



## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat

*Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques  
des chalcogénures des métaux de transition intercalés au Fe*

*Option :*

*Etude des Surfaces et Interfaces  
Nano Structurées et Matériaux Emergents*

Par :

**KOUARTA Hemza**

Directeur de thèse Prof. Belkhir Hafid Univ. Badji Mokhtar – Annaba

Co-Directeur de thèse Prof. Lounis Samir Univ.de Aachen -Allemagne

Devant le jury

Président: MERADJI Hocine Prof. Univ. BADJI Mokhtar-Annaba  
Examineurs: BENNECER Badis Prof. Univ. 08 mai 45 - Guelma  
ZANAT Kamel Prof. Univ. 08 mai 45 - Guelma  
KADRI Mohamed Tahar MCA Univ. BADJI Mokhtar-Annaba

# Résumé

Les monocouches de Dichalcogénures de Métaux de Transition (TDMS) sont apparues très récemment comme des nanostructures très prometteuses pour des applications variées à la fois dans le domaine de l'optique et de l'opto-électronique. En parallèle, les connaissances sur les hétérostructures de Van der Waals, constituées d'empilements de différents matériaux 2D, progressent très rapidement. L'objectif de cette thèse est de rendre compte de ce cadre. Nous avons étudié en premier lieu le composé supraconducteur  $2H - NbSe_2$  qui présente une ODC en dessous de 33 K à pression ambiante, afin de contribuer à l'identification de l'origine de ces deux phases à partir de sa structure électronique en employant l'approximation **rev-vdW-DF2**.

Ensuite nous l'avons utilisé comme réseau hôte en l'intercalant en fer " $Fe_{1/4}NbSe_2$ " et évalué l'effet de cette intercalation  $x(Fe) = 0.25$  sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du supraconducteur  $2H - NbSe_2$ .

Nous avons mené une étude systématique en diversifiant les fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA+U, GGA+U+SOC et *EECE + SOC*.

Les résultats obtenus sont originaux et très intéressants sur le plan scientifique et d'un impact technologique prometteur.

# Abstract

Transition Metal Dichalcogenides (TDMS) monolayers have emerged very recently as very promising nanostructures for various applications in both optics and optoelectronics. At the same time, knowledge about Van der Waals heterostructures, made up of stacks of different 2D materials, is progressing very quickly. The objective of this thesis is to be rendered within this framework. We first studied the superconductive compound  $2H - NbSe_2$  which has a CDW below 33 K at ambient pressure, in order to contribute to the identification of the origin of these two phases from its electronic structure, using the approximation rev-vdW-DF2.

Afterwards, we used it as a host material by intercalating it with iron " $Fe_{1/4}NbSe_2$ " and evaluating the effect of this intercalation  $x(Fe) = 0.25$  on the structural, electronic and magnetic properties of the  $2H - NbSe_2$  superconductor.

We conducted a systematic study by diversifying the exchange and correlation functionalities GGA + U, GGA + U + SOC and *EECE + SOC*.

The results obtained are original and very interesting from a scientific point of view and have a promising technological impact.

## ملخص

برزت مؤخرا أحاديات الطبقات لثنائيات الكالكوجينات كمركبات نانوبنيوية واعدة في حقل التطبيقات التكنولوجية في ميادين مختلفة كالصريات و الالكتروضوئية بالإضافة الى ذلك واكبها تقدم سريع في التحكم المعرفي البنيات الغير متجانسة و المؤلفه من تراكم مختلف المواد ثنائيه البعد 2D. هدف هذا البحث هو أولا دراسة المركب فائق الناقلية  $2H - NbSe_2$  الذي تظهر به موجة كثافة الشحنة ODC في درجة حرارة 33K تحت الضغط العادي من أجل تحديد مصدر هاتين البنيويتين عن طريق بنيته الالكترونية باستخدام الطريقة التقريبية rev-vdW-DF2 . بعد ذلك أقمنا عنصر  $Fe$  في المجال الشاغر الموجود ما بين الطبقات و الذي يعرف بمجال Van der Waals و بالتالي تم الحصول على مركب جديد هو " $Fe_{1/4}NbSe_2$ " و درسنا بنسبة  $x(Fe) = 0.25$  تأثير هذا الاقحام على الخواص البنيوية و الالكترونية و المغناطيسية للمركب. قمنا بدراسة منهجية من خلال تنويع التبادل و التعالق باستخدام الطرق التقريبية آلتية :  $GGA + U, GGA + U + SOC$  و  $EECE + SOC$  النتائج التي توصلنا اليها جديدة و أصلية و مثيرة للاهتمام من الناحية العلمية و لها تأثير مشجع في الميدان التكنولوجي.

## Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans un cadre collaboratif, entre le laboratoire « d'Etude des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide (LESIMS) » du département de physique de l'université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie et le laboratoire « Functional Nanoscale Structure Probe and Simulation Laboratory » de l'institut Peter Grünberg (PGI-1) et Institute for Advanced Simulation (IAS-1), Forschungszentrum-Jülich, Allemagne.

Ce travail aurait été impossible à mener sans le concours financier du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique qui m'a accordé une bourse de finalisation de thèse d'une durée de 11 mois, ainsi que celui de l'université Badji Mokhtar-Annaba qui m'a fait bénéficier un stage de courte durée de 3 mois. J'en suis reconnaissant à ces institutions.

Mes remerciements vont tout naturellement à mes directeurs de thèse, les professeurs Belkhir Hafid (LESIMS) et Samir Lounis (Funsilab) qui ont accepté d'encadrer cette thèse. Je leur en suis très reconnaissant.

J'exprime également mes remerciements et ma profonde reconnaissance au Pr. Zanat kamel et au Dr. Jonathan Chico, pour leurs conseils avisés, leur générosité, leurs explications, leur disponibilité et leur implication dans la réalisation de ce travail.

Je remercie le président de jury, Pr. MERADJI Hocine, ainsi que les examinateurs, Pr. BENNECER Badis, Pr. ZANAT Kamel et Dr. KADRI Mohamed Tahar, d'avoir accepté de juger ce travail en faisant partie de ce jury de thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers mes parents, pour leur soutien indéfectible et leur présence permanente à mes côtés. Je remercie vivement mes frères et ma sœur pour leurs encouragements.

Je remercie mes collègues et mes amis et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## Sommaire :

<b>Résumé.....</b>	<b>I</b>
<b>Remerciements.....</b>	<b>A</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>i</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art sur les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs)</b>	
I-1. Introduction .....	1
I-2. Aperçu sur Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs).....	1
I-2-1. Structure atomique .....	3
I-2-1. a- Structure des trois couches individuelles.....	3
I-2-1. b- Polymorphes structuraux en volume.....	5
I-2-2 Onde de densité de charge dans les TMDs (CDW : Charge-density- Wave) et l'interaction avec la Supraconductivité (SC).....	8
I-2-3. Liaison inter-couche de Van der Waals (vdW).....	10
I-2-4. Structure électronique.....	12
I-2-5. Intercalation et dopage des dichalcogénures de métaux de transition.....	13
Références.....	16
<b>Chapitre-II Les matériaux magnétiques</b>	
II-1. Introduction.....	19
II-2. Origine du moment magnétique atomique.....	19
II-2.a) Moment magnétique orbital .....	19
II-2.b) Moment magnétique intrinsèque de l'électron et des nucléons .....	20
II-2.c) Moment magnétique total.....	20
II-2.d) Energie magnétique.....	21
II-2.e) Aimantation et Susceptibilité magnétique.....	21
II-3) Classification des matériaux selon les propriétés magnétiques.....	22
II-3-a) Matériaux diamagnétiques.....	22
II-3-b) Matériaux paramagnétiques.....	23
II-3-c) Paramagnétisme des électrons localisés ( Loi de Curie ).....	24
II-3-d) Paramagnétisme des électrons libres (ou paramagnétisme de Pauli).....	27
II-4) L'interaction d'échange de Heisenberg.....	28
II-4.a) Introduction.....	28
II-4.b) La molécule H <sub>2</sub> –Etat triplet et Singulet.....	29
II-4.c) Calcul de l'écart énergétique entre les états triplet et singulet.....	30
II.4.d) Superéchange de Kramer (ou d'Anderson).....	31
II-4.e) Double échange de Zener.....	33
II-4.f) Couplage RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida).....	35
II-5) Ordre magnétique à longue portée.....	36
II-5.a) Introduction.....	36
II-5-b) Matériaux ferromagnétiques.....	36
II-5-c) Le ferromagnétisme localisé dans « l'approximation du champ moyen »....	39
II-5-d) Matériaux antiferromagnétiques.....	40
II-5-e) Matériaux ferrimagnétiques.....	43
II-6) Magnétisme de moment itinérant.....	45
II-7) Interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DMI) .....	50
II-8) Anisotropie magnéto-cristalline .....	53

II-8-a) L'anisotropie de Forme .....	53
II-8-b) Couplage spin-orbite MAE.....	24
II-9 Les Matériaux fortement corrélés.....	55
II-9-a) les interactions électron-électron.....	58
Références.....	60

### **Chapitre III : Contexte théorique**

III-1. Introduction.....	65
III-2. La théorie de la fonctionnelle de la densité. ....	65
III-2.1. Le théorème de Hohenberg-Kohen.....	66
III-2.2. Approximations LDA et GGA .....	68
III-3. Vers une inclusion de la corrélation à longue portée.....	69
III-3.1 Correction empiriques: DFT-D.....	70
III-3.2 Fonctionnelles non locales: vdW-DFT. ....	71
III-4 Les approximations au-delà de la DFT standard. ....	72
III-4.1 Fonctionnelles hybrides, méthodes SIC et LDA+U. ....	72
III-4.1.1 Les fonctionnelles hybrides.....	72
III-4.1.2 Méthode de correction de la self-interaction (SIC : Self- Interaction Correction) .....	73
III-4.2 L'approximation DFT+U .....	74
III-4.2.1 La fonctionnelle de l'énergie dans l'approximation DFT+U.....	74
III-4.2.2 Les différentes approximations de la DFT+U.....	75
III-5 Résoudre les équations de Kohn-Sham.....	77
III-5.1 La méthode FP-LAPW.....	77
III-5.2 La méthode SPR-KKR.....	78
Références.....	81

### **Chapitre IV : Etude du supraconducteur 2H-NbSe<sub>2</sub> et le composé intercalé en Fer Fe<sub>1/4</sub>NbSe<sub>2</sub> : Résultats et discussions**

IV-1. Introduction.....	85
IV-2. Détails de calcul.....	88
IV-3. Résultats et discussions.....	91
IV-3.1- Propriétés structurale. ....	91
IV-3.1-a) Propriétés structurales de 2H-NbSe <sub>2</sub> .....	91
IV-3.1-b) Propriétés structurales de Fe <sub>1/4</sub> NbSe <sub>2</sub> .....	94
IV-3.2. Propriétés électroniques.....	97
IV-3.2-a) Propriétés électroniques de 2H-NbSe <sub>2</sub> .....	97
IV-3.2-b) Propriétés électroniques de Fe <sub>1/4</sub> NbSe <sub>2</sub> .....	102
IV-3.3. Traitement le la forte corrélation électronique.....	111
Références.....	123

<b>Conclusions générales et perspectives.....</b>	<b>128</b>
---	------------

## Introduction générale :

La célèbre famille des matériaux bidimensionnels, tels que le graphène (semi métal), les dichalcogénures de métaux de transition : TMD, (conducteurs et semiconducteurs), le nitrure de bore (isolant), constitue non seulement une véritable boîte à outils pour l'étude de phénomènes physiques en dimensions réduites mais aussi pour le développement de nanodispositifs innovants.

Les TMD se distinguent par un fort couplage spin-orbite (SOC) intrinsèque qui agit comme un champ Zeeman effectif perpendiculaire. En présence de désordre, ce SOC influence fortement les phénomènes quantiques cohérents dans ces composés.

Dans la théorie standard, la température critique d'un matériau supraconducteur est favorisée principalement par deux paramètres : une grande densité d'états au niveau de Fermi  $\mathcal{N}(E_F)$ , et un fort couplage électron-phonon. Cependant, un fort couplage électron-phonon favorise aussi l'apparition d'une Onde de densité de charge (ODC), ce qui réduit  $\mathcal{N}(E_F)$ , et rivalise ainsi avec la supraconductivité.

L'objectif de cette thèse est double : notre démarche consiste à étudier le composé supraconducteur  $2H - NbSe_2$  qui présente une ODC en dessous de 33 K à pression ambiante, afin de contribuer à l'identification de l'origine de ces deux phases à partir de sa structure électronique en employant l'approximation **rev-vdW-DF2**.

Ensuite procéder à son intercalation en fer " $Fe_{1/4}NbSe_2$ " et évaluer l'effet de cette intercalation  $x(Fe) = 0.25$  sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du supraconducteur  $2H - NbSe_2$ . Nous estimons que c'est une étude un peu particulière pour les raisons suivantes :

1. Nous avons pris en considération l'interaction de Van der Waals *locale* et *non locale*, incorporée récemment dans le code, ce qui n'est pas le cas dans les travaux qui nous ont précédés, sauf un seul le plus récent.
2. Nous avons effectué une étude systématique en diversifiant les fonctionnelles d'échange et corrélation GGA+U, GGA+U+SOC et *EECE* + *SOC*. Ce genre d'investigation, à notre connaissance n'a jamais été faite et les approximations standard comme la LDA et la GGA ne permettaient pas de bien représenter les fortes corrélations électroniques
3. Nous avons utilisé la technique des densités spectrales qui permet le dépliement des bandes repliées pour bien les identifier, lorsqu'on travaille avec les super-cellules.

Ce manuscrit de thèse est composé de quatre chapitres précédés d'une introduction générale et achevés avec une conclusion générale et les perspectives de cette étude.

➤ Dans le **premier chapitre** nous avons dressé un récapitulatif sur les dichalcogénures des métaux de transition (TMD), avec une synthèse sur l'ensemble des travaux précédemment réalisés en axant sur le composé  $2H - NbSe_2$  et les différentes intercalations.

➤ Le **deuxième chapitre** a été consacré aux matériaux magnétiques, en présentant brièvement les notions de base, mais en axant sur les phénomènes relatifs aux interactions d'échange et aux différents couplages induits de la corrélation.

➤ Le **troisième chapitre** a été réservé aux notions théoriques relatives au formalisme de la DFT avec ses approximations standard pour les fonctionnelles d'échange-corrélation. ainsi que les formalismes des méthodes GGA+U, GGA+U+SOC et *EECE + SOC*.

➤ Le **quatrième chapitre** décrit les résultats obtenus dans l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des deux composés  $2H - NbSe_2$  et  $Fe_{1/4}NbSe_2$ .

Nous avons interprété nos résultats et les confrontant avec les travaux disponibles dans la littérature à chaque fois où il est possible, afin de vérifier leur originalité et leur validité scientifique.



## Chapitre I

### Etat de l'art sur les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs).

#### **I-1. Introduction :**

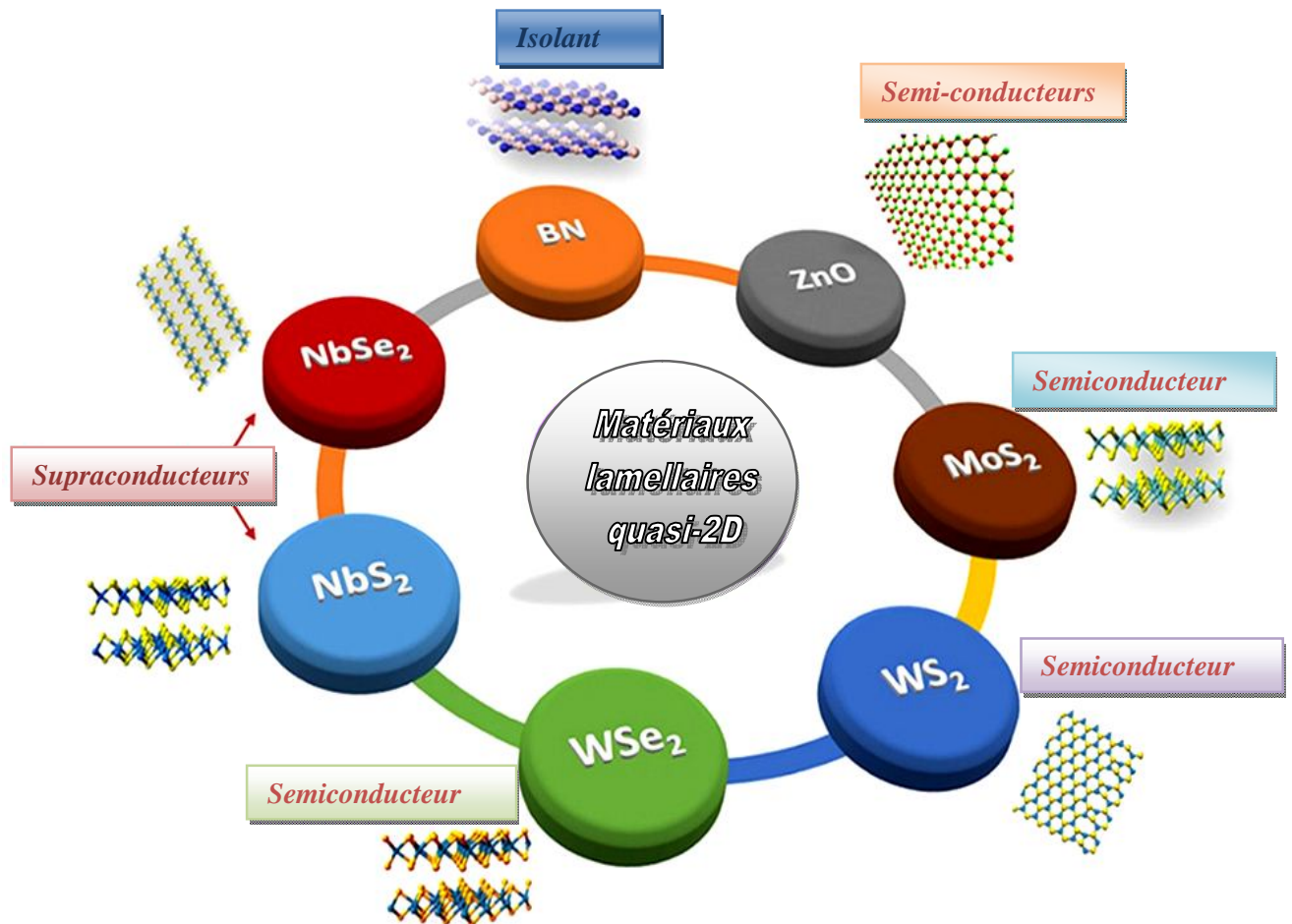
Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) constituent une classe émergente des matériaux dotés d'un certain nombre de propriétés qui les rendent très attractifs pour non seulement les études fondamentales de nouveaux phénomènes physiques mais aussi pour des applications technologiques allant de la spintronique jusqu'à la détection dans le domaine de la photonique [1]. Les dernières années ont été marquées par un regain d'intérêt pour les TMDs, suscité par la mise au point du premier transistor [2] et par la découverte d'une forte photoluminescence des couches de TMDs [3,4].

Les TMDs ont une longue et fructueuse histoire, leur structure a été déterminée pour la première fois par Linus Pauling en 1923 [5]. À la fin des années 1960, on connaissait environ 60 composés de TMD, dont au moins 40 avaient une structure lamellaire [6].

#### **I-2. Aperçu sur Les dichalcogénures de métaux de transition(TMDs):**

La structure cristalline des matériaux lamellaire, dans laquelle les atomes du même plan sont liés par covalence tandis que les plans sont empilés et maintenus entre eux par des faibles forces de van der Waals, qui confère au matériau une faible résistance au cisaillement et par conséquent d'excellentes propriétés lubrifiantes [7]. Parmi ces matériaux, on peut citer le graphite qui est connu comme un excellent lubrifiant solide. Cependant, la conductivité électrique du graphite n'est pas favorable dans les applications impliquant des métaux car le graphite favorise la corrosion galvanique des métaux [8]. Il a été également constaté que le coefficient de frottement et de l'usure du graphite augmentent considérablement sous vide, en raison de l'absence de condensats adsorbés, nécessaires pour réduire l'interaction entre les couches de graphite adjacentes [9,10].

Les TMDs présentent une structure cristalline lamellaire similaire à celle du graphite dans laquelle chaque couche de TMD consiste en un plan d'atomes de métaux de transition pris en sandwich entre deux couches d'atomes de chalcogène (voir la **figure I-1**).



**Figure I-1:** Diverses propriétés de différents matériaux quasi-2D. Ils peuvent être des isolants (par exemple BN, HfS<sub>2</sub>), des semi-conducteurs (ZnO, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>) ou des supraconducteurs (par exemple : NbS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>).[7]

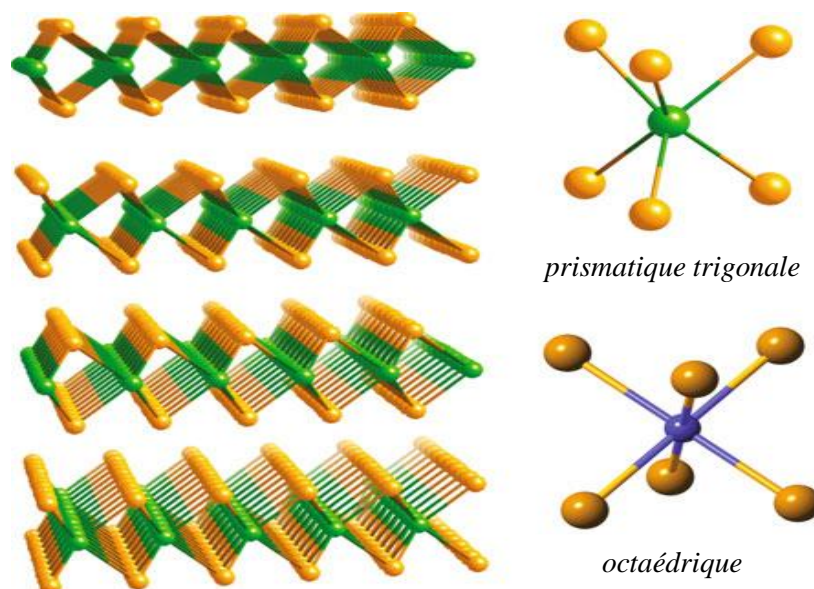
L'interaction entre les couches de van der Waals favorise le bon empilement des couches adjacentes, ce qui se traduit par de bonnes propriétés de lubrification pour les TMDs [11]. Contrairement au graphite, les TMDs peuvent être, par exemple, des semi-conducteurs et ne favorisent donc pas la corrosion galvanique, et leur stabilité thermique en font d'excellents candidats pour les applications à haute température [12]. Ces matériaux peuvent être aussi, des isolants tel que HfS<sub>2</sub>, des semi-conducteurs tel que MoS<sub>2</sub>, ou des supraconducteurs à basse température tels que TaS<sub>2</sub> et NbSe<sub>2</sub> (**figure I-1**). Parmi les autres applications en plus de lubrifiants solides [13], ces matériaux ont été utilisés aussi comme catalyseurs d'hydrodésulfuration [14], matériaux photo-actifs [15] et supports de stockage d'énergie [16].

### I-2-1. Structure atomique:

Les TMDs lamellaires ont la formule générique  $MX_2$ , où M représente un métal et X un chalcogène. L'interaction interatomique au sein de la même couche est de nature covalente, tandis que les couches sont maintenues entre elles par de faibles forces de van der Waals (vdW). Ce genre d'interaction permet aux cristaux de se cliver facilement, comme le graphène. Les forces de vdW à travers le gap sont généralement plus fortes dans les tellurures que dans les sulfures [6]. On peut voir ici une analogie avec le raccourcissement relatif des distances inter-chaînes par rapport aux distances intra-chaîne dans le trigone Te comparé à S trigonal [17].

#### I-2-1. a- Structure des trois couches individuelles :

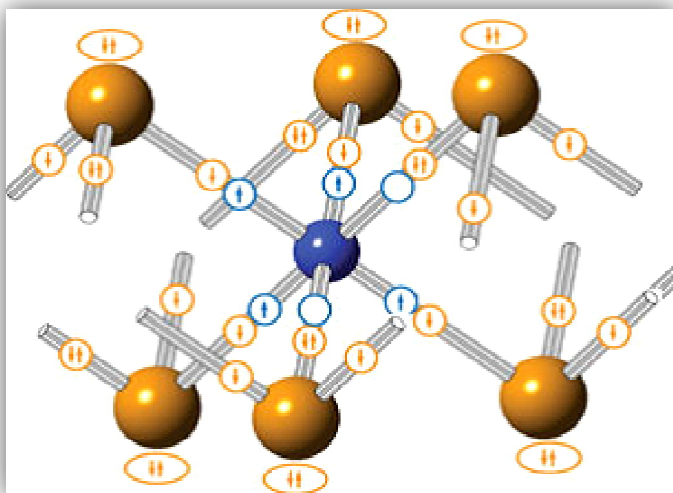
La structure typique d'un TMD lamellaire est illustrée sur la figure I-2. Dans cette structure, chaque couche est constituée de trois plans atomiques d'une épaisseur typique de 6–7 Å avec un plan d'atomes de métal de configuration hexagonale, pris en sandwich entre deux plans d'atomes de chalcogène. Dans certains cas, la géométrie hexagonale dans le plan des ions métalliques est déformée et les couches ne sont pas planes. Il faut mentionner ici, selon le contexte, et selon les publications originales, la structure des couches triples ou des sandwichs signifie que les trois couches individuelles : X-M-X, dans la plupart des cas, elles sont appelées monocouches (ou couche simple)[18].



**Figure I-2.** Représentation tridimensionnelle d'une structure  $MX_2$  en couches typique, avec les atomes de métal indiqués en vert et les atomes du chalcogène en orange. La coordination locale des espèces métalliques peut être de deux types montrés dans le panneau de droite, à savoir, prismatique trigonale (en haut) et octaédrique (en bas).[18]

## Chapitre I : Etat de l'art sur les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs).

Alors que dans un métal de transition, les complexes liaisons sont généralement considérées entre les orbitales vides du métal et les paires isolées de ligand. Dans les TMDs, les atomes de métal fournissent quatre électrons pour remplir les états liés, alors que le métal de transition et les chalcogènes peuvent se voir attribuer une charge formelle de '+4' et '-2', respectivement [19]. En conséquence, la coordination autour des chalcogénures est déséquilibrée, ce qui conduit aux propriétés de clivage marquées perpendiculairement à l'axe de symétrie hexagonale/trigonale [6]. L'absence de liaisons pendantes rend les surfaces très stables et non réactives. La distribution des électrons de valence dans un TMDs est représentée schématiquement sur **la figure I-3**. Alors que dans une image simplifiée, les électrons non liés peuvent être considérés comme situés sur l'orbitale du métal 's' et les orbitales 'p' du chalcogène participant ainsi à la création des liaisons métal-chalcogène.



**Figure. I-3** Fragment d'une structure octaédrique de TMD démontrant la distribution des électrons de valence. L'atome de métal est représenté en **bleu** et les atomes de chalcogène en **orange**. Les électrons fournis par chaque espèce sont représentés par des **flèches de couleur** assortie en utilisant la convention suivante. Les électrons impaires utilisés pour la liaison covalente sont représentés par une **seule** flèche dans un **cercle**. Les électrons d'une paire unique utilisés pour former des liaisons datives (coordonnées) sont représentés par deux flèches de sens opposés dans un **cercle**, les électrons

d'une paire unique non liés sont représentés par deux flèches dans une **ellipse**. Enfin, les orbitales vacantes sont représentées par des **cercles vides**. Notez que l'atome de métal de transition fournit quatre électrons de liaison plus deux orbitales vacantes.[ref.18]

Les atomes du métal dans une triple couche ont une coordination égale à six et leur géométrie est liée par des liaisons soit prismatique trigonale, soit octaédrique, comme il est illustré sur **la figure I-3**. Notez que dans l'arrangement prismatique trigonal, les deux plans des chalcogénures formant une plaque sont empilés directement l'un sur l'autre, tandis que dans l'arrangement octaédrique, ils sont décalés.

La phase préférée adoptée par les TMDs dépend principalement du nombre d'électrons 'd' des métaux de transition, bien qu'une certaine dépendance vis-à-vis de la taille relative des atomes joue un rôle. Les métaux du groupe 4 (ou du groupe IVB) ont tous une structure octaédrique. La plupart des métaux du groupe 5 ont également des structures octaédriques,

tandis que certains ont des structures trigonales prismatiques; l'inverse est vrai pour les métaux du groupe 6. Dans le groupe 7, on retrouve aussi des structures octaédriques, néanmoins elles sont légèrement déformées. Enfin, les TMDs du groupe 10 épousent tous une structure octaédrique. Il est également intéressant de noter que l'intercalation avec les métaux alcalins induit des changements de phase dans certains TMDs. Par exemple, l'intercalation de Li dans 2H-MoS<sub>2</sub> entraîne sa transformation en 1T-MoS<sub>2</sub>, alors que la transformation opposée 1T-2H a été observée dans TaS<sub>2</sub>. L'instabilité observée de la phase initiale est généralement attribuée au compte des électrons '*d*', comme nous le verrons plus en détail ultérieurement (paragraphe I-2-4 ci-après).

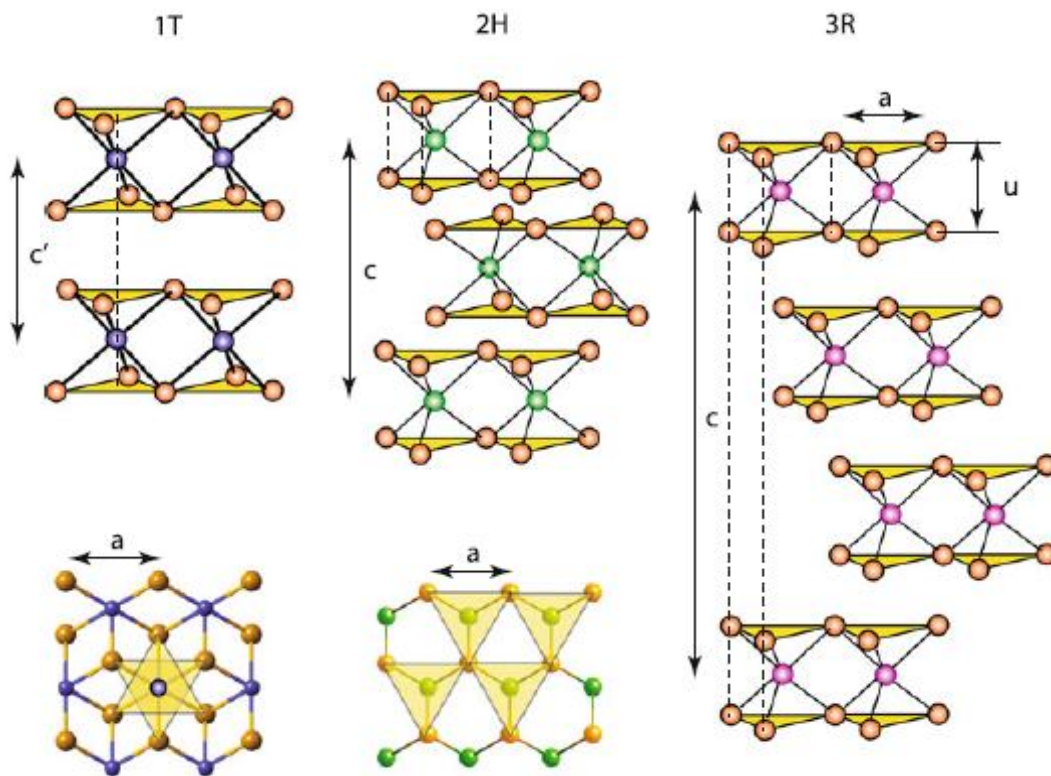
### I-2-1. b- Polymorphes structuraux en volume :

Les TMDs se trouvent généralement dans trois polymorphes appelés 1T, 2H et 3R. Ici, les nombres représentent le nombre de couches dans la cellule unitaire et les lettres indiquent la symétrie (T : trigonale, H: hexagonale et R : rhomboédrique). Ces polymorphes sont représentés schématiquement sur **la figure I-4**. La cellule unitaire est définie avec l'axe '*c*' perpendiculaire aux couches et les axes '*a*' et '*b*' le long de la distance minimale entre deux chalcogènes. En raison de l'empilement des chalcogènes dans le réseau hexagonal et l'empilement compact de couche intermédiaire, seuls les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques sont présents dans l'espace de vdW.

