effets Zeeman de vallées et de couplage spin-orbite peuvent donner lieu à des hétérostructures susceptibles de permettre l'injection d'un gaz de porteurs polarisé en spin dans le feuillet de TMDC.

Le premier chapitre de résultats de cette thèse s'est focalisé sur l'étude des effets de proximité magnétique sur les bandes d'énergie d'un monofeuillet de MoS₂, séparé d'une couche de Fe à anisotropie magnétique perpendiculaire par une barrière de MgO d'épaisseur ajustable. Les résultats ont mis en lumière une faible influence de la proximité magnétique sur les vallées K et K' de MoS₂, y compris lorsque l'épaisseur de la barrière isolante de MgO était réduite à 3 couches atomiques. Ce résultat met en question l'utilisation d'une barrière constituée d'un isolant 3D pour préserver le caractère semi-conducteur du TMDC tout en gardant un effet Zeeman des vallées mesurable. Toutefois, nos calculs ont montré que lorsque $t_{\text{MgO}} \geq 5$ MLs la bande interdite du feuillet de MoS₂ change de nature et passe de directe à indirecte de K/K' vers Γ . Cette particularité suggère une nouvelle voie pour atteindre nos objectifs, axée sur l'exploitation des bandes de valence au point Γ . Des calculs ont ensuite été effectués pour étudier les effets de la proximité sur le comportement des bandes de valence en Γ . Des effets de type Rashba ont été identifiés et modélisés en utilisant un modèle de gaz d'électrons 2D soumis à des effets Rashba, Dresselhaus et Zeeman. Ce modèle reproduit fidèlement les énergies et textures de spin calculées par des méthodes *ab initio* et a permis d'obtenir la valeur des coefficients de couplage spin-orbite Rashba et Dresselhaus. Il a été observé que ces coefficients augmentent lorsqu'on diminue l'épaisseur de la barrière de MgO. Plus intéressant encore, des textures de spin persistantes ont été obtenues ; même si ces textures de spin sont pour partie le résultat de la déformation que nous avons imposée à la couche de MgO pour construire les supercellules, ce résultat donne des pistes à suivre pour chercher des interfaces entre un oxyde et un feuillet de TMDC dans lequel une texture de spin persistante pourrait être stabilisée, permettant d'améliorer la conversion spin-charge. Lorsque l'épaisseur de la barrière de MgO varie de 6 à 4 couches atomiques, la somme des coefficients de couplage spin-orbite ($\alpha + \beta$) augmente, passant d'environ 10 meV à 30 meV. Une telle augmentation des coefficients de couplage spin-orbite d'un système bidimensionnel pourrait également être obtenue en appliquant un champ électrique élevé. De futures investigations pourraient donc porter sur l'utilisation d'un champ électrique pour renforcer ces coefficients

et maximiser les levées de dégénérescence pour optimiser l'injection de spin.

Dans le deuxième chapitre de résultats, nous avons gardé le même type de multicouches, en remplaçant l'électrode de fer par une électrode de vanadium. Cette substitution a eu un impact sur les coefficients Rashba et Dresselhaus, plus élevés pour cette nouvelle électrode. Cela souligne l'importance de la nature de l'électrode dans la modulation des propriétés électroniques du feuillet de MoS₂. La diminution de l'épaisseur de la couche de MgO conduit à une levée de dégénérescence en spin des bandes de valence près de Γ qui est plus grande pour l'électrode de vanadium. Bien que les applications pratiques de ces observations soient limitées par le problème de l'ajustement du niveau de Fermi par rapport au sommet de ces bandes, ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour l'utilisation de la conversion spin-charge dans des structures MIS à base de TMDCs.

Dans le troisième chapitre de résultats de cette thèse, nous avons étudié les propriétés électroniques du système [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ pour les 3 terminaisons possibles du superréseau à l'interface avec h-BN. Contrairement au deuxième chapitre, qui se focalise surtout sur les effets du couplage spin-orbite sur les bandes de valence du TMDC au voisinage du point Γ , ce chapitre s'est focalisé sur les effets de la proximité magnétique sur les vallées du TMDC situées aux points K et K'. La différence majeure avec les systèmes étudiés dans les chapitres précédents consiste ici à utiliser une barrière isolante constituée d'une seule couche d'h-BN, ce qui minimise la distance entre l'électrode magnétique et le monofeuillet de TMDC. Ce choix a engendré des effets de proximité magnétique sur les vallées plus grands que ceux observés dans les chapitres précédents. L'amplification de l'effet Zeeman des vallées pour la terminaison Co est due aux interactions entre le superréseau [Co₁Ni₂]₂ et le feuillet de WSe₂. Ces résultats mettent en évidence le potentiel de cette hétérostructure spécifique pour l'injection d'un gaz d'électrons polarisé en spin dans les vallées de WSe₂.

Dans le dernier chapitre de résultats de cette thèse, nous avons examiné les effets de proximité magnétique induits par une monocouche de CrI₃. Par rapport aux systèmes analysés dans les autres chapitres, ces effets se sont révélés nettement plus forts. Ce chapitre a montré que l'ajout d'une couche de graphène dans la structure donne lieu à une redistribution spatiale de la charge à l'interface graphène/CrI₃ qui entraîne une légère réduction du gap de van der Waals à l'interface WSe₂/CrI₃ et renforce nettement l'effet Zeeman sur les vallées de WSe₂ en K et K', comme l'effet Rashba sur ses bandes de valence au voisinage de Γ . L'ajout du feuillet de graphène (ou d'une couche de graphite) renforce donc les potentialités de cette hétérostructure pour atteindre une injection de spin efficace.

Les différents coefficients qui caractérisent, pour tous ces systèmes, les effets de proximité magnétique et le couplage spin-orbite sont rassemblés dans le tableau 7.1. La comparaison des différentes lignes de ce tableau permet une meilleure compréhension des effets Zeeman et de couplage spin-orbite dans les hétérostructures associant un matériau à anisotropie magnétique perpendiculaire et une monocouche de dichalcogénure de métal de transition. On voit en particulier que les multicouches qui donneront les plus grandes valeurs de ΔE_{CB_1} et ΔE_{VB} sont [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂ avec une terminaison Co à l'interface avec h-BN et les tricouches graphène(ou graphite)/CrI₃/WSe₂. Ces systèmes pourront donc être choisis si on veut obtenir une injection électrique d'un gaz d'électrons ou de trous polarisé en spin dans les vallées K/K' de WSe₂. Pour obtenir ce résultat,

il faudra toutefois être capables de positionner le niveau de Fermi (par un choix judicieux du dopage, de la nature des contacts électriques ou par l'application d'un champ électrique perpendiculaire) de façon à ce que seules les vallées K ou K' soient peuplées. Les systèmes qui donneront les plus grandes valeurs de ΔE_g sont les multicouches graphène(ou graphite)/CrI₃/WSe₂. Il sera donc intéressant de choisir ces tricouches si on souhaite injecter optiquement un gaz de porteurs polarisé en spin dans les vallées K ou K' du feuillet de TMDC. Enfin, les systèmes présentant les coefficients Rashba/Dresselhaus les plus forts sont les tricouches graphène(ou graphite)/CrI₃/WSe₂ et dans une moindre mesure les empilement V/MgO/MoS₂ et Fe/MgO/MoS₂ avec des couches de MgO très fines. Ces systèmes peuvent donc être intéressants pour concevoir des composants spin-orbitroniques originaux.

Dans le cadre des perspectives futures, plusieurs axes de recherche méritent d'être explorés pour une compréhension approfondie des effets de proximité dans les hétérostructures étudiées. En premier lieu, l'application de modèles *tight-binding* pourrait offrir une compréhension plus précise des phénomènes d'hybridation dans ces systèmes, grâce à l'utilisation de paramètres distincts pour rendre compte de l'interaction entre les différents matériaux des hétérostructures. Il serait également pertinent d'examiner l'impact de la géométrie des empilements et de l'angle que forment entre elles les différentes couches (angle de « *twist* »). Ces angles pourraient jouer un rôle crucial dans la modulation de l'injection de spin et des effets Zeeman au sein des vallées des TMDCs. Il serait également intéressant d'appliquer un champ électrique perpendiculaire pour transférer par effet tunnel des électrons depuis les électrodes de [Co₁Ni₂]₂ ou de graphène utilisées dans deux chapitres de la thèse vers le feuillet de de WSe₂ à travers les barrières de h-BN ou de CrI₃. Enfin, pour une description plus complète des propriétés électroniques, il serait utile de quantifier les effets Hall de spin et Hall de vallées intrinsèques. L'utilisation de méthodes numériques alternatives, comme le code Wannier90 pourrait permettre de calculer les courbures de Berry associées et par conséquent, de caractériser les effets Hall intrinsèques. Dans l'ensemble, ces axes de recherche pourraient non seulement enrichir notre compréhension théorique des systèmes en question, mais aussi ouvrir la voie à des applications innovantes en spintronique et optoélectronique, faisant progresser ainsi l'état de l'art dans ces domaines.

TABLEAU 7.1 – Récapitulatif des résultats obtenus*

Système		$d_{\text{FM/TMDC}} (\text{\AA})^{**}$	en K et K'				au point Γ		
			ΔE_{CB_1}	ΔE_{CB_2}	ΔE_{VB}	ΔE_g	$2\mu_B B$	α (meV\AA)	β (meV\AA)
Fe/MgO(t_{MgO})/MoS ₂	$t_{\text{MgO}} = 7$	17.50	0.01	-	0.05	0.04	0.24	-	-
	$t_{\text{MgO}} = 6$	15.43	0.00	-	0.01	0.01	0.62	-5.07	13.95
	$t_{\text{MgO}} = 5$	13.32	0.06	-	0.12	0.06	1.32	3.98	18.23
	$t_{\text{MgO}} = 4$	11.23	0.00	-	0.02	0.02	4.02	11.27	22.34
	$t_{\text{MgO}} = 3$	9.10	0.06	-	0.22	0.15	7.23	-	-
V/MgO(t_{MgO})/MoS ₂	$t_{\text{MgO}} = 7$	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.86	21.43
	$t_{\text{MgO}} = 6$	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14.30	24.67
	$t_{\text{MgO}} = 5$	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	57.3	61.9
[Co ₁ Ni ₂] ₂ /h-BN/WSe ₂	Term. Co	5.44	3.31	2.40	2.56	0.76	-	-	-
	Term. Ni ₁	5.46	0.05	0.17	0.74	0.91	0.24	-	-
	Term. Ni ₂	5.49	0.75	0.06	0.5	0.44	-	-	-
CrI ₃ /WSe ₂		3.54	0.74	0.98	1.24	2.22	10.93	-	-
graphène/CrI ₃ /WSe ₂		3.39	1.17	1.53	1.96	3.46	16.47	160	$\simeq 0$
graphite(3MLs)/CrI ₃ /WSe ₂		3.39	1.13	1.48	1.90	3.38	16.48	155	$\simeq 0$

* Toutes les différences d'énergies ΔE et $2\mu_B B$ sont exprimées en meV.

** La distance $d_{\text{FM/TMDC}}$ est celle entre le feuillet de chalcogène d'interface et le plan atomique de Fe, de Co ou de Ni, ou de I.

Paramètres des calculs pour les différents systèmes

Le Tableau 2 donne la liste des paramètres de calculs employés pour divers systèmes étudiés au cours de cette thèse. Les systèmes $\text{Fe}/\text{MgO}(t_{\text{MgO}})/\text{MoS}_2$ et $\text{V}/\text{MgO}(t_{\text{MgO}})/\text{MoS}_2$, où t_{MgO} varie de 3 à 7 couches, sont exhaustivement étudiés dans les chapitres 3 et 4, respectivement. Pour ces systèmes, les paramètres de calculs restent constants indépendamment de l'épaisseur de la couche de MgO. Le système $[\text{Co}_1\text{Ni}_2]_2/\text{h-BN}/\text{WSe}_2$ est détaillé dans le chapitre 5. Ici encore, les paramètres de calcul sont invariables, quelle que soit la terminaison considérée. Enfin, les caractéristiques du système graphite/ $\text{CrI}_3/\text{WSe}_2$ sont spécifiées dans le Tableau 2. Les paramètres utilisés pour graphène/ $\text{CrI}_3/\text{WSe}_2$ sont analogues.

Dans ce tableau :

- **ENCUT** : Seuil énergétique délimitant les ondes planes prises en considération.
- **EDIFF** : Critère d'énergie pour la convergence entre deux cycles électroniques. Pour la relaxation ionique, le couplage spin-orbite est omis, tandis qu'il est inclus pour la relaxation électronique.
- **EDIFFG** : Critère de convergence pour les relaxations atomiques. Une nouvelle relaxation est déclenchée si la force calculée sur un atome excède cette valeur.
- **BZ** : Échantillonnage de la première zone de Brillouin via une grille de Monkhorst-Pack [249].
- **CHG** : Échantillonnage de la première zone de Brillouin pour le calcul de la densité de charge.
- **DOS** : Échantillonnage de la première zone de Brillouin pour le calcul de la densité d'états.
- **BS** : Nombres de points pour échantillonner les directions entre les points de haute symétrie.
- **ST** : Nombre total de k -points défini par une région rectangulaire entourant un point de haute symétrie.

TABLEAU 2 – Paramètres de calculs utilisés pour les différents systèmes étudiés

		Fe/MgO(t_{MgO})/MoS ₂	V/MgO(t_{MgO})/MoS ₂	[Co ₁ Ni ₂] ₂ /h-BN/WSe ₂	graphite/CrI ₃ /WSe ₂	
ENCUT (eV)		550	550	550	500	
Relax ion	EDIFF (eV)	1.10^{-5}	1.10^{-5}	1.10^{-5}	1.10^{-6}	
	EDIFFG (eV.Å ⁻¹)	5.10^{-2}	2.10^{-2}	5.10^{-2}	8.10^{-2}	
	BZ	$16 \times 20 \times 1$	$16 \times 20 \times 1$	$5 \times 5 \times 1$	$8 \times 8 \times 1$	
Relax elec	EDIFF (eV)	1.10^{-7}	1.10^{-6}	1.10^{-5}	1.10^{-6}	
	BZ	CHG	$16 \times 20 \times 1$	$16 \times 20 \times 1$	$6 \times 6 \times 1$	$16 \times 20 \times 1$
		DOS	$45 \times 45 \times 1$	–	$6 \times 6 \times 1$	–
		BS	150	150	80 / 150	40
		ST	625	625	–	100

Figures complémentaires associées à l'étude de Fe/MgO/MoS₂

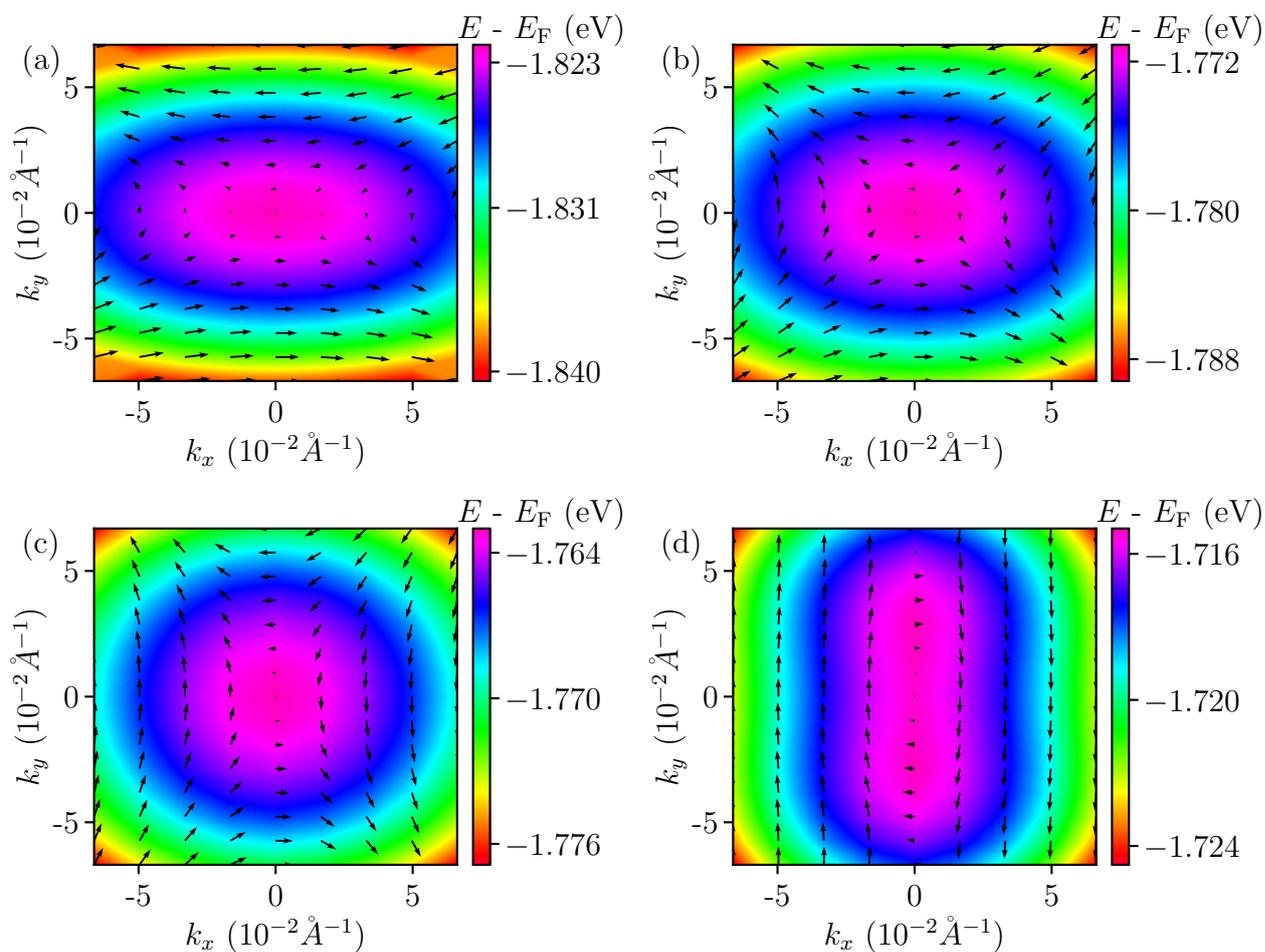


FIGURE 24 – Légende similaire à celle de la figure 3.21, mais pour la seconde bande de valence de MoS₂.