Bien que ces polymorphes soient les plus courants, d'autres polymorphes existent également, comme le montre **la figure I-5**, qui présente des vues latérales de 11 polymorphes différents [20]. Notez que le polymorphe 2H peut exister sous trois formes différentes, mais 2H<sub>a</sub> et 2H<sub>c</sub> sont les plus courantes. Ces deux formes ont des symétries d'empilement différentes. Dans l'empilement 2H<sub>a</sub> (AbA-CbC), les atomes de métal de transition d'une couche sont situés au-dessus des atomes du métal de transition de la couche voisine. Ce polytype serait présent dans les cristaux de NbSe<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub> et TaSe<sub>2</sub>. Le polymorphe 2H<sub>c</sub> est caractérisé par l'empilement (CaC-AcA), c'est-à-dire que tout atome de métal de transition est situé au-dessus de deux atomes de chalcogènes de la couche suivante. Ce polytype est présent dans les cristaux MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> et WSe<sub>2</sub>. Les polytypes 2H<sub>b</sub> sont obtenus pour les composés non stœchiométriques Nb<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub> et Ta<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub>, les atomes de métal en excès étant intercalés dans l'intervalle de couche intermédiaire de vdW.

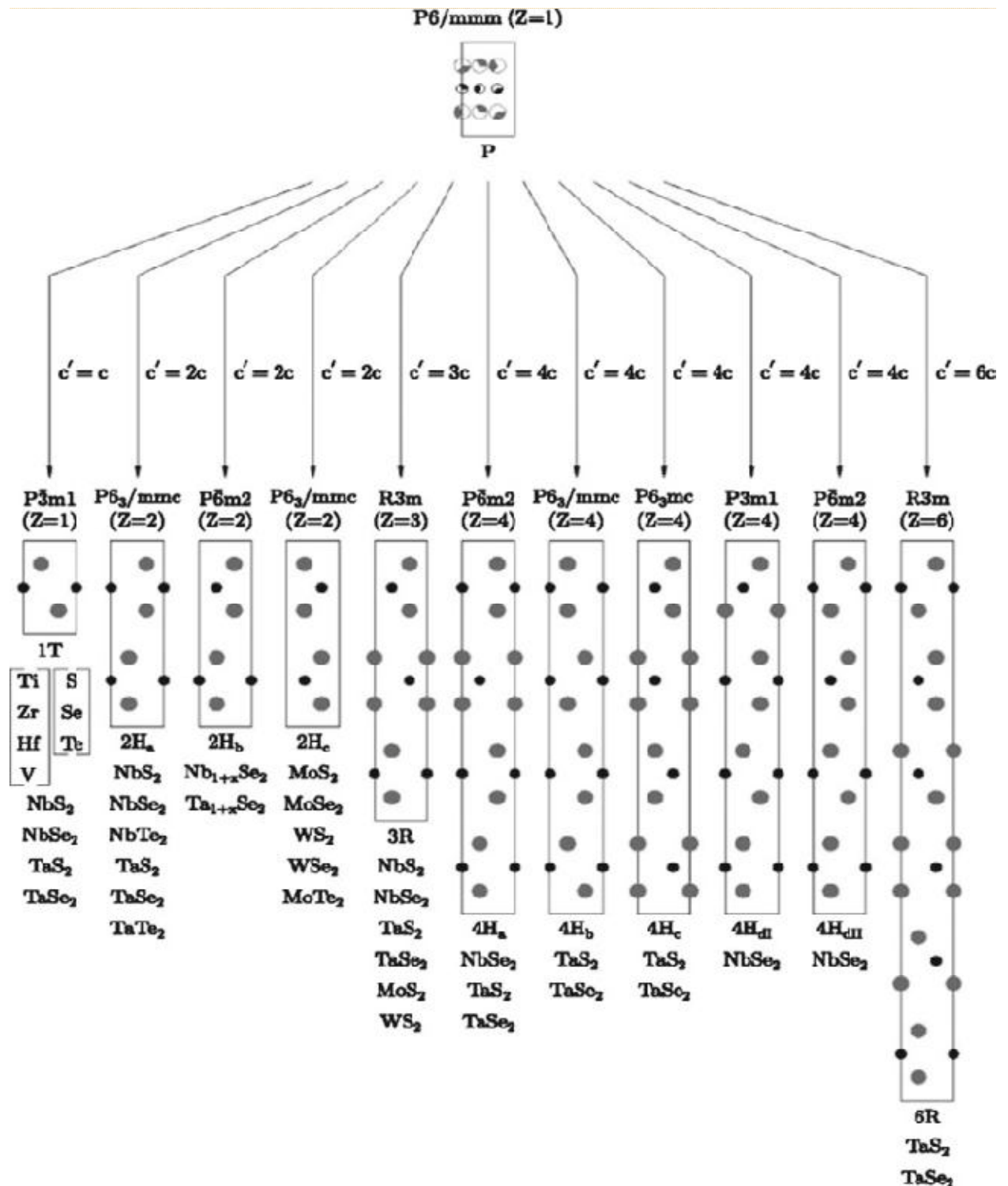
Parfois, le même TMD peut être trouvé dans plusieurs polymorphes. Par exemple, le MoS<sub>2</sub> naturel se trouve généralement dans la phase 2H, alors que le MoS<sub>2</sub> synthétique

contient souvent la phase 3R [19].Ce dernier est généralement formé à des pressions et températures élevées (la phase 3R du MoS<sub>2</sub> est obtenue à 40 kbar et à 1500 ° C [21]).



**Figure. I-4** Schéma des polytypes structuraux de TMDs de gauche à droite 1T (symétrie tétragonale, une couche par répétition, coordination octaédrique du métal), 2H (symétrie hexagonale, deux couches par répétition, coordination prismatique trigonale) et 3R (symétrie rhomboédrique, trois couches par maille, coordination prismatique trigonale). Les triangles remplis de jaune indiquant la position spatiale des atomes de chalcogène. Pour les polytypes 1T et 2H, les vues de dessus sont également indiquées. Notez que dans ces images, les triangles jaunes indiquent les positions spatiales des espèces de chalcogènes dans une seule couche. [3]

Il convient de noter que, dans les deux cas, la coordination des métaux est une structure prismatique trigonale sous-jacente au fait que la coordination des métaux au sein des sandwichs n'est pas affectée par la séquence d'empilement.



**Figure. I-5** Mécanismes de l'ordre conduisant à la formation des 11 structures de polytype observées dans les matériaux TMDs. Les polytypes sont représentés par des projections  $(11\bar{2}0)$  de leurs structures hexagonales. Les petits cercles représentent les atomes de métal et les grands cercles les chalcogènes. Le remplissage partiel des cercles de la structure P indique l'occupation positionnelle [20].

### **I-2-2 Onde de densité de charge dans les TMDs (CDW : Charge-density- Wave) et l'interaction avec la Supraconductivité(SC):**

Les ondes de densité de charge (CDW) dans les solides de faible dimension sont un sujet de recherche qui n'est pas assez récent mais qui reste très difficile. Il y a maintenant près de 40 ans de la découverte de la CDW dans les TMDs et cette classe de cristaux lamellaires initié la popularisation du concept d'un CDW [22-25].

Les ondes de densité de charge (CDW) est une forme d'instabilité de réseau électronique couplée que l'on trouve dans des matériaux à très faible dimensionnalité. La force motrice de l'instabilité est la réduction de l'énergie des électrons dans le matériau, conséquence de l'établissement d'une modulation périodique spontanée du réseau cristallin avec un vecteur d'onde approprié. La symétrie de l'état CDW est très sensible à la structure électronique du matériau hôte. Une onde de densité de charge a été observée dans des composés quasi-unidimensionnels, des supraconducteurs à haute température, des manganites et bien d'autres. De manière conventionnelle, la nidification (nesting) de la surface de Fermi est le mécanisme dominant et manuel de la CDW. Cependant, il n'explique pas le CDW dans les dichalcogénures de métal de transition à structure (2H-TMD), qui sont en fait les premiers matériaux bidimensionnels avec CDW découverts en 1975. Même après trois décennies de recherche intensive sur ce sujet, le mécanisme de CDW dans les 2H-TMDs reste mystérieux et controversé. [26]

Bien que beaucoup de choses aient été dévoilées sur les propriétés structurales et électroniques de TMDs et sur la nature de leurs différentes phases CDW. Néanmoins certains aspects importants de la transition de phase CDW dans ces matériaux sont traités qualitativement par des modèles et discutés en termes d'instabilité de Peierls, anomalie géante de Kohn, l'imbrication des bandes de niveau de Fermi, l'effet Jahn – Teller ou les états isolants excitoniques ne permet pas la compréhension en profondeur comment et pourquoi les CDW sont formées dans ces systèmes. Dans certains travaux récents, le rôle important du fort couplage électronique a été signalé [27–30] et l'idée d'un liquide excitonique préformé a été également explorée [31, 32].

Pour comprendre la transition CDW inhabituelle, il est essentiel d'obtenir une image complète des changements subtils de structure électronique à basse énergie lors de la transition CDW. En combinant un analyseur d'électrons et le faisceau intense de photons d'un accélérateur synchrotron ou d'une lampe à décharge d'hélium à flux élevé, la spectroscopie



moderne à photoémission résolue angulairement (ARPES : Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) permet d'atteindre des résolutions d'énergie et de quantité de mouvement suffisantes pour résoudre ce problème. [26]

Quelques informations ont été également obtenues à partir de la classification dans le domaine-temps des isolateurs d'ondes à densité de charge [33], dans laquelle l'ARPES en temps résolu a été utilisée pour accéder aux contributions relatives des interactions électron-électron et électron-phonon à l'ordre électronique dans l'espace du moment[34].

A côté de cela, la coexistence de la supraconductivité (SC) dans certains TMDs a créé un nouveau défi pour comprendre clairement le mécanisme de la CDW.

L'interaction entre la supraconductivité (SC) et les ordres de la CDW a été un problème sérieux dans les supraconducteurs à haute température tels que les cuprates et les supraconducteurs à base de fer. La découverte récente d'une phase d'onde de densité de charge (CDW) au milieu de la région du pseudo-gap des cuprates a ravivé l'intérêt accordé à l'interaction entre la SC et les ordres de la CDW dans d'autres supraconducteurs non conventionnels, tels que le métal de transition de dichalcogénures lamellaires, en particulier le composé le plus étudié 2H-NbSe<sub>2</sub>. Ce système fascine les chercheurs depuis des décennies en raison de la coexistence microscopique des états CDW ( $T_{CDW} = 33$  K) et SC ( $T_c = 7,2$  K). Le couplage entre les deux ordres à longue portée est apparemment responsable de l'apparition du mode insaisissable d'amplitude bosonique de Higgs du supraconducteur, révélé par la diffusion Raman sur 2H-NbSe<sub>2</sub>. [35]

Malgré des efforts intenses, toutefois, une question clé concernant la nature du couplage des deux ordres dans ce système est toujours en discussion. Ces dernières années, l'image classique de faible couplage dans laquelle CDW et SC se font concurrence pour des parties de la surface de Fermi a été remise en question par la prise de conscience du couplage électron-phonon très fort en raison du confinement bidimensionnel de la couche de Nb [36-40]. Dans une telle situation, l'image du champ moyen habituel d'un ordre CDW avec une amplitude et une phase rigide disparaissant à  $T_{CDW}$  ne peut plus être valable, car l'ordre CDW à courte portée ainsi qu'un intervalle dans le spectre électronique a été observé en dehors de la phase ordonnée à longue portée [41].

La situation dans 2H-NbSe<sub>2</sub> est compliquée par la structure électronique complexe de ce matériau et par la SC multi-bandes qui apparaît à deux intervalles effectifs [42]. Différentes

lacunes supraconductrices sur différentes feuilles de surface de Fermi ont été déduites de l'étude par spectroscopie de photoémission résolue angulairement (ARPES) par Yokoya et al. [43] et à partir des mesures de conductivité thermique par Boaknin et al. [44], Kiss et al. [45], ils ont proposé que la CDW renforce réellement la SC, à cause de la corrélation engendrée par le plus grand couplage électron-phonon et les plus faibles vitesses de Fermi aux mêmes points ' $k$ '. Borisenko et autres [46] ont observé des arcs de Fermi, suggérant que la CDW innihile la formation d'un ordre supraconducteur en espaçant la partie imbriquée de la surface de Fermi.

La dépendance à la pression de  $T_{CDW}$  et  $T_c$  est un autre moyen d'étudier l'interaction entre les ordres SC et CDW. Leroux et al. [47] suggèrent que la dépendance à la pression et à la température de la dispersion de phonons, observée par diffusion inélastique des rayons X, renforce l'insensibilité de  $T_c$  à la transition CDW. Cependant, Feng et al. [48] ont signalé un vaste régime de fluctuations de paramètres d'ordre dans la diffraction des rayons X (à  $T = 3,5$  K) et l'ont attribué à la présence d'un point critique quantique CDW ( $P_{CDW} = 4,6$  GPa) enfoui sous le dôme supraconducteur. Ils ont également affirmé que cela est partiellement compatible avec l'augmentation de  $T_c$  sous pression jusqu'à environ 4,6 GPa [49].

Une autre façon de sonder les états CDW et SC consiste à introduire un désordre non magnétique de type ponctuel [50–54]. L'irradiation aux électrons, qui s'est avérée susceptible de créer un désordre atomique pur sans dopage du système, comme l'indiquent les mesures de l'effet Hall, est un outil efficace pour influencer à la fois la SC et les autres ordres [55,56].

Selon les premières études sur l'effet de l'irradiation électronique sur  $NbSe_2$  par Mutka et al. [50], une augmentation de  $T_c$  a été rapportée mais attribuée à un SC inhomogène. Ce résultat a été théoriquement discuté par Grest et al. [51] et Psaltakis et al. [57], mais la preuve directe déterminant l'effet du désordre distribué de manière homogène sur l'interaction entre les états CDW et SC est toujours manquante.

### **I-2-3. Liaison inter-couche de Van der Waals (vdW) :**

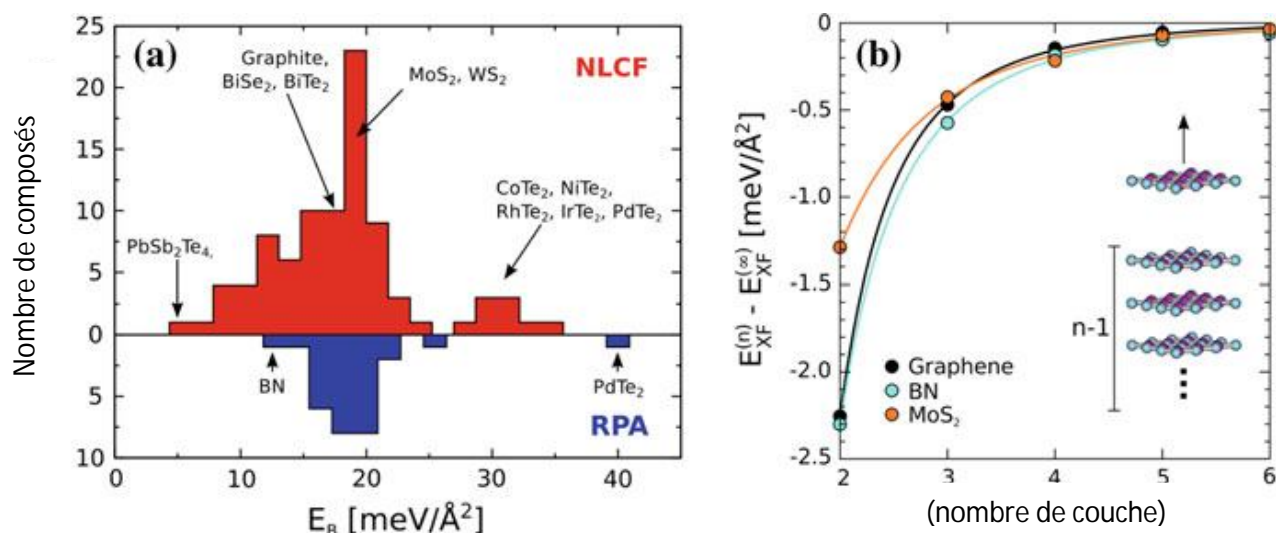
En chimie-physique, le terme «interaction de vdW» est généralement utilisé pour décrire la somme des forces attractives ou répulsives entre des entités moléculaires (ou entre des groupes d'une même entité moléculaire) autres que celles dues à la formation de liaisons ou à l'interaction électrostatique d'ions ou groupes ioniques entre eux ou avec des molécules neutres. Le terme inclut: dipôle–dipôle, dipôle–dipôle induit et forces de London (dipôles induits–dipôles induits instantanément). Le terme est parfois utilisé vaguement pour

l'ensemble des forces intermoléculaires attractives ou répulsives non spécifiques [58]. Par conséquent, dans la plupart des cas, le terme «liaison de van der Waals» n'a pas d'autre sens que la liaison entre les couches triples qui n'est pas covalente et qui est nettement plus faible que les liaisons intra-couche covalentes. Zallen et al. [59] notent que « l'hypothèse des forces de vdW est habituellement un fait employé en l'absence d'une meilleure information et un aveu d'ignorance de la nature détaillée de l'interaction intermoléculaires ». La preuve expérimentale de la liaison inter-couche beaucoup plus faible comparée aux liaisons inter-couches provient de la diffusion Raman ([60, 61]) et, bien entendu, du fait que ces matériaux peuvent être facilement exfoliés.

L'énergie vdW, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour exfolier les cristaux en couches, ou pour la suppression d'une couche unique de la surface du composé en volume (bulk), a été estimée à partir d'expériences [62, 63] et de simulations [64, 65]. Les valeurs expérimentales pour NbSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> et MoTe<sub>2</sub> obtenues par des techniques telles que la chromatographie en phase gazeuse inverse se situaient dans un intervalle allant de 45 à 120 mJ/m<sup>2</sup> [62, 63], ce qui est comparable à l'énergie de surface du graphène. Ceci peut être comparé aux résultats de simulation obtenus à l'aide de techniques de calcul avancées, où les énergies inter-couches pour différents TMDs se trouvent dans un intervalle assez étroit de 13–21 meV/Å<sup>2</sup> [66]. Egalement, il a été constaté que l'énergie d'exfoliation est très proche à l'énergie de liaison inter-couche. La distribution des énergies de liaison pour divers composés de vdW est illustrée sur **la figure. I-6-(a)**. Il convient également de noter que l'énergie d'exfoliation dépend de l'épaisseur de la phase «en volume» (**figure. I-6-(b)**).

Il peut être intéressant de noter que les simulations informatiques donnent des énergies de liaison inter-couches presque similaires pour MoS<sub>2</sub> et MoTe<sub>2</sub>, alors que les énergies de surface expérimentales sont nettement plus importantes pour ce dernier, qui rappelle les interactions entre les chaînes plus fortes dans le trigone 'Te' contre 'Se' [67]. Il est également intéressant de noter [63] que les valeurs expérimentales de l'énergie de surface sont inférieures aux prévisions de la simulation.

On note aussi, que malgré la présence de liaisons vdW, les TMDC possèdent généralement un point de fusion très élevé dépassant 1000°C, par exemple  $T_f(\text{NbSe}_2) > 1300^\circ\text{C}$  [6]. Ce qui n'est pas plausible avec les autres matériaux à base de chalcogénure avec des liaisons de vdW.



**Figure. I-6-(a)** Distribution des énergies de liaison des TMDC estimée à l'aide de deux méthodes différentes (NLCF et RPA). La grande majorité des composés se situe dans l'intervalle 13–21 meV/Å<sup>2</sup>. Certains composés particuliers sont marqués. **(b)** Energie nécessaire à l'exfoliation d'une seule couche d'une structure multicouche en fonction du nombre de couches  $n$ , comme indiqué schématiquement dans l'encadré [66].

Par exemple, Se, dont la structure est constituée de chaînes liées par des liaisons covalentes (Se-trigonal) ou des cycles (Se-monoclinique) maintenus ensemble par des forces de vdW faibles, fond à 220 °C. En raison de la fusion, l'interaction entre les chaînes est brisée, mais les chaînes - et les propriétés conductrices - persistent au-dessus du point de fusion. La question de la controverse entre la présence de liaisons vdW et le très haut point de fusion a été abordée mais aucune explication définitive n'a été donnée [61].

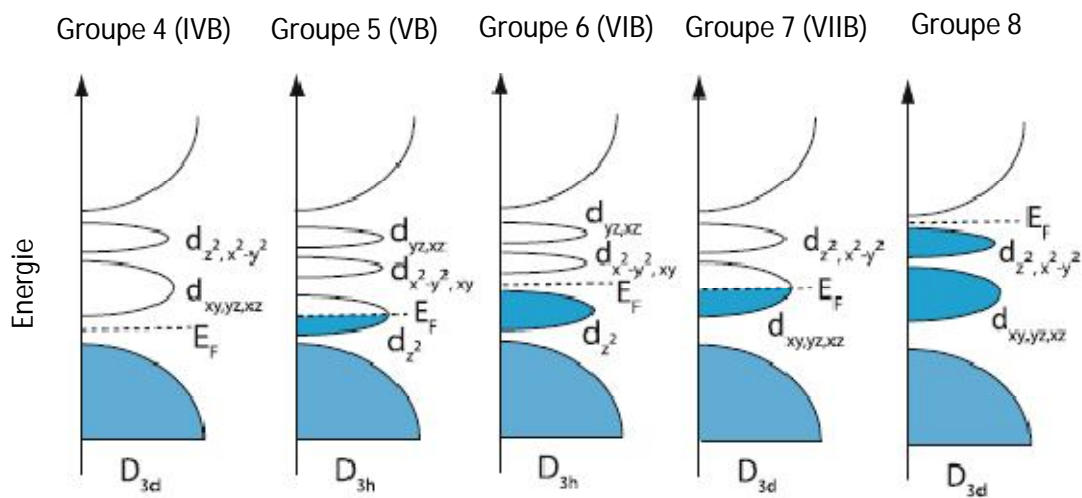
#### I-2-4. Structure électronique :

La structure électronique des TMDs dépend fortement de la géométrie de coordination et du nombre des électrons ' $d$ '. Dans les cas 2H et 1T, les bandes  $d$  non liées des TMDs se situent entre les bandes liaient ( $\sigma$ ) et anti-liaient ( $\sigma^*$ ), comme indiqué schématiquement à la **figure I-7**. Dans les structures à coordination octaédrique (avec la symétrie  $D_{3d}$ ), deux orbitales dégénérées sont formées, à savoir,  $e_g$  (contenant les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) et  $t_{2g}$  (orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ ) pouvant accueillir ensemble jusqu'à 6 électrons ' $d$ '. Dans la configuration prismatique trigonale ( $D_{3h}$ ), les orbitales se divisent en trois groupes:  $d_{z^2}$  ( $a_1$ ),  $d_{x^2-y^2} + d_{xy}$  ( $e$ ) et  $d_{yz} + d_{xz}$  ( $e'$ ) [68].

Les propriétés électroniques différentes des TMDs résultent du remplissage progressif de ces bandes. Si les orbitales les plus hautes sont partiellement remplies, le matériau est un métal; lorsque les bandes sont entièrement occupées, les matériaux deviennent des semi-

conducteurs. Bien que les atomes de chalcogène aient également un effet sur les propriétés (les bandes d s'élargissent avec une diminution concomitante de la bande interdite), cet effet est petit comparé à celui du métal de transition.

Il convient également de mentionner que, sur la base des différences marquées dans les spectres de réflectivité des TMDs du groupe IVB et du groupe VIIB, il a été soutenu qu'il existait une relation entre l'ionicité de la liaison et la coordination des métaux, la coordination octaédrique étant liée aux liaisons ioniques, alors que la prismatique trigonal était associée à une liaison covalente [69].



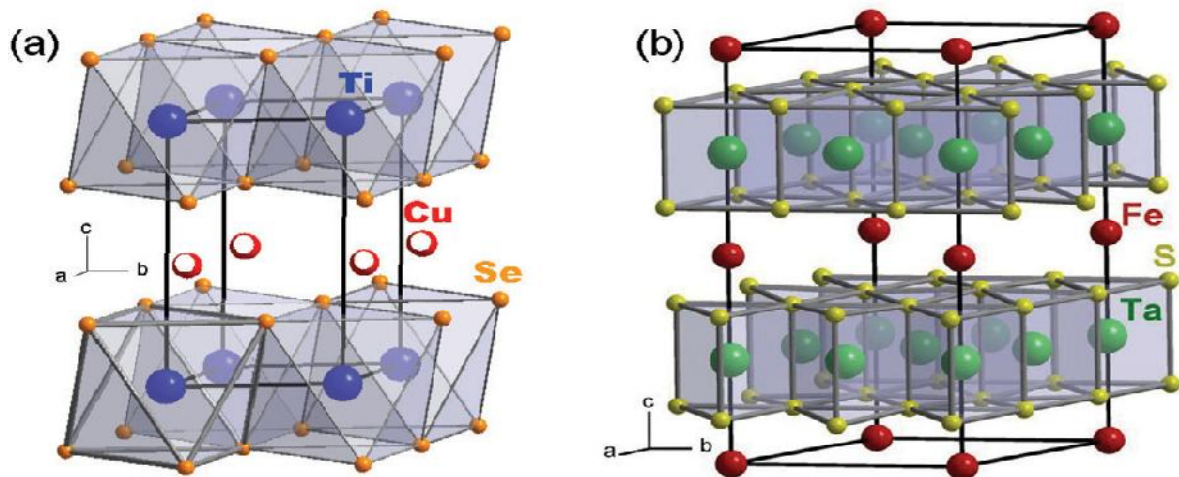
**Figure. I-7-** La DOS schématisée de TMDs lamellaires de différents groupes du tableau périodique. Notez les différentes splittings de l'orbitale 'd' dans les structures à géométrie prismatique octaédrique et trigonale des métaux de transition. Les symboles sous la DOS décrivent les symétries des structures.

### I-2-5. Intercalation et dopage des dichalcogénures de métaux de transition:

En plus de dopage simplement sur un site atomique [70], la nature en couches des TMDs ouvre la possibilité d'intercaler des dopants entre les couches, comme un moyen de changer les propriétés du matériau, et en particulier l'absence de symétrie d'inversion aussi donne naissance à des nouvelles propriétés.

Un nouveau niveau de complexité, à la fois chimique et physique, est atteint dans ces systèmes TX<sub>2</sub>, lorsque différents complexes "M" sont intercalés [71] sur les sites de Van der Waals entre les couches (Figure I-8), pour former M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>. Les changements structuraux et chimiques associés à ces intercalations entraînent les changements dans les propriétés physiques, en fonction de la nature de l'intercalant "M":

- Des métaux donneurs de charges non magnétiques, tels que Li, Na, K ou Ca, ou Cu, Ag, Au, peuvent être introduits aux sites M, qui donne souvent des électrons à la bande de conduction. En conséquence, les interactions inter-couches deviennent considérables, de sorte que les nouvelles structures sont plus tridimensionnelles. Les changements correspondants dans la population des électrons fournissent des bases pour l'étude des transitions de surface de Fermi, et un moyen de régler les propriétés électroniques de manière contrôlable.  $\text{TiSe}_2$  s'est avéré être un cas exceptionnel, puisque l'intercalation de Cu [72, 73] ou Pd [74] a dévoilé des changements structuraux surprenants avec  $x$  (une augmentation contre-intuitive de l'espacement des couches), ainsi qu'un nouvel état SC (supraconducteur) à  $x$  fini, où le dopage de charge n'explique pas à lui seul la dépendance de la température supraconductrice avec  $x$ .



**Figure. I-8-**Structure cristalline de (a)  $\text{TiSe}_2$  et (b)  $\text{TaS}_2$ , avec coordination prismatique octaédrique ou trigonale du métal de transition, respectivement. L'intercalant (rouge) occupe les positions de Van der Waals entre les couches  $\text{TX}_2$ . Ref[74]

- L'effet structural opposé est obtenu grâce à l'intercalation de molécules organiques (généralement grandes) sur le site M. Jusqu'à un ordre de grandeur, l'augmentation de l'espacement inter-couches peut être obtenue lorsque M est une amine à longue chaîne, ou pyridine, [75] et les propriétés de presque une seule couche uniques peuvent être étudiées individuellement.
- L'effet le plus notable de l'intercalation des métaux de transition 3d ( $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$ ) est celui d'un état fondamental magnétiquement ordonné dans les composés  $\text{M}_x\text{TX}_2$  résultants. Bien que le magnétisme dépende fortement du choix de

M et des métaux de transition T, [76] la quantité d'intercalation dicte également les propriétés structurales et électroniques. [77]

- Remarquablement, pour  $T = \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$ , et  $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$  ou  $\text{Co}$ , les superstructures sont stabilisées pour  $x = 1/4$  ou  $1/3$  d'intercalant. L'ordre antiferromagnétique s'installe à basse température dans  $\text{Fe}_{1/3}\text{NbSe}_2$ ,  $\text{Fe}_{1/4}\text{NbSe}_2$ ,  $\text{Co}_{1/3}\text{TaS}_2$  ou  $\text{Ni}_{1/3}\text{TaS}_2$ , tandis que la plupart des autres complexes ordre ferromagnétique. Des moments magnétiques améliorés sont observés dans  $\text{Mn}_x\text{NbS}_2$ , et ceci a été attribué à l'hybridation entre les moments locaux et les électrons de conduction. Un comportement magnétique très imprévisible a été observé récemment lors de l'intercalation du Fe dans  $\text{TaS}_2$ , où, pour  $x = 1/4$ , une commutation brutale de l'orientation du domaine magnétique se produit à des champs magnétiques élevés (environ 4 T) et des températures relativement élevées (jusqu'à 100 K). [74]

Références :

- [1] Sajedeh. M, et al., Nature Reviews Materials 2 (2017) 33.
- [2]. Radisavljevic, et al. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 147–150 (2011).
- [3]. Splendiani, A. *et al. Nano Lett.* **10**, 1271–1275 (2010).
- [4]. Mak, K. F., et al. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
- [5]. Dickinson, R. G. & Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 1466–1471 (1923).
- [6]. Wilson, J. A. & Yoffe, A. D. *Adv. Phys.* **18**, 193–335 (1969).
- [7] R. Lv, et al., Nano Today 07 (2015) ,004.
- [8] L.H. Hihara, R.M. Latanision, Corrosion 48 (1992) 546.
- [9] R.H. Savage, J. Appl. Phys. 19 (1948) 1.
- [10] B.K. Yen, B.E. Schwickert, M.F. Toney, Appl. Phys. Lett. 84(2004) 4702.
- [11] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, Nature 360 (1992)444.
- [12] M.T. Lavik, T.M. Medved, G.D. Moore, ASLE Trans. 11 (1968)44.
- [13] T. W. Scharf, et al. Acta Mater. 54, 4731 (2006)
- [14] S. E. Skrabalak and K. S. Suslick, J. Am. Chem. Soc. 127, 9990 (2005).
- [15] A. Ennaoui, S. Fiechter, W. Jaegermann and H. Tributsch, J. Electrochem. Soc.133, 97 (1986)
- [16] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh and H. Zhang, Nature Chem. 5, 263 (2013)
- [17] M.A. Popescu, Non-Crystalline Chalcogenides (Kluwer Academic Publ, Dordrecht, 2000)
- [18] Alexander V. Kolobov, Junji Tominaga, Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides, Vol 239, Springer, 2016.
- [19] M. Chhowalla, et al. Nat. Chem. **5**(4), 263 (2013).
- [20] H. Katzke, et al. Phys. Rev. B **69**(13), 134111 (2004)
- [21] L.C. Towle, et al. Science **154**(3751), 895 (1966)
- [22]. J. Wilson, et al. Phys. Rev. Lett. **32**(16), 882 (1974)
- [23]. J.A. Wilson, et al. Adv. Phys. **24**(2), 117 (1975)
- [24]. W. McMillan. Phys. Rev. B **12**(4), 1187 (1975)
- [25]. K. Motizuki, *Structural Phase Transitions in Layered Transition Metal Compounds* (Reidel, Dordrecht, 1986).
- [26] D. W. Shen, et al. Physical Review Letters 99, 216404 (2007).
- [27] L.P. Gor'kov. Phys. Rev. B **85**(16), 165142 (2012)
- [28]. D. Shen, B. et al. Phys. Rev. Lett. **99**(21), 216404 (2007)
- [29]. J. Dai, E. et al. Phys. Rev. B **89**(16), 165140 (2014)
- [30]. A.C. Neto. Phys. Rev. Lett. **86**(19), 4382 (2001)
- [31]. S. Koley, et al. Phys. Rev. B **90**(11), 115146 (2014)
- [32]. S. Koley, et al. J. Phys, Cond. Matter **27**(18), 185601 (2015)
- [33]. S. Hellmann, et al. Nat. Commun. **3** (2012).



- [34]. K. Rossnagel. *J. Phys, Cond. Matter* **23**(21), 213001 (2011)
- [35] Kyuil Cho, et al. *Nat. Commun.* **9** (2018).
- [36] Moncton, D. E., et al. *Phys. Rev. Lett.* **34**, 734–737 (1975).
- [37] Inglesfield, J. E. *J. Phys. C Solid State Phys.* **13**, 17 (1980).
- [38] Varma, C. M. & Simons, A. L. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 138–141 (1983).
- [39] Weber, F. et al. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 107403 (2011).
- [40] Flicker, F. & van Wezel, J. *Nat. Commun.* **6**, 7034 (2015).
- [41] Chatterjee, U. et al. *Nat. Commun.* **6**, 6313 (2015).
- [42] Fletcher, J. D. et al. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057003 (2007).
- [43] Yokoya, T. et al. *Science* **294**, 2518–2520 (2001).
- [44] Boaknin, E. et al. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 117003 (2003).
- [45] Kiss, T. et al. *Nat. Phys.* **3**, 720–725 (2007).
- [46] Borisenko, S. V. et al. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166402 (2009).
- [47] Leroux, M. et al. *Phys. Rev. B* **92**, 140303 (2015).
- [48] Feng, Y. et al. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **109**, 7224–7229 (2012).
- [49] Berthier, C., et al. *Solid State Commun.* **18**, 1393–1395 (1976).
- [50] Mutka, H. *Phys. Rev. B* **28**, 2855–2858 (1983).
- [51] Grest, G. S., et al. *Phys. Rev. B* **25**, 4562–4569 (1982).
- [52] Hirschfeld, P. J. & Goldenfeld, P. *Phys. Rev. B* **48**, 4219 (1993).
- [53] Wang, Y., et al. *Phys. Rev. B* **87**, 094504 (2013).
- [54] Cho, K. et al. *Sci. Adv.* **2**, e1600807 (2016).
- [55] Prozorov, R. et al. *Phys. Rev. X* **4**, 041032 (2014).
- [56] Cho, K., et al. *Supercond. Sci. Technol.* **31**, 064002 (2018).
- [57] Marezio, M., *J. Solid State Chem.* **4**, 425–429 (1972).
- [58] A.D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd edn. (Blackwell Science, Oxford, 1997)
- [59] R. Zallen, et al. *Phys. Rev. B* **3**(12), 4257 (1971)
- [60] T. Sekine, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**(3), 1069 (1980)
- [61] J. Verble, et al. *Solid State Commun.* **11**(8), 941 (1972)
- [62] A.P. Gaur, et al. *Nano Lett.* **14**(8), 4314 (2014)
- [63] G. Cunningham, et al. *ACS Nano* **6**(4), 3468 (2012)
- [64] K. Weiss, J.M. Phillips. *Phys. Rev. B* **14**(12), 5392 (1976)
- [65] J.W. Jiang, et al. *J. Appl. Phys.* **117**, 124304 (2015)
- [66] T. Björkman, A. et al. *Phys. Rev. Lett.* **108**(23), 235502 (2012)
- [67] A.V. Kolobov, J. Tominaga, *Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena* (Springer Science & Business Media, Berlin, 2012)
- [68] R.L. Chu, et al. *Phys. Rev. B* **89**(15), 155317 (2014)

## Chapitre I : Etat de l'art sur les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs).

- [69] G. Lucovsky, et al. Phys. Rev. B **7**(8), 3859 (1973)
- [70] J. F. Revelli Jr. and W. A. Phillips. Journal of Solid State Chemistry, 9(2):176{186, February 1974.
- [71] R. H. Friend and A. D. Yoffe, Adv. Phys. 36, 1 (1987)
- [72 ] E. Morosan , et al. Nature Physics 2006 , 2 , 544 .
- [ 73 ] H. Barath , et al. Phys. Rev. Lett. 2008 , 100 ,106402 .
- [ 74 ] E. Morosan , et al. Phys. Rev. B 2010 , 81 .
- [ 75 ] F. R. Gamble , T. H. Geballe , *Treatise Solid State Chem.* , volume 3 . Plenum **1976**.
- [76] S. S. P. Parkin , R. H. Friend , Philos. Mag. B 1980 , 41 , 65 .
- [77] S. S. P. Parkin , R. H. Friend , Philos Mag. B 1980 , 41 , 95 .

Chapitre II

## Les matériaux magnétiques

**II-1. Introduction**

Du fait de leur nombreuses applications technologiques, les matériaux magnétiques ont, à l'échelle mondiale une importance économique comparable à celle des semiconducteurs. Les recherches entreprises ces dernières années et activement poursuivies aujourd'hui dans les laboratoires des pays industrialisés ont permis de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances toujours plus élevées [1].

Dans ce qui suit, nous allons rappeler brièvement les notions de base et quelques-uns des phénomènes gouvernant le magnétisme des solides et d'illustrer leur influence sur certaines caractéristiques de quatre grands groupes de matériaux magnétiques :

**II-2. Origine du moment magnétique atomique:****II-2.a) Moment magnétique orbital :**

L'existence du moment magnétique atomique est déterminée par le mouvement des électrons autour de l'atome qui crée des boucles de courant. On associe à ce mouvement un moment cinétique orbital  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$  et un moment magnétique orbital  $\vec{\mu}_L$  et qui sont liés entre eux par la relation :

$$\vec{\mu}_L = -\gamma \vec{L} \dots \dots \dots \text{(II-1)}$$

Les vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{\mu}_L$  sont colinéaires mais de sens opposé.  $\gamma = \frac{\|\vec{\mu}_L\|}{\|\vec{L}\|} = \frac{e}{2m_e}$  est la *rapport gyromagnétique* classique de l'électron et a pour valeur  $9.10^{10} \text{ rd s}^{-1}(\text{Tesla})^{-1}$ . Ceci signifie que le module du moment magnétique  $\|\vec{\mu}_L\|$  est beaucoup plus grand que celui du moment cinétique  $\|\vec{L}\|$ .

Le moment cinétique  $\vec{L}$  de l'électron par rapport au noyau est lié à un *nombre quantique orbital*  $\ell$  par la relation :  $\|\vec{L}\| = \sqrt{\ell(\ell + 1)}$ . La projection de  $\vec{L}$  sur l'axe des z,  $L_z$ , est quantifiée et elle peut prendre les valeurs :  $L_z = m_\ell \hbar$  sachant que  $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$ . Compte tenu de la quantification de la norme du moment cinétique orbital  $\vec{L}$  sa norme devient  $\|\vec{L}\| = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar$ .

De la relation (II-1) entre le moment cinétique angulaire  $\vec{L}$  et le moment magnétique  $\vec{\mu}_L$ , on en déduit que la norme du moment magnétique est également quantifiée d'où on peut écrire finalement le module du moment magnétique comme suit :

$$\|\vec{\mu}_L\| = \gamma\sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar = \frac{e\hbar}{2m_e}\sqrt{\ell(\ell + 1)} = \mu_B\sqrt{\ell(\ell + 1)} \dots \dots \dots (II-2)$$

Sachant que  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{J (Tesla)}^{-1}$  ou en  $A \cdot m^2$  est le magnéton de Bohr [2-3].

**II-2.b) Moment magnétique intrinsèque de l'électron et des nucléons :**

Des expériences concernant les effets des champs d'induction magnétique sur l'atome (effet Zeeman et expériences de Stern et Gerlach) ont montré que l'électron possède un moment cinétique de rotation propre appelé "spin". (figure.II-1) Le carré du moment cinétique  $\vec{S}$  de rotation propre de l'électron est quantifié suivant la relation :

$$\|\vec{S}\|^2 = S(S + 1)\hbar^2.$$

La projection  $S_z$  sur l'axe  $\vec{Oz}$  (direction du champ magnétique  $\vec{H}$ ) est également quantifiée suivant la relation:

$$S_z = m_s\hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar$$

Les valeurs  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  sont communément appelées "nombres quantiques de spin".

On peut associer à l'électron un moment magnétique intrinsèque de rotation propre  $\vec{\mu}_S$  dont le module est donné par :

$$\|\vec{\mu}_S\| = -g_s\gamma\|\vec{S}\| \cong -2\mu_B\sqrt{S(S + 1)} \dots \dots \dots (II-3)$$

$g_s$  est le facteur gyromagnétique de l'électron = **2,0023**  $\cong$  **2**

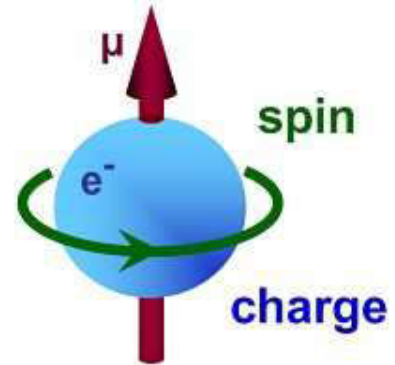


figure.II-1: rotation de l'électron autour de lui-même (spin)

Il est à noter que le moment magnétique des nucléons est **mille fois plus faible** que celui des électrons. Dans un atome ou une molécule, les propriétés magnétiques sont donc essentiellement dues aux électrons.

**II-2.c) Moment magnétique total :**

Le moment cinétique total noté  $\vec{J}$  d'un électron est la somme du moment cinétique orbital et de spin:  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Le moment magnétique total qui peut-être lui associer est donné par la relation :

$$\vec{\mu}_j = g_j \gamma \vec{J} = -g_j \mu_B \vec{J} \dots \dots \dots (II-4)$$

Où  $g_j$  est appelé facteur de Landé donné par la formule de Landé :

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2J(J+1)} \text{ avec } \|\vec{J}\| = \sqrt{J(J+1)} \text{ le nombre quantique total}$$

### II-2.d) Energie magnétique

L'énergie que possède l'atome lorsqu'il est placé dans le champ magnétique  $\vec{H}$  est donnée par la relation suivante:

$$E_j = \mu_j H = -g_j \mu_B m_j H \dots \dots \dots (II-5)$$

où  $m_j$  est le nombre quantique du moment angulaire total le long d'un axe fixe et prend les valeurs  $(2J+1)$  entre  $-J \leq m_j \leq +J$ . L'équation (II-5) indique que l'énergie est fonction du champ magnétique  $H$  et donnera une valeur non-nulle à l'aimantation [3-4].

### II-2.e) Aimantation et Susceptibilité magnétique:

**L'aimantation**  $\vec{M}$  est une grandeur vectorielle qui caractérise à l'échelle macroscopique le comportement magnétique d'un échantillon de matière. Elle a comme origine le moment magnétique orbital  $\vec{\mu}_l$  et le moment magnétique de spin  $\vec{\mu}_s$  des électrons. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume. Elle se mesure en ampères par mètre.

**La Susceptibilité magnétique** (notée  $\chi_m$  et de grandeur adimensionnelle) est la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique  $\vec{H}$ . La réaction est de deux types: l'aimantation du matériau s'accompagnant de l'apparition d'une force mécanique.

L'aimantation  $\vec{M}$  est proportionnelle à l'excitation magnétique appliquée  $\vec{H}$ , et la susceptibilité magnétique du milieu ou du matériau considéré est le coefficient de proportionnalité.[4-5].

- Dans le cas des matériaux isotropes:

➤ si la réponse est linéaire  $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$  et  $\chi_m$  est un scalaire,..... (II-6-a).

- si la réponse est non linéaire  $\chi_m$  est différentielle, elle est donnée par:

$$\chi_m = \frac{\partial M}{\partial H} \dots \dots \dots (II-6-b).$$

➤ Par contre lorsque le matériau est anisotrope, on a un tenseur  $[\chi_m]$  de susceptibilité magnétique:  $\vec{M} = [\chi_m]\vec{H}$ ..... ( II-6-c)

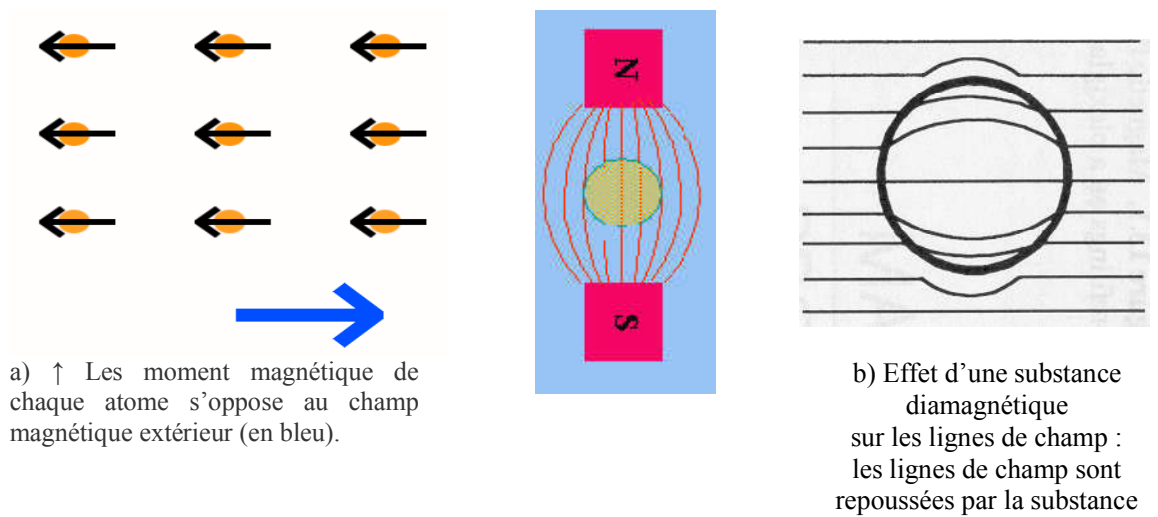
**Note :** Dans le système d'unités S.I., l'aimantation et le champ magnétique sont donnés en A/m. Ainsi, la susceptibilité magnétique est sans dimensions.

**II-3) Classification des matériaux selon les propriétés magnétiques**

La classification des matériaux suivant leur comportement magnétique se fait soit par la façon dont leur aimantation dépend du champ magnétique qui leur est appliqué. Soit à l'aide de la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  ou sa valeur et son signe changent d'un type à un autre. Dans les deux cas on distingue les cinq types suivants:

**II-3-a) Matériaux diamagnétiques:**

Quand, dans un matériau soumis à un champ magnétique, tous les électrons s'orientent dans le sens opposé au champ magnétique, (le champ magnétique modifie le mouvement orbital des électrons), alors l'aimant et le matériau se repoussent et le comportement induit est alors qualifié de **diamagnétique** (figure.II-2-a et b).



**figure.II-2: a)** ↑ Les moment magnétique de chaque atome s'oppose au champ magnétique extérieur (en bleu).  
**b)** Effet d'une substance diamagnétique sur les lignes de champ : les lignes de champ sont repoussées par la substance.

Sa susceptibilité diamagnétique  $\chi_m(\text{dia})$  est négative et petite :  $\chi_m(\text{dia}) \sim -1 \times 10^{-5}$ , elle est indépendante du champ appliqué et de la température.

Toutes les substances sont diamagnétiques car elles sont formées de charges positives et de charges négatives, donc le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière [6-7].

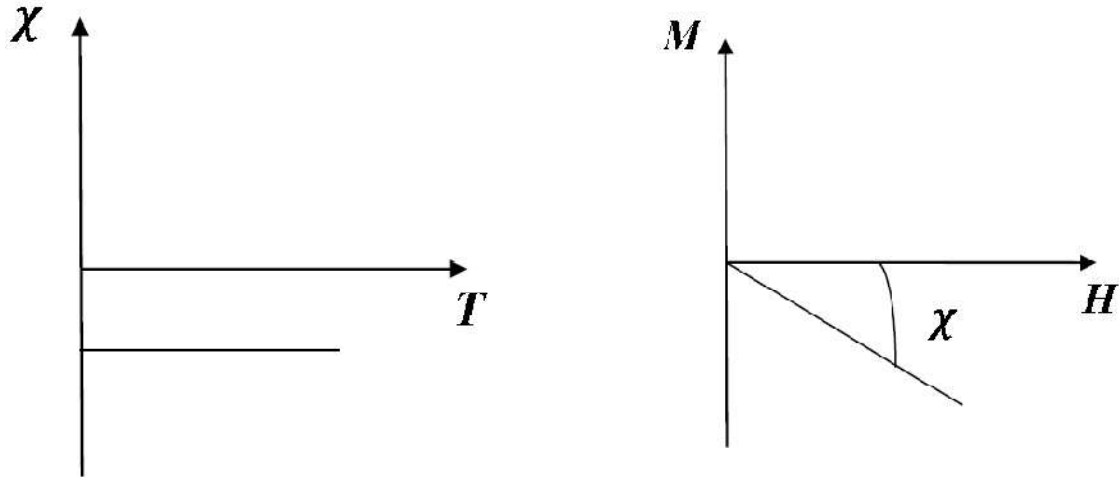


figure.II-3:

(a) Variation thermique de la susceptibilité. Elle est indépendante de la température

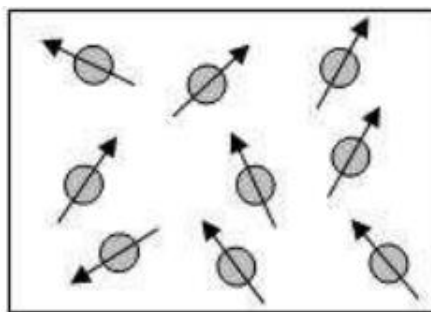
(b) L'aimantation en fonction du champ magnétique externe  $\chi_m(\text{dia}) < 0$

**Remarque :** Toutefois, dans des substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent, le diamagnétisme est masqué par un phénomène plus intense: le **paramagnétisme**.

**II-3-b) Matériaux paramagnétiques**

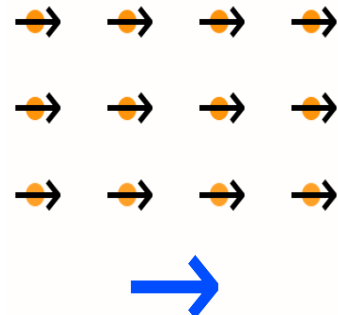
Le paramagnétisme est observé pour les substances qui possèdent des électrons non appariés et par suite un moment magnétique de spin  $\vec{\mu}_s$  couplé à un moment magnétique orbital  $\vec{\mu}_L$ .

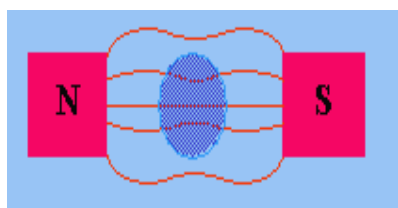
Lorsque les moments magnétiques n'interagissent pas entre eux, le comportement observé est de type **paramagnétique**. Les matériaux paramagnétiques s'aimantent uniquement en réponse à un champ appliqué et dans la même direction que ce champ (**figure.II.4**)



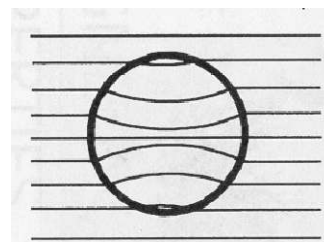
FigureII.4-a): Paramagnétisme des atomes libres

figure.II.4-b) Application d'un champ magnétique Les moments magnétiques de chaque atome s'alignent avec le champ magnétique extérieur (en bleu).





**Figure II.4-c)**  
Effet d'une substance paramagnétique sur les lignes de champ. Elles sont attirées par la substance



La susceptibilité paramagnétique  $\chi_m$  (para) est positive, supérieure en valeur absolue à celle des composés diamagnétiques:  $10^{-5} \leq \chi_m$  (para)  $\leq 10^{-2}$ , elle est indépendante du champ extérieur. Le matériau est légèrement attiré vers le champ magnétique extérieur (**fig. II-4-c**). Dans le cas de centres métalliques n'interagissant pas entre eux, le composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en **fonction de la température** suivant la loi de Curie [8-9]:

**II-3-c) Paramagnétisme des électrons localisés ( Loi de Curie ) [5-10] :**

Si les  $(2J + 1)$  niveaux de basse énergie sont thermiquement excités, ce qui est le cas même pour des températures basses car la répartition entre les niveaux d'énergie est de l'ordre de  $10^{-4}$  eV ( $\cong k_B T$  à  $T \cong 1$  K) pour des champs de 10 kG, on peut calculer l'aimantation  $\mathcal{M}$  par la relation par

$$\mathcal{M} = \frac{\partial F}{\partial H} \dots \dots \dots (II-7).$$

$F$  est l'énergie libre donnée en physique statistique par :  $F = -k_B T \ln Z \dots \dots \dots (II-8).$

Où  $Z$  est la fonction de partition :

$$Z = \sum_{m_j=-j}^{+j} e^{-\frac{g_j \mu_B m_j H}{k_B T}} \dots \dots \dots (II-9)$$

La série géométrique se somme sans peine et donne  $Z = \frac{\sinh[(2J + 1)x/2]}{\sinh x/2}$  où  $x = \frac{g_j \mu_B j H}{k_B T}$

En utilisant ( II-7) et ( II-8) on obtient :

$$\mathcal{M} = \frac{N}{V} g_j \mu_B j B_j(x) \dots \dots \dots (II-10).$$

$B_j(x)$  est la fonction de Brillouin qui s'écrit comme suit :

$$B_j(x) = \frac{(2J + 1)}{2j} \coth \left\{ \frac{(2J + 1)}{2j} x \right\} - \frac{1}{2j} \coth \left( \frac{1}{2j} x \right) \dots \dots \dots (II-11).$$



➤ Aimantation à saturation:

Dans le cas de champs très intenses et de basses températures, on suppose  $T \rightarrow 0$  dans un champ magnétique fini, dans ce cas  $\chi = \frac{g_j \mu_B j H}{k_B T} \rightarrow \infty$ , la fonction de Brillouin  $B_j(x)$  tend vers 1 et  $\mathcal{M}$  tend vers la valeur suivante :

$$\mathcal{M} = \frac{N}{V} g_j \mu_B j = \mathcal{M}_0 \dots \dots \dots (II-12).$$

C'est la situation, dite de saturation, où tous les moments magnétiques sont parallèles au champ appliqué. Cette situation ne peut arriver que pour de très hauts champs à très basse température.

Ce comportement n'est donc pas fondamental pour les substances paramagnétiques, mais il le sera pour les matériaux ferromagnétiques.

➤ En champ faible ou à haute température, on a :  $\chi = \frac{g_j \mu_B j H}{k_B T} \ll 1$  c-à-d.  $k_B T \gg g_j \mu_B j H$

$B_j(x)$  peut être remplacée par son développement en série :  $B_j(x) \cong \frac{(j+1)}{3j} x + \theta(x^3)$

ce qui permet de calculer la susceptibilité paramagnétique :

$$\chi_m = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H} \approx \frac{\mathcal{M}}{H} = \frac{N(g_j \mu_B)^2 j(j+1)}{3V k_B T} \dots \dots \dots (II-13)$$

Cette variation de  $\chi_m$  en  $\frac{1}{T}$  est la loi de Curie. Elle caractérise les systèmes paramagnétiques, avec des moments permanents, dont l'alignement est favorisé par le champ et contrarié par le désordre thermique. La susceptibilité paramagnétique est supérieure au diamagnétisme de Larmor par un facteur proche de 1000 à température ambiante.

On écrit fréquemment la loi de Curie sous la forme :

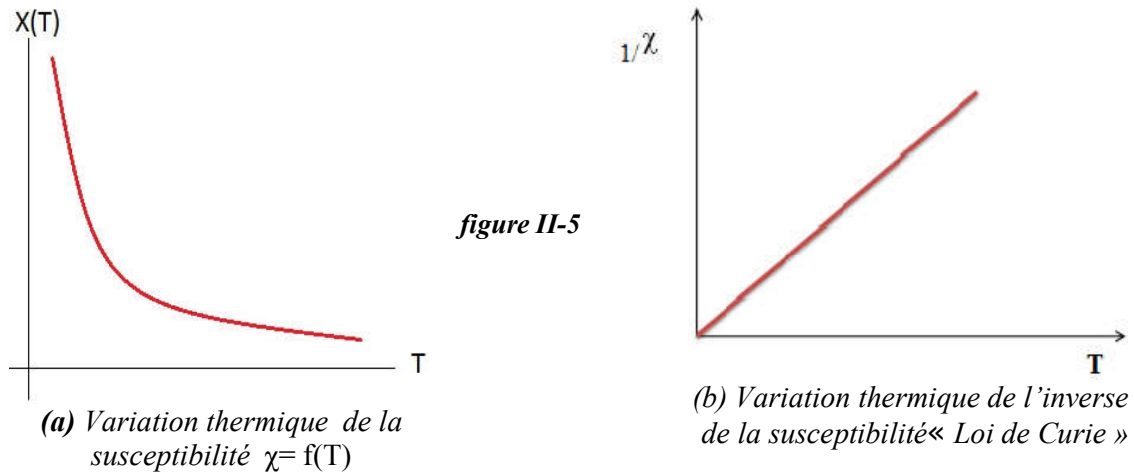
$$\chi_m = \frac{1}{3} \frac{N \mu_B^2 p_{eff}^2}{V k_B T} = \frac{1}{3} \frac{N \mu_{eff}^2}{V k_B T} = \frac{C}{T}$$

.....(II-14)

D'où  $p_{eff} = g_j \sqrt{j(j+1)}$  est le nombre effectif des magnétions de Bohr,  $\mu_{eff} = \mu_B p_{eff}$  est le moment magnétique effectif et  $C$  est la constante de Curie.  $\mu_B = \frac{eh}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ ,  $k_B = 1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$  et  $\mu_{eff} = \sqrt{3k_B C}$  qui peut être transformé en magnéton de Bohr  $\mu_{eff} = \sqrt{8C} \mu_B$ .

La mesure expérimentale de la susceptibilité paramagnétique  $\chi_m$  permet l'obtention de  $C$  et par conséquent l'obtention du moment effectif.

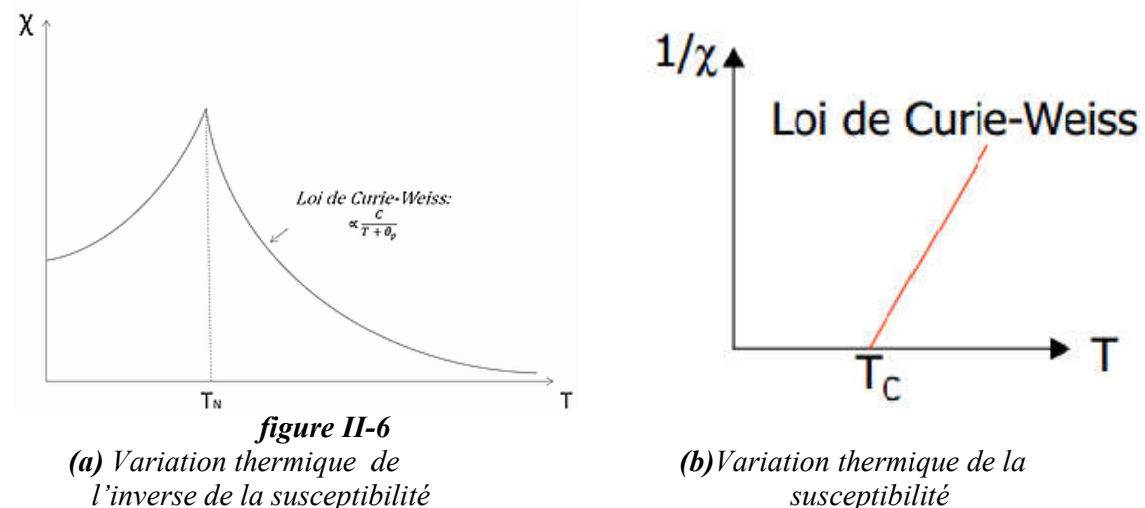
Les **figures II.5. a et b** montrent l'évolution de la susceptibilité magnétique  $\chi_m = f(T)$  et de  $1/\chi_m = f(T)$



Cette loi n'est suivie rigoureusement que par les molécules gazeuses, les sels minéraux en solution et certains solides. Ce sont des corps paramagnétiques parfaits. Dans le cas des solides en général, Weiss a proposé une loi modifiée comme suit:

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c} \dots \dots \dots (II-15)$$

$T_c$  est la température de Curie. Les **figures II.6. a et b** montrent l'évolution de la susceptibilité magnétique  $\chi_m = f(T)$  et de  $1/\chi_m = f(T)$ .



La loi de Curie-Weiss prévoit une singularité de la susceptibilité magnétique à la température  $T_c$  ; à cette température, la susceptibilité devient infinie, ce qui implique une aimantation

spontanée (aimantation non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur). Pour des températures égales ou inférieures à  $T_c$ , le matériau est dans une phase ferromagnétique.

Pour des températures  $T \gg T_c$  on trouve un bon accord avec la relation suivante :

$$\chi_m = \frac{C}{T-\theta} \dots \dots \dots (II-16)$$

c'est-à-dire une expression très proche de la loi de Curie-Weiss avec un paramètre  $\theta$  plus grand que la température de transition réelle  $T_c$ . Pour distinguer ce paramètre de la température de Curie, on l'appelle parfois température (ou constante) de Weiss.

### ***II-3-d) Paramagnétisme des électrons libres ( paramagnétisme de Pauli)***

#### ***Théorie de Pauli :***

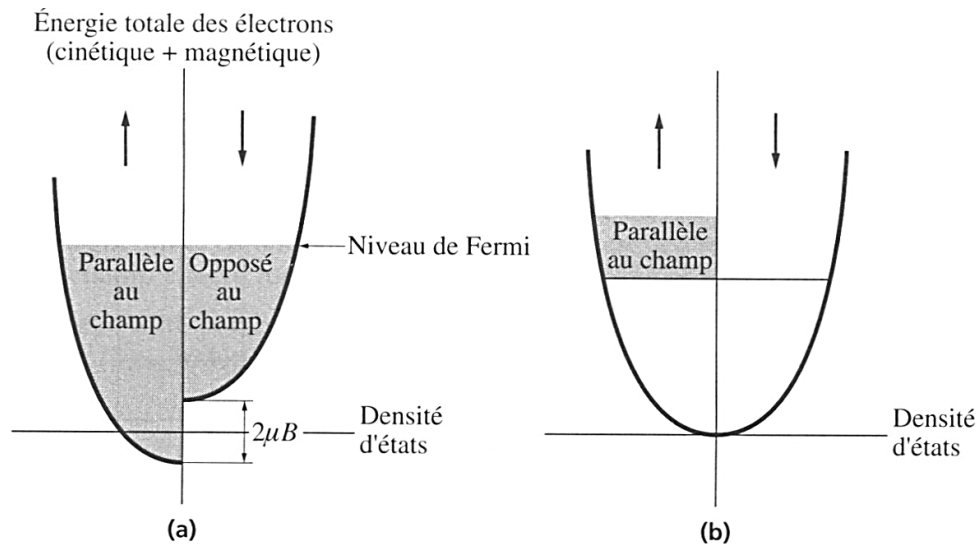
La théorie classique des électrons libres ne permet pas d'expliquer le faible paramagnétisme indépendant de la température des métaux non ferromagnétiques ainsi les valeurs expérimentales sont **100 fois plus faibles** que les résultats du modèle classique. Pauli propose alors avec succès d'utiliser la statistique de Fermi-Dirac dans le cadre de la théorie des bandes ce qui permet de rejoindre les résultats expérimentaux.