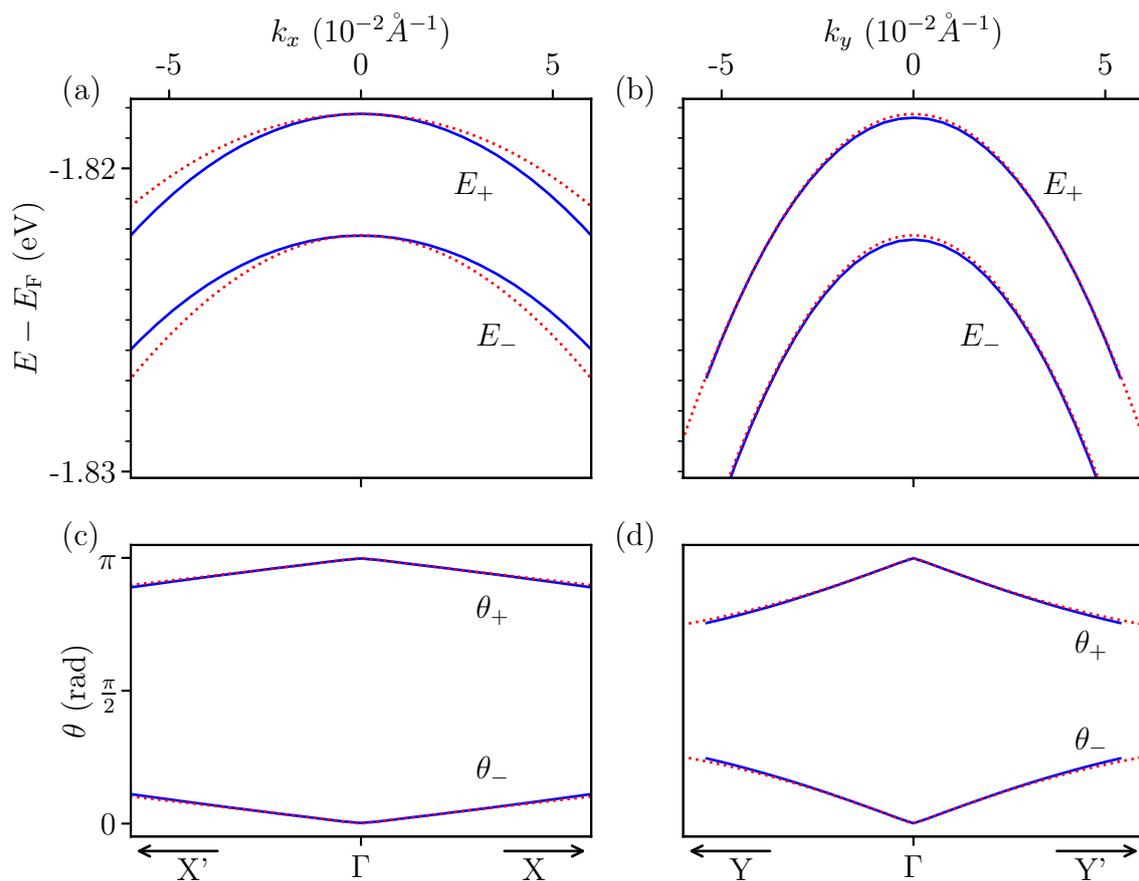


FIGURE 25 – Légende similaire à celle de la figure 3.22.(a) à 3.22.(d), mais pour Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 4$ MLs)/MoS₂.

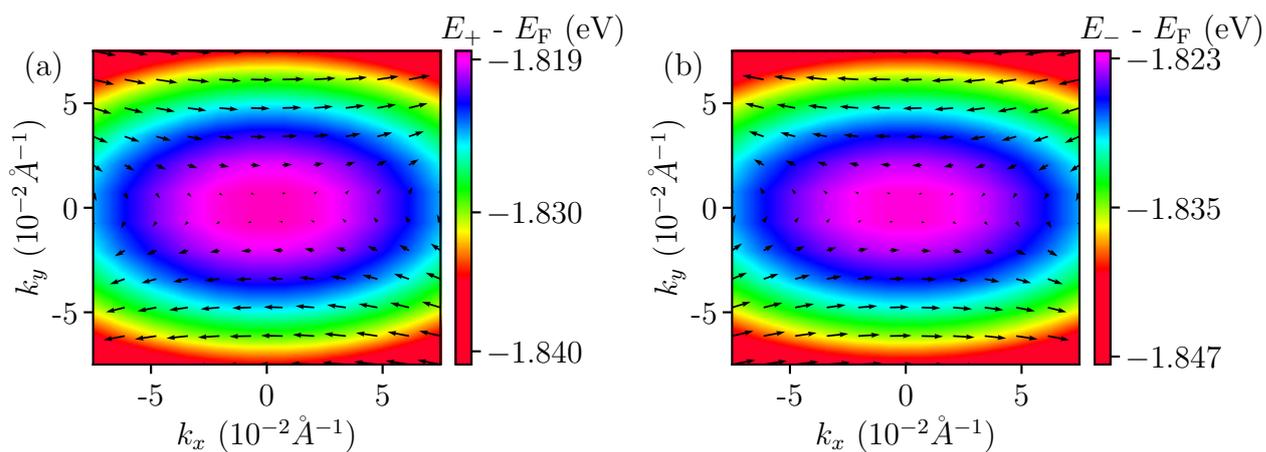


FIGURE 26 – Légende similaire à celle de la figure 3.22.(e), mais pour Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 4$ MLs)/MoS₂. Ces figures sont tracées à partir des résultats obtenus pour les angles (a) ϕ_+ et (b) ϕ_- .

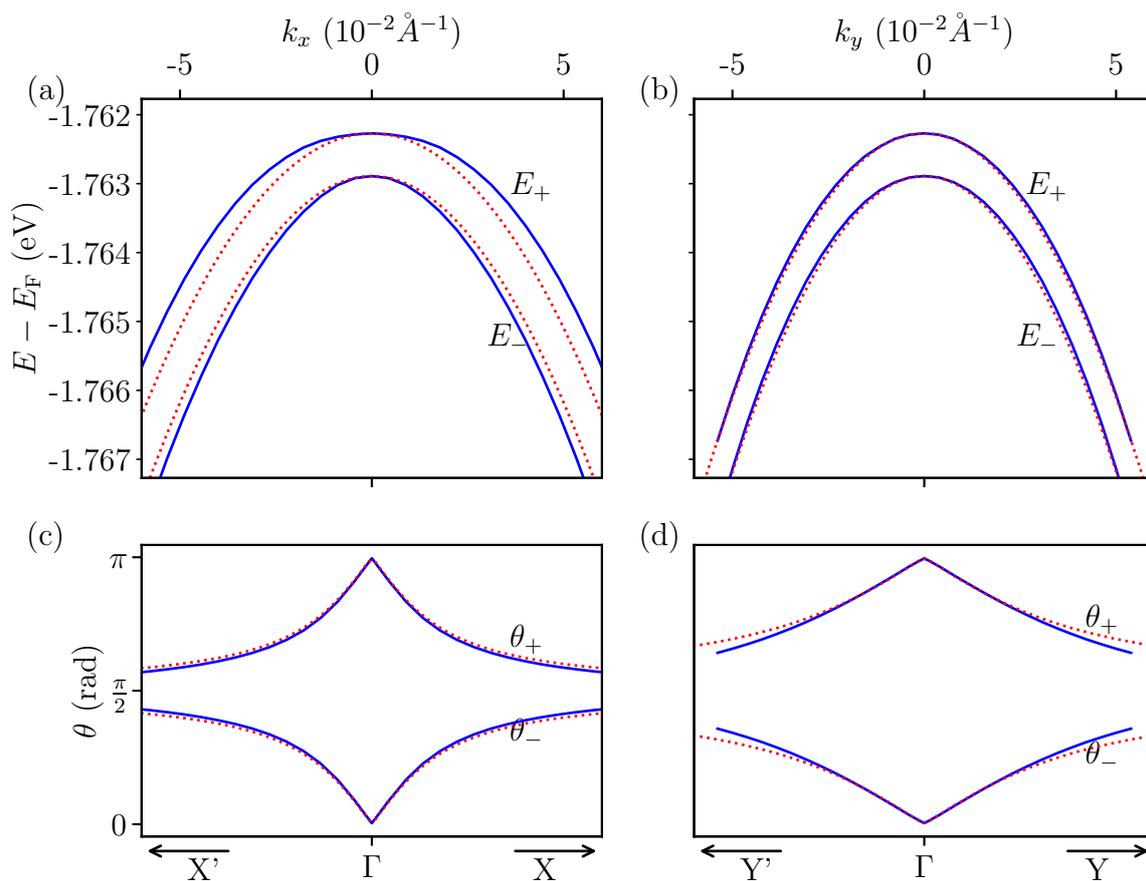


FIGURE 27 – Légende similaire à celle de la figure 3.22.(a) à 3.22.(d), mais pour Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 6$ MLs)/MoS₂.

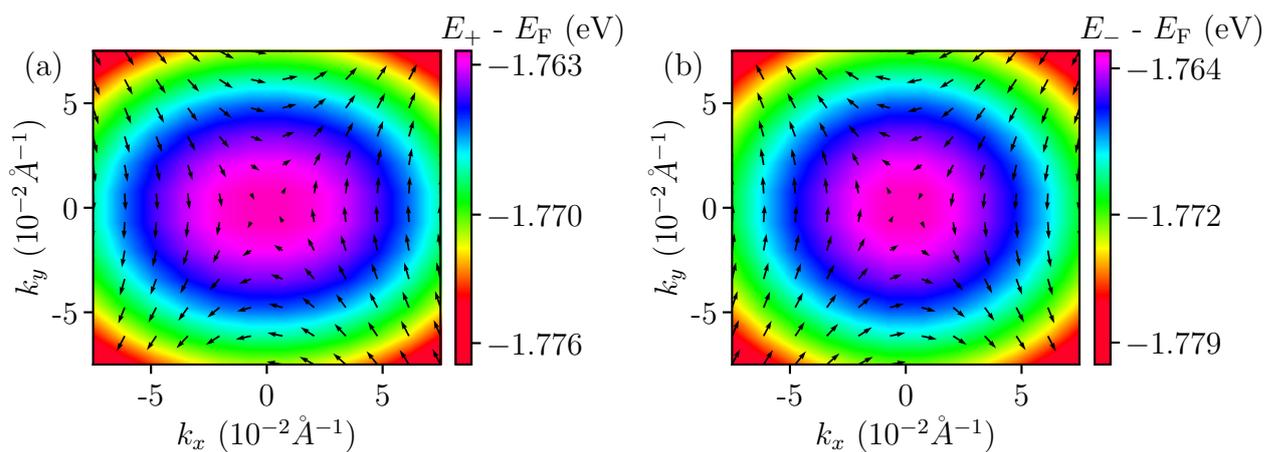


FIGURE 28 – Légende similaire à celle de la figure 3.22.(e), mais pour Fe/MgO($t_{\text{MgO}} = 6$ MLs)/MoS₂. Ces figures sont tracées à partir des résultats obtenus pour les angles (a) ϕ_+ et (b) ϕ_- .

Modèle de gaz bidimensionnel d'électrons avec anisotropie de la masse effective, effets Rashba, Dresselhaus et Zeeman

Dans cette annexe, nous allons donner des détails sur le modèle du gaz d'électrons bidimensionnel anisotrope tenant compte de l'effet Rashba, Dresselhaus et Zeeman. Nous commencerons par aborder un rappel sur le spin, puis nous calculerons les valeurs propres et vecteurs propres d'un Hamiltonien bidimensionnel avec un effet Rashba et Dresselhaus et enfin on rajoutera l'effet d'un champs d'échange modélisé par un effet Zeeman.

Rappels sur le spin

La composante $\hat{S}_i (i = x, y, z)$ du spin est donné par :

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_i$$

où

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_+ = \frac{1}{2}(\hat{\sigma}_x + i\hat{\sigma}_y) \\ \hat{\sigma}_- = \frac{1}{2}(\hat{\sigma}_x - i\hat{\sigma}_y) \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} \hat{\sigma}_x = (\hat{\sigma}_+ + \hat{\sigma}_-) \\ \hat{\sigma}_y = -i(\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_-) \end{cases}$$

On choisit d'exprimer les états de spin dans la base de $\{|\uparrow\rangle_z, |\downarrow\rangle_z\}$. Les deux vecteurs constituant cette base sont les états propres de \hat{S}_z et de \hat{S}^2 :

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |\uparrow\rangle_z &= \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle_z \\ \hat{S}_z |\downarrow\rangle_z &= -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle_z \\ \hat{S}_z^2 |\uparrow\rangle_z &= \frac{3\hbar^2}{4} |\uparrow\rangle_z \\ \hat{S}_z^2 |\downarrow\rangle_z &= \frac{3\hbar^2}{4} |\downarrow\rangle_z \end{aligned}$$

mais pas de $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_+$ ou \hat{S}_- , Dans la suite, nous noterons, $|\uparrow\rangle_z = |\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle_z = |\downarrow\rangle$. On a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\sigma}_+ |\uparrow\rangle = 0 \\ \hat{\sigma}_- |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle \end{array} \right. ; \left\{ \begin{array}{l} \hat{\sigma}_+ |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle \\ \hat{\sigma}_- |\downarrow\rangle = 0 \end{array} \right.$$

Ce qui induit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{\sigma}_x |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle \\ \hat{\sigma}_y |\uparrow\rangle = i |\downarrow\rangle \\ \hat{\sigma}_z |\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle \end{array} \right. ; \left\{ \begin{array}{l} \hat{\sigma}_x |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle \\ \hat{\sigma}_y |\downarrow\rangle = -i |\uparrow\rangle \\ \hat{\sigma}_z |\downarrow\rangle = -|\downarrow\rangle \end{array} \right.$$

Un état de spin quelconque peut être décrit par l'état normé suivant :

$$|\xi_{Spin}\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|\uparrow\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\phi}|\downarrow\rangle$$

Ici, les angles θ et ϕ sont les angles sphériques. On peut calculer $\langle \hat{S} \rangle$ pour cet état et on obtient dans la base cartésienne :

$$\langle \hat{S} \rangle = \begin{array}{l} \langle \hat{S}_x \rangle \\ \langle \hat{S}_y \rangle \\ \langle \hat{S}_z \rangle \end{array} = \frac{\hbar}{2} \begin{array}{l} \sin(\theta)\cos(\phi) \\ \sin(\theta)\sin(\phi) \\ \cos(\theta) \end{array}$$