Quand un champ magnétique  $\vec{B}$  est appliqué, à une particule de moment magnétique  $\mu_B$ , la contribution énergétique est  $-\mu_B H$ . Seuls les électrons proches du niveau de Fermi ( $E_F$ ) ont une probabilité que leur moment magnétique s'oriente **parallèlement** ou **antiparallèlement** par rapport au sens du champ  $\vec{B}$ . Soit  $T_F$  la température de Fermi ( $E_F = k_B T_F$ ) seule la fraction  $\frac{k_B T}{E_F} = \frac{T}{T_F}$  d'électrons peut venir peupler les états de spin parallèle de plus haute énergie, grâce à l'énergie thermique  $k_B T$ , et contribuer à la susceptibilité magnétique. Ainsi on aboutit à la séparation des bandes en deux, l'une ayant le spin des électrons dans le sens du champ  $\vec{B}$ , l'autre regroupant les électrons au spin de sens opposé à celui du champ  $\vec{B}$ : (**figure. II-7**). [5-10]

Un critère supplémentaire stipule que les demi-bandes ne sont jamais au même niveau par rapport au niveau de Fermi ( $E_F$ ) mais que le remplissage des demi-bandes varie d'une quantité  $\delta(E) \sim \mu_B H$ , ainsi il y aura création d'une différence énergétique entre la demi-bande  $\downarrow$  et la demi-bande  $\uparrow$  de  $2\delta(E) = 2\mu_B H$

La susceptibilité liée aux électrons de conduction ou **susceptibilité de Pauli** est donnée dans ce cas par la relation suivante :

$$\chi_{pauli} \approx \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \frac{T}{T_F} \approx \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} \dots \dots \dots (II-17)$$



**figure II-7:** Séparation des bandes en deux, une pour les spins  $\uparrow \parallel \vec{B}$  et l'autre des spins  $\downarrow \nparallel \vec{B}$ .

- a) Les niveaux d'énergie dans les régions en grisé sont occupés. Le nombre d'électrons présents dans les bandes du haut et du bas s'ajuste de façon à rendre les énergies égales au niveau de Fermi. Apparition du décalage énergétique de  $\delta(E) \cong 2\mu_B B$ .
- b) Mise en évidence de l'excès d'électrons de spins  $\uparrow$  dans le champ magnétique.

#### Le modèle de Pauli vérifie que :

- la susceptibilité magnétique des électrons de conduction est indépendante de la température.
- La température de Fermi  $T_F$  étant de l'ordre de 104 K, la susceptibilité de type Pauli est bien inférieure d'un facteur 100 à la susceptibilité des ions libres (susceptibilité de type Curie).

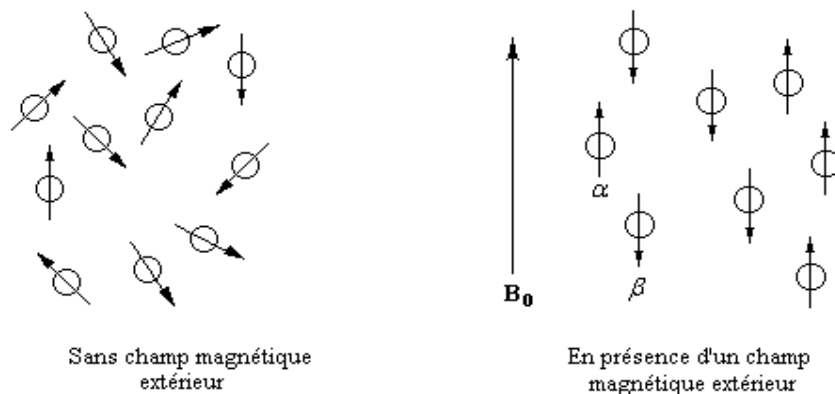
### **II-4) L'interaction d'échange de Heisenberg**

#### **II-4.a) Introduction**

La théorie des propriétés magnétiques des solides décrite précédemment fait l'hypothèse que les ions ou les électrons n'interagissent pas entre eux. Cette hypothèse, qui est une bonne première approximation pour les systèmes paramagnétiques, n'est certainement pas vérifiée dans les systèmes ferromagnétiques qui possèdent une aimantation spontanée. S'il n'y avait pas d'interaction magnétique, les moments magnétiques individuels seraient désordonnés en champ nul à cause de l'agitation thermique, et l'aimantation moyenne serait nulle. L'orientation parallèle des moments dans un ferromagnétique est due à leur interaction mutuelle. Dans d'autres solides, notés antiferromagnétiques, l'aimantation résultante est nulle,

cependant les moments sont aussi en interaction, mais elle favorise les orientations antiparallèles des moments magnétiques (voir *figure II-8*).

Il est important de réaliser que l'interaction magnétique entre les atomes est d'origine *électrostatique*, c'est en fait une conséquence du *principe d'exclusion de Pauli*.



*figure II-8: a) les moments magnétiques individuels seraient désordonnés en champ nul à cause de l'agitation thermique, et l'aimantation moyenne serait nulle, et ordonnés en présence d'un  $B_0$ .*

Les termes magnétiques proprement dits, tels que l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques portés par les atomes (ions) ou les électrons, sont beaucoup plus faibles, de l'ordre de  $10^{-4}$  eV. De même l'interaction spin-orbite n'est pas une source majeure d'interaction magnétique.

Dans ce § nous décrivons qualitativement l'origine de l'interaction entre les moments magnétiques, en prenant pour modèle la molécule  $H_2$  (système à 2 électrons interagissant).

**II-4.b) La molécule  $H_2$  –Etat triplet et Singulet**

L'hamiltonien d'une molécule  $H_2$  s'écrit comme suit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \dots \dots \dots (II-18)$$

Ou  $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$  est le potentiel d'interaction coulombienne électron-électron.

L'état stationnaire  $\Psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |S, M_s\rangle$  est le produit d'une fonction  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  orbitale qui satisfait (II-18) et d'une combinaison linéaire  $|S, M_s\rangle$  des 4 états de spin :  $|\uparrow\uparrow\rangle; |\uparrow\downarrow\rangle; |\downarrow\uparrow\rangle; |\downarrow\downarrow\rangle$ . Nous pouvons choisir la combinaison linéaire de telle sorte qu'elle ait une valeur définie du spin total S et de  $S_z$ . On peut construire les 4 états possibles  $|S, M_s\rangle$ :

$ 0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ \uparrow\downarrow\rangle -  \downarrow\uparrow\rangle]$ <p>L'état de spin <math>S=0</math> c'est l'état <i>singulet</i>, il change de signe lorsqu'on permute le spin des deux électrons.</p>	<p>Par contre les trois états de spin <math>S=1</math>, c'est l'état <i>triplet</i>, restent inchangés.</p> $ 1,1\rangle =  \uparrow\uparrow\rangle$ $ 1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [ \uparrow\downarrow\rangle +  \downarrow\uparrow\rangle]$ $ -1,-1\rangle =  \downarrow\downarrow\rangle$
--	--

$\Psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |S, M_s\rangle$  change de signe lorsqu'on permute les électrons (changement des variables de spin et d'espace). Cela signifie que la fonction d'onde spatiale  $\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  associée à l'état singulet doit être *symétrique* et que la fonction d'onde  $\psi_t(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  associée à l'état triplet est *antisymétrique*. Les valeurs propres  $E_s$  et  $E_t$  de  $\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  et  $\psi_t(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  seront donc différentes, et l'état fondamental sera de spin  $S = 0$  ou  $S = 1$  suivant les valeurs relatives de  $E_s$  et  $E_t$ . Il faut souligner que l'état de spin correspondant au niveau fondamental ne dépend que des valeurs propres associées à l'équation de Schrödinger (II-18), **qui ne dépend pas du spin** [6-11].

#### II-4.c) Calcul de l'écart énergétique entre les états triplet et singulet.

L'écart d'énergie  $E_s - E_t$  permet de connaître dans quelle mesure l'alignement antiparallèle des spins électroniques ( $S = 0$ ) est plus favorable que l'alignement parallèle ( $S = 1$ ). Cette différence d'énergie, qui ne dépend que des termes électrostatiques, est de l'ordre de grandeur des énergies électrostatiques ( $\sim 1\text{eV}$ ). C'est la source de l'interaction magnétique entre les ions.

Dans l'approximation de Heitler-London, dans la limite où la séparation entre les atomes est assez grande, la séparation d'énergie singulet-triplet est donnée par :

$$E_s - E_t = 2 \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left[ \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} \right) \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \right] \dots \text{(II-19)}$$

Comme  $(E_s - E_t)$  est un élément de matrice entre 2 états qui ne diffèrent que par l'échange des coordonnées des 2 électrons, on dit que la *différence d'énergie singulet-triplet* est due à un terme d'échange. Du point de vue des interactions magnétiques, on parle *d'interaction d'échange*.

Il faut remarquer que le terme (II-19) ne peut pas être obtenu dans l'approximation des électrons indépendants. Les concepts simples que nous avons utilisés en théorie des bandes ne permettent pas de rendre compte des interactions magnétiques.

Dans le cas des interactions magnétiques il est utile d'exprimer la dépendance du spin des états singulet et triplet en introduisant un Hamiltonien, dit **Hamiltonien de spin**  $\mathcal{H}^{spin}$ , qui dépend explicitement des spins  $S_1$  et  $S_2$  des électrons 1 et 2 de la molécule  $H_2$ .

Pour construire cet Hamiltonien, notons que :  $S_i^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{2} \right) = \frac{3}{4}$  de telle sorte que le spin total  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$  d'où on peut écrire :

$$S^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{3}{2} + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \dots \dots \dots (II-20)$$

Dans le cas d'un état singulet  $S^2 = 0$  cela implique que  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -\frac{3}{4}$  et pour un état triplet  $S^2 = 2$  le produit scalaire  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{4}$ , ainsi l'hamiltonien de spin s'écrit comme:

$$\mathcal{H}^{spin} = \frac{1}{4} (E_s + 3E_t) - (E_s - E_t) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \dots \dots \dots (II-21)$$

Il possède la valeur propre  $E_s$  pour l'état singulet et  $E_t$  pour l'état triplet. En redéfinissant le zéro de l'énergie, on peut écrire  $\mathcal{H}^{spin}$  comme :

$$\mathcal{H}^{spin} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \text{ ou } J = E_s - E_t \dots \dots \dots (II-22)$$

Comme  $\mathcal{H}^{spin}$  est le produit scalaire de  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ , si  $J > 0$  il favorise l'alignement parallèle des spins, on parle de couplage ferromagnétique et lorsque  $J < 0$ , ils tendent à aligner les spins dans des directions opposées (alignement antiparallèle), on parle alors de couplage antiferromagnétique. On peut aussi noter que  $\mathcal{H}^{spin}$  est isotrope, il faut introduire des termes qui brisent la symétrie rotationnelle dans l'espace des spins (par exemple l'interaction dipolaire ou le couplage spin orbite) pour rendre compte d'un couplage anisotrope.

Dans le cas d'un système formé d'un ensemble d'ions magnétiques, on généralise (II-22) en sommant sur toutes les paires d'ions :

$$\mathcal{H}^{spin} = - \sum_{i>j} J_{ij} S_i S_j \dots \dots \dots (II-23)$$

$\mathcal{H}^{spin}$  est dit Hamiltonien de **Heisenberg** et les  $J_{ij}$  sont les constantes d'échange[12-14].

**II.4.c) Superéchange de Kramer (ou d'Anderson) :**

L'échange observé dans la molécule  $H_2$ , qu'on appelle **échange direct** est toujours trop faible pour être le mécanisme dominant dans les solides magnétiques : la distance entre ions magnétiques est trop grande  $\sim 3$  à  $4 \text{ \AA}$  et le recouvrement entre orbitales centrées sur les 2 ions est trop faible, car il décroît exponentiellement avec  $|\vec{R}_{ij}|$ . Aussi convient-il de considérer, un autre mécanisme, appelé le **superéchange de Kramer**, ou **superéchange d'Anderson** [15-17].

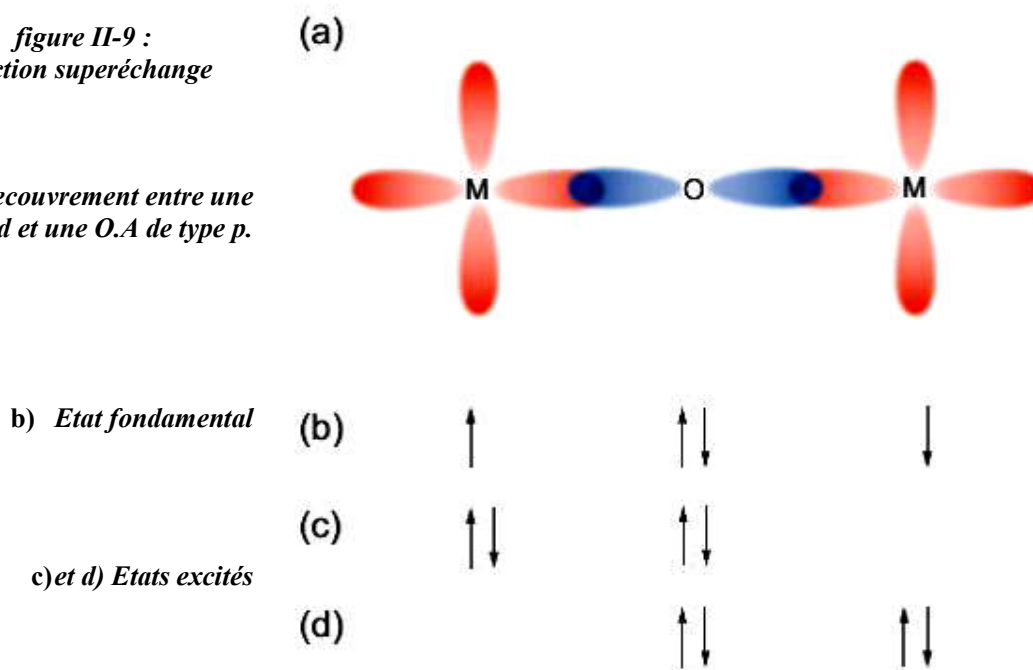
Dans ce mécanisme les spins localisés n'interagissent pas directement entre eux, mais par l'intermédiaire d'un atome non magnétique.

Par exemple dans les composés magnétiques isolants (ioniques) tels les oxydes, sulfures, halogénures de métaux  $3d$ , les ions magnétiques sont séparés par des ions non-magnétiques. Les électrons  $3d$ , d'ions magnétiques voisins n'ont pas d'interaction directe mais par l'intermédiaire de l'ion non-magnétique ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,...). Le cas le plus simple est celui où l'ion  $3d$  ne porte qu'un seul électron, recouvrement entre une orbitale atomique  $3d$  et une orbitale atomique de type  $p$ .

Il y a deux possibilités de l'apparition de cette interaction ou l'électron de l'ion non magnétique peut passer à l'un des deux ions magnétiques qui sera remplacé par l'électron de l'autre ion magnétique *figure II-9-c et d*

*figure II-9 :  
Interaction superéchange*

a) recouvrement entre une O.A.  $3d$  et une O.A. de type  $p$ .



Afin de déterminer le caractère FM ou AFM d'un tel couplage, plusieurs scientifiques ont établi un certain nombre de règles pour donner qualitativement le signe du superéchange [18-21].

D'une manière générale, la valeur et le signe de l'interaction de superéchange dépend du type d'orbitales ( $e_g$  ou  $t_{2g}$ ) mise en jeu, du nombre d'électrons  $d$ , ainsi que de l'angle  $M_1-O-M_2$ , donc de la symétrie locale autour des cations M (octa, tétra, carré plan .....).

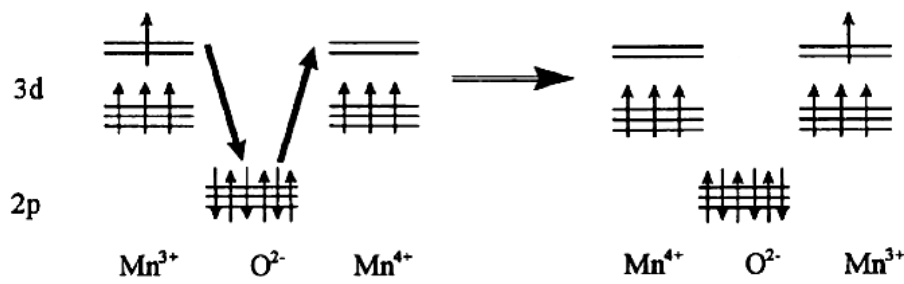


D'autres mécanismes d'échange sont connus, il s'agit, entre autres, du double échange de Zener[22] et l'interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida),

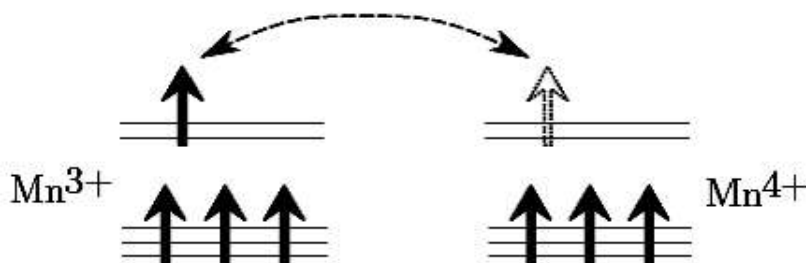
**II-4.d) Double échange de Zener :**

L'interaction de double échange est une interaction ferromagnétique qui correspond à l'interaction entre les cations d'une même espèce et de *valences différentes* (valence mixte), en d'autres mots de *spins différents* avec échange d'un électron de couche 3d via un atome non magnétique, par exemple entre Mn<sup>4+</sup> et Mn<sup>3+</sup> séparés par un ion d'oxygène.

La configuration du système (*figure II-10*), avant et après le transfert électronique, peut être décrite par les fonctions d'onde dégénérées  $\psi_1: (Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+})$  et  $\psi_2: (Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+})$ . L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle, conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.



$\psi_1: (Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+})$  et  $\psi_2: (Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+})$



*figure II-10 : Mécanisme du double échange : Cas de deux ions Mn<sup>3+</sup> et Mn<sup>4+</sup>.*

En raison de l'effet du champ cristallin, les orbitales "d" dégénérées peuvent être divisées en deux états "e<sub>g</sub>", et trois états "t<sub>2g</sub>" illustré sur la figure suivante (*figure II-11*) :

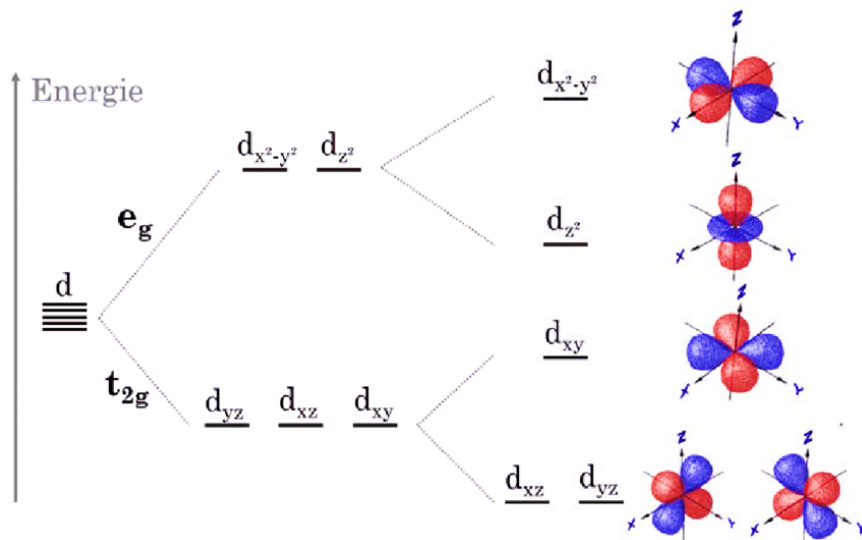


figure II-11 : dégénérescence de l'orbitale  $d$  en deux états " $e_g$ ", et trois états " $t_{2g}$ ".

Si le couplage de Hund dans un ion magnétique est plus fort que l'effet du champ cristallin, les spins dans chaque ion magnétique tendent à maximiser son spin total, ce qui conduit à un état de spin haut (*high spin*).

Dans le cas contraire où l'effet du champ cristallin est plus fort que celui du couplage de Hund, les électrons tendent à occuper les états de basse d'énergie, ce qui se traduit par un état de spin bas (*low spin*). Dans un état de spin haut (*high spin*), lorsqu'un électron saute d'un site à un autre, le spin de cet électron s'aligne dans la même direction que les autres électrons à cause du couplage de Hund dans l'ion magnétique. Ceci résulte en un alignement ferromagnétique (*figure II-12*).

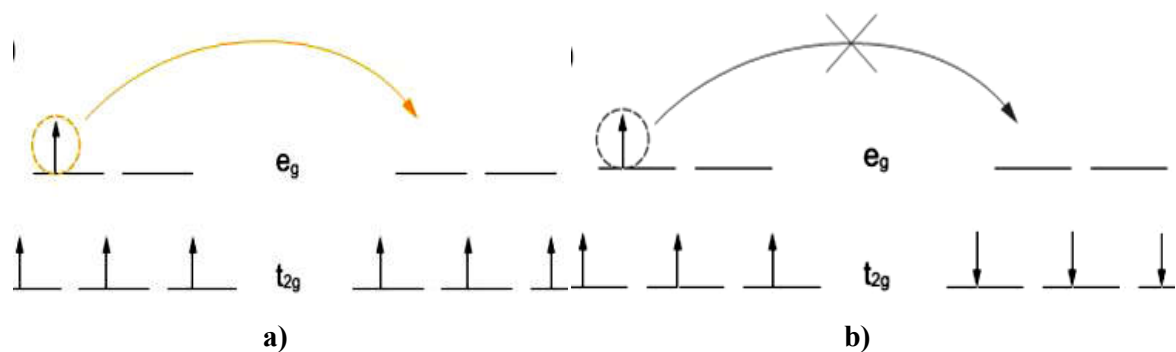
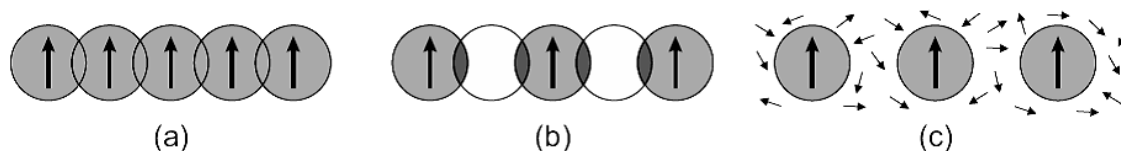


figure II-12 Interaction double échange. Un électron a la possibilité de sauter :

- (a) l'ion voisin est aligné dans la configuration ferromagnétique.
- (b) Impossible de sauter quand l'ion voisin est aligné dans la configuration antiferromagnétique

L'interaction du double échange suggère qu'un matériau est conducteur lorsqu'il est ferromagnétique et isolant lorsqu'il est antiferromagnétique [22-23].

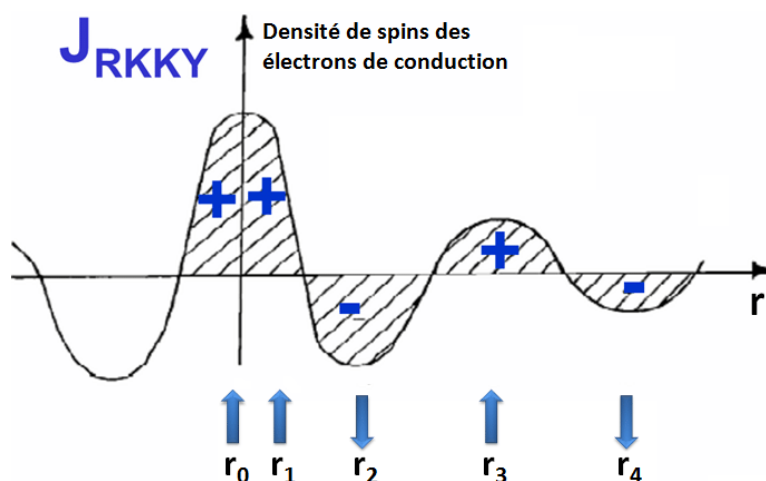


**Figure II.13** Illustration schématique des interactions d'échange.

- a) échange direct,
- b) superéchange, par l'intermédiaire d'électrons d'ions non magnétiques.
- c) échange indirect par l'intermédiaire des porteurs de charge itinérants [22-23].

#### **II-4.e) Couplage RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida):**

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares [25, 26, 27]. Ainsi, le couplage magnétique entre le spin  $\vec{S}$  de la couche  $f$  et le spin  $\vec{s}$  de la couche  $5d$  ( $6d$ ) induit une polarisation alternée en signe des électrons de conduction. Il en résulte une interaction d'échange indirect entre deux ions magnétiques via la bande de conduction, comme le montre la *figure II-14*.



**figure II-14** : Représentation schématique du caractère ondulatoire et alterné en signe des électrons de conduction dans un couplage RKKY

En raison de son caractère oscillatoire, le couplage magnétique de type RKKY peut être *ferromagnétique* ou *antiferromagnétique* en fonction de la distance qui sépare les deux ions magnétiques.

La théorie RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétiques-antiferromagnétiques d'une multicouche formée de deux matériaux magnétiques séparés par un métal non magnétique, oscillation dépendante de la distance entre les couches.

Dans le système des tri-couches (F1/NM/F2), les électrons de la couche non-magnétique acquièrent une polarisation au contact des deux couches ferromagnétiques. Cette polarisation décroît tout en s'éloignant de l'ion magnétique d'une manière oscillatoire, qui s'explique par la nature ondulatoire de ces électrons de conduction. Selon l'épaisseur de la couche séparatrice (NM), l'interaction RKKY entre les deux couches magnétiques peut passer d'un couplage ferromagnétique à un couplage antiferromagnétique.

La théorie, qui décrit ces oscillations et les effets d'interférence liés aux réflexions multiples sur les différentes interfaces, prédit une variation de l'énergie de couplage RKKY sous la forme :

$$E_{RKKY} = -I_0 \frac{d^2}{e^2} \sin(2k_F t_s) \dots \dots \dots (II-24)$$

Où  $I_0$  est la constante de couplage inter-couches,  $d$  est la distance interatomique dans le métal non-magnétique,  $e$  est l'épaisseur de la couche non-magnétique et  $k_F$  le vecteur d'onde relative au niveau de Fermi dans un gaz d'électrons [25,28,29].

L'application la plus significative de la théorie du couplage RKKY a été la magnétorésistance géante (GMR).

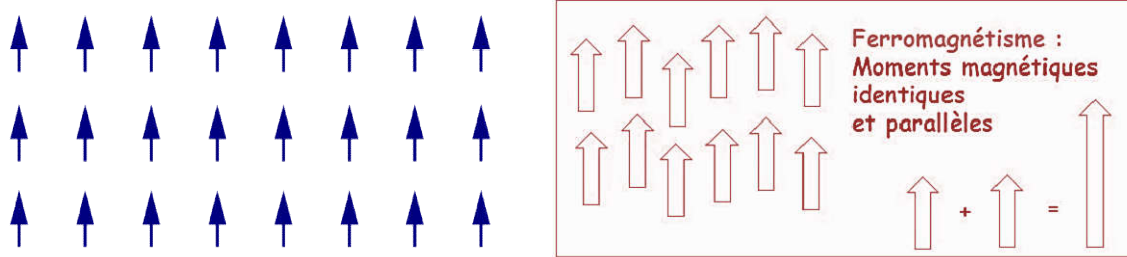
## **II-5) Ordre magnétique à longue portée**

### **II-5.a) Introduction**

Avec les interactions discutées précédemment, les moments magnétiques peuvent interagir entre eux et avoir des ordres magnétiques différents, tels que des états *ferromagnétiques* (FM), *antiferromagnétiques* (AFM) et *ferrimagnétiques* (FIM). Toutefois, lorsque la température augmente au-dessus de la température de transition de chaque ordre, les vibrations thermiques deviennent prédominantes et le matériau revient à l'état paramagnétique, où les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire. Les trois ordres magnétiques les plus courants sont : le ferromagnétique, l'antiferromagnétique et le ferrimagnétique, qui seront présentés brièvement dans ce qui suit :

### **II-5-b) Matériaux ferromagnétiques :**

L'ordre *ferromagnétique* (FM) est présent lorsque tous les moments magnétiques dans un réseau sont alignés spontanément dans la même direction (*figure II-15*).

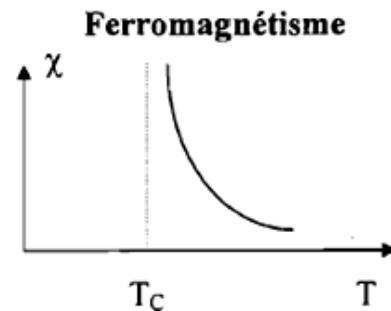


**figure II-15 :** *Ordre ferromagnétique: les moments magnétiques forment une aimantation spontanée.*

Cet alignement résulte du couplage de ces moments par une interaction mutuelle appelée *l'énergie d'échange*. Le système s'ordonne sans application du champ magnétique externe en dessous d'une certaine température critique *appelée Température de Curie :  $T_c$* [30-31].

- Le ferromagnétisme n'existe que dans les corps à l'état condensé. Il ne résulte donc pas d'une propriété atomique ou moléculaire, mais bien d'une interaction entre les atomes ou les molécules du matériau.

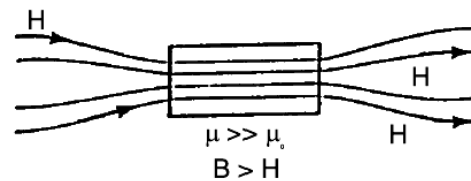
- Les corps ferromagnétiques se comportent comme des paramagnétiques au-dessus de la température critique  $T_c$ , et leur susceptibilité dépend de la température selon la loi de Curie-Weiss :  $\chi_m = \frac{C}{T-T_c}$  (**figure II-16**)



**figure II-16**  
*La loi de Curie-Weiss détermine la dépendance de la susceptibilité en fonction de la température au-dessus de la transition  $T > T_c$ .*

- Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est *positive* ( $\chi_m > 0$ ) et elle est généralement plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques.

Pour donner une idée, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$ , et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et  $10^4$ .



- le matériau est très fortement attiré vers le champ magnétique extérieur.

La relation entre l'aimantation  $\mathcal{M}$  et le champ magnétique  $H$  est non linéaire  $\chi_m = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H}$  et, par suite, la susceptibilité dépend du champ appliqué (**figure II-17-a**).

Tout comme les matériaux paramagnétiques, les matériaux ferromagnétiques sont saturés dans des champs magnétiques élevés. L'aimantation maximale possible pour ces matériaux est l'aimantation à saturation  $\mathcal{M}_s$  (figure II-17-b).