Gaz d'électrons bidimensionnel : Valeurs propres et vecteurs propres en présence des hamiltoniens Rashba et Dresselhaus

Soit $|\Psi\rangle$ l'état qui décrit un electron du gaz 2D d'électrons confondu avec le plan (Oxy). Cet état s'exprime comme le produit tensoriel entre un état $|\vec{k}\rangle$ relatif aux coordonnées spatiales et un état de spin $|\xi_{Spin}\rangle$:

$$|\Psi\rangle = |\vec{k}\rangle \otimes |\xi_{Spin}\rangle$$

La fonction d'onde $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ associée à l'état $|\vec{k}\rangle$ est donnée par :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

où $\vec{r} = x \vec{e}_x + y \vec{e}_y$ et $\vec{k} = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y$ et S est la surface du gaz d'électrons 2D. On cherche à calculer les énergies propres et les fonctions propres $|\Psi\rangle$ de l'Hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_D + \hat{H}_R$$

où

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m^*}$$

$$\hat{H}_D = \beta(k_y \hat{\sigma}_x + \hat{\sigma}_y k_x)$$

$$\hat{H}_R = \alpha(k_y \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_y k_x)$$

On souhaite former la matrice de \hat{H} dans base $\{|k \uparrow\rangle, |k \downarrow\rangle\}$ où $|k \uparrow\rangle = |\vec{k}\rangle \otimes |\uparrow\rangle$ et $|k \downarrow\rangle = |\vec{k}\rangle \otimes |\downarrow\rangle$. Si on assume que la relation de dispersion du gaz d'électron libre (\hat{H}_0 seul) est isotrope avec une masse effective m^* , alors :

$$\hat{H}_0 |k \uparrow\rangle = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) |k \uparrow\rangle$$

$$\hat{H}_0 |k \downarrow\rangle = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) |k \downarrow\rangle$$

Si cette dispersion est anisotrope (avec la masse effective m_x^* suivant O_x et m_y^* suivant O_y) alors :

$$\hat{H}_0 |k \uparrow (\downarrow)\rangle = \left(\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} \right) |k \uparrow (\downarrow)\rangle$$

$$\hat{H}_D |k \uparrow\rangle = \beta(k_y + ik_x) |k \downarrow\rangle$$

$$\hat{H}_D |k \downarrow\rangle = \beta(k_y - ik_x) |k \uparrow\rangle$$

$$\hat{H}_R |k \uparrow\rangle = \alpha(k_y - ik_x) |k \downarrow\rangle$$

$$\hat{H}_R |k \downarrow\rangle = \alpha(k_y + ik_x) |k \uparrow\rangle$$

On obtient ainsi la représentation matricielle de H dans cette base :

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} & \beta(k_y - ik_x) + \alpha(k_y + ik_x) \\ \beta(k_y + ik_x) + \alpha(k_y - ik_x) & \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} \end{pmatrix}$$

Calcul des valeurs propres

Déterminons les valeurs propres de cette matrice :

$$\det(H_0 + H_D + H_R - E\mathbb{I}) = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} - E & \alpha(k_y + ik_x) + \beta(k_y - ik_x) \\ \beta(k_y + ik_x) + \alpha(k_y - ik_x) & \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} - E \end{vmatrix} = 0$$

On obtient :

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} \pm \sqrt{(\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\alpha - \beta)^2 k_x^2}$$

Calcul des vecteurs propres de \hat{H}

Vecteur propre $|\Phi_+\rangle$ d'énergie E_+ :

$$|\Psi_+\rangle = C_{\uparrow} |\vec{k} \uparrow\rangle + C_{\downarrow} |\vec{k} \downarrow\rangle$$

$$(H_0 + H_D + H_R - E_+ \mathbb{I}) \begin{pmatrix} C_{\uparrow} \\ C_{\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

On en déduit :

$$\sqrt{(\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\alpha - \beta)^2 k_x^2} C_{\downarrow} = [(\beta(k_y + ik_x) + \alpha(k_y - ik_x))] C_{\uparrow}$$

$$C_{\downarrow} = \frac{\beta(k_y + ik_x) + \alpha(k_y - ik_x)}{\sqrt{(\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\alpha - \beta)^2 k_x^2}} C_{\uparrow}$$

$$|\Psi_+\rangle = C_{\uparrow} |\vec{k} \uparrow\rangle + \frac{\beta(k_y + ik_x) + \alpha(k_y - ik_x)}{\sqrt{(\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\alpha - \beta)^2 k_x^2}} C_{\uparrow} |\vec{k} \downarrow\rangle$$

D'après la normalisation :

$$\langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle = 1$$

On obtient :

$$|C_{\uparrow}| = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

On a ainsi le vecteur propre d'énergie propre E_+ :

$$|\Psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\vec{k} \uparrow\rangle + \frac{\beta(k_y + ik_x) + \alpha(k_y - ik_x)}{\sqrt{(\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\alpha - \beta)^2 k_x^2}} |\vec{k} \downarrow\rangle)$$

Or :

$$\frac{\beta(k_y + ik_x) + \alpha(k_y - ik_x)}{\sqrt{(\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\alpha - \beta)^2 k_x^2}}$$

est un nombre complexe de module 1 qui peut s'écrire sous la forme $e^{i\phi_+}$ avec :

$$\phi_+ = \arg(\beta(k_y + ik_x) + \alpha(k_y - ik_x)) = \arg(k_y(\alpha + \beta) + ik_x(\beta - \alpha))$$

On en déduit donc que :

$$\tan \phi_+ = \frac{k_x(\beta - \alpha)}{k_y(\beta + \alpha)}$$

Le vecteur propre est bien de la forme : $|\Psi_+\rangle = \cos(\frac{\theta_+}{2})|\vec{k}\uparrow\rangle + \sin(\frac{\theta_+}{2})e^{i\phi_+}|\vec{k}\downarrow\rangle$ avec $\theta = \frac{\pi}{2}$: $\langle \hat{S} \rangle$ est donc couché dans le plan (x,y) . On peut ainsi reformuler la fonction d'onde sous la forme :

$$|\Psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\vec{k}\uparrow\rangle + e^{i\phi}|\vec{k}\downarrow\rangle]$$

La démarche est exactement la même pour l'état propre $|\Phi_-\rangle = \cos(\frac{\theta_-}{2})|\vec{k}\uparrow\rangle + \sin(\frac{\theta_-}{2})e^{i\phi_-}|\vec{k}\downarrow\rangle$ d'énergie propre E_- et on trouve $\theta_- = \frac{\pi}{2}$ et $\phi_- = \pi + \phi_+$.

Valeurs propres et vecteurs propres en présence des hamiltoniens Dresselhaus, Rashba et Zeeman

Par rapport au cas précédent, on ajoute un hamiltonien Zeeman :

$$\hat{H}_Z = \mu_B B \hat{\sigma}_z$$

qui traduit l'effet qu'aurait sur le spin un champ magnétique perpendiculaire au gaz d'électrons (parallèle à l'axe O_z).

$$\begin{aligned} \hat{H}_Z |\vec{k}\uparrow\rangle &= \mu_B B |\vec{k}\uparrow\rangle \\ \hat{H}_Z |\vec{k}\downarrow\rangle &= -\mu_B B |\vec{k}\downarrow\rangle \end{aligned}$$

Obtenant ainsi la représentation matricielle de H devient :

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} + \mu_B B & \beta(k_y - ik_x) + \alpha(k_y + ik_x) \\ \beta(k_y + ik_x) + \alpha(k_y - ik_x) & \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} - \mu_B B \end{pmatrix}$$

Détermination des valeurs propres

Déterminons les valeurs propres de cette matrice H :

$$\det(H_0 + H_D + H_R + H_Z - E\mathbb{I}) = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} + \mu_B B - E & \beta(k_y - ik_x) + \alpha(k_y + ik_x) \\ \beta(k_y + ik_x) + \alpha(k_y - ik_x) & \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} - \mu_B B - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} \pm \sqrt{(\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\alpha - \beta)^2 k_x^2 + (\mu_B B)^2}$$

Détermination des vecteurs propres

Vecteur propre de valeur propre $E = E_+$:

$$|\Psi_+\rangle = C_\uparrow |\vec{k} \uparrow\rangle + C_\downarrow |\vec{k} \downarrow\rangle$$

$$(H_0 + H_D + H_R + H_Z - E\mathbb{I}) \begin{pmatrix} C_\uparrow \\ C_\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

En effectuant le même type de calcul pour le cas précédent, on trouve :

$$|\Psi_+\rangle = C_\uparrow |\vec{k} \uparrow\rangle + C_\downarrow \frac{\mp \mu_B B + \sqrt{(\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\alpha - \beta)^2 k_x^2}}{(\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\alpha - \beta)^2 k_x^2} [(\alpha + \beta)k_y + i(\beta - \alpha)k_x] e^{i\delta_\pm} |\vec{k} \downarrow\rangle$$

avec $\delta_+ = 0$ et $\delta_- = \pi$.

A partir de ce vecteur propre, on peut évaluer $\langle \Psi_\pm | \hat{\sigma}_x | \Psi_\pm \rangle$, $\langle \Psi_\pm | \hat{\sigma}_y | \Psi_\pm \rangle$ et $\langle \Psi_\pm | \hat{\sigma}_z | \Psi_\pm \rangle$ qu'on identifie finalement à $\frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \phi$, $\frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin \phi$ et $\frac{\hbar}{2} \cos \theta$, pour en déduire :

$$\tan \theta_+ = \frac{\sqrt{(\alpha + \beta)^2 k_y^2 + (\alpha - \beta)^2 k_x^2}}{\mu_B B} ; \quad \theta_- = \pi - \theta_+$$

et

$$\tan \phi_+ = \frac{(\beta - \alpha)k_x}{(\beta + \alpha)k_y} ; \quad \phi_- = \pi + \phi_+$$

Figures complémentaires associées à V/MgO/MoS₂

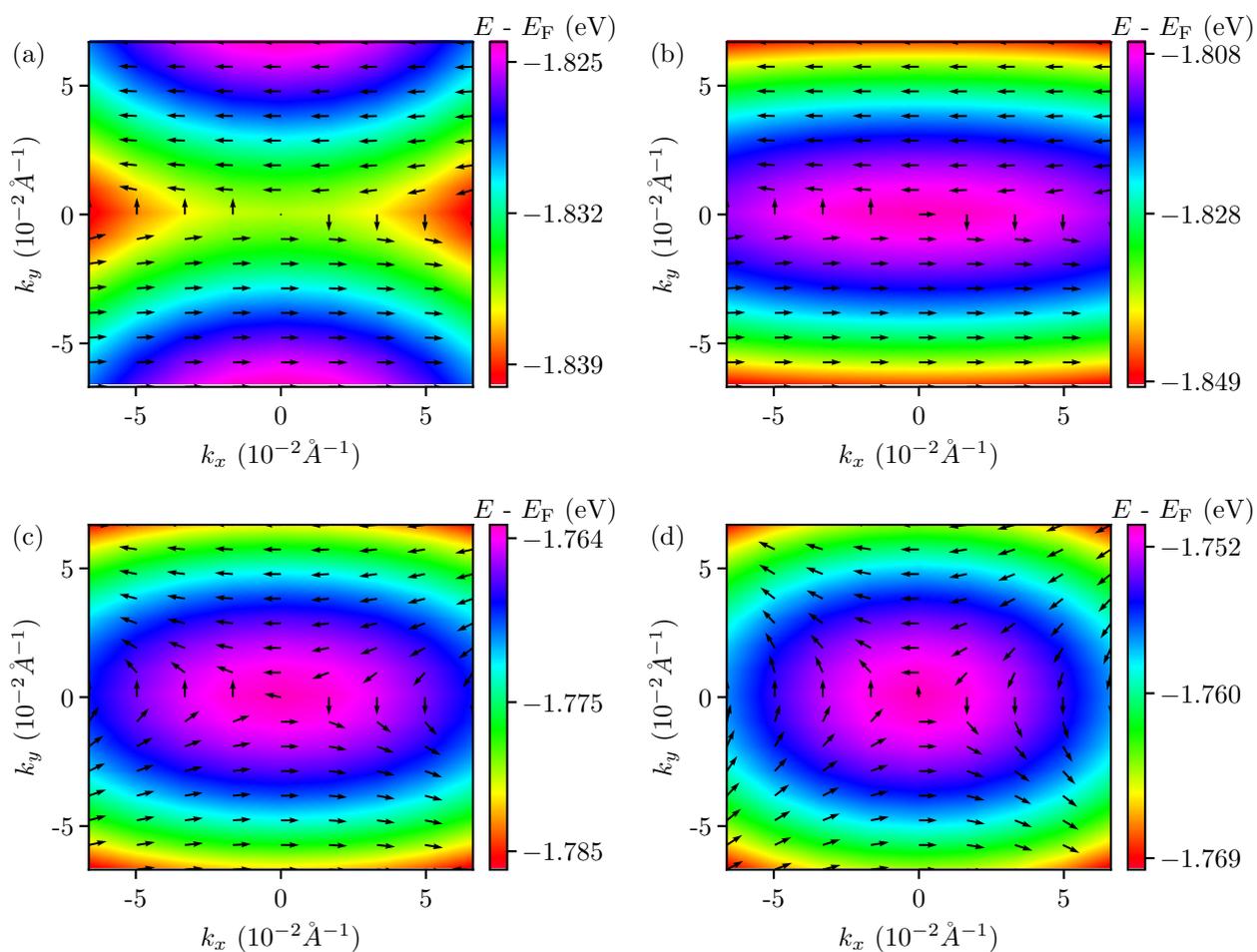


FIGURE 29 – Légende identique à celle de la figure 4.7, mais pour la seconde bande de valence de MoS₂.

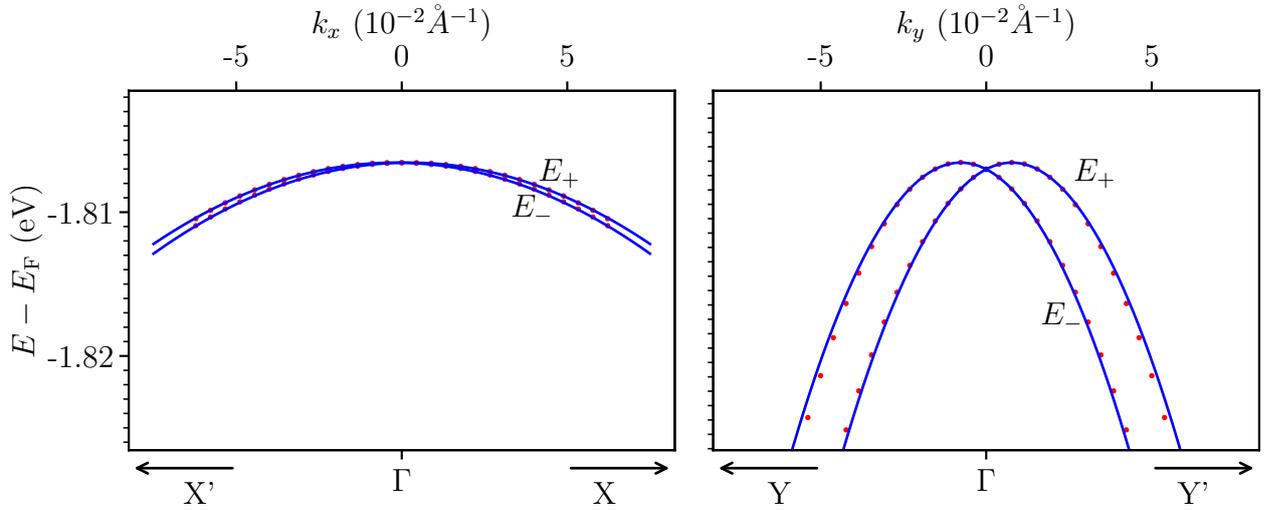


FIGURE 30 – A gauche : Dispersion des bandes de valence du feuillet de MoS₂ dans la multicouche V/MgO($t_{\text{MgO}} = 5$ MLs)/MoS₂, pour des vecteurs de Bloch orientés le long de Γ -X; les lignes bleues correspondent aux données provenant du calcul DFT, tandis que les lignes en pointillés rouges correspondent aux valeurs propres E_+ et E_- de l'Hamiltonien modèle. A droite : Idem, mais pour des vecteurs de Bloch orientés le long de Γ -Y.

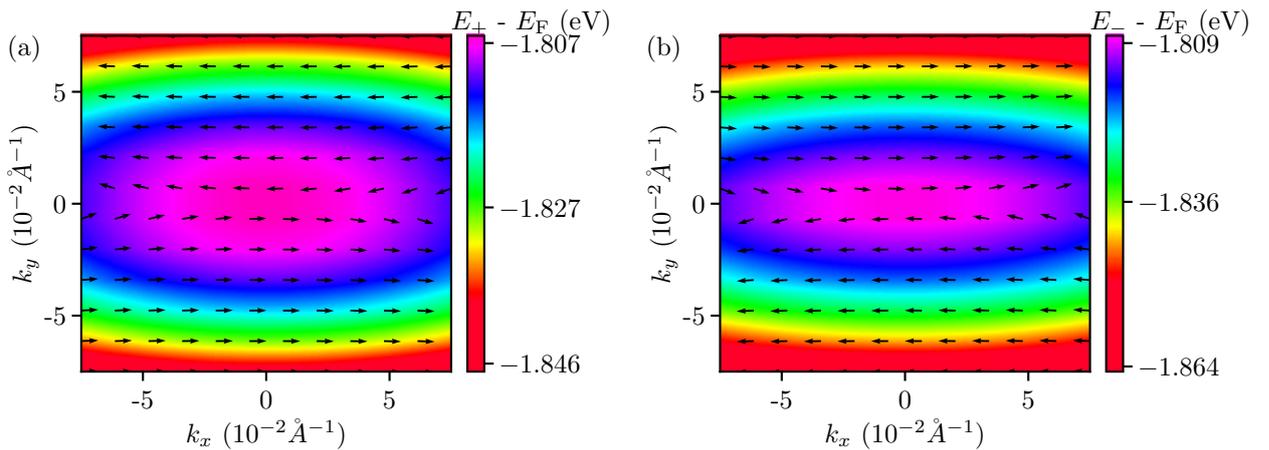


FIGURE 31 – Norme et direction de la projection du vecteur spin dans le plan du feuillet de MoS₂, calculées pour la multicouche V/MgO($t_{\text{MgO}} = 5$ MLs)/MoS₂ en utilisant (a) l'angle ϕ_+ et (b) l'angle ϕ_- données par l'Hamiltonien modèle.

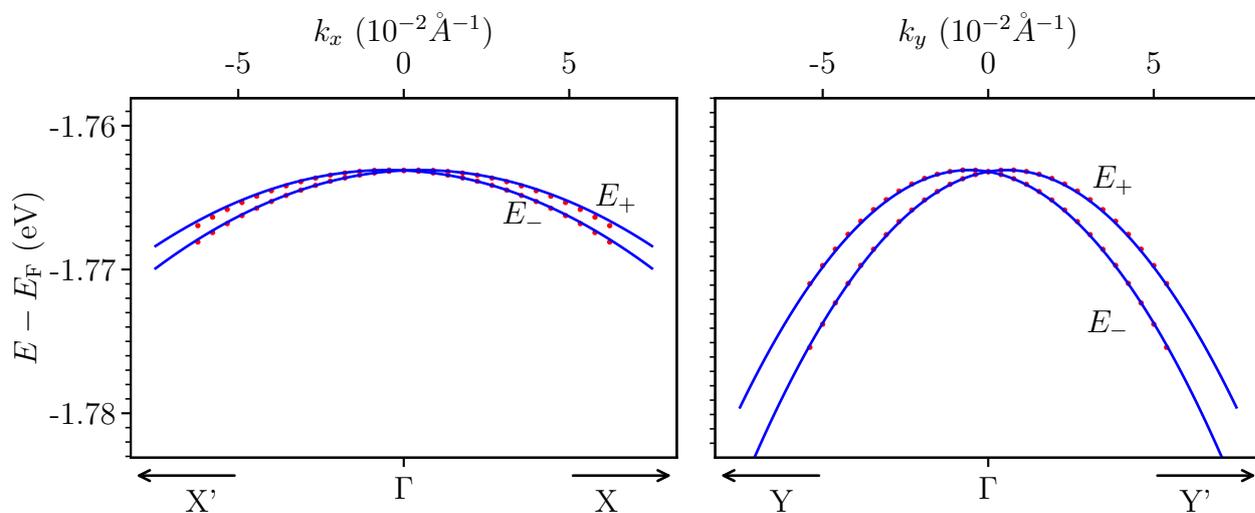


FIGURE 32 – Même légende que celle de la figure 30, mais pour la multicouche V/MgO($t_{\text{MgO}} = 6$ MLs)/MoS₂.

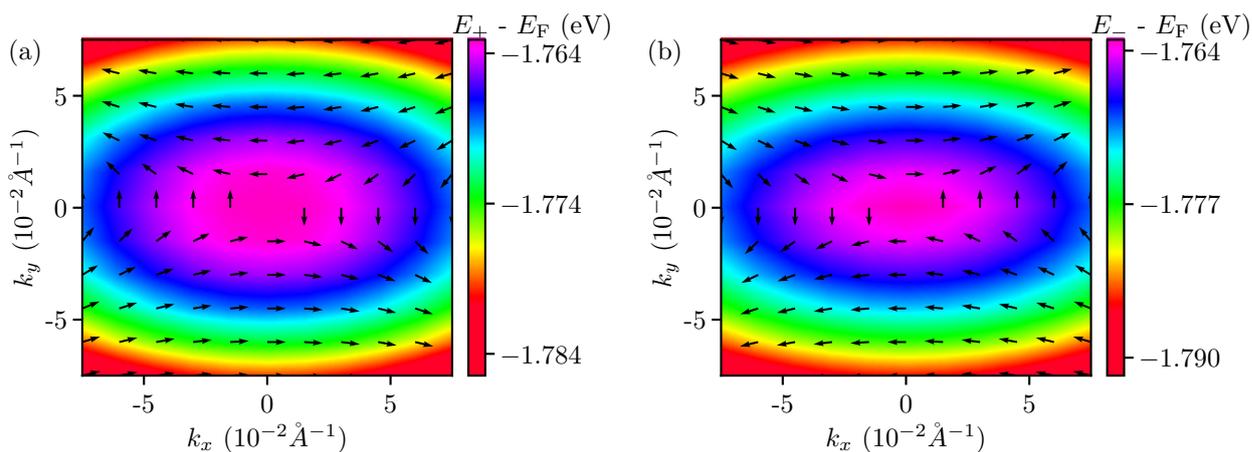


FIGURE 33 – Même légende que celle de la figure 31, mais pour la multicouche V/MgO($t_{\text{MgO}} = 6$ MLs)/MoS₂.

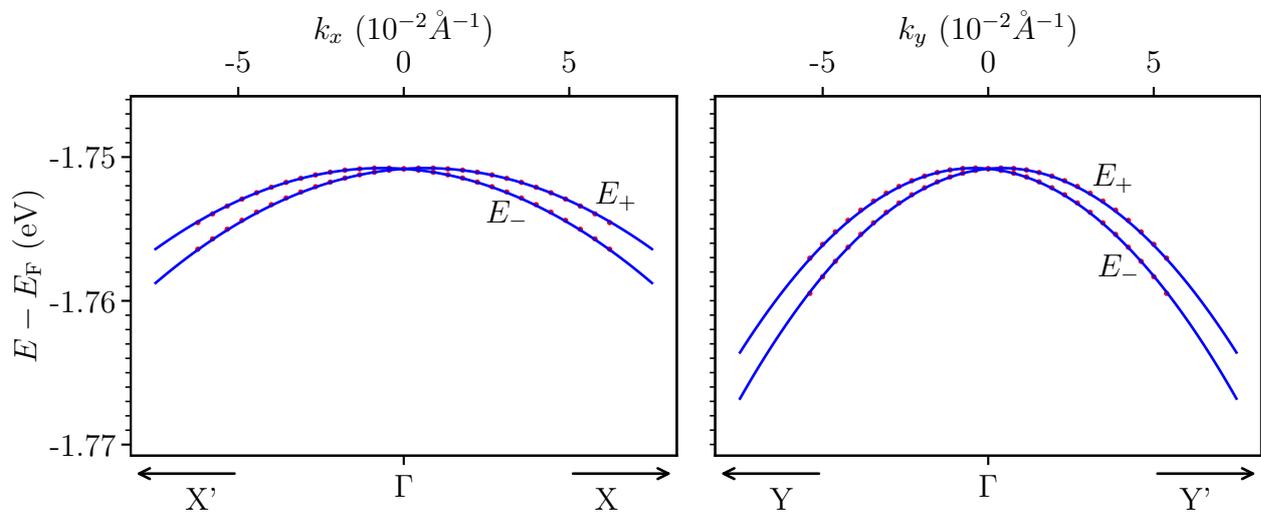


FIGURE 34 – Même légende que celle de la figure 30, mais pour la multicouche V/MgO($t_{\text{MgO}} = 7$ MLs)/MoS₂.

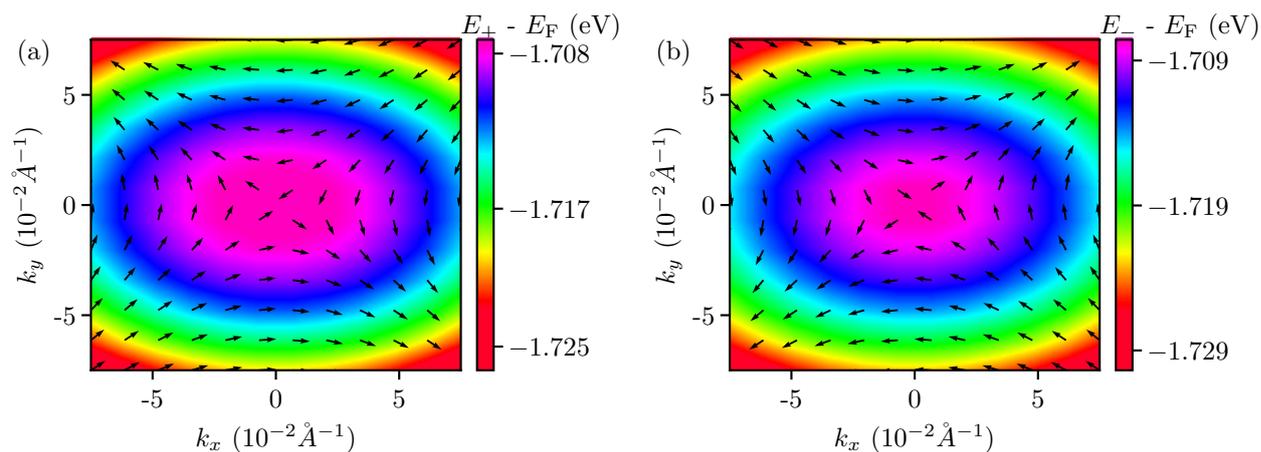


FIGURE 35 – Même légende que celle de la figure 31, mais pour la multicouche V/MgO($t_{\text{MgO}} = 7$ MLs)/MoS₂.

Figures complémentaires associées à [Co₁Ni₂]₂/h-BN/WSe₂

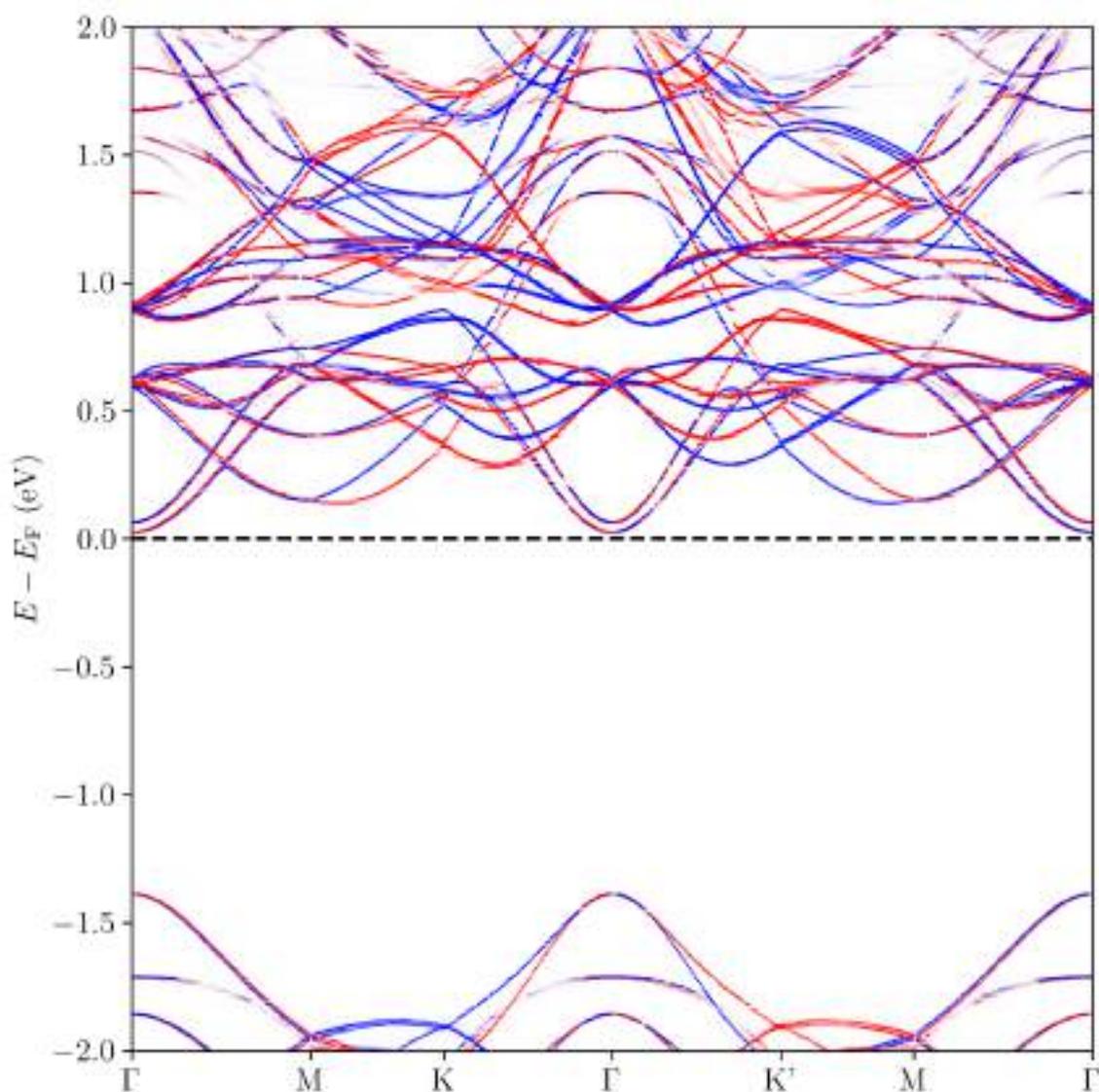


FIGURE 36 – Même légende que pour la figure 5.13, mais pour la terminaison Ni₁.