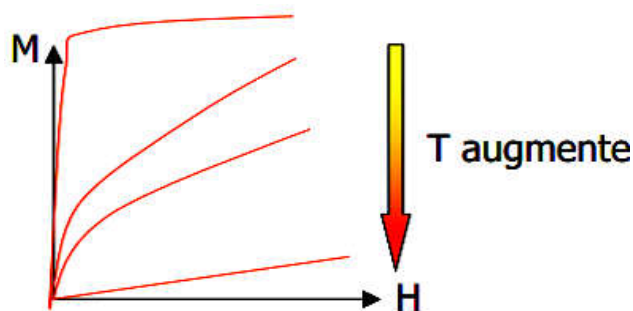


figure II-17-a:  
variation non-linéaire entre l'aimantation  $\mathcal{M}$  et le champ magnétique  $H$  pour différentes températures.

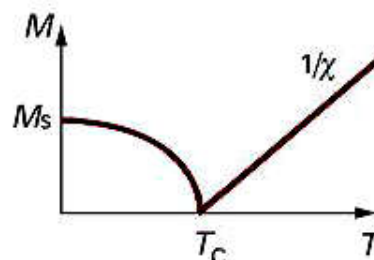


figure II-17-b  
Aimantation spontanée et susceptibilité magnétique en fonction de la température dans un matériau ferromagnétique.

Un matériau ferromagnétique se compose de nombreuses régions, appelées *micro-domaines de Weiss*, dans lesquelles tous les moments magnétiques atomiques sont alignés, comme le montre la figure II-18. Ainsi, chaque région a un vecteur d'aimantation en raison de l'alignement de tous les atomes du matériau ferromagnétique dans cette région. En l'absence du champ magnétique externe, différents domaines ont des orientations aléatoires et donc un matériau ferromagnétique possède une aimantation négligeable. En présence du champ magnétique extérieur, l'aimantation de chaque domaine prend le sens du champ externe.

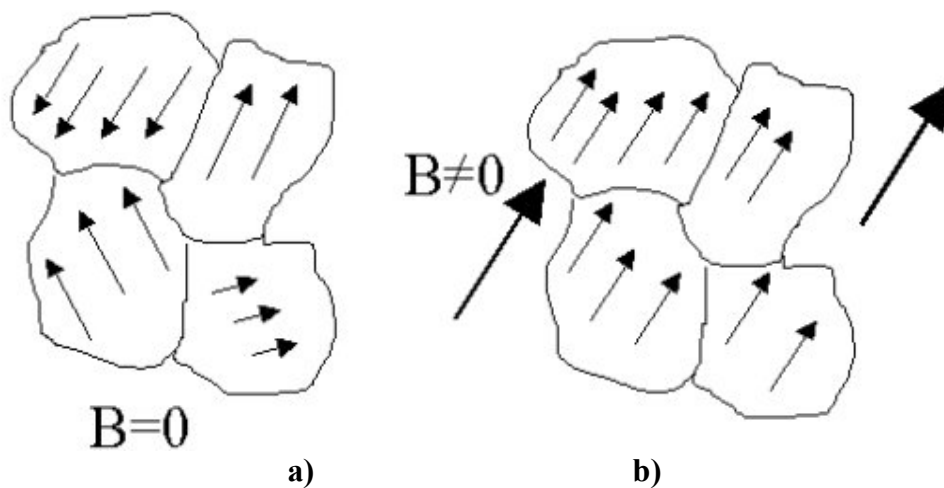


figure II-18: Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique externe  $B = 0$ . (b) en présence de champ magnétique externe  $B \neq 0$ .

**II-5-c) Le ferromagnétisme localisé dans « l'approximation du champ moyen »**

Les premières approches pour comprendre le ferromagnétisme ont été proposées par P. Weiss et portent le nom de la *théorie du champ moyen*. Elles permettent de rendre compte de la variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température et en particulier de sa disparition au-dessus d'une certaine température critique, dite *température de Curie*  $T_c$ . Elles permettent aussi de décrire le comportement qualitatif de la susceptibilité dans la phase paramagnétique, soit pour  $T > T_c$ . Cependant le comportement détaillé donné par cette théorie n'est pas toujours en accord avec l'expérience, en particulier l'évolution de l'aimantation  $\vec{\mathcal{M}}$  et de la susceptibilité  $\chi_m$  à des températures proches de  $T_c$  est mal reproduit.

Dans l'approximation du champ moyen, l'hamiltonien du système tenant compte de l'interaction d'échange de Heisenberg et d'un champ extérieur  $\vec{B}$  s'écrit :

$$\mathcal{H} = - \sum_i \sum_j J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B B \sum_i |\vec{S}_i| \dots \dots \dots (II - 25)$$

Ou  $i$  et  $j$  indiquent les sites sur lesquels sont localisés les spins. L'expression (II-25) est un Hamiltonien ferromagnétique si l'on choisit une constante d'échange  $J_{ij}$  positive. On admet par convention que l'énergie est minimum lorsque  $\vec{S}$  est aligné selon  $\vec{B}$ . Dans l'approximation du champ moyen on remplace le produit d'opérateurs  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  par le produit de l'opérateur de spin  $\vec{S}_i$  et la valeur moyenne  $\langle \vec{S}_j \rangle$  des opérateurs de spin  $\vec{S}_j$  des ions voisins. L'Hamiltonien devient ainsi :

$$\mathcal{H} = - \sum_i \vec{S}_i \cdot \left( \sum_j J_{ij} \langle \vec{S}_j \rangle + g\mu_B \vec{B} \right) \dots \dots \dots (II - 26)$$

Pour des systèmes homogènes,  $\langle \vec{S}_{ij} \rangle$  est le même pour tous les atomes et la valeur moyenne  $\langle \vec{S} \rangle$  est reliée à l'aimantation  $\vec{\mathcal{M}}$  par :

$$\vec{\mathcal{M}} = g\mu_B \frac{N}{V} \langle \vec{S} \rangle \dots \dots \dots (II - 27).$$

➤ On tire sans peine la relation donnant la *température de Curie* :

$$T_c = \frac{S(S+1)vJ}{3k_B} \dots \dots \dots (II - 28).$$

$\nu$  est le nombre des proches voisins et  $J$  la constante d'échange positive.

➤ De la même manière on tire l'expression donnant l'aimantation  $\mathcal{M}(T)$  en fonction de la température et du moment de saturation  $\mathcal{M}_s$  :

$$\frac{\mathcal{M}_s - \mathcal{M}(T)}{\mathcal{M}_s} \sim \frac{T}{T_c} \dots \dots \dots (II - 29).$$

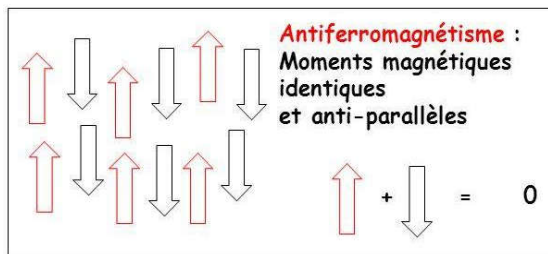
Ce qui permet l'estimation de la constante d'échange  $J$  :

$$J = \frac{3k_B T_c}{S(S + 1)\nu} \dots \dots \dots (II - 30).$$

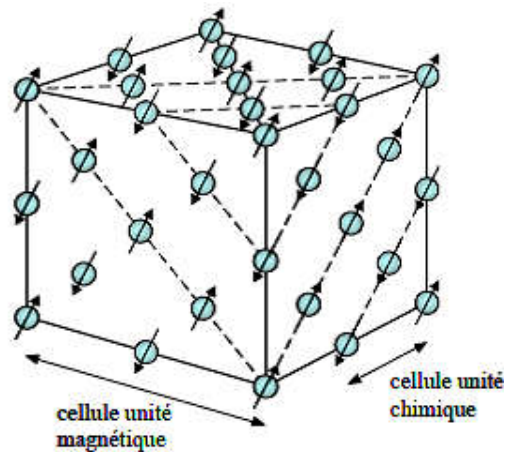
Exemple, dans le Fe,  $T_c \sim 1000K$ ,  $g = 2$  et  $S = 1$  avec  $\mathcal{M}_s = 1700G$  on trouve  $J \sim 14 meV$ .

**II-5-d) Matériaux antiferromagnétiques :**

Dans un cristal antiferromagnétique les spins sont ordonnés dans un arrangement antiparallèle, c.-à-d.les aimantations portées par les atomes sont tête-bêche de proche en proche **figure II-19 a) et b)**, avec une aimantation totale nulle aux températures inférieures à une température de transition, dite **température de Néel ( $T_N$ )**. L'exemple type est le cristal **MnO** illustré sur la **figure II-19.b)**, dans deux plans adjacents de la même famille [111], les aimantations sont antiparallèles.



**figure II-19.a)** Moments alignés et anti-alignés se compensent complètement, ce qui résulte en une aimantation nette nulle



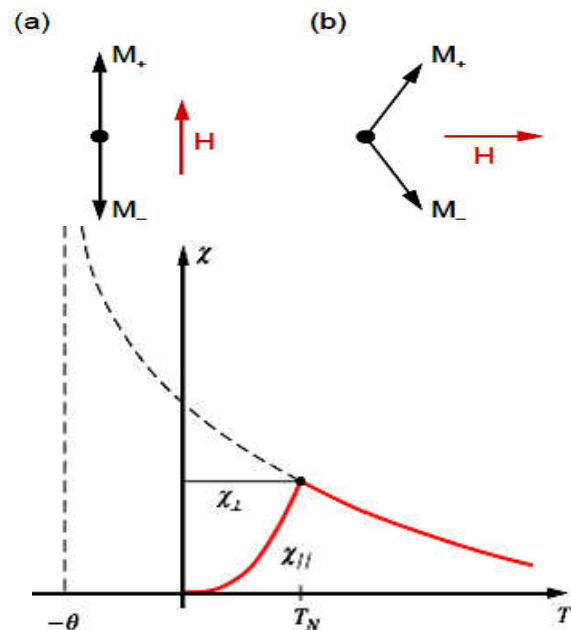
**figure II-19.b)** Arrangement des spins des ions  $Mn^{++}$  dans **MnO**. Les ions  $O^{--}$  ne sont pas représentés.

La susceptibilité magnétique des antiferromagnétiques dépend du champ magnétique, sa variation en fonction de la température est illustrée sur la **figure II-20**.



Lorsque le champ magnétique est parallèle aux moments magnétiques, la susceptibilité magnétique augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à ce que la température atteigne **température de Néel ( $T_N$ )**. Dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire aux moments magnétiques, la susceptibilité magnétique est indépendante de la température jusqu'à  $T_N$ .

Les bons matériaux antiferromagnétiques sont un mélange des deux cas. Avec la récupération du comportement de Curie-Weiss au-dessus de  $T_N$ , une cuspide autour de  $T_N$  est une caractéristique de la transition antiferromagnétique.



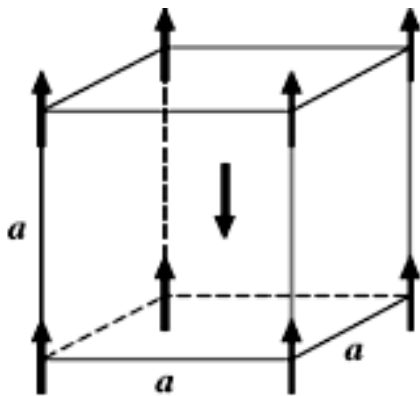
**figure II-20**

(a) Le champ magnétique est parallèle aux moments magnétiques

(b) Le champ magnétique est perpendiculaire aux moments magnétiques

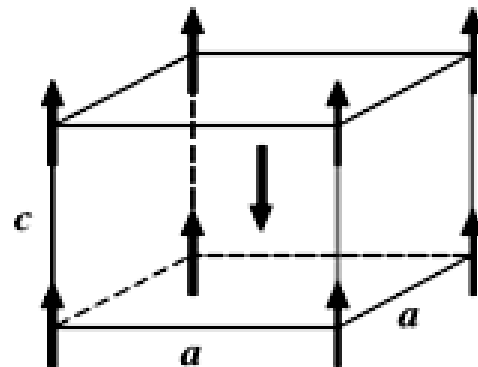
Représentation de la susceptibilité  $\chi_m$  d'un cristal antiferromagnétique. [3].

Le calcul de la température de Néel  $T_N$  peut-être fait dans l'approximation du champ moyen. La structure modèle est présentée sur la **figure II-21.a) et b)**.



**figure II-21.a)**

Cristal modèle avec une orientation antiferromagnétique des spins proches voisins.



**figure II-21b)**

Structure simple de réseau tétragonal, elle est observée pour les cristaux  $MnF_2$ ,  $FeF_2$  et  $CoF_2$

Dans ce calcul il faut tenir compte du fait que la **constante de couplage  $J$  est négative**. Dans cette situation le champ moyen pour le sous-réseau de spins  $up$  est créé par le

sous-réseau de spins *down et vice-versa*. Dans ce cas le champ moléculaire  $H_{mf}$  est donné par la paire d'équations suivante :

$$\begin{aligned} H_{mf^+} &= -|\lambda|M_- \\ H_{mf^-} &= -|\lambda|M_+ \end{aligned} \dots \dots \dots (II - 31).$$

Ou  $\lambda$  est la constante du champ moléculaire. Dans chaque sous réseau l'aimantation est donnée par :

$$M_{\pm} = M_S B_J \left( -\frac{g_J \mu_B J |\lambda| M_{\mp}}{\kappa_B T} \right) \dots \dots \dots (II - 32).$$

Comme les deux sous-réseaux sont équivalents dans toutes les propriétés sauf la direction des moments magnétiques, donc on peut écrire :  $|M_+| = |M_-| \equiv M, \dots \dots \dots (II - 33)$

Ainsi 
$$M = M_S B_J \left( \frac{g_J \mu_B J |\lambda| M}{k_B T} \right) \dots \dots \dots (II - 34)$$

Ce qui permet la détermination de la température de Néel  $T_N$

$$T_N = \frac{n|\lambda|\mu_{eff}^2}{3\kappa_B} \dots \dots \dots (II - 35)$$

On note que les deux aimantations sont antiparallèles donc leur somme est nulle  $M_+ + M_- = 0$ , de ce fait on définit une autre grandeur  $M_+ - M_-$  qui est la différence entre les deux aimantations et qui est connue comme « **staggered magnetization** » la atténuation de l'aimantation, qui ne s'annule pas dans la gamme des températures inférieures à la température de Néel  $T_N$

La détermination de la susceptibilité magnétique se fait dans le cas où  $T > T_N$ , et l'aimantation en l'absence de  $H$  est nulle, l'argument de la fonction de Brillouin est faible, et par conséquent on obtient après développement la relation :

$$\chi = \frac{\chi_{Curie}}{1 + T_N / T} \sim \frac{1}{T + T_N} \dots \dots \dots (II - 36).$$

C'est une relation semblable à la *loi de Curie-Weiss* en remplaçant  $-T_c$  par  $+T_N$ . On constate donc que la susceptibilité  $\chi_m$  ne diverge pas à la température de transition antiferromagnétique. Il faut cependant remarquer que dans un cas plus général, c.-à-d. en tenant compte des seconds plus proches voisins, etc., on obtiendrait [32]:

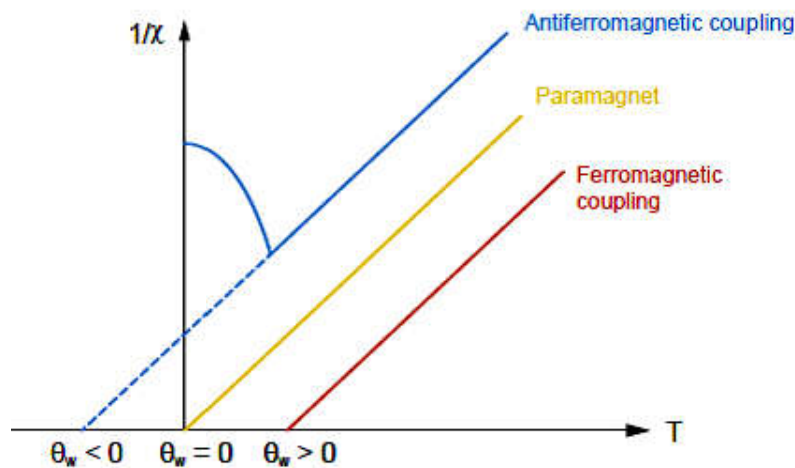
$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_w} \dots \dots \dots (II - 37).$$

où  $\theta_W$  est la température de Weiss, qui indique la force et le type de couplage entre les moments magnétiques.

D'après la loi de Curie-Weiss, le moment efficace peut être déduit de la susceptibilité magnétique dépendant de la température au-dessus de la température de transition  $T_c$  et  $T_N$ .

- Quand  $\theta_W > 0$ , le matériau est ferromagnétique et on s'attend à ce que  $\theta_W = T_c$
- Lorsque  $\theta_W < 0$ , le matériau est antiferromagnétique et on s'attend à ce que  $\theta_W = -T_N$
- Quand  $\theta_W = 0$ , les moments magnétiques n'interagissent pas, le matériau dans ce cas est paramagnétique.

La variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique  $\frac{1}{\chi_m}$  en fonction de la température pour les trois états paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique est illustrée sur la *figure II-22*.

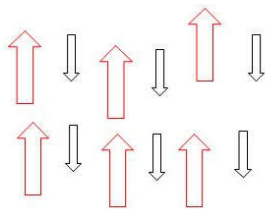


*figure II-22* : Variation de la fonction  $\frac{1}{\chi_m}$  pour un état paramagnétique (jaune), état ferromagnétique (rouge), et un état antiferromagnétique (bleu). La mesure de  $\theta_W$ , température de Weiss, permet de faire la distinction entre les matériaux paramagnétiques ( $\theta_W = 0$ ), ferromagnétiques ( $\theta_W > 0$ ) et anti-ferromagnétiques ( $\theta_W < 0$ ) [33]

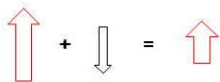
### **II-5-e) Matériaux ferrimagnétiques :**

Un peu situé à l'intermédiaire entre le paramagnétisme (tous les électrons s'orientent dans le même sens) et l'antiferromagnétisme (les électrons s'orientent dans des sens deux à deux opposés), on trouve le ferrimagnétisme : les moments magnétiques des électrons sont bien opposés deux à deux, mais ceux étant dans le sens du champ magnétique extérieur sont

plus forts que ceux dans le sens inverse comme il est illustré sur la *figure II-23.a*. Le moment magnétique total dans un sens est donc supérieur à celui dans l'autre sens et le moment magnétique total de l'échantillon n'est donc pas nul. Les moments de sens opposés ne se compensent pas, donnant naissance à une aimantation.

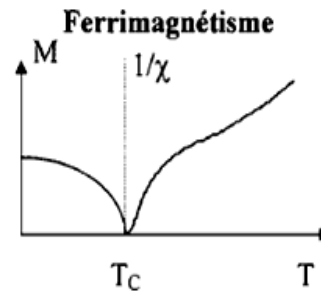


**Ferrimagnétisme (Néel) :**  
Moments magnétiques différents et anti-parallèles

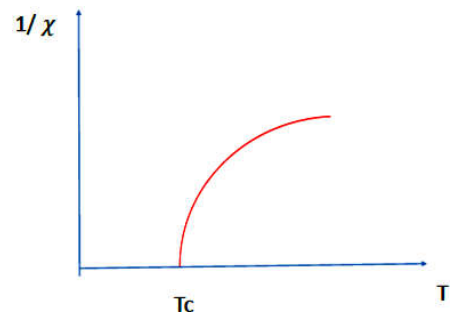


**figure II-23.a)**  
Les moments magnétiques dans un sens n'ont pas la même intensité que ceux dans l'autre sens.

**figure II-23.b)**  
ce graphique est une superposition de représentations de deux grandeurs différentes : l'aimantation spontanée  $M$  et l'inverse de la susceptibilité ferrimagnétique  $\frac{1}{\chi_m}$



**figure II-23.c)**  
variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température



Le composé ferrimagnétique présente lui-aussi une aimantation spontanée en absence de champ magnétique qui varie en fonction de la température comme l'indique la *figure II-23.b*. Dans leur structure cristalline, on peut distinguer deux familles de sites A et B, occupés par des ions possédant des moments magnétiques  $\mathcal{M}_A$  et  $\mathcal{M}_B$  respectivement. Le nombre de sites A diffère du nombre de sites B et le plus souvent  $\mathcal{M}_A$  est différent de  $\mathcal{M}_B$ . L'agitation thermique croissant avec la température a tendance à redistribuer aléatoirement  $\mathcal{M}_A$  et  $\mathcal{M}_B$ . Il en résulte une diminution de  $\mathcal{M}_S$ , qui s'annule pour une température  $T_c$  appelée *température ferrimagnétique de Curie*.

Par contre la susceptibilité magnétique pour  $T > T_c$  s'écrit comme suit :

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{H} = \frac{(C_A + C_B)T - 2\lambda C_A C_B}{T^2 - T_c^2} \dots \dots \dots (II - 38).$$

$C_A$  et  $C_B$  sont les constantes de Curie des deux sites. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques ou antiferromagnétiques, la variation de  $\frac{1}{\chi_m}$  d'un matériau ferrimagnétique ne dépend pas linéairement de la température. Par conséquent, la courbure de l'inverse de la

susceptibilité magnétique  $\frac{1}{\chi_m}$  en fonction de T est une caractéristique des matériaux ferrimagnétiques [4].

**II-6) Magnétisme de moment itinérant :**

Les propriétés des métaux de transition s’interprètent dans le cadre d’une théorie où les électrons *sont délocalisés* dans une bande d’énergie partiellement remplie.

De plus, nous devons comprendre pourquoi certains métaux sont ferromagnétiques (*Fe, Co, Ni*), antiferromagnétiques (*Cr, Mn, γ - Fe*) ou non magnétiques (*Sc, Ti, V et les métaux de la deuxième et de la troisième série*).

Nous devons aussi expliquer pourquoi certaines propriétés des métaux magnétiques sont très semblables à celles qu’on peut déduire du modèle d’Heisenberg, et d’autres sont très différentes.

Nous avons deux types de bandes : la bande de conduction 4s de largeur  $\sim 10eV$  et les bandes d de largeur quelques eV.[2]:

Le nombre moyen d’électrons par atome s’écrit :  $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow} \dots \dots \dots (II-39)$

Et l’aimantation moyenne par atome, en unité de magnéton de Bohr :  $m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow} \dots \dots (II-40)$

Pour former cette solution magnétique, on part de la solution non magnétique où  $n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = n/2$  et on transfère des électrons de la bande  $\uparrow$  vers la bande  $\downarrow$  sur une tranche d’énergie de largeur  $\delta E$ , avec  $E \ll E_F$ . Si  $g(E_F)$  est la densité d’états au niveau de Fermi, le nombre d’électrons dont l’énergie de bande est augmentée de  $\delta E$  est  $g(E_F)\delta E$ . Ceci coûte une énergie cinétique de bande :

$$\Delta E_{E,C} = \frac{1}{2} g(E_F)(\delta E)^2 \dots \dots \dots (II-41)$$

En contrepartie, l’énergie d’interaction est modifiée, puisque :

$$\begin{aligned} n_{\uparrow} &= \frac{1}{2}(n + g(E)\delta E) \\ n_{\downarrow} &= \frac{1}{2}(n - g(E)\delta E) \end{aligned} \dots \dots \dots (II-42)$$

Le sont. Dans ce cas on écrit l’aimantation :

$$M = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \dots \dots \dots (II-43)$$

Afin de simplifier le calcul on prend le moment magnétique par électron égal à  $1\mu_B$ , dans ce cas l’énergie du champ moléculaire s’écrit:

$$\Delta E_{E,P} = - \int_0^M (\lambda M^1) dM^1 = - \frac{1}{2} \lambda M^2 = - \frac{1}{2} \mu_B^2 \lambda (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2 \dots \dots \dots (II-44)$$

Posons  $U = \mu_B^2 \lambda$ , qui est une mesure de l'énergie d'échange coulombienne, dans ce cas l'équation (II-44) peut être réécrite comme suit:

$$\Delta E_{E,P} = -\frac{1}{2} U [g(E_F) \delta E]^2 \dots\dots\dots (II-45)$$

On peut maintenant écrire l'énergie totale:

$$\Delta E = \Delta E_{E,C} + \Delta E_{E,P} = \frac{1}{2} g(E_F) (\delta E)^2 (1 - U g(E_F)) \dots\dots\dots (II-46)$$

Ainsi le ferromagnétisme spontané devient possible lorsque  $\Delta E < 0$  qui implique la condition

$$U g(E_F) \geq 1 \dots\dots\dots (II-47)$$

qui est connue comme *le critère de Stoner* de l'instabilité ferromagnétique à T=0K.

On voit que le rôle de l'interaction de Coulomb entre électrons et de favoriser l'alignement ferromagnétique des spins, car les électrons de spins parallèles interagissent moins entre eux.

Quand le critère de Stoner n'est pas vérifié, c'est-à-dire quand  $U g(E_F) < 1$ , c'est l'état non magnétique qui est stable. On peut calculer la susceptibilité magnétique de cet état, en introduisant un champ extérieur qui induit une aimantation  $n_\uparrow - n_\downarrow$ . Dans ce cas l'énergie du système est donnée par la relation suivante [5,32]:

$$\Delta E = \frac{1}{2} g(E_F) (\delta E)^2 (1 - U g(E_F)) - MH \dots\dots\dots (II-48)$$

Sachant que  $M$  est donnée par :

$$M = \mu (n_\uparrow - n_\downarrow) = \mu_B g(E_F) \delta E \dots\dots\dots (II-49)$$

Par conséquent, l'expression de l'énergie devient:

$$\Delta E = \frac{M^2}{2 \mu_B^2 g(E_F)} (1 - U g(E_F)) - MH \dots\dots\dots (II-50)$$

Lorsque le système est à l'équilibre, on minimise son 'énergie :

$$\frac{\partial(\Delta E)}{\partial M} = 0 \rightarrow \frac{M}{\mu_B^2 g(E_F)} (1 - U g(E_F)) - H = 0 \dots\dots\dots (II-51)$$

D'où on obtient l'aimantation :  $M = \frac{\mu_B^2 g(E_F) H}{1 - U g(E_F)} \dots\dots\dots (II-52)$

Ensuite la susceptibilité magnétique:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\mu_B^2 g(E_F)}{1 - U g(E_F)} = \frac{\chi_{Pauli}}{1 - U g(E_F)} = S \chi_{Pauli} \dots\dots\dots (II-53)$$

On constate que la susceptibilité de Pauli a augmenté d'un facteur  $S = (1 - U g(E_F))^{-1}$ . Ce facteur  $S$  est connu comme le facteur d'amélioration de Stoner.

Il y a deux modèles pour expliquer le ferromagnétisme: le modèle de moment local qui est basé sur les moments locaux dans l'espace réel et la validité de la loi de Curie-Weiss, et le modèle de moment itinérant qui est basé sur les électrons de conduction avec l'utilisation du critère de Stoner.

➤ En raison de l'existence du comportement de Curie-Weiss dans la plupart des états paramagnétiques lorsque la température est supérieure à  $T_c$  [35] le modèle de moment local semble être le bon moyen de décrire le ferromagnétisme de la plupart des matériaux. Le modèle du moment local décrit correctement le ferromagnétisme pour les isolants magnétiques, car les électrons qui contribuent au magnétisme sont localisés dans les atomes. Cependant, ce modèle n'est pas adéquat pour expliquer les résultats expérimentaux des moments de saturation de certains matériaux, comme Fe, Co, Ni et qui sont 2.2, 1.7 et 0.6  $\mu_B$  respectivement. Ces valeurs ne sont pas ni entiers ou demi-entiers du magnéton de Bohr et ne sont pas être expliquées à partir du modèle de moment local [34, 35, 36]. La découverte du faible ferromagnétisme dans  $ZrZn_2$  [37] et  $Sc_3In$  [38], qui sont 0.12  $\mu_B$  par atome de  $Zr$  et 0.04  $\mu_B$  par atome  $Sc$ , prouve davantage que le modèle de moment local est inadéquat pour expliquer le ferromagnétisme pour tous les matériaux, en particulier les métaux ferromagnétiques.

➤ Le *modèle de moment itinérant* peut donner des explications appropriées pour ces petits moments de saturation. Néanmoins il n'est pas capable de donner une description satisfaisante du comportement de Curie-Weiss, qui apparaît dans la plupart des matériaux ayant un état fondamental ferromagnétique. Le modèle itinérant prédit que  $T_c$  est proche de la température de Fermi, qui est en réalité beaucoup plus élevée que  $T_c$  mesurée dans la plupart des matériaux.

Par conséquent, les deux modèles, peuvent chacun expliquer une partie des résultats expérimentaux, mais pas tous. Pour améliorer le modèle du moment itinérant, notamment pour retrouver le comportement de Curie-Weiss au-dessus de  $T_c$ , Moriya [35] a suggéré une théorie qui tient compte des effets causés par les *fluctuations de spin*.

Moriya [35] a mis en évidence les déficiences du modèle de Stoner selon lesquelles ce modèle néglige les interactions entre les électrons excités et les trous dans le calcul des états d'équilibre. Les excitations d'électrons et de trous peuvent être décrites comme des modes

avec des vecteurs d'onde  $\vec{q}$  différents et les interactions mode-mode peuvent changer l'état d'équilibre thermique et peuvent être considérées comme les fluctuations de spin dans l'espace  $\vec{q}$ . Ensuite il a suggéré, que le calcul des propriétés magnétiques à l'état d'équilibre thermique affectées par les fluctuations de spin doit être fait d'une manière auto-cohérente. Cette démarche est appelée la *théorie de la renormalisation auto-cohérente (SCR)*. Selon laquelle, la susceptibilité magnétique au-dessus  $T_C$  peut être écrite comme suit:

$$\frac{\chi_0}{\chi} \simeq 1 - U\chi_0 + \lambda\lambda \sim S_L^2 \dots\dots\dots(\text{II-54})$$

Où  $\chi_0$  est la susceptibilité statique pour le système d'électrons sans interaction et qui est indépendante de la température.  $U$  est l'énergie d'échange et  $S_L^2$  est le carré de l'amplitude locale moyenne des fluctuations de spin, qui reflète l'interaction entre les électrons excités et les trous. Sachant que  $S_L^2$  et  $\lambda$  augmentent linéairement avec la température. Ce terme reproduit la dépendance en température de la susceptibilité inverse comme suit:

$$\chi^{-1}(T) \sim T \dots\dots\dots(\text{II-55})$$

Lorsque  $T > T_C$ , et le comportement de Curie-Weiss est vérifié, on applique le modèle du moment itinérant.

En plus de cette démarche, il y a un critère proposé par Rhodes et Wohlfarth [39] qui nous permet de dire si un matériau ferromagnétique a des moments locaux ou des moments itinérants. En traçant le rapport  $\frac{q_c}{q_s}$  en fonction de  $T_c$ ,  $q_s$  est tiré du moment de saturation

(Eq.II-12) et qui est égal à  $J$  en supposant  $g_j = 2$ ,  $q_c$  est tiré des équations (II-14) et (II-37) pour ajuster la susceptibilité magnétique dépendante de la température au-dessus de  $T_c$  et qui est égal lui aussi à  $J$  dans Eq. (II-14) en supposant  $g_j = 2$ .

Selon le modèle du moment localisé,  $q_c$  et  $q_s$  devraient être identiques et le rapport de  $q_c/q_s$  devrait être 1. Cependant, Rhodes et Wohlfarth [39] ont montré qu'il existe une autre branche des états ferromagnétiques où  $q_c/q_s$  n'est pas égal à 1 et varie avec  $T_c$ . C'est ce qu'on appelle la *région du moment itinérant*. Dans cette phase, un moment de saturation plus important est dû à une interaction plus forte entre les électrons, ce qui entraîne une  $T_c$  plus élevée. Pendant ce temps, le moment efficace est encore indépendant de  $T_c$ , engendré par une dépendance de  $T_c$  de  $\frac{q_c}{q_s}$ . La figure II-24, illustre les données utilisées par Rhodes et Wohlfarth, on peut voir

les matériaux qui ont des états fondamentaux ferromagnétiques répartis en deux régions: les régions de moments itinérants et localisées.



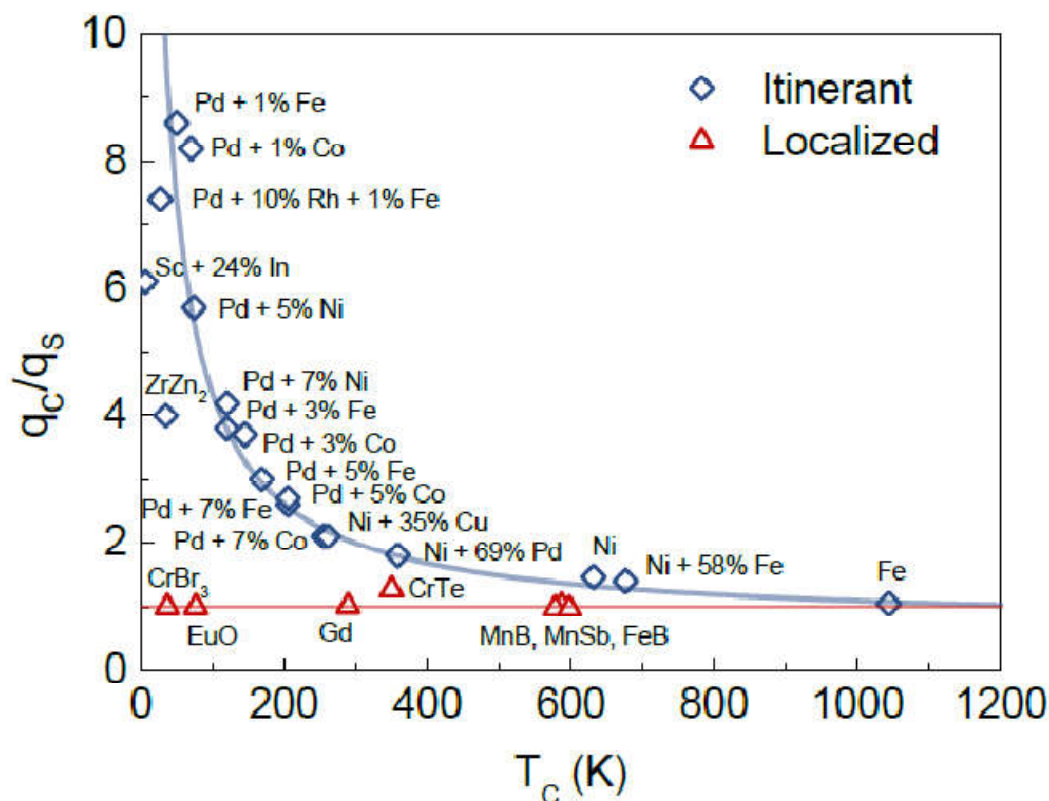


Figure II-24: Courbes de Rhodes-Wolfarth. Chaque point de cette figure indique le rapport  $q_c/q_s$  et  $T_c$  d'un matériau avec un état fondamental ferromagnétique. Cette figure est reproduite à partir de la Réf. [39].

Pour expliquer la région du moment ambiant, Rhodes et Wolfarth ont montré que le rapport  $q_c (q_c + 2) / 3q_s$  s'écrit:

$$\frac{q_c (q_c + 2)}{3q_s} = \frac{1}{\frac{dF\left(\frac{T}{T_c}\right)}{d\left(\frac{T}{T_c}\right)}} \dots\dots\dots(\text{II-56})$$

où  $F$  est la susceptibilité magnétique molaire inverse réduite en fonction de la température réduite  $T = T_c$ . La fonction  $F$  peut être écrite comme suit:

$$F\left(\frac{T}{T_c}\right) = \frac{\zeta_0}{T_c} (G(T) - G(T_c)) \dots\dots\dots(\text{II-57})$$

où  $\zeta_0$  est le nombre de moment de saturation par ion magnétique à 0 K, et  $G(T)$  est donnée par:

$$G(T) = -\frac{1}{\kappa_B} \frac{\int_0^\infty g(E) f(E) dE}{\int_0^\infty g(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE} \dots\dots\dots(\text{II-58})$$

Bien que le rapport calculé ici soit  $q_c (q_c + 2) / 3q_s$  au lieu de  $q_c/q_s$ , Rhodes et Wolfarth [39] ont conclu que la différence  $(q_c + 2) / 3$  est proche de 1 pour les matériaux ayant un état fondamental ferromagnétique. Sur la base de l'équation ci-dessus, ils ont utilisé des formes différentes pour la densité d'états:  $g(E) = \text{constante}$ ,  $g(E) \sim E^{1/2}$  et  $g(E)$  avec un fort pic à l'énergie de Fermi, pour calculer la relation entre  $q_c (q_c + 2) / 3q_s$  et  $T_C$ . Toutes les formes donnent des résultats cohérents avec des données expérimentales et expliquent qualitativement la relation entre  $q_c (q_c + 2) / 3q_s$  et  $T_C$  pour la région itinérante de cette parcelle.

### **II-7) Interaction Dzyaloshinskii-Moriya (DMI) :**

L'hamiltonien de Heisenberg, Eq II.23, a été utilisé avec succès pour décrire de nombreux aspects des matériaux ferromagnétiques forts. Cependant, il ne peut pas expliquer correctement certains cas d'ordre magnétique non colinéaire, comme ceux observés dans les structures B20 non-centrométriques, comme dans le cas de MnSi [40], et dans les aimants à faible dimension comme dans une monocouche de Fe sur Ir (111) [41], et récemment dans les dichalcogénures des métaux de transition intercalés comme  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ [42].

Pour décrire ce genre de situations, une interaction supplémentaire doit être rajoutée à l'hamiltonien de Heisenberg. Elle a été proposée à l'origine par Dzyaloshinskii [43] pour décrire le ferromagnétisme "faible", en se basant sur des arguments de symétrie. Ensuite, Moriya [44] a proposé un modèle dans lequel il a identifié le couplage spin-orbite, et la symétrie du réseau comme cause microscopique de cette interaction. Cette interaction d'échange de Dzyaloshinskii-Moriya (DMI), ajoutée à l'hamiltonien à la forme suivante :

$$H_{DMI} = \sum_{ij} D_{ij} \cdot \vec{S}_i \times \vec{S}_j \dots\dots\dots(\text{II-59})$$

où les  $D_{ij}$  sont les vecteurs de Dzyaloshinskii-Moriya, il est important de noter que ces vecteurs sont antisymétriques, c'est-à-dire  $D_{ij} = -D_{ji}$ . En raison de la relation entre le spin et le réseau via le couplage spin-orbite, les directions des vecteurs DM sont gouvernées par la structure du réseau lui-même. Cet ensemble de contraintes a d'abord été proposée par Moriya pour les isolants, en étudiant les symétries entre deux atomes i et j joints par un vecteur de liaison  $r_{ij}$ . Ils peuvent être résumés comme suit :

- S'il existe un centre d'inversion sur le point du milieu de  $r_{ij}$ , alors  $D_{ij} = 0$  (Fig. II-25-a).
- S'il y a un plan miroir perpendiculaire à  $r_{ij}$  et qui traverse son point de milieu,  $D_{ij}$  sera parallèle au plan miroir (figure II-25-b).

- Si le plan miroir inclut la position du  $i$ -ème atome,  $r_i$  et la position du  $j$ -ème atome,  $r_j$ ,  $D_{ij}$  sera perpendiculaire au plan miroir (figure II-25-c).
- S'il existe un axe de rotation d'ordre 2 perpendiculaire à  $r_{ij}$  et qui traverse son centre d'inversion,  $D_{ij}$  sera perpendiculaire à cet axe (Fig. II-25-d).
- S'il y a un axe de rotation d'ordre  $n$  suivant  $r_{ij}$ , avec  $n > 2$ ,  $D_{ij}$  sera parallèle à  $r_{ij}$ .

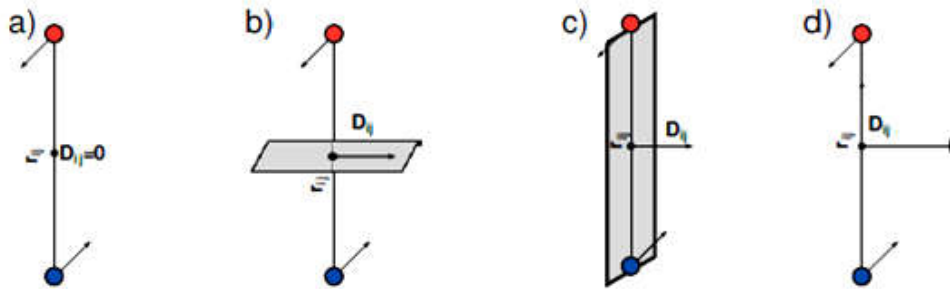


Figure II-25. Représentation schématique des règles de symétrie pour le vecteur Dzyaloshinskii-Moriya.

L'œuvre originale de Dzyaloshinskii, a traité des systèmes isolants dans lesquels les états  $d$  sont plus localisés que dans les systèmes métalliques.

Le vecteur  $\vec{D}_{ij}$ , caractérisant cette interaction, représente l'axe de rotation que cette interaction impose.

L'origine physique de l'interaction DMI peut être expliquée simplement en considérant un cas simple où deux atomes magnétiques sont en interaction et en contact avec un troisième atome perturbateur caractérisé par un fort couplage spin-orbite. Son champ électrique sera ressenti comme champ magnétique dans le référentiel d'un électron et modifiera son moment magnétique au cours de son mouvement entre les deux atomes. Le couplage entre les moments des deux atomes se fera donc avec une correction due à la présence de l'atome perturbateur, et ces moments vont légèrement tourner autour du vecteur  $\vec{D}_{ij}$ . Cette interaction apparaît en présence d'un champ électrique non compensé. Dans le cas d'un matériau ferromagnétique, l'interaction spin-orbite tend donc à tourner légèrement le spin de deux atomes voisins en dehors de la configuration. L'effet du troisième atome perturbateur est illustré sur la figure II-26.

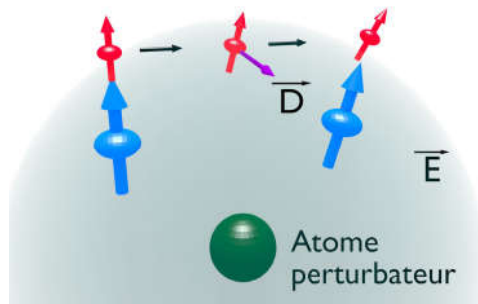
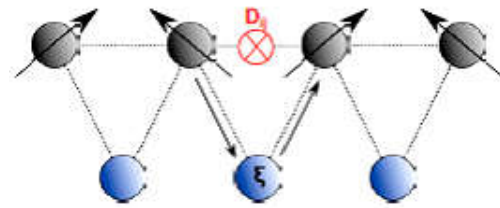


Illustration du mécanisme de l'interaction Dzyaloshinski-Moriya. Deux atomes ayant un couple ferromagnétique sont en interaction par l'intermédiaire d'un électron, ce dernier voit son moment magnétique modifier par le champ électrique d'un troisième atome.



**Figure II-26.** Image schématique du modèle Fert-Levy. L'interaction DM entre deux atomes magnétiques est médiée par un atome non magnétique avec un couplage spin-orbite  $\xi$ , conduisant à un  $D_{ij}$  fini.

Le modèle Fert-Levy est basé sur l'hamiltonien "s-d" de Heisenberg qui décrit l'interaction entre un moment magnétique localisé  $m_i$  et un électron itinérant. Ce traitement, considère le modèle RKKY lorsque le couplage spin-orbite est présent, ce qui permet d'écrire l'énergie résultante de l'interaction DM comme suit :

$$H_{DM} = -V(\xi) \frac{\sin [k_F(r_i + r_j + r_{ij}) + \eta]}{r_i r_j r_{ij}} \vec{r}_i \times \vec{r}_j (\vec{r}_i \times \vec{r}_j) (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \dots \dots \dots (II-60)$$

où  $V(\xi)$  est un terme qui dépend du couplage spin-orbite,  $r_i$  et  $r_j$  sont les positions des i-ème et j-ème atomes magnétiques en prenant comme origine l'atome non magnétique.  $r_{ij}$  est la distance entre le i-ème et j-ème atome,  $\eta$  est un déphasage induit par l'impureté non magnétique et  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi. On note que l'interaction DM est de longue portée et oscillante, ce qui signifie que pour décrire les systèmes métalliques, il faut prendre en considération les interactions au-delà des plus proches voisins.

Les règles de Moriya utilisées pour isoler les systèmes en volume peuvent également être appliquées à des systèmes à symétrie brisée. Ceci a d'abord été proposé par Crépieux et Lacroix [46] qui ont démontré que la rupture de symétrie à la surface des matériaux magnétiques peut donner lieu à des vecteurs finis de DM. Il a été démontré, récemment que ces vecteurs DM jouent un rôle déterminant dans la modélisation des états magnétiques, non pas seulement dans les systèmes à faible dimension, par exemple comme dans la formation d'un ordre magnétique chiral dans Fe sur W (110) [47], mais aussi dans les systèmes en volume (3D) tels que les dichalcogénures des métaux de transition  $MX_2$  intercalés[42,48]

**II-8) Anisotropie magnéto-cristalline :**

Les moments magnétiques dans les matériaux magnétiques ont tendance à s'aligner suivant certaines orientations, par rapport aux axes structuraux. Cette anisotropie magnéto-cristalline (MCA), ne peut pas être expliquée seulement par le Hamiltonien de Heisenberg Eq. II-23, si on veut tenir compte de l'orientation relative entre les moments dans les interactions d'échange, il est donc nécessaire de rajouter des interactions supplémentaires dans le Hamiltonien de Heisenberg. Le couplage spin-orbite lie le spin à l'orbite. Le spin et le moment de spin sont donc liés également aux axes cristallins par ce couplage. L'énergie nécessaire pour faire tourner le système de spins loin d'un axe de facile aimantation est l'énergie d'anisotropie. C'est donc l'énergie nécessaire pour vaincre le couplage spin-orbite. Elle dépend des cosinus directeurs  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  des moments magnétiques par rapport aux axes de facile aimantation.

l'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'écrit :

$$E = E_0 + f(\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3) \dots \dots \dots (II-61)$$

où  $E_0$  contient toutes les contributions d'énergie isotropes, et  $f$  est une fonction qui peut être déterminée à partir de la symétrie du système cristallin selon Brooks [49].

Pour un système cubique cela

$$\text{se traduit par : } E = E_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \dots \dots \dots (II-62)$$

où  $K_1$  et  $K_2$  sont des coefficients indiquant la résistance de l'anisotropie magnétique et sont généralement appelés *les constantes d'anisotropie magnétique*. Le cas le plus simple qui peut être décrit par l'équation II-60 est *l'anisotropie uni-axiale*, dans laquelle il n'y a qu'un seul axe magnétique qui minimise l'énergie d'anisotropie magnétique. Pour ce cas, et compte tenu des coordonnées polaires, l'équation II-62 peut être écrite comme suit :[49]

$$E = E_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \dots \dots (II-63)$$

**II-8-a) L'anisotropie de Forme :**

Le traitement présenté ci-dessus aboutit uniquement à la façon dont on peut exprimer l'énergie liée à la MCA. Cependant, la détermination de l'amplitude de *l'énergie d'anisotropie*, exige que l'on comprenne les mécanismes microscopiques qui sont derrière

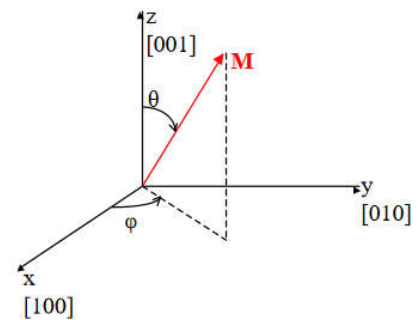
**Cristal cubique**

♦ L'aimantation est repérée par rapport à ses cosinus directeurs :

$$\alpha_1 = \sin \theta \cos \varphi$$

$$\alpha_2 = \sin \theta \sin \varphi$$

$$\alpha_3 = \cos \theta$$



elle. Pour cette raison, une interaction dans laquelle les positions des moments dans le réseau devient nécessaire. La première contribution proposée est l'interaction dipôle-dipôle :

$$H_{dip} = -\sum_{ij} \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ 3(S_i \cdot \vec{r}_{ij})(S_j \cdot \vec{r}_{ij}) - S_i \cdot S_j \right] \dots\dots\dots(\text{II-64})$$

avec  $\mu_0$  étant la perméabilité du vide,  $m_i$  étant le  $i$ -ème moment magnétique et  $r_{ij}$  étant le vecteur distance entre les  $i$ -ème et  $j$ -ème moments magnétiques.

Il est clair que l'interaction dipolaire dépend de la répartition géométrique des moments magnétiques (équation II-61). La forme géométrique du matériau peut conduire à l'anisotropie dite de *forme*. L'interaction dipolaire prédit que, pour certaines géométries, telles que les systèmes cubiques, l'énergie d'anisotropie magnétique  $E_{MAE} = 0$ . Contrairement aux systèmes cubiques tels que bcc-Fe [50] et fcc-Co [51], qui ont une énergie  $E_{MAE} \neq 0$  non nulle. Néanmoins les interactions dipolaires ne sont pas suffisantes pour expliquer l'axe de facile aimantation observé dans certains films ultra-minces [52]. Malgré l'importance de l'interaction dipolaire dans la stabilisation des textures magnétique telles que la paroi de domaine magnétique, mais elle n'est pas le seul mécanisme microscopique derrière la MAE.

### **II-8-b) Couplage spin-orbite et MAE :**

C'est Van Vleck [53] qui a identifié le couplage spin-orbite (SOC) en tant que mécanisme créant la MAE, qui est un effet relativiste. Par conséquent, pour comprendre quels sont les facteurs déterminants pour la MAE, il faut examiner l'Hamiltonien du couplage spin-orbite :

$$H_{soc} = \xi L \cdot S \dots\dots\dots(\text{II-65})$$

où  $\xi$  est le paramètre de couplage spin-orbite et  $L$  et  $S$  sont les opérateurs du moment angulaire et spin respectivement. En considérant les états  $|\Psi\rangle$ , alors il est possible de calculer la valeur propre de l'Hamiltonien SOC. Cependant, lors du calcul de la valeur propre du moment angulaire,  $\langle \Psi | L | \Psi \rangle$ , lorsque l'état  $|\Psi\rangle$  n'est pas dégénéré, une valeur purement imaginaire est obtenue [54], ce qui est une contradiction puisque le moment angulaire est une observable, impliquant que  $\langle \Psi | L | \Psi \rangle = 0$ , c'est-à-dire le moment angulaire est atténué (en anglais *quenched*)[55].

Désormais, la prise en compte des effets de couplage spin-orbite, se fait à l'aide de la théorie des perturbations. Dans un aimant uni-axial, la première contribution non nulle obtenue à partir de la théorie des perturbations de second ordre est :

$$H_{soc} = \xi^2 \sum_{n \neq k} \frac{|\langle \Psi_n | L.S | \Psi_k \rangle|^2}{E_n - E_k} \dots \dots \dots (II-66)$$

Où  $|\Psi_n\rangle$  et  $|\Psi_k\rangle$  sont des états de l'hamiltonien non perturbé, et  $E_n$  et  $E_k$  sont les valeurs propres des états  $|\Psi_n\rangle$  et  $|\Psi_k\rangle$  respectivement. Pour le système cubique, la première contribution non nulle vient du quatrième ordre du couplage spin-orbite.

Il est à noter que ce ne sont pas tous les états qui contribuent à l'énergie découlant du terme SOC, parce que si  $|\Psi_n\rangle$  et  $|\Psi_k\rangle$  sont occupés ou inoccupés, leurs termes dans la sommation s'annulera, ce qui veut dire qu'il y a uniquement les états qui traversent le niveau de Fermi qui contribuent à l'énergie [56,57]

$$H_{soc} = \xi^2 \sum_{n \in occ} \sum_{k \in unocc} \frac{|\langle \Psi_n | L.S | \Psi_k \rangle|^2}{E_n - E_k} \dots \dots \dots (II-67)$$

A partir de cette relation, certes le paramètre SOC «  $\xi$  » est déterminant dans l'obtention d'une grande anisotropie magnéto-cristalline (MCA), mais il y a aussi des détails de la structure de la bande qui sont d'une grande importance, et qui peuvent conduire à des MCA élevées dans des systèmes à faible couplage spin-orbite [58].

Il est important de noter que même si le couplage de spin-orbite est responsable de l'anisotropie magnéto-cristalline, l'interaction dipolaire est toujours présente, et c'est elle qui a une contribution importante à l'énergie totale de l'anisotropie magnétique (MAE). De ce fait, dans le reste de cette thèse, le terme MAE est utilisé pour se référer uniquement à la contribution de l'énergie magnéto-cristalline.

### **II-9 Les Matériaux fortement corrélés :**

Bien que la théorie de bande ait obtenu un succès précoce au début du 20ème siècle, elle a rencontré quelques difficultés expliquant certains oxydes de métaux de transition, tels que MnO et CoO. En prenant CoO comme exemple, la configuration électronique de Co est  $3d^7 4s^2$  et O est  $2s^2 2p^4$ . Le nombre total d'électrons par unité de formule est un nombre impair, et la théorie de bandes prédit que CoO devrait montrer un comportement métallique. Cependant, CoO est un isolant avec un grand gap d'énergie. Nevill Francis Mott a souligné que l'échec de la théorie des bandes est dû à l'ignorance de l'interaction électron-électron, telle que l'interaction de Coulomb. Les matériaux qui sont supposés être des conducteurs à partir

de la théorie des bandes, sans tenir compte de l'interaction électron-électron, alors qu'ils ont en réalité un comportement d'isolant sont appelés les *isolants de Mott*. De nombreux oxydes de métaux de transition font partie de cette famille [59].

De manière schématique, dans un diagramme de structure en bandes de l'énergie  $E(k)$ , si les bandes de valence et de conduction se chevauchent directement au niveau de Fermi, le matériau est un conducteur, s'il n'y a pas de chevauchement, avec un faible gap c'est un semi-conducteur si la largeur de ce gap  $E_g > 5eV$  c'est un isolant et si les bandes se chevauchent indirectement, avec un décalage dans l'espace  $k$ , on parle d'un semi-métal. La Fig. II-27 montre des diagrammes de structure de bande pour deux semi-conducteurs communs, Si et InP, montrant respectivement une bande interdite indirecte et directe. Dans cette approximation, un simple exercice de comptage des électrons par unité de cellule peut être effectué pour prédire un comportement métallique ou isolant, donnant des résultats corrects dans de nombreux cas. Notez qu'ici, seules les bandes partiellement remplies participent à la conduction - les bandes complètement remplies sont 'inertes' dans cet aspect.

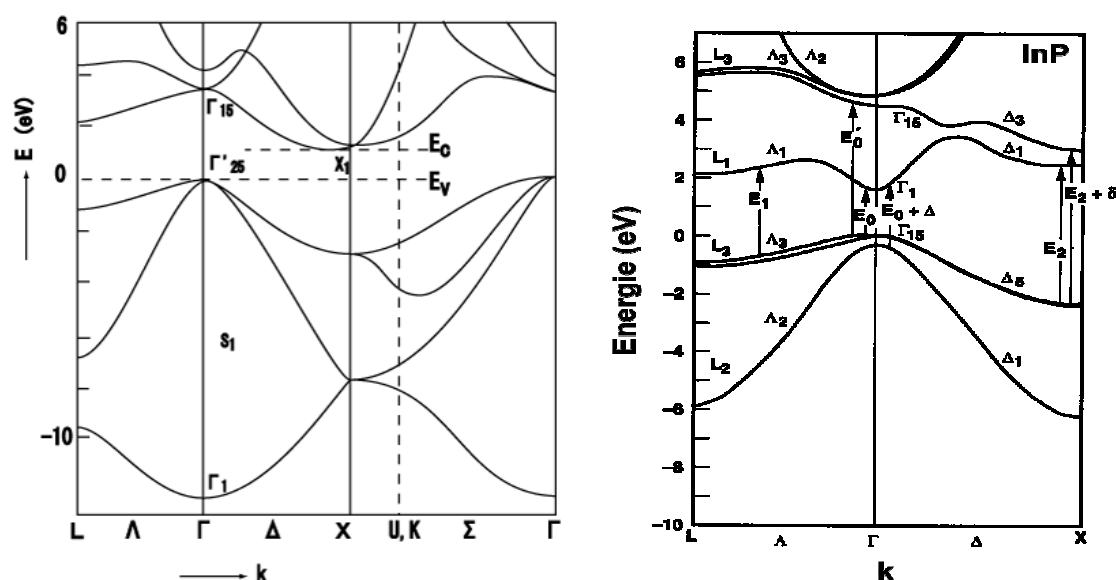


Figure II-27

a) Structure de bandes du silicium. Le minimum de la bande de conduction est situé sur l'axe  $\Delta$ , en  $k \neq 0$ , ce qui en fait un semi-conducteur à gap indirect.

b) structure de bandes du phosphore d'indium. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur l'axe  $K$  c'est un semi-conducteur à gap direct.

Parfois, cette simple image se décompose, comme Mott l'a souligné pour le cas de NiO [60], qui d'après la théorie des bandes c'est un conducteur, alors qu'il est en réalité un isolant. En termes simples, la taille de la cellule élémentaire prise en compte aurait dû être doublée pour refléter l'ordre antiferromagnétique, ce qui rendrait la bande supérieure complètement



remplie, plutôt que remplie à moitié, mais les calculs ne prédisent pas l'état AFM de NiO. Les défaillances sont le résultat de l'importance (relative) des corrélations e-e et électron-phonon par rapport à l'énergie cinétique des électrons (en particulier pour les électrons de valence dans les orbitales 3d partiellement remplies des métaux de transition), et les matériaux pour lesquels ces interactions sont significatives sont ainsi appelés *matériaux fortement corrélés*.

Ces corrélations donnent lieu à des compétitions entre les états fondamentaux et les comportements macroscopiques résultants, aboutissant à des phénomènes tels que la magnétorésistance géante (en anglais, *Giant Magnetoresistance Effect* ou **GMR**) [61], observée à la frontière du paramagnétisme et du ferromagnétisme dans  $\text{LaMnO}_3$  substitué par Sr ou Ca; et des transitions métal-isolant, comme celles que l'on trouve dans le dioxyde de vanadium ( $\text{VO}_2$ ) [62, 63, 64],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , [65,66] et la plupart des nickelates  $\text{RNiO}_3$  (R = terre rare) [67]. A titre d'exemple, les ordres concurrents de  $\text{VO}_2$  sont démontrés dans son diagramme de phase (figure II-28).

Comme les compétitions dans les matériaux corrélés peuvent être ajustées par une myriade de paramètres externes, tels que la température, la pression, la déformation, les champs magnétiques et électriques, et le dopage chimique, on espère que ces matériaux pourront être utilisés au-delà du laboratoire.

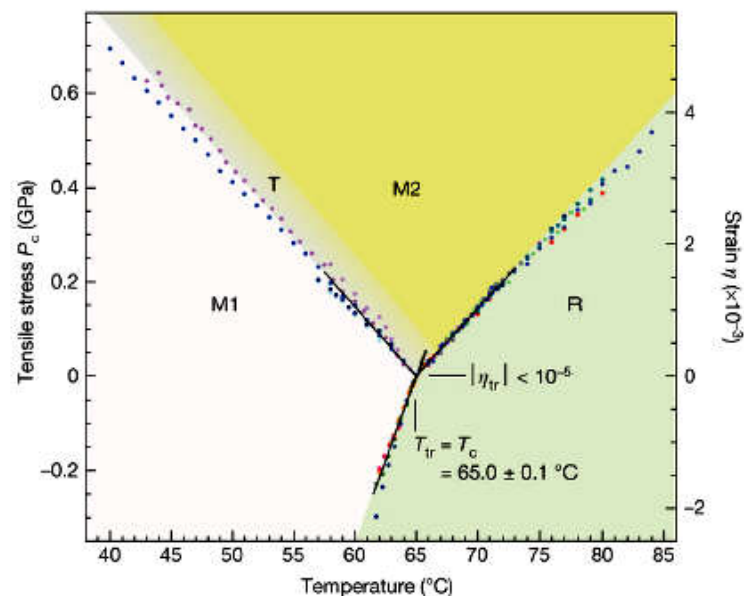


Figure II-28: Diagramme de phase contrainte-déformation-température de  $\text{VO}_2$ , montrant un «point triple» à  $65^\circ\text{C}$ . Une phase rutile métallique (R) à haute température entre en compétition avec trois phases isolantes, dont deux ont une structure cristalline monoclinique (M1 et M2) tandis qu'une autre est tétraogonale (T)[68].

Au cours des années soixante il y avait l'introduction du modèle de Hubbard [69] comme un moyen simple de prendre en compte la répulsion coulombienne, et il est appliqué à des matériaux comme NiO et  $\text{VO}_2$ . Il suffit de deux termes pour construire l'hamiltonien: un terme de saut désigné par  $D$  pour décrire l'énergie cinétique, et un terme d'interaction désigné par  $U$  pour décrire la répulsion sur le site. Cela permet aux interactions de croître lentement et dans la limite des grands  $U / D$ , le modèle prédit correctement un isolant de Mott via la

division de la bande de conduction en bandes Hubbard supérieures et inférieures, avec le niveau de Fermi entre les deux. Figure II-29, montre une classification semi-qualitative de certains matériaux selon le rapport  $U/D$ , qui place les dichalcogénures des métaux de transition, intercalés avec les métaux de transition 3d, dans la catégorie des matériaux fortement corrélés.

### II-9-a) les interactions électron-électron:

Les prédictions avancées par la théorie des bandes sur les propriétés des matériaux, ignorent l'interaction de Coulomb entre les électrons occupant le même site. Pour être conducteur, les électrons doivent pouvoir sauter d'un site à l'autre. Cela dépend du chevauchement de la fonction d'onde de chaque électron attaché à chaque site. Un plus grand chevauchement signifie qu'il est plus facile pour l'électron de sauter d'un site à un autre et qu'il en résulte un comportement métallique. Comme le chevauchement dépend de la distance entre les atomes, le terme de saut change une fois la distance entre les atomes change [59].

En revanche, l'énergie de Coulomb sur site est indépendante de la distance entre les atomes. Par conséquent, à une distance spécifique, où l'énergie cinétique des électrons est suffisamment élevée pour surmonter l'énergie de Coulomb sur place, et les électrons peuvent sauter d'un atome à l'autre. Ceci résulte en une transition métal-isolant à une pression critique. En dehors de la pression, du dopage et de la température, qui peuvent modifier la distance entre les atomes, peuvent également provoquer de telles transitions métal-isolant.