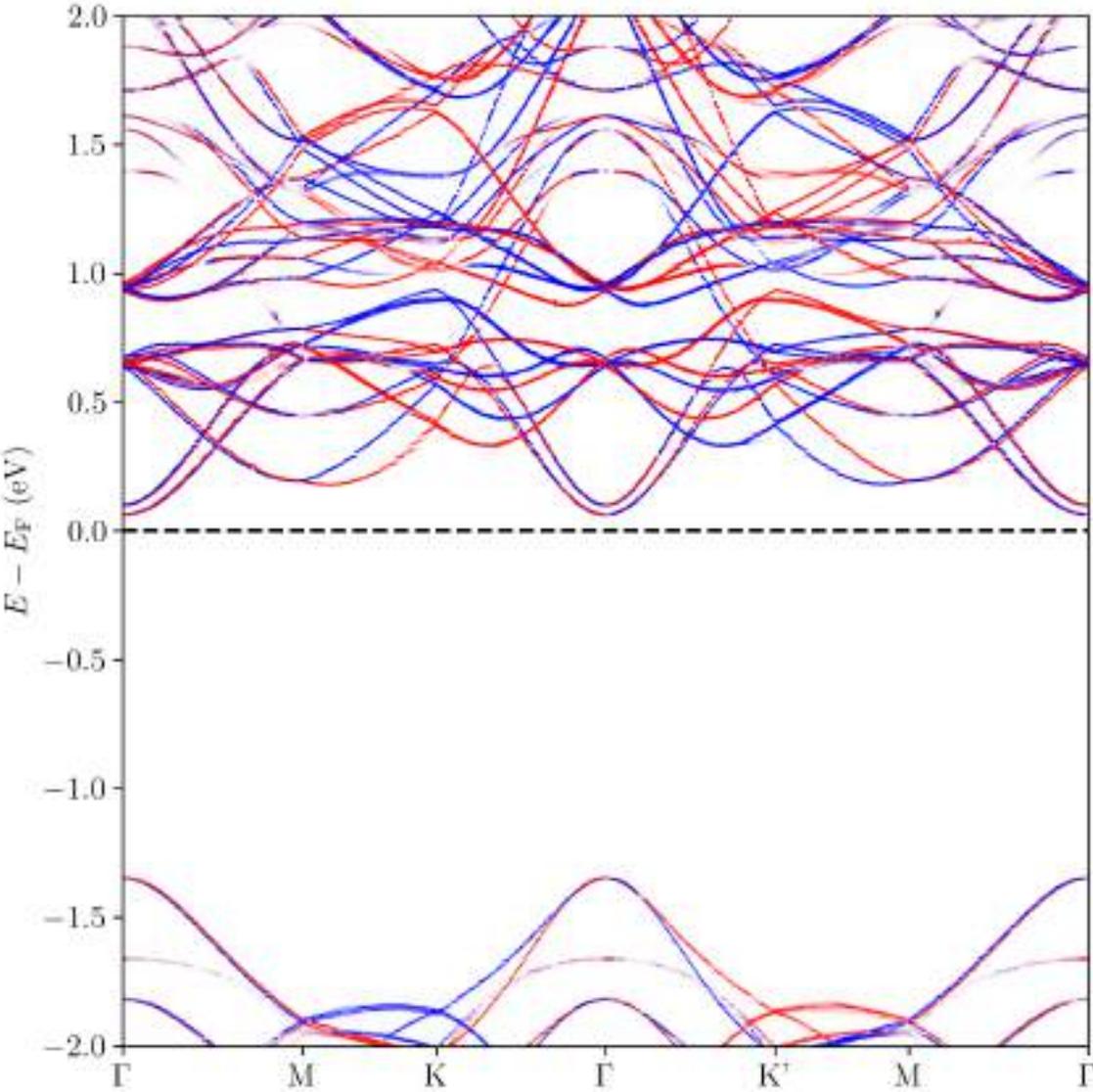


FIGURE 37 – Même légende que pour la figure 5.13, mais pour la terminaison Ni₂

Bibliographie

- ¹K. S. NOVOSELOV, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science* **306**, 666-669 (2004).
- ²M. J. ALLEN, V. C. TUNG et R. B. KANER, “Honeycomb Carbon : A Review of Graphene”, *Chem. Rev.* **110**, 132-145 (2010).
- ³V. DHINAKARAN, M. LAVANYA, K. VIGNESWARI, M. RAVICHANDRAN et M. VIJAYAKUMAR, “Review on exploration of graphene in diverse applications and its future horizon”, *Materials Today: Proceedings* **27**, 824-828 (2020).
- ⁴K. F. MAK, C. LEE, J. HONE, J. SHAN et T. F. HEINZ, “Atomically Thin MoS₂ : A New Direct-Gap Semiconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
- ⁵Y. ZHANG, T.-R. CHANG, B. ZHOU, Y.-T. CUI, H. YAN, Z. LIU, F. SCHMITT, J. LEE, R. MOORE, Y. CHEN, H. LIN, H.-T. JENG, S.-K. MO, Z. HUSSAIN, A. BANSIL et Z.-X. SHEN, “Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂”, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 111-115 (2014).
- ⁶D. LE, A. BARINOV, E. PRECIADO, M. ISARRARAZ, I. TANABE, T. KOMESU, C. TROHA, L. BARTELS, T. S. RAHMAN et P. A. DOWBEN, “Spin-orbit coupling in the band structure of monolayer WSe₂”, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 182201 (2015).
- ⁷J. XIAO, M. ZHAO, Y. WANG et X. ZHANG, “Excitons in atomically thin 2D semiconductors and their applications”, *Nanophotonics* **6**, 1309-1328 (2017).
- ⁸Q. H. WANG, K. KALANTAR-ZADEH, A. KIS, J. N. COLEMAN et M. S. STRANO, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides”, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699 (2012).
- ⁹P. KUMAR, H. ABUHIMD, W. WAHYUDI, M. LI, J. MING et L.-J. LI, “Review—Two-Dimensional Layered Materials for Energy Storage Applications”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **5**, 6 (2016).
- ¹⁰A. K. GEIM et I. V. GRIGORIEVA, “Van der Waals heterostructures”, *Nature* **499**, 419-425 (2013).
- ¹¹J. F. SIERRA, J. FABIAN, R. K. KAWAKAMI, S. ROCHE et S. O. VALENZUELA, “Van der Waals heterostructures for spintronics and opto-spintronics”, *Nat. Nanotechnol.* **16**, 856-868 (2021).
- ¹²E. C. AHN, “2D materials for spintronic devices”, *Npj 2D Mater. Appl.* **4**, 17 (2020).
- ¹³E. Y. ANDREI, D. K. EFETOV, P. JARILLO-HERRERO, A. H. MACDONALD, K. F. MAK, T. SENTHIL, E. TUTUC, A. YAZDANI et A. F. YOUNG, “The marvels of moiré materials”, *Nat. Rev. Mater.* **6**, 201-206 (2021).

- ¹⁴J.-F. DAYEN, S. J. RAY, O. KARIS, I. J. VERA-MARUN et M. V. KAMALAKAR, “Two-dimensional van der Waals spinterfaces and magnetic-interfaces”, *Appl. Phys. Rev.* **7**, 011303 (2020).
- ¹⁵M. BORA et P. DEB, “Magnetic proximity effect in two-dimensional van der Waals heterostructure”, *J. Phys. Mater.* **4**, 034014 (2021).
- ¹⁶I. ZUTIC, A. MATOS-ABIAGUE, B. SCHARF, H. DERY et K. BELASHCHENKO, “Proximitized Materials”, *Materials Today* **22**, 85 (2019).
- ¹⁷Y. LIU et Q. SHAO, “Two-Dimensional Materials for Energy-Efficient Spin–Orbit Torque Devices”, *ACS Nano*, 19 (2020).
- ¹⁸K. DOLUI et B. K. NIKOLIĆ, “Spin-orbit-proximitized ferromagnetic metal by monolayer transition metal dichalcogenide : Atlas of spectral functions, spin textures, and spin-orbit torques in Co/MoSe₂, Co/WSe₂, and Co/TaSe₂ heterostructures”, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 104007 (2020).
- ¹⁹M. OFFIDANI, M. MILLETARÌ, R. RAIMONDI et A. FERREIRA, “Optimal Charge-to-Spin Conversion in Graphene on Transition-Metal Dichalcogenides”, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 196801 (2017).
- ²⁰A. AVSAR, J. Y. TAN, T. TAYCHATANAPAT, J. BALAKRISHNAN, G. KOON, Y. YEO, J. LAHIRI, A. CARVALHO, A. S. RODIN, E. O’FARRELL, G. EDA, A. H. CASTRO NETO et B. ÖZYILMAZ, “Spin–Orbit Proximity Effect in Graphene”, *Nat. Commun.* **5**, 4875 (2014).
- ²¹Y. ZHANG, K. SHINOKITA, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, M. GOTO, D. KAN, Y. SHIMAKAWA, Y. MORITOMO, T. NISHIHARA, Y. MIYAUCHI et K. MATSUDA, “Controllable Magnetic Proximity Effect and Charge Transfer in 2D Semiconductor and Double-Layered Perovskite Manganese Oxide van der Waals Heterostructure”, *Adv. Mater.* **32**, 2003501 (2020).
- ²²A. CHAVES, J. G. AZADANI, H. ALSALMAN, D. R. DA COSTA, R. FRIENDA, A. J. CHAVES, S. H. SONG, Y. D. KIM, D. HE, J. ZHOU, A. CASTELLANOS-GOMEZ, F. M. PEETERS, Z. LIU, C. L. HINKLE, S.-H. OH, P. D. YE, S. J. KOESTER, Y. H. LEE, P. AVOURIS, X. WANG et T. LOW, “Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials”, *npj 2D Mater. Appl.* **4**, 29 (2020).
- ²³H. KUREBAYASHI, J. H. GARCIA, S. KHAN, J. SINOVA et S. ROCHE, “Magnetism, symmetry and spin transport in van der Waals layered systems”, *Nat. Rev. Phys.* **4**, 150-166 (2022).
- ²⁴B. HUANG, M. A. MCGUIRE, A. F. MAY, D. XIAO, P. JARILLO-HERRERO et X. XU, “Emergent phenomena and proximity effects in two-dimensional magnets and heterostructures”, *Nat. Mater.* **19**, 1276-1289 (2020).
- ²⁵G. R. BHIMANAPATI, Z. LIN, V. MEUNIER, Y. JUNG, J. CHA, S. DAS, D. XIAO, Y. SON, M. S. STRANO, V. R. COOPER, L. LIANG, S. G. LOUIE, E. RINGE, W. ZHOU, S. S. KIM, R. R. NAIK, B. G. SUMPTER, H. TERRONES, F. XIA, Y. WANG, J. ZHU, D. AKINWANDE, N. ALEM, J. A. SCHULLER, R. E. SCHAACK, M. TERRONES et J. A. ROBINSON, “Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene”, *ACS Nano* **9**, 11509-11539 (2015).
- ²⁶R. DONG et I. KULJANISHVILI, “Review Article : Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems”, *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **35**, 030803 (2017).

- ²⁷H. WANG, C. LI, P. FANG, Z. ZHANG et J. Z. ZHANG, "Synthesis, properties, and optoelectronic applications of two-dimensional MoS₂ and MoS₂-based heterostructures", *Chem. Soc. Rev.* **47**, 6101 (2018).
- ²⁸A. EFTEKHARI, "Tungsten dichalcogenides (WS₂, WSe₂, and WTe₂) : materials chemistry and applications", *J. Mater. Chem. A* **5**, 18299-18325 (2017).
- ²⁹J. YOU, M. D. HOSSAIN et Z. LUO, "Synthesis of 2D transition metal dichalcogenides by chemical vapor deposition with controlled layer number and morphology", *Nano Convergence* **5**, 26 (2018).
- ³⁰W. CHOI, N. CHOUDHARY, G. H. HAN, J. PARK, D. AKINWANDE et Y. H. LEE, "Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications", *Materials Today* **20**, 116-130 (2017).
- ³¹J. CHEN, X. ZHAO, S. J. R. TAN, H. XU, B. WU, B. LIU, D. FU, W. FU, D. GENG, Y. LIU, W. LIU, W. TANG, L. LI, W. ZHOU, T. C. SUM et K. P. LOH, "Chemical Vapor Deposition of Large-Size Monolayer MoSe₂ Crystals on Molten Glass", *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 1073-1076 (2017).
- ³²H. SONG, A. TANG, G. XU, L. LIU, Y. PAN et M. YIN, "Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties of MoS₂/C Nanocomposite", *Int. J. Electrochem. Sci.* **13**, 6708-6716 (2018).
- ³³A. K. SINGH, "2D layered transition metal dichalcogenides (MoS₂) : Synthesis, applications and theoretical aspects", *Appl. Mater. Today*, 29 (2018).
- ³⁴L. F. MATTHEISS, "Band Structures of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compounds", *Phys. Rev. B* **8**, 3119 (1973).
- ³⁵Y.-C. LIN, D. O. DUMCENCO, Y.-S. HUANG et K. SUENAGA, "Atomic mechanism of phase transition between metallic and semiconducting MoS₂ single-layers", *Nature Nanotech.* **9**, 391-396 (2014).
- ³⁶K. PARVEZ, "Two-Dimensional Nanomaterials : Crystal Structure and Synthesis", *Micro and Nano Technologies*, sous la dir. de M. NURUNNABI et J. R. MCCARTHY, 1-25 (2019).
- ³⁷R. A. BROMLEY, R. B. MURRAY et A. D. YOFFE, "The Band Structures of Some Transition Metal Dichalcogenides. III. Group VIA : Trigonal Prism Materials", *J. Phys. C Solid State Phys.* **5**, 759-778 (1972).
- ³⁸Z. Y. ZHU, Y. C. CHENG et U. SCHWINGENSCHLÖGL, "Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors", *Phys. Rev. B* **84**, 153402 (2011).
- ³⁹D. VOSS, P. KRÜGER, A. MAZUR et J. POLLMANN, "Atomic and electronic structure of WSe₂ from *ab initio* theory : Bulk crystal and thin film systems", *Phys. Rev. B* **60**, 14311-14317 (1999).
- ⁴⁰J. E. PADILHA, H. PEELAERS, A. JANOTTI et C. G. VAN DE WALLE, "Nature and evolution of the band-edge states in MoS₂ : From monolayer to bulk", *Phys. Rev. B* **90**, 205420 (2014).
- ⁴¹Y. CHENG, Z. ZHU et U. SCHWINGENSCHLÖGL, "Role of interlayer coupling in ultra thin MoS₂", *RSC Adv.* **2**, 7798 (2012).
- ⁴²A. SPLENDIANI, L. SUN, Y. ZHANG, T. LI, J. KIM, C.-Y. CHIM, G. GALLI et F. WANG, "Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂", *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).

- ⁴³A. M. GOLDBERG, A. R. BEAL, F. A. LÉVY et E. A. DAVIS, “The low-energy absorption edge in 2H-MoS₂ and 2H-MoSe₂”, *Philosophical Magazine* **32**, 367-378 (1975).
- ⁴⁴W. ZHAO, Z. GHORANNEVIS, L. CHU, M. TOH, C. KLOC, P.-H. TAN et G. EDA, “Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂”, *ACS Nano* **7**, 791-797 (2013).
- ⁴⁵W. JIN, P.-C. YEH, N. ZAKI, D. ZHANG, J. T. SADOWSKI, A. AL-MAHBOOB, A. M. VAN DER ZANDE, D. A. CHENET, J. I. DADAP, I. P. HERMAN, P. SUTTER, J. HONE et R. M. OSGOOD, “Direct Measurement of the Thickness-Dependent Electronic Band Structure of MoS₂ Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106801 (2013).
- ⁴⁶X. DUAN, C. WANG, A. PAN, R. YU et X. DUAN, “Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors : opportunities and challenges”, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 8859-8876 (2015).
- ⁴⁷G.-B. LIU, D. XIAO, Y. YAO, X. XU et W. YAO, “Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides”, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2643-2663 (2015).
- ⁴⁸L. WANG, A. KUTANA et B. I. YAKOBSON, “Many-body and spin-orbit effects on direct-indirect band gap transition of strained monolayer MoS₂ and WS₂ : Direct-indirect band gap transition in strained monolayer MoS₂ and WS₂”, *Ann. Phys.* **526**, L7 (2014).
- ⁴⁹Q. YUE, J. KANG, Z. SHAO, X. ZHANG, S. CHANG, G. WANG, S. QIN et J. LI, “Mechanical and electronic properties of monolayer MoS₂ under elastic strain”, *Phys. Lett. A* **376**, 1166 (2012).
- ⁵⁰R. K. DEFO, S. FANG, S. N. SHIRODKAR, G. A. TRITSARIS, A. DIMOULAS et E. KAXIRAS, “Strain dependence of band gaps and exciton energies in pure and mixed transition-metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. B* **94**, 155310 (2016).
- ⁵¹M. A. U. ABSOR, H. KOTAKA, F. ISHII et M. SAITO, “Strain-controlled spin splitting in the conduction band of monolayer WS₂”, *Phys. Rev. B* **94**, 115131 (2016).
- ⁵²K. ZOLLNER, P. E. F. JUNIOR et J. FABIAN, “Strain-tunable orbital, spin-orbit, and optical properties of monolayer transition-metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. B* **100**, 195126 (2019).
- ⁵³C. V. NGUYEN et N. N. HIEU, “Effect of biaxial strain and external electric field on electronic properties of MoS₂ monolayer : A first-principle study”, *Chemical Physics* **468**, 9-14 (2016).
- ⁵⁴R. FRIENDA, M. DRÜPPEL, R. SCHMIDT, S. MICHAELIS DE VASCONCELLOS, D. PEREZ DE LARA, R. BRATSCHITSCH, M. ROHLFING et A. CASTELLANOS-GOMEZ, “Biaxial strain tuning of the optical properties of single-layer transition metal dichalcogenides”, *Npj 2D Mater. Appl.* **1**, 10 (2017).
- ⁵⁵H. SHI, H. PAN, Y.-W. ZHANG et B. I. YAKOBSON, “Quasiparticle band structures and optical properties of strained monolayer MoS₂ and WS₂”, *Phys. Rev. B* **87**, 155304 (2013).
- ⁵⁶Q. ZHANG, Y. CHENG, L.-Y. GAN et U. SCHWINGENSCHLÖGL, “Giant valley drifts in uniaxially strained monolayer MoS₂”, *Phys. Rev. B* **88**, 245447 (2013).