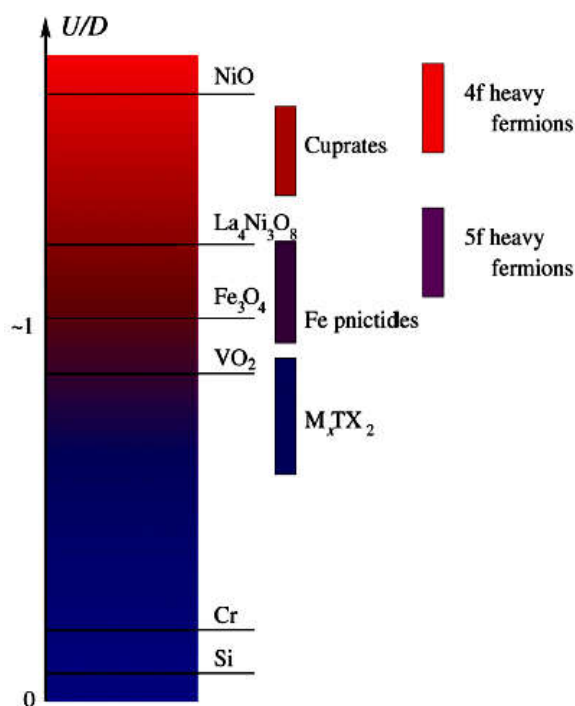


Figure II-29: Présentation de divers matériaux électroniques fortement corrélés, tracé en fonction de la force d'interaction d'Hubbard sur site  $U$  par rapport à la bande de conduction électronique (l'énergie cinétique)  $D$ . La valeur de  $U/D$  varie entre différents composés de la série (par exemple, dans les pnictides de fer ou les dichalcogénures  $M_xTX_2$ ). Les couleurs donnent une idée approximative de la force d'interaction, passant du bleu (non-interactif) au rouge (très fortement en interaction)[70].

Par exemple, la distance peut être réduite en appliquant une pression, et le saut d'électrons augmente. Cependant, une fois qu'un site est déjà occupé par un électron, l'électron houblonné doit surmonter l'énergie de Coulomb entre lui et l'électron sur le site. Pour les isolateurs de Mott, cette énergie de Coulomb n'est pas négligeable et les électrons ne peuvent pas passer d'un site à un autre même si la fonction d'onde des électrons se chevauche. Cependant, l'énergie de Coulomb sur site est relativement indépendante de la distance entre les atomes, mais le chevauchement de la fonction d'onde des électrons ne l'est pas. L'application de la pression diminue la distance entre les atomes, ce qui augmente le chevauchement de la fonction d'onde et l'énergie cinétique des électrons, et fait que les électrons ont plus d'énergie à sauter d'un atome à l'autre [59].

Références :

- [1] J. Degauque. Magnétisme et matériaux magnétiques : introduction. Journal de Physique IV Colloque, 1992, 02 (C3), pp.C3-1-C3-13. 10.1051/jp4:1992301. jpa-00251506.
- [2] Michel Héritier Physique de la matière condensée edp-sciences-2013.
- [3] K. Yosida, Theory of Magnetism, 1st ed. Springer, 1996. § 2.1.
- [4] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th ed. Wiley, 2004. § 2.1.
- [5] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, 1st ed. Oxford University Press Inc., 2001. § 2.1.1-2.1.5 et 7.3.
- [6] W. Wang, J. Dai, J. Tang, D.T. Jiang, Y. Chen, J. Fang, J. He, W. Zhou, L. Spinu, Journal of Superconductivity 16 (2003) 155.
- [7] L.H. Van, M.H. Hong, J. Ding, Journal of Alloys and Compounds 449 (1–2)(2008) 207.
- [8] D. Karmakar, S.K. Mandal, R.M. Kadam, P.L. Paulose, A.K. Rajarajan, T.K. Nath, A.K. Das, I. Dasgupta and G.P. Das, Physics Review B 75 (2007) 144404.
- [9] E. Liu, P. Xiao, J.S. Chen, B.C. Lim, L. Li, Current Applied Physics 8 (3–4) (2008) 408.
- [10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, 1st ed. Brooks Cole, 1976. § (2.1.1- 2.1.4 et 4.3)
- [11] L.C. Damonte, V. Donderis, M.A. Hernández-Fenollosa, Journal of Alloys and Compounds 483 (2009) 442.
- [12] W. Heisenberg, Z. Physik 49, 619 (1928).
- [13] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London A 123, 714 (1929).
- [14] J. H. V. Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Clarendon Press, Oxford, 1932).
- [15] H. A. Kramer, Physica 1, 182 (1934).
- [16] P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350 (1950).
- [17] P. W. Anderson, *Magnetism, Vol. IIB* (G. T. Rado and H. Suhl Ed., Wiley, New York, 1962).
- [18] J. Spalek, A. Lewivki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka, and Z. Obuszko, Phys. Rev. B 33, 3407 (1986).
- [19] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, and A. E. Carlson, Phys. Rev. B 37, 4137 (1988).
- [20] B. E. Larson and H. Ehrenreich, Phys. Rev. B 39, 1747 (1989).
- [21] B. E. Larson, J. Appl. Phys. 67, 5240 (1990).
- [22] C. Zener, Phys. Rev., 81(1951)440. 108
- [23] C. Zener, Phys. Rev., 82(1951)403
- [24] L. Couture et R. Zitoun. physique statistique Édition ellipses (1992).

- [25] M.A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, 96(1) :99\_102, 1954.
- [26] T. Kasuya, *Prog. Theo. Phys.*, 16 (1956) 45.
- [27] K. Yosida, *Phys. Rev.*, 106 (1957) 893.
- [28] Y. Yafet. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida range function of a one-dimensional free-electron gas. *Physical Review B*, 36(7) :3948\_3949, 1987.
- [29] K. Yoshida. Thermally assisted MRAM. *Phys. Rev. B*, 106(5) :893, 1957.
- [30] D. Karmakar, S.K. Mandal, R.M. Kadam, P.L. Paulose, A.K. Rajarajan, T.K. Nath, A.K. Das, I. Das gupta and, G.P. Das, *Physics Review B* 75 (2007) 144404.
- [31] X. Xu, C. Cao, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (14) (2009) 2216.
- [32] M. E. Fisher, "Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet," *The philosophical magazine*, vol. 7, p. 1731, 1962. 2.1.4.2
- [33] M. E. Fisher and J. S. Langer, "Resistive anomalies at magnetic critical points," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 20, pp. 665{668, Mar 1968.}
- [34] J. Kubler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*, 1st ed. Oxford University Press Inc., 2009. 2.1.4.4, 2.1.4.4 167.
- [35] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, 1st ed. Springer, 1985. 2.1.4.4, 4.4, 4.5
- [36] T. Moriya and Y. Takahashi, "Itinerant electron magnetism," *Annual Review of Materials Science*, vol. 14, no. 1, pp. 1{25, 1984.
- [37] B. T. Matthias and R. M. Bozorth, "Ferromagnetism of a zirconium-zinc compound," *Phys. Rev.*, vol. 109, pp. 604{605, Jan 1958.
- [38] B. T. Matthias, A. M. Clogston, H. J. Williams, E. Corenzwit, and R. C. Sherwood, "Ferromagnetism in solid solutions of scandium and indium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, pp. 7{9, Jul 1961.
- [39] P. Rhodes and E. P. Wohlfarth, "The effective Curie-Weiss constant of ferromagnetic metals and alloys," *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 273, no. 1353, pp. 247{258, 1963.
- [40] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni. Skyrmion lattice in a chiral magnet. *Science*, 323(5916):915–919, 2009.
- [41] Stefan Heinze, Kirsten Von Bergmann, Matthias Menzel, Jens Brede, André Kubetzka, Roland Wiesendanger, Gustav Bihlmayer, and Stefan Blügel. Spontaneous atomic-scale magnetic skyrmion lattice in two dimensions. *Nat. Phys.*, 7(9):713–718, 2011.

- [42] Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov, and J. Kishine. Chiral Magnetic Soliton Lattice on a Chiral Helimagnet. *Phys. Rev. Lett.* 108, 107202 – 2012.
- [43] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solid*, 4(4):241 – 255, 1958.
- [44] Tôru Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120:91–98, Oct 1960.
- [45] A. Fert and Peter M. Levy. Role of anisotropic exchange interactions in determining the properties of spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 44:1538–1541, Jun 1980.
- [46] A. Crépieux and C. Lacroix. Dzyaloshinsky–moriya interactions induced by symmetry breaking at a surface. *J. Magn. Magn. Mater.*, 82(3):341 – 349, 1998.
- [47] E. Y. Vedmedenko, L. Udvardi, P. Weinberger, and R. Wiesendanger. Chiral magnetic ordering in two-dimensional ferromagnets with competing dzyaloshinsky-moriya interactions. *Phys. Rev. B*, 75:104431, Mar 2007.
- [48] Polesya, S. , Mankovsky, S. , Ködderitzsch, D. , Bensch, W. and Ebert, H. (2016), Dzyaloshinskii–Moriya interactions and magnetic texture in Fe films deposited on transition metal dichalcogenides. *Phys. Status Solidi RRL*, 10: 218-221. doi:10.1002/pssr.201510283
- [49] Harvey Brooks. Ferromagnetic anisotropy and the itinerant electron model. *Phys. Rev.*, 58:909–918, Nov 1940./Soshin Chikazumi and Chad D Graham. *Physics of Ferromagnetism 2e*. Number 94. Oxford University Press on Demand, 2009.
- [50] P Escudier. L’anisotropie de l’aimantation: un paramètre important de l’anisotropie magnétocristalline. *Ann. Phys. Paris*, 9:125–173, 1975.
- [51] J. P. Rebouillat. High resolution automatic magnetometer using a superconducting magnet: Application to high field susceptibility measurements. *IEEE Trans. Magn.*, 8(3):630–633, Sep 1972.
- [52] M T Johnson, P J H Bloemen, F J A den Broeder, and J J de Vries. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. *Rep. Prog. Phys.*, 59(11):1409, 1996.
- [53] J. H. van Vleck. On the anisotropy of cubic ferromagnetic crystals. *Phys. Rev.*, 52:1178–1198, Dec 1937.
- [54] Stefan Blügel, Nicole Helbig, Volker Meden, and Daniel Wortmann, editors. *Computing Solids: Models, ab-initio methods and supercomputing*, volume 74 of *Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies*. Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, Mar 2014. The Spring

School was organized by the Institute for Advanced Simulation and the Peter Grünberg Institute of the Forschungszentrum Jülich.

[55] Peter Mohn. Magnetism in the solid state: an introduction, volume 134. Springer Science & Business Media, 2006.

[56] Patrick Bruno. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Phys. Rev. B*, 39:865–868, Jan 1989.

[57] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, and I. Mertig. Origin of orbital magnetization and magnetocrystalline anisotropy in TX ordered alloys (where T = Fe, Co and X = Pd, Pt). *Phys. Rev. B*, 52:13419–13428, Nov 1995.

[58] Till Burkert, Lars Nordström, Olle Eriksson, and Olle Heinonen. Giant magnetic anisotropy in tetragonal FeCo alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 93:027203, Jul 2004.

[59] D. F. Feng and G. Jin, Introduction to Condensed Matter Physics. World Scientific Publishing Company, 2005, vol. 1. 2.2.1, 2.2.1, 2.3, 2.3.1, 2.3.2, 2.17, 2.3.3, 2.18, 2.3.3.

[60] N. F. Mott, “The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals,” *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 62, no. 7, p. 416, 1949.

[61] A. P. Ramirez, “Colossal magnetoresistance,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, no. 39, p. 8171, 1997.

[62] F. J. Morin, “Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Néel temperature,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 34–36, Jul. 1959.

[63] N. F. Mott, “Metal-insulator transition,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 40, no. 4, pp. 677–683, Oct. 1968.

[64] A. Zylbersztein and N. F. Mott, “Metal-insulator transition in vanadium dioxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 11, no. 11, pp. 4383–4395, Jun. 1975.

[65] E. J. W. Verwey, “Electronic conduction of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and its transition point at low temperatures,” *Nature*, vol. 144, no. 3642, pp. 327–328, 1939.

[66] F. Walz, “The Verwey transition—a topical review,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 12, p. R285, 2002.

[67] M. L. Medarde, “Structural, magnetic and electronic properties of RNiO<sub>3</sub> perovskites (R = rare earth),” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, no. 8, p. 1679, 1997.

[68] J. H. Park, J. M. Coy, T. S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, and D. H. Cobden, “Measurement of a solid-state triple point at the metal-insulator transition in VO<sub>2</sub>,” *Nature*, vol. 500, no. 7463, pp. 431–434, Aug. 2013.

[69] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands," vol. 276, no. 1365. The Royal Society, 1963, pp. 238–257.

[ 70 ] E. Morosan , K. E. Wagner , L. L. Zhao , Y. Hor , A. J. Williams , J. Tao , Y. Zhu , R. J. Cava , Phys. Rev. B 2010 , 81 .



## Chapitre III

### Contexte théorique

#### III-1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux ont pour objectif fondamental la compréhension et l'exploitation des propriétés des électrons et des noyaux atomiques en interaction. Les différentes interactions entre les constituants de la matière (électrons et ions) rendent l'étude de ce genre de systèmes à plusieurs corps compliqué et la solution exacte de l'équation de Schrödinger est avérée impossible. Dirac l'a déclaré clairement en 1929, « Certes les progrès dépendent du développement de techniques approximatives suffisamment précises, mais faciles à manipuler [1,2].

Le progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calcul excessif. Parmi les arrangements qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus, c'est le formalisme *de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional theory)*, que nous allons le décrire dans cette section.

Suite à cela, des progrès considérables ont été réalisés dans le développement des méthodes basées sur la DFT et adaptées aux grands systèmes contenant plusieurs centaines d'atomes dans une cellule unitaire. En outre, des codes DFT conviviaux et largement disponibles, avec la mise en œuvre de nombreux calculs de propriétés, sont disponibles. Il semble très raisonnable d'attendre de ces tendances à poursuivre et pour les calculs DFT à devenir des outils omniprésents dans la science des matériaux [2].

#### III-2. La théorie de la fonctionnelle de la densité.

Calculer les propriétés électroniques des solides n'est pas une tâche facile, étant donné que les noyaux atomiques et les électrons constituent un problème complexe à plusieurs corps. Par conséquent, toutes les théories qui traitent de ces calculs commencent par adopter l'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique), qui néglige simplement le mouvement des noyaux atomiques tout en évaluant les propriétés électroniques.

C'est une très bonne hypothèse, car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et se déplacent donc beaucoup plus vite. On peut maintenant se concentrer uniquement sur les électrons, ce qui en soi est un problème fascinant. Les électrons

interagissent avec les ions positifs et entre eux via les forces de Coulomb. Bien que la première interaction ne soit pas simple, mais elle peut être traitée, alors que la seconde est délicate sinon impossible à calculer et qu'il faut recourir à des approximations.

Les tentatives d'estimation de l'interaction électron-électron dans les solides et de calcul de la dispersion électronique ou de l'énergie totale de différents systèmes remontent à l'époque du modèle de Thomas-Fermi [3, 4], ensuite à l'approximation de Hartree [5] et à la méthode X- $\alpha$  de Slater [6]. L'extension de ces idées, qui a révolutionné la description ab-initio sans paramètres de structures électroniques complexes, est connue sous le nom de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : Density Functional Theory) et a été établie par Hohenberg et Kohn [7] et Kohn et Sham [8]. Cette théorie a permis le calcul de l'énergie totale des solides en utilisant la densité électronique «  $\rho(r)$  » comme variable clé (pour les systèmes magnétiques, il faut également prendre en compte la densité d'aimantation «  $m(r)$  ») [9].

### III-2.1. Le théorème de Hohenberg-Kohen

Au milieu des années soixante, Hohenberg et Kohn [7] ont élaboré deux théorèmes centraux qui constituent la base de la substitution de *la fonction d'onde* à N corps  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  par une densité électronique dans une description du système quantique dans un état fondamental et non dégénéré, c'est la théorie de la fonctionnelle de la densité:

Considérons un système de N particules (par exemple des électrons) évoluant dans un potentiel externe  $V(r)$  (engendré par exemple par des noyaux).

1. **Premier théorème:** la fonction d'onde à plusieurs corps  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  et  $V(\vec{r})$  sont uniquement déterminés par la distribution de la densité de particules  $\rho(r)$ . En d'autres mots : la densité électronique  $\rho(r)$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque.
2. **Deuxième théorème:** il existe une énergie fonctionnelle de cette densité,  $E[\rho(r)]$ , qui est stationnaire par rapport aux variations de la densité de l'état fondamental. En d'autres mots  $E[\rho(r)]$  est minimum quand une densité électronique quelconque  $\rho(r)$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental :  $E_0 = E_0(\rho_0) = \min E(\rho)$

Ces deux théorèmes permettent, la détermination de la densité d'état fondamental et de l'énergie d'un système à N particules en recherchant la densité qui minimise l'énergie fonctionnelle.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg-Kohn ne fournit aucune indication sur la forme de  $E[\rho(r)]$  et, par conséquent, l'utilité de la DFT dépend de la découverte d'approximations suffisamment précises. Pour ce faire, la fonction inconnue,  $E[\rho(r)]$ , est réécrite sous la forme de l'énergie totale de Hartree plus une autre fonction inconnue, mais vraisemblablement plus petite, appelée fonction d'échange-corrélation (xc),  $E_{xc}[\rho(r)]$ . [2]

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_{ei}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{ii}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots\dots\dots(III-1)$$

Ici,  $T_s[\rho(r)]$  désigne l'énergie cinétique d'une seule particule,  $E_{ei}[\rho(r)]$  est l'énergie d'interaction de Coulomb entre les électrons et les ions,  $E_{ii}[\rho(r)]$  provient de l'interaction ions et  $E_H[\rho(r)]$  est la composante de Hartree de l'énergie électron-électron,

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \dots\dots\dots(III-2)$$

Sachant que la fonction d'échange-corrélation (xc),  $E_{xc}[\rho(r)]$  est inconnue.

Kohn et Sham [8] ont écrit la densité électronique en faisant la somme des densités d'une seule particule et ont utilisé la propriété variationnelle pour obtenir une description permettant de déterminer l'énergie et la densité de l'état fondamental, compte tenu de la fonction  $E_{xc}$ . En particulier, ils ont montré que la densité correcte est donné par la solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations à une particule de type Schrödinger, connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham (KS), avec un potentiel dépendant de la densité.

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \dots\dots\dots(III-3)$$

avec la densité donnée par une somme de Fermi sur les orbitales occupées,

$$\rho(r) = \sum_{occ} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \dots\dots\dots(III-4)$$

Ici, l'orbitale occupée la plus élevée est déterminée par le nombre d'électrons, les  $\varphi_i$  sont les orbitales à une particule de Kohn-Sham, les  $\varepsilon_i$  sont les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes.  $T$  est l'opérateur d'énergie cinétique à une particule,  $V_{ei}$  est le potentiel de

Coulomb dû aux noyaux,  $V_H$  est le potentiel de Hartree et  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange et de corrélation.

$V_H$  et  $V_{xc}$  dépendent de  $\rho(r)$ .

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \dots\dots\dots(III-5)$$

$$\text{Et } V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta n(r)} \dots\dots\dots(III-6)$$

Dans ce cadre, un calcul implique la solution auto-cohérente des équations(III-3) et (III-4). C'est-à-dire qu'il faut trouver une densité offrant un potentiel effectif qui, une fois inséré dans les équations de Schrödinger, donne des orbitales qui la reproduisent. Ainsi, au lieu de résoudre une équation de Schrödinger à plusieurs corps, en utilisant la DFT, nous avons un problème beaucoup plus facile qui consiste à déterminer la solution d'une série d'équations à une seule particule, avec une exigence de consistance propre. C'est la même image ou l'on considère un système qui est vraiment composé d'électrons non-interactants avec un potentiel externe égal à  $V_{KS}(r)$ , ou  $V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H + V_{XC}(r)$ , est le potentiel effectif de Kohn et Sham.

Nous avons mentionné que  $E_{xc}[\rho(r)]$  est une fonction inconnue, sa détermination exige le recours à des approximations essentiellement les suivantes:

### III-2.2 Approximations LDA et GGA :

Dans l'approximation LDA (*Local Density Approximation*), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme[8] :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \dots\dots\dots(III-7)$$

où  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  est approximée par une fonction locale de la densité, généralement celle qui reproduit l'énergie connue du gaz d'électrons uniforme. Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (*unrestricted*) prend le nom de LSD (*Local Spin-Density*).

Néanmoins la plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée, parce qu'elle est fondée sur le modèle du gaz d'électrons donc l'emploi d'une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très

différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale.

Les méthodes dites **GGA** (*Generalized gradient approximation*), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité électronique mais également de son gradient (c'est-à-dire que  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  est remplacé par  $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ ). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit [10] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r_\alpha, r_\beta)] = \int f(r_\alpha, r_\beta, \nabla r_\alpha, \nabla r_\beta) d^3r \dots \dots \dots (III-8)$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de **Becke (B)**, la partie de corrélation celle de **Lee, Yang et Parr (LYP)** ou celle de **Perdew-Wang (PW)** avec les variantes 86 et 91, d'où les appellations en initiales **BLYP**, **BPW86** et **BPW91**.

Bien que la GGA améliore certaines faiblesses de la LDA, elle n'est pas exempte d'erreurs. Parmi les cas mal traités par la GGA, on peut notamment citer le transfert de charge [11], et les interactions de London [12,13, 14]. Il apparaît donc nécessaire d'améliorer la GGA en incluant les effets de van der Waals.

### III-3 Vers une inclusion de la corrélation à longue portée:

Les forces de van der Waals sont des forces à longue portée qui se manifestent entre des fragments neutres, même si elles ne sont pas de type multipolaire électrostatique. Elles sont également appelées *forces de dispersion* ou *forces de London* [15] et parfois des *forces de corrélation non locales*. On peut les considérer comme un abaissement d'énergie dû à l'alignement du moment multipolaire quantique instantané.

Ni la LDA, ni la GGA ne tiennent compte des interactions de dispersion, bien que celles-ci puissent jouer un rôle crucial. L'amélioration des calculs DFT passe donc par l'inclusion des *forces de London* dans la fonctionnelle d'échange-corrélation, ce qui peut se faire par ajout d'un terme correctif ou à travers une fonctionnelle dédiée.

On utilise dans notre manuscrit les termes « *dispersion* », « *London* » et « *van der Waals* » de manière interchangeable. En réalité, le terme « *van der Waals* » couvre toutes les interactions du second ordre. Le terme « *énergie de London* » se rapporte lui à la forme que London propose, au terme de plusieurs approximations, pour l'énergie de dispersion. Au

cours de cette thèse nous avons utilisé conjointement différentes implémentations de ces deux méthodes. Nous désignerons par **DFT-D** les méthodes se basant sur l'ajout d'un terme correctif pour traiter les effets de dispersion, et par **vdW-DFT** celles définissant une fonctionnelle entièrement non locale.

### III-3.1 Correction empiriques: DFT-D

Parmi les différentes implémentations de la DFT-D, celles de Grimme [16, 17] et de Tkatchenko Scheffler [18] comptent parmi les plus populaires. L'approche suivie par Grimme en 2006 (et notée par la suite G06) consiste à ajouter un terme correctif à l'énergie Kohn-Sham :

$$E_{Grimme} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \dots\dots\dots(III-9)$$

Avec

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \dots\dots\dots(III-10)$$

où  $N_{at}$  est le nombre d'atomes dans le système,  $R_{ij}$  est la distance interatomique,  $C_6^{ij}$  est le coefficient de dispersion pour deux atomes  $i$  et  $j$ ,  $s_6$  est un facteur de normalisation dépendant de la fonctionnelle, et  $f_{damp}$  est une fonction d'amortissement visant à éliminer la divergence pour les faibles valeurs de  $R_{ij}$ .

Notons que l'ajout d'un terme en  $R^{-6}$  ne reproduit pas seulement les effets de dispersion, mais également une partie des effets d'induction. En effet l'énergie d'induction dans le cas où un fragment est neutre mais polaire décroît également comme  $R^{-6}$ . Voir Stone [19] pour une discussion détaillée des effets d'induction.

Grimme et al. [20] ont souligné que les résultats obtenus dépendent faiblement de la forme de la fonction  $f$ . Dans l'implémentation que nous avons utilisée, elle s'exprime :

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{\left(-d \frac{R_{ij}}{R_r} - 1\right)}} \dots\dots\dots(III-11)$$

Où  $R_r$  est la somme des rayons de van der Waals. Les coefficients  $C_6^{ij}$  sont calculés à partir des coefficients  $C_6^i$  individuels par  $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$ , ces derniers étant obtenus par un ajustement des énergies d'ionisation et des polarisabilités :  $C_6^a = 0.05 K I_p^a \alpha^a \dots\dots\dots(III-12)$

$a$  est le type de l'atome,  $K$  un entier dépendant de la ligne de  $a$  dans la classification périodique,  $\alpha$  la polarisabilité de l'atome, et  $I$  le potentiel d'ionisation de l'atome. Dans la

suite nous avons utilisé la correction de Grimme avec la fonctionnelle d'échange et corrélation PBE.

L'implémentation proposée par Tkatchenko et Scheffler (TS)[18] diffère de cette approche par la manière de calculer les  $C_6$ . Leur méthode (que nous noterons TS par la suite) permet de relier ces coefficients au volume effectif  $V_{eff}$  de l'atome dans une molécule ou un cristal, et donc de s'affranchir des ajustements de G06 :

$$C_{6a}^{eff} = \left( \frac{V_a^{eff}}{V_a} \right)^2 C_{6a}^{free} \dots\dots\dots(III-13)$$

où les coefficients de dispersion  $C_{6a}^{eff}$  et  $C_{6a}^{free}$  sont ceux de l'atome dans son environnement et isolé, respectivement. TS se base, comme G06, sur les polarisabilités atomiques pour calculer les coefficients  $C_6$  des atomes isolés. Il en découle une certaine sensibilité à la valeur de la polarisabilité  $\alpha$ , soumise aux incertitudes expérimentales. Dans la suite nous avons utilisé la correction de Tkatchenko et Scheffler avec la fonctionnelle d'échange et corrélation PBE.

### III-3.2 Fonctionnelles non locales: vdW-DFT :

La seconde approche, qui consiste à définir une fonctionnelle d'échange-corrélation incluant les effets de van der Waals, revient à séparer le terme de corrélation en un terme local  $E_C^l$  et un terme non local  $E_C^{nl}$  :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = E_x[\rho] + E_c^l[\rho] + E_c^{nl}[\rho] \dots\dots\dots(III-14)$$

Nous avons noté  $E_x[\rho]$  et  $E_c[\rho]$  le terme d'échange et le terme de corrélation, respectivement. Le terme non local  $E_c^{nl}[\rho]$  se note sous la forme suivante :

$$E_c^{nl}[\rho] = \int \rho(r) \Xi \rho(r') dr dr' \dots\dots\dots(III-15)$$

$\Xi$  est le kernel non local, et sa définition exacte dépend de la fonctionnelle utilisée. Au cours de cette thèse nous avons utilisé la fonctionnelle développée en 2004 par Dion, Rydberg, Schröder, Lundqvist, et Langreth [21], et améliorée en 2010 par Lee et al. [22] (notée par la suite DF2) ; ainsi que celle améliorée en 2014 par Hamada [23](notée par rev-vdW-DF2).

Il existe aussi plusieurs fonctionnelles développées dans ces derniers années, comme conçue en 2010 par Vydrov et Van Voorhis [24] et améliorée en 2013 par Sabatini et al. [25] (notée rVV10).

Ces fonctionnelles diffèrent par la définition de leur kernel non local, DF2 introduisant une dépendance avec le gradient de la densité, alors que rVV10, par exemple, ne dépend que de la densité et pas de son gradient :

$$E_{DF2}[\rho] = \iint \rho(r) \Xi_{DF2}(r, r', \nabla \rho(r'), |r - r'|) \rho(r') dr dr' \dots \dots \dots (III-16)$$

$$E_{rVV10}[\rho] = \iint \rho(r) \Xi_{rVV10}(r, r') \rho(r') dr dr' \dots \dots \dots (III-17)$$

rVV10 et DF2 diffèrent donc par l'expression qu'elles donnent de l'énergie de corrélation non locale, mais également par le terme de corrélation locale, rVV10 utilisant la LDA développée en 1992 par Perdew et al. [26], alors que DF2 utilise le terme de corrélation de la fonctionnelle PW86, définie dans la référence [[27]. Le terme d'échange est lui commun à rVV10 et DF2, et se base sur la fonctionnelle PW86 revisitée par Murray et al. [27]. Notons cependant que DF2 y ajoute le terme correctif de Cooper [28].

#### III-4 Les approximations au-delà de la DFT standard.

La DFT standard, bien que performante pour beaucoup de systèmes, échoue à décrire certaines classes de matériaux, comme les isolants de Mott (oxydes de métaux de transition ou composés et éléments de terres rares ou d'actinides), qui possèdent des électrons localisés près des noyaux et donc fortement corrélés.

Dans le cas du dioxyde d'uranium par exemple, la DFT standard le calcule comme métallique alors qu'il est isolant. Afin de modéliser correctement ces fortes corrélations électroniques, il est nécessaire d'utiliser des approximations au-delà de la DFT standard, telles la DFT+U, la méthode SIC, les fonctionnelles hybrides ou la théorie du champ moyen dynamique (en abrégé DMFT pour « *Dynamical Mean-Field Theory* ») couplée à la LDA.

Dans cette thèse, nous avons utilisé l'approximation DFT+U pour prendre en compte les corrélations électroniques. C'est une approximation qui a déjà donné de très bons résultats sur d'autres matériaux fortement corrélés et c'est à l'heure actuelle la seule approximation qui permet d'étudier des *super-cellules* d'une *centaine d'atomes* contenant des impuretés tout en conservant des temps de calcul raisonnables. Les autres méthodes mentionnées ci-dessus n'ont été que très récemment implémentées dans les codes de calcul utilisés pour l'étude de solides cristallins. Cependant, leurs futurs développements et l'augmentation constante de la



puissance des outils de calcul en font incontestablement des alternatives intéressantes de l'approximation DFT+U.

Dans cette section, nous décrirons tout d'abord brièvement les principes des fonctionnelles hybrides, de la méthode *Self-Interaction Correction SIC*, avant de détailler l'approximation DFT+U, ou toutes ces approximations ont été utilisées dans ce travail.

### III-4.1 Fonctionnelles hybrides, méthodes SIC et LDA+U.

#### III-4.1.1 Les fonctionnelles hybrides :

Tout comme l'approximation DFT+U, les fonctionnelles hybrides [29-31] sont des classes de fonctionnelles pour l'échange et la corrélation. Elles font cependant intervenir une partie de l'échange exact de la théorie Hartree-Fock. Une fonctionnelle hybride est généralement construite comme une combinaison linéaire de la fonctionnelle d'échange exacte Hartree-Fock avec les fonctionnelles d'échange et corrélation LDA ou GGA. Les paramètres qui déterminent le poids de chaque fonctionnelle sont des paramètres empiriques qui sont ajustés sur des propriétés thermodynamiques mesurées expérimentalement ou calculées avec précision. Les deux fonctionnelles hybrides les plus utilisées actuellement sont les fonctionnelles PBE0 [29] et HSE [30], mais elles sont très coûteuses dans le temps de calcul parce qu'elles sont des méthodes hybridation totale.

Mais, Il est également possible d'inclure la correction exacte sur site (Hartree-Fock), ce qui est très utile pour les systèmes fortement corrélés, car ces calculs sont peu coûteux en terme de temps de calcul que la DFT standard (ou LDA+U). Les méthodes hybrides dites « échange exact pour électrons corrélés » (EECE : Exact Exchange for Correlated Electrons), n'appliquent HF qu'à l'intérieur des sphères atomiques et seulement à une orbitale particulière. Ainsi, vous ne pouvez l'utiliser que pour les électrons localisés [32].

Les fonctionnels hybrides sur site à un paramètre ont la forme générale suivante:

$$E_{xc}^{onsite-hybrid} = E_{xc}^{SL} + \alpha(E_x^{HF} - E_x^{SL}) \dots\dots\dots(III-18)$$

où  $E_x^{SL}$  est la fonctionnelle semi-locale (SL) sous-jacente, et  $\alpha$  est la fraction de l'échange exact.