- ⁵⁷W. S. YUN, S. W. HAN, S. C. HONG, I. G. KIM et J. D. LEE, “Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides : 2H-MX_2 semiconductors ($M = \text{Mo, W}$; $X = \text{S, Se, Te}$)”, *Phys. Rev. B* **85**, 033305 (2012).
- ⁵⁸N. ZIBOUCHE, P. PHILIPSEN, T. HEINE et A. KUC, “Electron transport in MoWSeS monolayers in the presence of an external electric field”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 11251 (2014).
- ⁵⁹H. YUAN, M. S. BAHRAMY, K. MORIMOTO, S. WU, K. NOMURA, B.-J. YANG, H. SHIMOTANI, R. SUZUKI, M. TOH, C. KLOC, X. XU, R. ARITA, N. NAGAOSA et Y. IWASA, “Zeeman-type spin splitting controlled by an electric field”, *Nat. Phys.* **9**, 563-569 (2013).
- ⁶⁰Y. AFFANDI, M. A. U. ABSOR et K. ABRAHA, “Effect of external electric field on spin-orbit splitting of the two-dimensional tungsten dichalcogenides WX_2 ($X = \text{S, Se}$)”, *J. Phys. Conf. Ser.* **1011**, 012070 (2018).
- ⁶¹C. CHENG, J.-T. SUN, X.-R. CHEN, H.-X. FU et S. MENG, “Nonlinear Rashba spin splitting in transition metal dichalcogenide monolayers”, *Nanoscale* **8**, 17854 (2016).
- ⁶²Y. AFFANDI et M. A. ULIL ABSOR, “Electric field-induced anisotropic Rashba splitting in two dimensional tungsten dichalcogenides WX_2 ($X : \text{S, Se, Te}$) : A first-principles study”, *Phys. E, Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **114**, 113611 (2019).
- ⁶³Q. LIU, L. LI, Y. LI, Z. GAO, Z. CHEN et J. LU, “Tuning Electronic Structure of Bilayer MoS_2 by Vertical Electric Field : A First-Principles Investigation”, *J. Phys. Chem. C* **116**, 21556-21562 (2012).
- ⁶⁴A. RAMASUBRAMANIAM, D. NAVEH et E. TOWE, “Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. B* **84**, 205325 (2011).
- ⁶⁵A. KUC et T. HEINE, “The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields”, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2603 (2015).
- ⁶⁶M. CHAPMAN et C. S. DE MELO, “Atoms playing dress-up”, *Nature* **471**, 41-42 (2011).
- ⁶⁷H. A. KRAMERS, “Proceedings of the section of sciences”, (1930).
- ⁶⁸J. CHEN, K. WU, W. HU et J. YANG, “Spin–Orbit Coupling in 2D Semiconductors : A Theoretical Perspective”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 13 (2021).
- ⁶⁹A. KORMÁNYOS, G. BURKARD, M. GMITRA, J. FABIAN, V. ZÓLYOMI, N. D. DRUMMOND et V. FAL’KO, “K.p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors”, *2D Mater.* **2**, 022001 (2015).
- ⁷⁰D. XIAO, G.-B. LIU, W. FENG, X. XU et W. YAO, “Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS_2 and other group-VI dichalcogenides”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 196802 (2012).
- ⁷¹T. CHEIWCHANHAMNANGIJ et W. R. L. LAMBRECHT, “Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS_2 ”, *Phys. Rev. B* **85**, 205302 (2012).
- ⁷²K. KOSMIDER, J. W. GONZALEZ et J. FERNANDEZ-ROSSIER, “Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers”, *Phys. Rev. B* **88**, 245436 (2013).
- ⁷³A. KORMÁNYOS, V. ZÓLYOMI, N. D. DRUMMOND et G. BURKARD, “Spin-Orbit Coupling, Quantum Dots, and Qubits in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides”, *Phys. Rev. X* **4**, 011034 (2014).

- ⁷⁴G. DRESSELHAUS, “Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures”, *Phys. Rev.* **100**, 580 (1955).
- ⁷⁵M. STUDER, M. P. WALSER, S. BAER, H. RUSTERHOLZ, S. SCHÖN, D. SCHUH, W. WEGSCHEIDER, K. ENSSLIN et G. SALIS, “Role of linear and cubic terms for the drift-induced Dresselhaus spin-orbit splitting in a two-dimensional electron gas”, *Phys. Rev. B* **82**, 235320 (2010).
- ⁷⁶S. D. GANICHEV et L. E. GOLUB, “Interplay of Rashba/Dresselhaus spin splittings probed by photogalvanic spectroscopy –A review”, *Phys. Status Solidi B* **251**, 1801 (2014).
- ⁷⁷G. BIHLMAYER, P. NOËL, D. V. VYALIKH, E. V. CHULKOV et A. MANCHON, “Rashba-like physics in condensed matter”, *Nat. Rev. Phys.* **4**, 642 (2022).
- ⁷⁸A. MANCHON, H. C. KOO, J. NITTA, S. M. FROLOV et R. A. DUINE, “New perspectives for Rashba spin-orbit coupling”, *Nat. Mater.* **14**, 871 (2015).
- ⁷⁹G. BIHLMAYER, O. RADER et R. WINKLER, “Focus on the Rashba effect”, *New J. Phys.* **17**, 050202 (2015).
- ⁸⁰E. I. RASHBA et V. I. SHEKA, “Symmetry of Energy Bands in Crystals of Wurtzite Type II. Symmetry of Bands with Spin-Orbit Interaction Included”, (1959).
- ⁸¹Y. A. BYCHKOV et E. I. RASHBA, “Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers”, *J. Phys. C Solid State Phys.* **17**, 6039 (1984).
- ⁸²V. EDELSTEIN, “Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems”, *Solid State Communications* **73**, 233-235 (1990).
- ⁸³L. L. TAO et E. Y. TSYMBAL, “Persistent spin texture enforced by symmetry”, *Nat. Commun.* **9**, 2763 (2018).
- ⁸⁴K. V. SHANAVAS et S. SATPATHY, “Effective tight-binding model for MX_2 under electric and magnetic fields”, *Phys. Rev. B* **91**, 235145 (2015).
- ⁸⁵S. VAJNA, E. SIMON, A. SZILVA, K. PALOTAS, B. UJFALUSSY et L. SZUNYOGH, “Higher-order contributions to the Rashba-Bychkov effect with application to Bi/Ag(111) surface alloy”, *Phys. Rev. B* **85**, 075404 (2012).
- ⁸⁶S. M. HUANG, A. O. BADRUTDINOV, L. SERRA, T. KODERA, T. NAKAOKA, N. KUMAGAI, Y. ARAKAWA, D. A. TAYURSKII, K. KONO et K. ONO, “Enhancement of Rashba Coupling in Vertical $In_{0.05}Ga_{0.95}As/GaAs$ Quantum Dots”, *Phys. Rev. B* **84**, 085325 (2011).
- ⁸⁷J. NITTA, T. AKAZAKI, H. TAKAYANAGI et T. ENOKI, “Gate Control of Spin-Orbit Interaction in an Inverted $In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As$ Heterostructure”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1335-1338 (1997).
- ⁸⁸K. ISHIZAKA, M. S. BAHRAMY, H. MURAKAWA, M. SAKANO, T. SHIMOJIMA, T. SONOBE, K. KOIZUMI, S. SHIN, H. MIYAHARA, A. KIMURA, K. MIYAMOTO, T. OKUDA, H. NAMATAME, M. TANIGUCHI, R. ARITA, N. NAGAOSA, K. KOBAYASHI, Y. MURAKAMI, R. KUMAI, Y. KANEKO, Y. ONOSE et Y. TOKURA, “Giant Rashba-type Spin Splitting in Bulk $BiTeI$ ”, *Nature Materials* **10**, 521-526 (2011).
- ⁸⁹C. R. AST, J. HENK, A. ERNST, L. MORESCHINI, M. C. FALUB, D. PACILÉ, P. BRUNO, K. KERN et M. GRIONI, “Giant Spin Splitting through Surface Alloying”, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 186807 (2007).

-
- ⁹⁰L. XIANG, Y. KE et Q. ZHANG, “Tunable giant Rashba-type spin splitting in PtSe₂/MoSe₂ heterostructure”, *Appl. Phys. Lett.* **115**, 203501 (2019).
- ⁹¹Q.-F. YAO, J. CAI, W.-Y. TONG, S.-J. GONG, J.-Q. WANG, X. WAN, C.-G. DUAN et J. H. CHU, “Manipulation of the large Rashba spin splitting in polar two-dimensional transition-metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. B* **95**, 165401 (2017).
- ⁹²X. LI, S. ZHANG, H. HUANG, L. HU, F. LIU et Q. WANG, “Unidirectional Spin–Orbit Interaction Induced by the Line Defect in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides for High-Performance Devices”, *Nano Lett.* **19**, 6005-6012 (2019).
- ⁹³K. LEE, W. S. YUN et J. D. LEE, “Giant Rashba-type splitting in molybdenum-driven bands of MoS₂/Bi(111) heterostructure”, *Phys. Rev. B* **91**, 125420 (2015).
- ⁹⁴M. ADHIB ULIL ABSOR, H. KOTAKA, F. ISHII et M. SAITO, “Tunable spin splitting and spin lifetime in polar WSTe monolayer”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 04FP01 (2018).
- ⁹⁵J. CHEN, K. WU, H. MA, W. HU et J. YANG, “Tunable Rashba spin splitting in Janus transition-metal dichalcogenide monolayers *via* charge doping”, *RSC Adv.* **10**, 6388 (2020).
- ⁹⁶Y. C. CHENG, Z. Y. ZHU, M. TAHIR et U. SCHWINGENSCHLÖGL, “Spin-orbit-induced spin splittings in polar transition metal dichalcogenide monolayers”, *EPL* **102**, 57001 (2013).
- ⁹⁷M. A. U. ABSOR, I. SANTOSO, HARSOJO, K. ABRAHA, H. KOTAKA, F. ISHII et M. SAITO, “Polarity tuning of spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition metal dichalcogenides”, *J. Appl. Phys.* **122**, 153905 (2017).
- ⁹⁸T. HU, F. JIA, G. ZHAO, J. WU, A. STROPPA et W. REN, “Intrinsic and anisotropic Rashba spin splitting in Janus transition-metal dichalcogenide monolayers”, *Phys. Rev. B* **97**, 235404 (2018).
- ⁹⁹E. L. IVCHENKO et S. D. GANICHEV, “Spin-dependent photogalvanic effects (A Review)”, *arXiv* :1710.09223 (2017).
- ¹⁰⁰A. MANCHON, J. ŽELEZNÝ, I. M. MIRON, T. JUNGWIRTH, J. SINOVA, A. THIAVILLE, K. GARELLO et P. GAMBARDELLA, “Current-induced spin-orbit torques in ferromagnetic and antiferromagnetic systems”, *Rev. Mod. Phys.* **91**, 035004 (2019).
- ¹⁰¹D. C. VAZ, A. BARTHÉLÉMY et M. BIBES, “Oxide spin-orbitronics : New routes towards low-power electrical control of magnetization in oxide heterostructures”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 0902A4 (2018).
- ¹⁰²P. GAMBARDELLA et I. M. MIRON, “Current-induced spin–orbit torques”, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **369**, 3175-3197 (2011).
- ¹⁰³M. I. DYAKONOV et V. I. PEREL, “Spin orientation of electrons associated with the interband absorption of light in semiconductors”, *Soviet Physics JETP* **33**, 1053 (1971).
- ¹⁰⁴L. L. TAO et E. Y. TSYMBAL, “Perspectives of spin-textured ferroelectrics”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54**, 113001 (2021).
- ¹⁰⁵M. A. U. ABSOR, A. LUKMANTORO et I. SANTOSO, “Full-zone persistent spin textures with giant spin splitting in two-dimensional group IV–V compounds”, *J. Phys.: Condens. Matter* **34**, 445501 (2022).
- ¹⁰⁶M. A. U. ABSOR et I. SANTOSO, “Reversible canted persistent spin textures with large spin splitting in two-dimensional ferroelectric bilayer WTe₂”, *J. Appl. Phys.* **1332**, 183906 (2022).

- ¹⁰⁷Q. SHAO, G. YU, Y.-W. LAN, Y. SHI, M.-Y. LI, C. ZHENG, X. ZHU, L.-J. LI, P. K. AMIRI et K. L. WANG, “Strong Rashba-Edelstein Effect-Induced Spin–Orbit Torques in Monolayer Transition Metal Dichalcogenide/Ferromagnet Bilayers”, *Nano Lett.* **16**, 7514 (2016).
- ¹⁰⁸S. K. BEHERA et P. DEB, “Spin-transfer-torque mediated quantum magnetotransport in MoS₂/phosphorene vdW heterostructure based MTJs”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 19139 (2020).
- ¹⁰⁹J. HIDDING et M. H. D. GUIMARÃES, “Spin-Orbit Torques in Transition Metal Dichalcogenide/Ferromagnet Heterostructures”, *Front. Mater.* **7**, 594771 (2020).
- ¹¹⁰W. ZHANG, J. SKLENAR, B. HSU, W. JIANG, M. B. JUNGFLAISCH, J. XIAO, F. Y. FRADIN, Y. LIU, J. E. PEARSON, J. B. KETTERSON, Z. YANG et A. HOFFMANN, “Research Update : Spin transfer torques in permalloy on monolayer MoS₂”, *APL Materials* **4**, 032302 (2016).
- ¹¹¹W. LV, Z. JIA, B. WANG, Y. LU, X. LUO, B. ZHANG, Z. ZENG et Z. LIU, “Electric-Field Control of Spin–Orbit Torques in WS₂/Permalloy Bilayers”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 2843-2849 (2018).
- ¹¹²J. B. S. MENDES, A. APARECIDO-FERREIRA, J. HOLANDA, A. AZEVEDO et S. M. REZENDE, “Efficient spin to charge current conversion in the 2D semiconductor MoS₂ by spin pumping from yttrium iron garnet”, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 242407 (2018).
- ¹¹³T. S. GHIASI, A. A. KAVERZIN, P. J. BLAH et B. J. VAN WEES, “Charge-to-Spin Conversion by the Rashba–Edelstein Effect in Two-Dimensional van der Waals Heterostructures up to Room Temperature”, *Nano Lett.* **19**, 5959 (2019).
- ¹¹⁴R. GALCERAN, B. TIAN, J. LI, F. BONELL, M. JAMET, C. VERGNAUD, A. MARTY, J. H. GARCÍA, J. F. SIERRA, M. V. COSTACHE, S. ROCHE, S. O. VALENZUELA, A. MANCHON, X. ZHANG et U. SCHWINGENSCHLÖGL, “Control of spin–charge conversion in van der Waals heterostructures”, *APL Mater.* **9**, 100901 (2021).
- ¹¹⁵M. GMITRA et J. FABIAN, “Graphene on transition-metal dichalcogenides : A platform for proximity spin-orbit physics and optospintronics”, *Phys. Rev. B* **92**, 155403 (2015).
- ¹¹⁶M. GMITRA et J. FABIAN, “Proximity Effects in Bilayer Graphene on Monolayer WSe₂ : Field-Effect Spin Valley Locking, Spin-Orbit Valve, and Spin Transistor”, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 146401 (2017).
- ¹¹⁷W. LIU, C. LUO, X. TANG, X. PENG et J. ZHONG, “Valleytronic properties of monolayer WSe₂ in external magnetic field”, *AIP Adv.* **9**, 045222 (2019).
- ¹¹⁸X. XU, W. YAO, D. XIAO et T. F. HEINZ, “Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides”, *Nat. Phys.* **10**, 343 (2014).
- ¹¹⁹F. XUAN et S. Y. QUEK, “Valley Zeeman effect and Landau levels in two-dimensional transition metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. Res.* **2**, 033256 (2020).
- ¹²⁰M. KOPERSKI, M. R. MOLAS, A. ARORA, K. NOGAJEWSKI, M. BARTOS, J. WYZULA, D. VACLAVKOVA, P. KOSSACKI et M. POTEMSKI, “Orbital, spin and valley contributions to Zeeman splitting of excitonic resonances in MoSe₂, WSe₂ and WS₂ Monolayers”, *2D Mater.* **6**, 015001 (2018).
- ¹²¹H. ZHANG, W. YANG, Y. NING et X. XU, “Abundant valley-polarized states in two-dimensional ferromagnetic van der Waals heterostructures”, *Phys. Rev. B* **101**, 205404 (2020).

- ¹²²A. SRIVASTAVA, M. SIDLER, A. V. ALLAIN, D. S. LEMBKE, A. KIS et A. IMAMOĞLU, “Valley Zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer WSe₂”, *Nat. Phys.* **11**, 141 (2015).
- ¹²³G. AIVAZIAN, Z. GONG, A. M. JONES, R.-L. CHU, J. YAN, D. G. MANDRUS, C. ZHANG, D. COBDEN, W. YAO et X. XU, “Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe₂”, *Nat. Phys.* **11**, 148 (2015).
- ¹²⁴Y. LI, J. LUDWIG, T. LOW, A. CHERNIKOV, X. CUI, G. AREFE, Y. D. KIM, A. M. VAN DER ZANDE, A. RIGOSI, H. M. HILL, S. H. KIM, J. HONE, Z. LI, D. SMIRNOV et T. F. HEINZ, “Valley Splitting and Polarization by the Zeeman Effect in Monolayer MoSe₂”, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 266804 (2014).
- ¹²⁵D. MACNEILL, C. HEIKES, K. F. MAK, Z. ANDERSON, A. KORMÁNYOS, V. ZÓLYOMI, J. PARK et D. C. RALPH, “Breaking of Valley Degeneracy by Magnetic Field in Monolayer MoSe₂”, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 037401 (2015).
- ¹²⁶H. ROSTAMI et R. ASGARI, “Valley Zeeman effect and spin-valley polarized conductance in monolayer MoS₂ in a perpendicular magnetic field”, *Phys. Rev. B* **91**, 075433 (2015).
- ¹²⁷D. ZHONG, K. L. SEYLER, X. LINPENG, R. CHENG, N. SIVADAS, B. HUANG, E. SCHMIDGALL, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, M. A. MCGUIRE, W. YAO, D. XIAO, K.-M. C. FU et X. XU, “Van der Waals engineering of ferromagnetic semiconductor heterostructures for spin and valleytronics”, *Sci. Adv.* **3**, e1603113 (2017).
- ¹²⁸K. ZOLLNER, P. E. FARIA JUNIOR et J. FABIAN, “Proximity exchange effects in MoSe₂ and WSe₂ heterostructures with CrI₃ : Twist angle, layer, and gate dependence”, *Phys. Rev. B* **100**, 085128 (2019).
- ¹²⁹C. LIN, Y. LI, Q. WEI, Q. SHEN, Y. CHENG et W. HUANG, “Enhanced Valley Splitting of Transition-Metal Dichalcogenide by Vacancies in Robust Ferromagnetic Insulating Chromium Trihalides”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 18858 (2019).
- ¹³⁰D. ZHONG, K. L. SEYLER, X. LINPENG, N. P. WILSON, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, M. A. MCGUIRE, K.-M. C. FU, D. XIAO, W. YAO et X. XU, “Layer-resolved magnetic proximity effect in van der Waals heterostructures”, *Nat. Nanotechnol.* **15**, 187 (2020).
- ¹³¹T. P. LYONS, D. GILLARD, A. MOLINA-SÁNCHEZ, A. MISRA, F. WITHERS, P. S. KEATLEY, A. KOZIKOV, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, K. S. NOVOSELOV, J. FERNÁNDEZ-ROSSIER et A. I. TARTAKOVSKII, “Interplay between spin proximity effect and charge-dependent exciton dynamics in MoSe₂/CrBr₃ van der Waals heterostructures”, *Nat. Commun.* **11**, 6021 (2020).
- ¹³²T. GARANDEL, R. ARRAS, X. MARIE, P. RENUCCI et L. CALMELS, “Electronic structure of the Co(0001)/MoS₂ interface and its possible use for electrical spin injection in a single MoS₂ layer”, *Phys. Rev. B* **95**, 075402 (2017).
- ¹³³K. ZOLLNER, P. E. FARIA JUNIOR et J. FABIAN, “Giant proximity exchange and valley splitting in transition metal dichalcogenide/*h*BN/(Co, Ni) heterostructures”, *Phys. Rev. B* **101**, 085112 (2020).
- ¹³⁴Q. ZHANG, S. A. YANG, W. MI, Y. CHENG et U. SCHWINGENSCHLÖGL, “Large Spin-Valley Polarization in Monolayer MoTe₂ on Top of EuO(111)”, *Adv. Mater.* **28**, 959 (2016).

- ¹³⁵J. QI, X. LI, Q. NIU et J. FENG, “Giant and tunable valley degeneracy splitting in MoTe_2 ”, *Phys. Rev. B* **92**, 121403 (2015).
- ¹³⁶T. NORDEN, C. ZHAO, P. ZHANG, R. SABIRIANOV, A. PETROU et H. ZENG, “Giant valley splitting in monolayer WS_2 by magnetic proximity effect”, *Nat. Commun.* **10**, 4163 (2019).
- ¹³⁷X. XUE, X. WANG et W. MI, “Valley and spin splitting in monolayer TX_2 /antiferromagnetic MnO ($T = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) van der Waals heterostructures”, *J. Phys. Appl. Phys.* **52**, 115303 (2019).
- ¹³⁸C. ZHAO, T. NORDEN, P. ZHANG, P. ZHAO, Y. CHENG, F. SUN, J. P. PARRY, P. TAHERI, J. WANG, Y. YANG, T. SCRACE, K. KANG, S. YANG, G.-x. MIAO, R. SABIRIANOV, G. KIOSEOGLU, W. HUANG, A. PETROU et H. ZENG, “Enhanced valley splitting in monolayer WSe_2 due to magnetic exchange field”, *Nat. Nanotechnol.* **12**, 757 (2017).
- ¹³⁹O. L. SANCHEZ, D. OVCHINNIKOV, S. MISRA, A. ALLAIN et A. KIS, “Valley Polarization by Spin Injection in a Light-Emitting van der Waals Heterojunction”, *Nano Lett.* **16**, 5792 (2016).
- ¹⁴⁰N. SINGH et U. SCHWINGENSCHLÖGL, “A Route to Permanent Valley Polarization in Monolayer MoS_2 ”, *Adv. Mater.* **29**, 1600970 (2017).
- ¹⁴¹D. XIAO, M.-C. CHANG et Q. NIU, “Berry phase effects on electronic properties”, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1959-2007 (2010).
- ¹⁴²A. KORMÁNYOS, V. ZÓLYOMI, V. I. FAL’KO et G. BURKARD, “Tunable Berry curvature and valley and spin Hall effect in bilayer MoS_2 ”, *Phys. Rev. B* **98**, 035408 (2018).
- ¹⁴³M. YAMAMOTO, Y. SHIMAZAKI, I. V. BORZENETS et S. TARUCHA, “Valley Hall Effect in Two-Dimensional Hexagonal Lattices”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 121006 (2015).
- ¹⁴⁴B. T. ZHOU, K. TAGUCHI, Y. KAWAGUCHI, Y. TANAKA et K. T. LAW, “Spin-orbit coupling induced valley Hall effects in transition-metal dichalcogenides”, *Commun. Phys.* **2**, 26 (2019).
- ¹⁴⁵K. F. MAK, K. L. MCGILL, J. PARK et P. L. MCEUEN, “The valley Hall effect in MoS_2 transistors”, *Science* **344**, 1489-1492 (2014).
- ¹⁴⁶W. DU, R. PENG, Z. HE, Y. DAI, B. HUANG et Y. MA, “Anomalous valley Hall effect in antiferromagnetic monolayers”, *npj 2D Mater. Appl.* **6**, 11 (2022).
- ¹⁴⁷V. PODZOROV, M. E. GERSHENSON et C. KLOC, “High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides”, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3301 (2004).
- ¹⁴⁸B. RADISAVLJEVIC, A. RADENOVIC, J. BRIVIO, V. GIACOMETTI et A. KIS, “Single-layer MoS_2 transistors”, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 5 (2011).
- ¹⁴⁹L. LIU, S. B. KUMAR, Y. OUYANG et J. GUO, “Performance Limits of Monolayer Transition Metal Dichalcogenide Transistors”, *IEEE Trans. Electron. Devices* **58**, 3042 (2011).
- ¹⁵⁰Y. YOON, K. GANAPATHI et S. SALAHUDDIN, “How Good Can Monolayer MoS_2 Transistors Be?”, *Nano Lett.* **11**, 3768 (2011).
- ¹⁵¹H. FANG, S. CHUANG, T. C. CHANG, K. TAKEI, T. TAKAHASHI et A. JAVEY, “High-Performance Single Layered WSe_2 p-FETs with Chemically Doped Contacts”, *Nano Lett.* **12**, 3788 (2012).

-
- ¹⁵²D. LEMBKE et A. KIS, “Breakdown of High-Performance Monolayer MoS₂ Transistors”, *ACS Nano* **6**, 10070 (2012).
- ¹⁵³S. DAS, R. GULOTTY, A. V. SUMANT et A. ROELOFS, “All Two-Dimensional, Flexible, Transparent, and Thinnest Thin Film Transistor”, *Nano Lett.* **14**, 2861 (2014).
- ¹⁵⁴J. KANG, W. LIU et K. BANERJEE, “High-performance MoS₂ transistors with low-resistance molybdenum contacts”, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 093106 (2014).
- ¹⁵⁵B. RADISAVLJEVIC, M. B. WHITWICK et A. KIS, “Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS₂”, *ACS Nano* **5**, 9934 (2011).
- ¹⁵⁶H. WANG, L. YU, Y.-H. LEE, Y. SHI, A. HSU, M. L. CHIN, L.-J. LI, M. DUBEY, J. KONG et T. PALACIOS, “Integrated Circuits Based on Bilayer MoS₂ Transistors”, *Nano Lett.* **12**, 4674 (2012).
- ¹⁵⁷P. J. JEON, J. S. KIM, J. Y. LIM, Y. CHO, A. PEZESHKI, H. S. LEE, S. YU, S.-W. MIN et S. IM, “Low Power Consumption Complementary Inverters with n-MoS₂ and p-WSe₂ Dichalcogenide Nanosheets on Glass for Logic and Light-Emitting Diode Circuits”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 22333 (2015).
- ¹⁵⁸S. DATTA et B. DAS, “Electronic analog of the electro-optic modulator”, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665-667 (1990).
- ¹⁵⁹A. DANKERT et S. P. DASH, “Electrical gate control of spin current in van der Waals heterostructures at room temperature”, *Nat. Commun.* **8**, 16093 (2017).
- ¹⁶⁰K. PREMASIRI et X. P. A. GAO, “Tuning spin-orbit coupling in 2D materials for spintronics : a topical review”, *J. Phys. Condens. Matter* **31**, 193001 (2019).
- ¹⁶¹K. DOLUI, A. NARAYAN, I. RUNGGER et S. SANVITO, “Efficient spin injection and giant magnetoresistance in Fe/MoS₂/Fe junctions”, *Phys. Rev. B* **90**, 041401 (2014).
- ¹⁶²A. KUMAR et S. CHOUDHARY, “Enhanced Magnetoresistance in In-Plane Monolayer MoS₂ with CrO₂ Electrodes”, *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 3245 (2018).
- ¹⁶³W. ROTJANAPITTAYAKUL, W. PIJITROJANA, T. ARCHER, S. SANVITO et J. PRASONGKIT, “Spin injection and magnetoresistance in MoS₂-based tunnel junctions using Fe₃Si Heusler alloy electrodes”, *Sci. Rep.* **8**, 4779 (2018).
- ¹⁶⁴H. LIN, F. YAN, C. HU, Q. LV, W. ZHU, Z. WANG, Z. WEI, K. CHANG et K. WANG, “Spin-Valve Effect in Fe₃ GeTe₂/MoS₂/Fe₃ GeTe₂ van der Waals Heterostructures”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 43921 (2020).
- ¹⁶⁵H.-C. WU, C. Ó. COILEÁIN, M. ABID, O. MAUIT, A. SYRLYBEKOV, A. KHALID, H. XU, R. GATENSBY, J. JING WANG, H. LIU, L. YANG, G. S. DUESBERG, H.-Z. ZHANG, M. ABID et I. V. SHVETS, “Spin-dependent transport properties of Fe₃O₄/MoS₂/Fe₃O₄ junctions”, *Sci. Rep.* **5**, 15984 (2015).
- ¹⁶⁶W. WANG, Y. LIU, L. TANG, Y. JIN, T. ZHAO et F. XIU, “Controllable Schottky Barriers between MoS₂ and Permalloy”, *Sci. Rep.* **4**, 6928 (2015).
- ¹⁶⁷M. Z. IQBAL, M. W. IQBAL, S. SIDDIQUE, M. F. KHAN et S. M. RAMAY, “Room temperature spin valve effect in NiFe/WS₂/Co junctions”, *Sci. Rep.* **6**, 21038 (2016).
- ¹⁶⁸H. ZHANG, M. YE, Y. WANG, R. QUHE, Y. PAN, Y. GUO, Z. SONG, J. YANG, W. GUO et J. LU, “Magnetoresistance in Co/2D MoS₂/Co and Ni/2D MoS₂/Ni junctions”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 16367 (2016).

- ¹⁶⁹W. C. WONG, S. M. NG, H. F. WONG, C. L. MAK et C. W. LEUNG, “Spin-Valve Junction With Transfer-Free MoS₂ Spacer Prepared by Sputtering”, *IEEE Trans. Magn.* **53**, 1 (2017).
- ¹⁷⁰A. DANKERT, P. PASHAEI, M. V. KAMALAKAR, A. P. S. GAUR, S. SAHOO, I. RUNGGER, A. NARAYAN, K. DOLUI, M. A. HOQUE, R. S. PATEL, M. P. DE JONG, R. S. KATIYAR, S. SANVITO et S. P. DASH, “Spin-Polarized Tunneling through Chemical Vapor Deposited Multilayer Molybdenum Disulfide”, *ACS Nano* **11**, 6389 (2017).
- ¹⁷¹K. ZHAO, Y. XING, J. HAN, J. FENG, W. SHI, B. ZHANG et Z. ZENG, “Magnetic transport property of NiFe/WSe₂/NiFe spin valve structure”, *J. Magn. Mater.* **432**, 10 (2017).
- ¹⁷²M. F. KHAN, H. KIM, G. NAZIR, S. JUNG et J. EOM, “Layer dependent magnetoresistance of vertical MoS₂ magnetic tunnel junctions”, *Nanoscale* **10**, 16703 (2018).
- ¹⁷³D. J. COLE et N. D. M. HINE, “Applications of Large-Scale Density Functional Theory in Biology”, *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 393001 (2016).
- ¹⁷⁴M. ORIO, D. A. PANTAZIS et F. NEESE, “Density functional theory”, *Photosynth Res* **102**, 443-453 (2009).
- ¹⁷⁵P. HOHENBERG et W. KOHN, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* **136**, B864-B871 (1964).
- ¹⁷⁶W. KOHN et L. J. SHAM, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* **140**, A1133-A1138 (1965).
- ¹⁷⁷*A Flow Chart of the Iteration Scheme*, <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/goes/disse14.html>.
- ¹⁷⁸P. A. M. DIRAC, “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom”, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376-385 (1930).
- ¹⁷⁹D. M. CEPERLEY et B. J. ALDER, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566-569 (1980).
- ¹⁸⁰J. P. PERDEW et A. ZUNGER, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B* **23**, 5048-5079 (1981).
- ¹⁸¹J. P. PERDEW et Y. WANG, “Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy”, *Phys. Rev. B* **45**, 13244-13249 (1992).
- ¹⁸²A. ZANGWILL, “A Half Century of Density Functional Theory”, *Phys. Today* **68**, 34-39 (2015).
- ¹⁸³J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868 (1996).
- ¹⁸⁴S. GRIMME, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction”, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787-1799 (2006).
- ¹⁸⁵S. GRIMME, J. ANTONY, S. EHRlich et H. KRIEG, “A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu”, *The Journal of Chemical Physics* **132**, 154104 (2010).
- ¹⁸⁶K. BERLAND, V. R. COOPER, K. LEE, E. SCHRÖDER, T. THONHAUSER, P. HYLDGAARD et B. I. LUNDQVIST, “Van der Waals forces in density functional theory : a review of the vdW-DF method”, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 066501 (2015).
- ¹⁸⁷J. KLIMEŠ, D. R. BOWLER et A. MICHAELIDES, “Chemical accuracy for the van der Waals density functional”, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 022201 (2010).

-
- ¹⁸⁸G. KRESSE et J. HAFNER, “Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements”, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8245-8257 (1994).
- ¹⁸⁹F. BLOCH, “Über Die Quantenmechanik Der Elektronen in Kristallgittern”, *Zeitschrift für Physik* **52**, 555-600 (1929).
- ¹⁹⁰O. K. ANDERSEN, “Linear Methods in Band Theory”, *Phys. Rev. B* **12**, 3060-3083 (1975).
- ¹⁹¹P. E. BLÖCHL, “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* **50**, 17953-17979 (1994).
- ¹⁹²G. KRESSE et J. HAFNER, “*Ab initio* molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B* **47**, 558-561 (1993).
- ¹⁹³G. KRESSE et J. HAFNER, “*Ab Initio* Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium”, *Phys. Rev. B* **49**, 14251-14269 (1994).
- ¹⁹⁴G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER, “Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- ¹⁹⁵G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER, “Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Computational Materials Science* **6**, 15-50 (1996).
- ¹⁹⁶G. MAKOV et M. C. PAYNE, “Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations”, *Phys. Rev. B* **51**, 4014-4022 (1995).
- ¹⁹⁷S. STEINER, S. KHMELEVSKYI, M. MARSMANN et G. KRESSE, “Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ alloys”, *Phys. Rev. B* **93**, 224425 (2016).
- ¹⁹⁸S. SMIDSTRUP, T. MARKUSSEN, P. VANCRAEYVELD, J. WELLENDORFF, J. SCHNEIDER, T. GUNST, B. VERSTICHEL, D. STRADI, P. A. KHOMYAKOV, U. G. VEJ-HANSEN, M.-E. LEE, S. T. CHILL, F. RASMUSSEN, G. PENAZZI, F. CORSETTI, A. OJANPERÄ, K. JENSEN, M. L. N. PALSGAARD, U. MARTINEZ, A. BLOM, M. BRANDBYGE et K. STOKBRO, “QuantumATK : an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools”, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 015901 (2020).
- ¹⁹⁹D. R. HAMANN, “Optimized Norm-Conserving Vanderbilt Pseudopotentials”, *Phys. Rev. B* **88**, 085117 (2013).
- ²⁰⁰U. HERATH, P. TAVADZE, X. HE, E. BOUSQUET, S. SINGH, F. MUÑOZ et A. H. ROMERO, “PyProcar : A Python library for electronic structure pre/post-processing”, *Comput. Phys. Commun.*, 107080 (2019).
- ²⁰¹A. HJORTH LARSEN, J. JØRGEN MORTENSEN, J. BLOMQVIST, I. E. CASTELLI, R. CHRISTENSEN, M. DULAK, J. FRIIS, M. N. GROVES, B. HAMMER, C. HARGUS, E. D. HERMES, P. C. JENNINGS, P. BJERRE JENSEN, J. KERMODE, J. R. KITCHIN, E. LEONHARD KOLSBJERG, J. KUBAL, K. KAASBJERG, S. LYSGAARD, J. BERGMANN MARONSSON, T. MAXSON, T. OLSEN, L. PASTEWKA, A. PETERSON, C. ROSTGAARD, J. SCHIØTZ, O. SCHÜTT, M. STRANGE, K. S. THYGESEN, T. VEGGE, L. VILHELMSSEN, M. WALTER, Z. ZENG et K. W. JACOBSEN, “The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms”, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 273002 (2017).
- ²⁰²K. MOMMA et F. IZUMI, “*VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276 (2011).

- ²⁰³H. X. YANG, M. CHSHIEV, B. DIENY, J. H. LEE, A. MANCHON et K. H. SHIN, “First-principles investigation of the very large perpendicular magnetic anisotropy at Fe|MgO and Co|MgO interfaces”, *Phys. Rev. B* **84**, 054401 (2011).
- ²⁰⁴Z. ZHOU, P. MARCON, X. DEVAUX, P. PIGEAT, A. BOUCHÉ, S. MIGOT, A. JAAFAR, R. ARRAS, M. VERGNAT, L. REN, H. TORNATZKY, C. ROBERT, X. MARIE, J.-M. GEORGE, H.-Y. JAFFRÈS, M. STOFFEL, H. RINNERT, Z. WEI, P. RENUCCI, L. CALMELS et Y. LU, “Large Perpendicular Magnetic Anisotropy in Ta/CoFeB/MgO on Full-Coverage Monolayer MoS₂ and First-Principles Study of Its Electronic Structure”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 32579 (2021).
- ²⁰⁵H. WÖRDENWEBER, A. GRUNDMANN, Z. WANG, S. HOFFMANN-EIFERT, H. KALISCH, A. VESCAN, M. HEUKEN, R. WASER et S. KARTHÄUSER, “The MoS₂ -Graphene-Sapphire Heterostructure : Influence of Substrate Properties on the MoS₂ Band Structure”, *J. Phys. Chem. C* **127**, 10878-10887 (2023).
- ²⁰⁶J. XIAO, Y. ZHANG, H. CHEN, N. XU et S. DENG, “Enhanced Performance of a Monolayer MoS₂/WSe₂ Heterojunction as a Photoelectrochemical Cathode”, *Nano-Micro Lett.* **10**, 60 (2018).
- ²⁰⁷R. E. SIMON, “Work Function of Iron Surfaces Produced by Cleavage in Vacuum”, *Phys. Rev.* **116**, 613-617 (1959).
- ²⁰⁸S. MCDONNELL, A. AZCATL, R. ADDOU, C. GONG, C. BATTAGLIA, S. CHUANG, K. CHO, A. JAVEY et R. M. WALLACE, “Hole Contacts on Transition Metal Dichalcogenides : Interface Chemistry and Band Alignments”, *ACS Nano* **8**, 6265-6272 (2014).
- ²⁰⁹W. H. BUTLER, X.-G. ZHANG, T. C. SCHULTHESS et J. M. MACLAREN, “Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches”, *Phys. Rev. B* **63**, 054416 (2001).
- ²¹⁰V. K. DUGAEV, P. BRUNO, M. TAILLEFUMIER, B. CANALS et C. LACROIX, “Anomalous Hall effect in a two-dimensional electron gas with spin-orbit interaction”, *Phys. Rev. B* **71**, 224423 (2005).
- ²¹¹T. S. NUNNER, N. A. SINITSYN, M. F. BORUNDA, A. A. KOVALEV, A. ABANOV, C. TIMM, T. JUNGWIRTH, J.-i. INOUE, A. H. MACDONALD et J. SINOVA, “Anomalous Hall effect in a two-dimensional electron gas”, *Phys. Rev. B* **76**, 235312 (2007).
- ²¹²T. KATO, Y. ISHIKAWA, H. ITOH et J. INOUE, “Intrinsic Anisotropic Magnetoresistance in Spin-Polarized Two-Dimensional Electron Gas with Rashba Spin-Orbit Interaction”, *Phys. Rev. B* **77**, 233404 (2008).
- ²¹³I. A. ADO, I. A. DMITRIEV, P. M. OSTROVSKY et M. TITOV, “Anomalous Hall Effect in a 2D Rashba Ferromagnet”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 046601 (2016).
- ²¹⁴S. D. GANICHEV et W. PRETTL, “Spin Photocurrents in Quantum Wells”, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R935 (2003).
- ²¹⁵S.-Q. SHEN, “Spin Hall Effect and Berry Phase in Two-Dimensional Electron Gas”, *Phys. Rev. B* **70**, 081311 (2004).
- ²¹⁶B. A. BERNEVIG, J. ORENSTEIN et S.-C. ZHANG, “Exact SU(2) Symmetry and Persistent Spin Helix in a Spin-Orbit Coupled System”, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 236601 (2006).
- ²¹⁷Z. LI, F. MARSIGLIO et J. P. CARBOTTE, “Vanishing of interband light absorption in a persistent spin helix state”, *Sci. Rep.* **3**, 6 (2013).

- ²¹⁸X. LI, H. TIAN, H. J. ZHAO, C. XU, M. YE, L. CHEN, H. XIANG, J.-M. LIU, L. BELLAICHE, D. WU et Y. YANG, “Simultaneously improving Rashba-type and Zeeman effects in two-dimensional multiferroics”, *Phys. Rev. B* **106**, L201105 (2022).
- ²¹⁹M. I. DYAKONOV, “Spin Relaxation of Two-Dimensional Electrons in Non-Centrosymmetric Semiconductors”, *Sov. Phys. Semicond.* **20**, 110 (1986).
- ²²⁰Y. Y. TKACH, “Determination of the Rashba and Dresselhaus Spin–Orbit Interaction Parameters and g-Factor from the Critical Points of the Spectrum in a 2D Electron Gas in an In-Plane Magnetic Field”, *Phys. Status Solidi B* **258**, 2000553 (2021).
- ²²¹A. KRZYŻEWSKA et A. DYRDAŁ, “Non-equilibrium spin polarization in magnetic two-dimensional electron gas with k -linear and k -cubed Dresselhaus spin–orbit interaction”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **135**, 114961 (2022).
- ²²²N. NITA, K. FUKUMOTO, A. KIMURA et H. MATSUI, “Effect of Temperature Change on Microstructural Evolution of Vanadium Alloys under Neutron Irradiation in JMTR”, *J. Nucl. Mater.* **271–272**, 365-369 (1999).
- ²²³F. GIMBERT et L. CALMELS, “First-principles investigation of the magnetic anisotropy and magnetic properties of Co/Ni(111) superlattices”, *Phys. Rev. B* **86**, 184407 (2012).
- ²²⁴S. MANGIN, Y. HENRY, D. RAVELOSONA, J. A. KATINE et E. E. FULLERTON, “Reducing the critical current for spin-transfer switching of perpendicularly magnetized nanomagnets”, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 012502 (2009).
- ²²⁵M. GOTTWALD, S. GIROD, S. ANDRIEU et S. MANGIN, “Tuneable perpendicular magnetic anisotropy in single crystal [Co/Ni](111) superlattices”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **12**, 012018 (2010).
- ²²⁶B. XU, M. LV, X. FAN, W. ZHANG, Y. XU et T. ZHAI, “Lattice Parameters of Hexagonal and Cubic Boron Nitrides at High Temperature and High Pressure”, *Integr. Ferroelectr.* **162**, 85-93 (2015).
- ²²⁷R. PAWAR et A. ASHOK SANGOLKAR, “Density functional theory studies on h-BN–transition metal dichalcogenide heterostructures (TMDCs) and TMDC-h-BN-TMDC (sandwich heterostructures)”, *Computational and Theoretical Chemistry* **1204**, 113417 (2021).
- ²²⁸I. HAMADA, “Van der Waals density functional made accurate”, *Phys. Rev. B* **89**, 121103 (2014).
- ²²⁹T. FINTEIS, M. HENGESBERGER, T. STRAUB, K. FAUTH, R. CLAESSEN, P. AUER, P. STEINER, S. HÜFNER, P. BLAHA, M. VÖGT, M. LUX-STEINER et E. BUCHER, “Occupied and unoccupied electronic band structure of WSe₂”, *Phys. Rev. B* **55**, 10400-10411 (1997).
- ²³⁰V. POPESCU et A. ZUNGER, “Effective Band Structure of Random Alloys”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 236403 (2010).
- ²³¹V. POPESCU et A. ZUNGER, “Extracting E versus k effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities”, *Phys. Rev. B* **85**, 085201 (2012).
- ²³²B. HUANG, G. CLARK, E. NAVARRO-MORATALLA, D. R. KLEIN, R. CHENG, K. L. SEYLER, D. ZHONG, E. SCHMIDGALL, M. A. MCGUIRE, D. H. COBDEN, W. YAO, D. XIAO, P. JARILLO-HERRERO et X. XU, “Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit”, *Nature* **546**, 270-273 (2017).
- ²³³N. SIVADAS, S. OKAMOTO, X. XU, C. J. FENNIE et D. XIAO, “Stacking-Dependent Magnetism in Bilayer CrI₃”, *Nano Lett.* **18**, 7658-7664 (2018).

- ²³⁴T. SONG, X. CAI, M. W.-Y. TU, X. ZHANG, B. HUANG, N. P. WILSON, K. L. SEYLER, L. ZHU, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, M. A. MCGUIRE, D. H. COBDEN, D. XIAO, W. YAO et X. XU, “Giant tunneling magnetoresistance in spin-filter van der Waals heterostructures”, *Science* **360**, 1214-1218 (2018).
- ²³⁵S. JIANG, L. LI, Z. WANG, K. F. MAK et J. SHAN, “Controlling magnetism in 2D CrI₃ by electrostatic doping”, *Nat. Nanotechnol.* **13**, 549-553 (2018).
- ²³⁶L. WEBSTER et J.-A. YAN, “Strain-tunable magnetic anisotropy in monolayer CrCl₃, CrBr₃, and CrI₃”, *Phys. Rev. B* **98**, 144411 (2018).
- ²³⁷M. A. MCGUIRE, H. DIXIT, V. R. COOPER et B. C. SALES, “Coupling of Crystal Structure and Magnetism in the Layered, Ferromagnetic Insulator CrI₃”, *Chem. Mater.* **27**, 612-620 (2015).
- ²³⁸S. GHOSH, N. STOJIC et N. BINGGELI, “Structural and magnetic response of CrI₃ monolayer to electric field”, *Physica B: Condensed Matter* **570**, 166-171 (2019).
- ²³⁹S. BAIDYA, J. YU et C. H. KIM, “Tunable magnetic topological insulating phases in monolayer CrI₃”, *Phys. Rev. B* **98**, 155148 (2018).
- ²⁴⁰J. L. LADO et J. FERNÁNDEZ-ROSSIER, “On the origin of magnetic anisotropy in two dimensional CrI₃”, *2D Mater.* **4**, 035002 (2017).
- ²⁴¹L. WEBSTER, L. LIANG et J.-A. YAN, “Distinct spin–lattice and spin–phonon interactions in monolayer magnetic CrI₃”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 23546-23555 (2018).
- ²⁴²J. LIU, Q. SUN, Y. KAWAZOE et P. JENA, “Exfoliating biocompatible ferromagnetic Cr-trihalide monolayers”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 8777-8784 (2016).
- ²⁴³M. GE, Y. SU, H. WANG, G. YANG et J. ZHANG, “Interface depended electronic and magnetic properties of vertical CrI₃/WSe₂ heterostructures”, *RSC Adv.* **9**, 14766 (2019).
- ²⁴⁴J. XIE, L. JIA, H. SHI, D. YANG et M. SI, “Electric field mediated large valley splitting in the van der Waals heterostructure WSe₂/CrI₃”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 010906 (2019).
- ²⁴⁵J. WORMALD et A. I. HAWARI, “Thermal neutron scattering law calculations using ab initio molecular dynamics”, *EPJ Web Conf.* **146**, 13002 (2017).
- ²⁴⁶Y. YAO, F. YE, X.-L. QI, S.-C. ZHANG et Z. FANG, “Spin-Orbit Gap of Graphene : First-principles Calculations”, *Phys. Rev. B* **75**, 041401 (2007).
- ²⁴⁷J. ZHANG, B. ZHAO, T. ZHOU, Y. XUE, C. MA et Z. YANG, “Strong magnetization and Chern insulators in compressed graphene/CrI₃ van der Waals heterostructures”, *Phys. Rev. B* **97**, 085401 (2018).
- ²⁴⁸M. U. FAROOQ et J. HONG, “Switchable valley splitting by external electric field effect in graphene/CrI₃ heterostructures”, *npj 2D Mater. Appl.* **3**, 3 (2019).
- ²⁴⁹H. J. MONKHORST et J. D. PACK, “Special Points for Brillouin-zone Integrations”, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).