### III-4.1.2 Méthode de correction de la self-interaction (*Self-Interaction Correction SIC*):

Les approximations LDA ou GGA introduisent un terme d'auto-interaction non physique qui représente l'interaction coulombienne d'un électron avec lui-même. Bien qu'elle soit insignifiante dans le cas d'électrons itinérants, cette auto-interaction peut avoir des effets importants dans le cas d'électrons localisés. La méthode SIC [33] consiste à ajouter une correction à l'énergie LDA ou GGA qui va localiser les électrons sur les orbitales et supprimer l'énergie d'auto-interaction.

Le formalisme SIC est donc très similaire à celui utilisé dans l'approximation DFT+U mais ne fait cependant pas intervenir de paramètres d'interaction coulombienne. Il est toutefois nécessaire de déterminer le nombre d'électrons localisés et itinérants dans le système.

### III-4.2 L'approximation DFT+U :

L'approximation DFT+U est une correction apportée aux fonctionnelles DFT standard (LDA ou GGA). Elle a été introduite pour la première fois par Anisimov [34] pour traiter les matériaux corrélés. Le principe consiste à ajouter aux fonctionnelles LDA ou GGA un terme correctif qui décrit les répulsions entre électrons fortement localisés. Cette interaction additionnelle n'est alors appliquée qu'entre les orbitales à fort caractère atomique localisées sur un même site telles que les orbitales 5f dans les actinides.

Dans sa formulation la plus simple, l'action de la DFT+U consiste à peupler des orbitales bien particulières puis abaisser les énergies des orbitales remplies et augmenter celles des orbitales vides. Le caractère itinérant des électrons, comme décrit par la LDA ou la GGA, est par conséquent atténué voire totalement supprimé si l'interaction additionnelle est assez élevée.

Cela a pour effet, dans des conditions appropriées, de favoriser les états isolants par rapport aux états métalliques et ainsi de corriger des erreurs connues de la LDA ou de la GGA. L'utilisation de la DFT+U s'est donc avérée satisfaisante pour la description de nombreux matériaux fortement corrélés [35].

### III-4.2.1 La fonctionnelle de l'énergie dans l'approximation DFT+U:

La fonctionnelle de l'énergie dans l'approximation DFT+U se présente de la manière suivante :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \dots\dots\dots(III-19)$$

Le premier terme de l'équation (III-19) représente la contribution de la DFT standard à l'énergie totale. C'est la fonctionnelle de l'énergie de Kohn-Sham donnée dans l'équation (III-6) avec la LDA ou la GGA comme fonctionnelle d'échange et de corrélation. Le deuxième terme représente le terme correctif qui prend en compte les fortes corrélations des électrons localisés. Ce terme est appelé *terme de Hubbard* car il prend une forme équivalente à celle du terme U du modèle de Hubbard [36]. Il est aussi appelé *terme d'interaction directe* car il représente l'interaction coulombienne directe entre les électrons localisés. Enfin, le dernier terme de l'équation (III-19) représente le terme de double comptage. Ce terme n'est pas spécifique au formalisme DFT+U. Il est en fait requis dans toutes les méthodes qui ajoutent des termes de corrélations à la fonctionnelle DFT standard. La nécessité d'avoir recours à un terme de double comptage est une conséquence du succès de la LDA ou de la GGA qui arrivent à décrire de façon correcte une partie des corrélations électroniques. Par conséquent, si l'on ajoute un terme pour décrire ces corrélations, il est nécessaire de soustraire la contribution de la LDA ou de la GGA.

### III-4.2.2 Les différentes approximations de la DFT+U:

L'approximation DFT+U est une classe de fonctionnelles. Chaque fonctionnelle possède la même forme donnée par l'équation (III-19) mais diffère par le choix :

- de la fonctionnelle DFT d'échange et corrélation (LDA ou GGA).
- du terme de double-comptage  $E_{dc}$ .
- des valeurs des termes U et J contenus dans  $E_{Hub}$ .
- de la méthode de projection des orbitales de Kohn-Sham afin de calculer les occupations électroniques des orbitales. Cependant, avec des valeurs de U et J égales et avec le même terme de double-comptage, deux calculs d'occupations électroniques utilisant deux méthodes de projection différentes donneront des résultats similaires [37].

➤ **Le terme d'Hubbard :**

Les deux approches les plus utilisées pour décrire l'interaction coulombienne via le terme de Hubbard ont été respectivement introduit par Liechtenstein [38] et Dudarev [39]. L'approche de Dudarev est une version simplifiée de l'approche de Liechtenstein et fait intervenir la différence (U-J), contrairement à l'approche de Liechtenstein dans laquelle les termes U et J interviennent séparément. Cependant, quel que soit l'approximation DFT+U utilisée, le terme d'interaction de Hubbard peut s'écrire sous la forme suivante [33] :

$$E_{Hub} = \frac{1}{2} \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} W_{mm'}^{\sigma\sigma'} n_m^\sigma n_{m'}^{\sigma'} \dots \dots \dots (III-20)$$

où  $n_m^\sigma$  est le nombre d'électrons sur l'orbitale  $(m;\sigma)$  et  $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$  l'élément de matrice d'interaction coulombienne.  $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$  représente la valeur de l'interaction coulombienne entre l'électron de spin  $\sigma$  situé sur l'orbitale  $m$  et celui de spin  $\sigma'$  situé sur l'orbitale  $m'$ .  $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$  s'exprime en fonction des contributions directe et d'échange :

$$W_{mm'}^{\sigma\sigma'} = (U_{mm'} - J_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}) \dots \dots \dots (III-21)$$

D'un point de vue physique, la matrice  $W$  contient toutes les informations relatives à l'interaction coulombienne entre les électrons localisés. Si les spins des deux électrons sont différents ( $\sigma \neq \sigma'$ ), l'interaction d'échange  $J_{mm'}$  disparaît et il ne reste que l'interaction coulombienne directe  $W_{mm'}^{\sigma\sigma'} = U_{mm'}$ . On notera que les termes diagonaux de la matrice coulombienne  $W$  ne sont pas pris en compte dans l'équation (III-21), puisque la somme porte sur les  $m \sigma \neq m' \sigma'$ . Il n'y a donc aucune auto-interaction dans le terme d'Hubbard.

➤ **Le terme de double comptage :**

Il existe plusieurs formes pour le terme de double-comptage. Dans l'approche dite autour du champ moyen (*Around Mean Field*, AMF), introduite par Czyzyk et Sawatzky [40], le terme prend la forme suivante :

$$E_{dc}^{AMF} = \frac{1}{2} UN^2 - \frac{U + 2J}{2l + 1} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^2, \dots \dots \dots (III-22)$$

où  $N$  est le nombre total d'électrons,  $N_{\sigma}$  est le nombre total d'électrons de spin  $\sigma$  et  $l$  est le nombre quantique secondaire des orbitales sur lesquelles la correction DFT+U est appliquée.

Dans la limite totalement localisée (fully localized limit, FLL), aussi introduite par Czyzyk [35], le terme de double comptage s'exprime de la façon suivante :

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{2}J \sum_{\sigma} (N_{\sigma}^2 - N_{\sigma}) \dots\dots\dots(III-23)$$

la troisième forme, qui est parmi les premiers développement réussi de la LDA+U et par conséquent la plus utilisée, est la correction d'auto-interaction (SIC) introduite par Anisimov et al.[34].Le terme de double comptage est donné par la formule suivante :

$$E_{dc}^{SIC} = \frac{U}{2}N(N-1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma}(N_{\sigma}-1) \dots\dots\dots(III-24)$$

et l'expression générale de l'énergie LDA+U (SIC) est comme suit:

$$E_{LDA+U} = \frac{U-J}{2} (N - \sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma}^2) \dots\dots\dots(III-25)$$

Ylvisaker et al. [37] ont montré que de façon générale, l'approche *Around Mean Field* (AMF) tend à favoriser les états polarisés en spin tandis que l'approche *fully localized limit* (FLL) tend à réduire l'intensité des moments magnétiques, voire à supprimer leur formation. Pendant que, l'approche de la *Correction d'Auto-Interaction* (SIC) a déjà prouvé son efficacité dans les deux cas, avec un potentiel total, comme celui qui est implémenté dans le code utilisé dans cette étude: Wien2K avec la méthode FP-LAPW.

### III-5 Résoudre les équations de Kohn-Sham:

Les équations de KS doivent être résolues de façon cohérente car le potentiel de KS " $V_{KS}$ " et la densité électronique  $\rho(r)$  sont étroitement liés. Habituellement, ces équations sont résolues en commençant par une estimation initiale de la densité électronique. Par exemple, la supposition initiale pourrait être une superposition de densités électroniques atomiques. Ensuite, le potentiel de KS " $V_{KS}$ " est calculé et l'équation (III-3) est résolue pour obtenir les valeurs propres d'un électron et les fonctions d'onde. Compte tenu des fonctions d'onde, une nouvelle densité d'électrons est calculée. Pour la stabilité, la densité électronique calculée est souvent mélangée avec la densité électronique de l'itération précédente pour obtenir une nouvelle densité pour l'itération suivante. Les équations de KS avec le nouveau potentiel  $V_{KS}$  sont à nouveau résolues pour obtenir le prochain cycle de densité de charge. L'itération se poursuit jusqu'à ce que certaines conditions auto-cohérentes soient remplies. Par exemple, le changement de l'énergie totale ou de la densité électronique entre deux itérations est plus petit

que certains critères de convergence. Après cela, diverses quantités d'intérêt peuvent être calculées.

### III-5.1 La méthode FP-LAPW:

L'une des méthodes de calcul utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [41] (FP-LAPW : the Full Potential Linearised Augmented Plane Waves) telle que mise en œuvre dans le code WIEN2k [42]. Le potentiel total implique qu'aucune approximation de forme n'est appliquée pour la densité de potentiel ou de charge. Contrairement à l'approximation de la sphère atomique (ASA) couramment utilisée, où les potentiels sont supposés être symétriquement sphériques autour des atomes. LAPW est la version linéarisée [43] de la méthode d'ondes planes augmentées (APW) de Slater [44]. Cette procédure a supprimé la dépendance énergétique des fonctions de base. L'espace est divisé en régions muffin-tin (MT) des sphères atomiques  $S_\alpha$  et une région interstitielle  $I$ . Ensuite les orbitales de Kohn-Sham dans l'équation le système d'équations (III-26) sont étendues dans des fonctions de base constituées de solutions radiales  $u_l^\alpha(r', E_l^\alpha)$  de l'équation de Schrödinger d'un atome libre d'énergie  $E_l^\alpha$  et de sa dérivée énergétique  $u_l^\alpha(r', E_l^\alpha)$  dans  $S_\alpha$ , tandis que dans la région interstitielle  $I$ , les ondes planes sont utilisées selon :

$$\varphi_{k,K}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K)\cdot r} & r \in I \\ \sum_{l,m} (A_{l,m}^{\alpha,k+K} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha,k+K} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)) Y_l^m(\hat{r}') & r \in S_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(III-26)$$

Ici  $k$  est un point dans la zone de Brillouin, par contre  $K$  est un vecteur du réseau réciproque,  $V$  est le volume de la cellule unitaire,  $Y_l^m(\hat{r}')$  sont des harmoniques sphériques et  $r'$  est la position relative à la coordonnée de position de la sphère atomique  $S_\alpha$ . Sur la frontière des sphères atomiques, une correspondance est faite pour que  $\varphi_{k,K}(r)$  soit continue et différentiable dans tout l'espace. Le nombre de fonctions de base utilisées est généralement déterminé de sorte qu'un vecteur de base est inclus pour chaque vecteur  $K$  tel que  $|K| < K_{\max}$  avec  $R_{\text{MT}} K_{\max}$  étant un paramètre de convergence, alors que  $R_{\text{MT}}$  est le rayon de la plus petite sphère atomique. Les équations de Kohn-Sham peuvent alors être résolues comme un problème de valeur propre pour une grille suffisamment dense des vecteurs  $k$  pour obtenir une solution précise au problème. Une intégration doit être effectuée sur la zone de Brillouin et la méthode standard pour cette fin est la méthode du tétraèdre modifié [45], bien que des alternatives soient disponibles [42].  $R_{\text{MT}} K_{\max}$  est un bon paramètre pour décrire la précision

du nombre de fonctions de base utilisées puisque les plus petits rayons des sphères atomiques nécessiteront plus de fonctions de base pour décrire les variations les plus rapides et qui sont proches des noyaux.

Dans le code WIEN2k, les états du noyau sont traités de manière relativiste en résolvant l'équation de Dirac à symétrie sphérique, tandis que les états de valence dans les sphères atomiques sont traités dans l'approximation relativiste scalaire. Pour calculer le MAE, il faut également inclure le SOC pour les états de valence, ce qui peut être fait dans une seconde approche variationnelle [46, 47]. L'effet de SOC n'est inclus que dans les sphères atomiques de muffin-tin.

### III-5.2 La méthode SPR-KKR:

La méthode KKR relativiste par spin-polarisé [48, 49] repose d'une part sur la méthode de Korringa [50] et d'autre part sur celle de Kohn et Rohstocker [51] (notée KKR) pour résoudre les équations de Kohn-Sham (et celles de Kohn-Sham-Dirac), elle emprunte une approche différente de celle abordée dans la section précédente. La méthode SPR-KKR évalue la fonction de Green [52] (GF),  $G(r, r', E)$ , qui est définie comme suit :

$$(E - H)G(r, r', E) = \delta(r - r') \dots\dots\dots(III-27)$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système. Avec un électron libre GF  $G_0(r, r, E)$ , le GF à site-unique peut être introduit via une équation de Dyson :

$$G_n(r, r', E) = G_0(r, r', E) + G_0(r, r', E)t_n G_0(r, r', E), \dots\dots\dots(III.28)$$

Avec un hamiltonien :  $H=H_0+V$ , et les fonctions de Green selon :  $(E - H_0)G_0(E) = I$  et  $(E - H)G(E) = I$  (la représentation de l'espace réel est  $G(r, r', E) = \langle r | G(E) | r' \rangle$ ),

l'équation de Dyson est :

$$\begin{aligned} G(E) &= G_0(E) + G_0(E) V G_0(E) + G_0(E) V G_0 V G_0(E) + \dots \\ &= G_0(E) + G_0(E) V G(E) = G_0(E) + G_0(E) t(E) G_0(E), \dots\dots\dots(III.29) \end{aligned}$$

où la matrice 't' est  $t(E) = V + V G(E) V = V + t(E) G_0(E) V \dots\dots\dots(III.30)$

Souvent, le terme de théorie de la diffusion multiple est utilisé dans le contexte des méthodes KKR, qui peuvent être comprises en relation avec la série (Born) pour  $G(E)$ , qui décrit une série d'événements de diffusion sur le potentiel  $V$ . Troncature de la série après le terme  $G_0(E)VG_0(E)$  décrirait la diffusion unique et se rapproche de l'approximation de Born du premier ordre.

où  $t_n$  est la matrice  $t$  du site unique. Lorsqu'il y a plusieurs diffuseurs, la fonction complète de Green  $G$  est [49, 53]

$$G(r, r', E) = G_0(r, r', E) + G_0(r, r', E)TG_0(r, r', E) \dots\dots\dots(III.31)$$

où  $T = \sum_{n,m} \tau_{nm}$  et «  $\tau_{nm}$  » est l'opérateur du chemin de diffusion.

$$\begin{aligned} \tau_{nm} &= t_n \delta_{nm} + t_n G_0 (1 - \delta_{nm}) t_m + \sum_k t_n G_0 (1 - \delta_{nk}) t_k G_0 (1 - \delta_{km}) t_k + \dots \\ &= t_n \delta_{nm} + \sum_k \tau_{nk} G_0 (1 - \delta_{km}) t_m, \dots \dots \dots \text{(III-32)} \end{aligned}$$

qui amène une onde entrante sur le site  $m$  vers un site sortant  $n$ . Dans SPR-KKR, une représentation de moment angulaire est utilisée, permettant aux opérateurs apparaissant dans l'équation (III-32) être représenté comme des matrices, par quoi Eq.(III-32) peut être résolu par une inversion de matrice. Pour les systèmes périodiques, une transformation de Fourier supplémentaire est requise. D'autres détails sur la méthode sont disponibles dans Littérature [49, 52, 53]. Pour les calculs périodiques dans SPR-KKR, l'intégration de la zone de Brillouin est généralement effectuée avec la méthode des points spéciaux [54].

Les calculs de KKR reposent souvent sur l'approximation de la sphère atomique (ASA), dans laquelle l'espace est partitionné en sphères atomiques centrées sur des sites atomiques avec des potentiels sphériques symétriques dans les sphères. Ceci est fait de sorte que la somme du volume des sphères corresponde au volume de la cellule unitaire, conduisant à des régions avec chevauchement de sphères atomiques ainsi qu'à des vides régions. L'approximation devrait être plus fiable pour les structures compactes. Cependant, SPR-KKR permet également des calculs de potentiel total où la contrainte des potentiels symétriques sphériques est supprimée [49].

À partir de la fonction de Green, la densité d'états  $\rho(E)$  peut être calculée comme [49, 52] :

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{ImTr} G(E) = -\frac{1}{\pi} \text{ImTr} \int dr G(r, r', E) \dots \dots \dots \text{(III.33)}$$

A un point  $k$  de la zone de Brillouin, la fonction spectrale dite de Bloch peut également être calculée comme :

$$A(k, E) = -\frac{1}{\pi N} \text{ImTr} \sum e^{ik \cdot (R_n - R_m)} \int dr G(r + R_n, r + R_m, E), \dots \dots \dots \text{(III.34)}$$

ce qui peut être considéré comme une version de k-résolue de la densité d'états, en analogie avec les relations de dispersion d'énergie (structures de bandes électroniques). Pour un système ordonné (Eq.III-34) se réduit à la structure de bande habituelle.



Références :

- [1] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) 123, 714 (1929).
- [2] D.J. Singh and L.Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method (Springer 2006).
- [3] L. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- [4] E. Fermi, Rend. Accad. Naz.Linzei 6, 602 (1927).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [6] J. Slater, The Self-Consistent Field of Molecules and Solids (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [8] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [9] Stefan Blügel et al. Computing Solids (45th IFF Spring School 2014).
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [11] STEINMANN, S. N., PIEMONTESE, C., DELACHAT, A., AND CORMINBOEUF, C. Why are the interaction energies of charge-transfer complexes challenging for dft ? Journal of Chemical Theory and Computation 8, 5 (2012), 1629–1640.
- [12] FRENCH, R. H., et al. Long range interactions in nanoscale science. *Rev.Mod. Phys.* 82 (Jun 2010), 1887–1944.
- [13] HOBZA, P., RESCHEL, T., ET AL. Density functional theory and molecular clusters. *Journal of computational chemistry* 16, 11 (1995), 1315–1325.
- [14] KLIMEŠ, J., AND MICHAELIDES, A. Perspective : Advances and challenges in treating van der waals dispersion forces in density
- [15] F. London, Trans. Faraday. Soc. 33, 8 (1937).
- [16] GRIMME, S. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of computational chemistry* 25, 12 (2004), 1463– 1473.
- [17] GRIMME, S. Semi-empirical gga-type density functional constructed with a long range dispersion correction. *Journal of computational chemistry* 27, 15 (2006), 1787–1799.
- [18] TKATCHENKO, A., AND SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Physical review letters* 102, 7 (2009), 073005.
- [19] STONE, A. The theory of intermolecular forces, international series of monographs on chemistry vol. 32, 1996.

- [20] GRIMME, S., ANTONY, J., EHRLICH, S., AND KRIEG, H. 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, 15 (2010), 154104.
- [21] DION, M., RYDBERG, H., SCHRÖDER, E., LANGRETH, D. C., AND LUNDQVIST, B. I. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.* 92 (Jun 2004), 246401.
- [22] LEE, K., MURRAY, E. D., KONG, L., LUNDQVIST, B. I., AND LANGRETH, D. C. Higher accuracy van der waals density functional. *Phys. Rev. B* 82 (Aug 2010), 081101.
- [23] Ikutaro Hamada. van der Waals density functional made accurate. *Phys. Rev B* 89, 121103(R)(2014).
- [24] VYDROV, O. A., AND VAN VOORHIS, T. Nonlocal van der waals density functional : The simpler the better. *The Journal of chemical physics* 133, 24 (2010), 244103.
- [25] SABATINI, R., GORNI, T., AND DE GIRONCOLI, S. Nonlocal van der waals density functional made simple and efficient. *Phys. Rev. B* 87 (Jan 2013), 041108.
- [26] PERDEW, J. P., AND WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 45 (Jun 1992), 13244–13249.
- [27] MURRAY, É. D., LEE, K., AND LANGRETH, D. C. Investigation of exchange energy density functional accuracy for interacting molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation* 5, 10 (2009), 2754–2762.
- [28] COOPER, V. R. Van der waals density functional : An appropriate exchange functional. *Phys. Rev. B* 81 (Apr 2010), 161104.
- [29] C. Adamo, V. Barone, Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters : The PBE0 Model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- [30] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207.
- [31] I. D. Prodan, G. E. Scuseria, R. L. Martin, Covalency in the Actinide Dioxides : Systematic Study of the Electronic Properties Using Screened Hybrid Density Functional Theory, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 033101.
- [32] Fabien Tran, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, and Pavel Novák. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal mon-oxides. *Phys. Rev. B* 74, 155108 – Published 12 October 2006.
- [33] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. Temmerman, First-Principles Calculations on PuO<sub>2x</sub>, *Science* 301 (2003) 498.

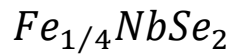
- [34] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Band Theory and Mott Insulators : Hubbard U Instead of Stoner I, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943-954.
- [35] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Liechtenstein, First-Principles Calculations of the Electronic Structure and Spectra of Strongly Correlated Systems : the LDA+U Method, *J. Phys. : Condens. Matter* 9 (1997) 767-808.
- [36] J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands. IV. Atomic Representation, *Proc. R. Soc. Lond. A* 285 (1965) 542-560.
- [37] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett, K. Koepnik, Anisotropy and Magnetism in the LSDA+U Method, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 035103.
- [38] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, Density-Functional Theory and Strong Interactions : Orbital Ordering in Mott-Hubbard Insulators, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R5467.
- [39] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide - An LSDA+U Study, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505-1509.
- [40] M. T. Czyzyk, G. A. Sawatzky, Local-density Functional and On-Site Correlations : The Electronic Structure of La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and LaCuO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14211.
- [41] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, 2002).
- [42] P. Blaha, G. Madsen, K. Schwarz, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," (2001).
- [43] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [44] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [45] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994).
- [46] D. D. Koelling and H. N. Harmon, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 10 (1977).
- [47] A. H. MacDonald, W. E. Pickett, and D. D. Koelling, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13, 2675 (1980).
- [48] H. Ebert, "The Munich SPR-KKR package, version 6.3," (2012).
- [49] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, *Reports on Progress in Physics* 74, 096501 (2011).
- [50] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947).
- [51] W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* 94, 1111 (1954).
- [52] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer Berlin Heidelberg, 2006).

[53] J. Zablouil, R. Hammerling, P. Weinberger, and L. Szunyogh, *Electron Scattering in Solid Matter* (Springer, 2005).

[54] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8, 5747 (1973).

## Chapitre IV

Etude du supraconducteur  $2H-NbSe_2$  et le composé intercalé en Fer



### Résultats et discussions

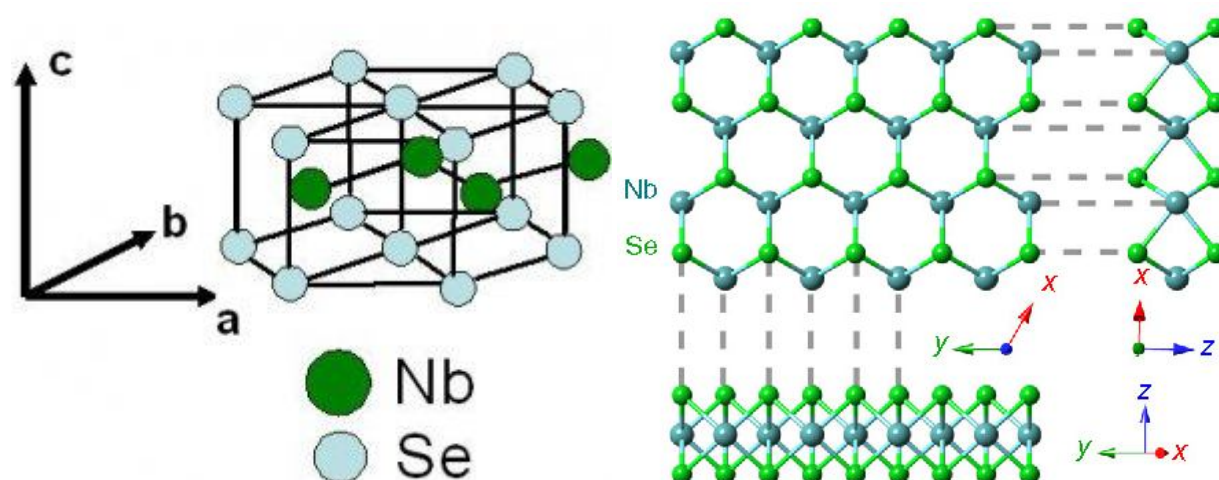
#### IV-1. Introduction

L'intérêt croissant de la communauté scientifique pour la spintronique, les isolateurs topologiques, ensuite la découverte récente du contrôle de l'antiferromagnétique [1] et l'amélioration du ferromagnétisme grâce au couplage antiferromagnétique où le couplage spin-orbite joue un rôle crucial ouvrent la voie à un nouveau domaine de recherche appelé la « *spin-orbitronique* ». En mettant l'accent sur différents aspects de l'antiferromagnétisme, nous pouvons poursuivre les nouveaux progrès dans l'enregistrement magnétique, principalement en raison de la rapidité de la résonance (en THz) comparée à celle du ferromagnétisme (en GHz), afin de générer de nouveaux dispositifs spintroniques [2].

Les matériaux à structure lamellaires sont les plus attrayants au cours de la dernière décennie et font l'objet à des recherches intensives. Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) font partie de cette famille. Ils présentent des propriétés physiques fascinantes et inhabituelles [3], telles que l'onde de densité de charge (CDW), la supraconductivité et la compétition entre elles à basse température [4].

En raison du développement rapide concernant les nouvelles propriétés physiques sur le graphène, beaucoup de recherches expérimentales et théoriques ont été effectuées récemment ce qui a renouvelé l'intérêt pour ce type de matériaux. Les dichalcogénures de métaux de transition de formule  $2H-MX_2$  (M: métal de transition, X: S, Se et Te) à structure hexagonale, appelée également *structure lamellaire quasi-bidimensionnelle*, sont formés de deux feuillets, chaque feuillet étant un sandwich de couches atomiques (X-M-X), voir *figure IV-1*. Les couches atomiques du sandwich sont fortement liées par une liaison covalente tandis que les feuillets sont retenus par de faibles liaisons type van der Waals (vdW) [3,4]. La propriété intrinsèque de gap de vdW, dans la structure  $2H - MX_2$ , fait de ces composés un bon choix pour former un nouveau système 2D [5] ou comme matériau hôte pour des composés d'intercalation [6] avec différents types de molécules et d'atomes [7], afin d'obtenir

de nouveaux matériaux présentant des propriétés appropriées pour des applications technologiques particulières.



**Figure IV-1** : Structure hexagonale de  $2H-NbSe_2$  : chaque atome de niobium est situé au centre d'un prisme formé par les atomes de sélénium.

Les dichalcogénures de niobium et de tantale  $M$  ( $Nb, Ta$ )  $X_2$  sont considérés les plus intéressants car ce sont des matériaux qui présentent une supraconductivité à basse température [4, 7, 8]. En les intercalant avec les éléments de la première rangée de métaux de transition ( $T = Cr, Mn, Fe, Co$  et  $Ni$ ) pour former  $T_xMX_2$ , ils présentent des propriétés électriques et magnétiques intéressantes associées au changement structural et chimiques des cristaux, dépendant fortement du taux d'intercalation ( $x\%$ ) [9,10,11,6]. La présence d'atomes de métal de transition 3d dans ces composés les rendent des matériaux corrélés [12] avec l'apparition d'un ordre magnétique différent à forte concentration et la formation de super-réseaux [9, 11, 6]. La configuration magnétique dépend généralement des atomes 3d intercalés dans l'intervalle **vdW**. On obtient le même ordre magnétique, ferromagnétique (FM) ou antiferromagnétique (AF), à la fois pour les éléments  $Nb$  et  $Ta$ . Néanmoins, la seule particularité semble être dans le cas du Fer (**Fe**), où le choix de l'hôte conduit à différentes phases : FM dans  $Fe_xTaX_2$  et AF dans  $Fe_xNbX_2$  ( $x = 1/4$ ). De plus, l'augmentation de la concentration ( $x\%$ ) conduit à la transition entre les deux phases magnétiques [13]. La direction préférentielle du moment magnétique passe de l'alignement perpendiculaire à l'axe  $c$  pour **V**, **Cr**, et **Mn** à l'alignement parallèle pour le cas de **Fe** et revient à la perpendiculaire pour les intercalaires **Co**, et **Ni** [9,10]. Encore une fois, l'intégration de **Fe** dans  $MX_2$ , est un cas particulier. Cette différence dans l'axe facile d'aimantation conduit à un comportement anormal dans l'effet Hall, dans la résistivité électrique et dans la susceptibilité [9, 10, 11,6].

Des travaux expérimentaux récents sur  $\text{Fe}_x\text{TaS}_2$  ont mis en évidence de nouveaux phénomènes magnétiques comme la forte commutation de la courbe d'aimantation, une très grande magnétorésistance entraînée à la fois par la magnétorésistance anisotrope et la suppression des magnons [14, 15, 16,17].

$2\text{H-NbSe}_2$  est l'un des supraconducteurs les plus célèbres de la famille des dichalcogénures de métaux de transition, certainement parce que son  $T_c$  est plus élevée [4]. En effet, l'investigation intensive pour comprendre son point critique entre CDW et l'origine de la supraconductivité [18-23] révèle toujours un nouveau phénomène physique qui se manifeste dans ce composé [24]. L'insertion de quelques concentrations  $x$  de Fe dans ce système particulier, avec  $0.01 \leq x \leq 0.10$ ; montre un changement spectaculaire dans ses propriétés. Tout d'abord, il montre l'effondrement de la supraconductivité [25,26]. La mesure par microscopie à effet tunnel (STM) montre une diminution du gap d'énergie de la CDW, une formation d'un super-réseau  $3a_0 \times 3a_0$ , en dessous d'une température de  $T=35\text{K}$ , et l'apparition d'un comportement de type Kondo [26-28]. À une concentration plus élevée  $x \geq 0.20$ , la structure des super-réseaux devient un ordre  $2a_0 \times 2a_0$ , avec l'observation d'un transfert de charge [27,28]. L'ordre antiferromagnétique a été identifié à  $x = 0.25\%$  dans  $\text{Fe}_x\text{NbSe}_2$ , où la température de Néel a atteint un maximum,  $T_N = 175\text{K}$  [29] et  $T_N = 155\text{K}$  [9], puis diminue à  $122\text{K}$  dans  $\text{Fe}_{1/3}\text{NbSe}_2$  [27]. Les moments magnétiques effectif et spin rapportés sont très grands dans  $\text{Fe}_{1/4}\text{NbSe}_2$ ,  $m_{\text{eff}} = 5.22\mu_B$  [29];  $5.17\mu_B$  [9,6] et  $m_{\text{spin}} = 4.9\mu_B$  [6]. De plus, un couplage spin-orbite significatif a été mis en évidence à partir du comportement anisotrope de la susceptibilité [9], similaire à celui qui a été observé dans le cas de  $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$  et  $\text{Fe}_{1/3}\text{TaS}_2$  [9, 10,11].

Ces résultats ont été confirmés récemment sur  $\text{Fe}_{1/4}\text{TaS}_2$  par K. Ko et al. [30], en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons-X (XAS), le dichroïsme circulaire magnétique des rayons-X (XMCD), la spectroscopie de photoémission résolue angulairement (ARPES), et le calcul de premier principes de la structure de bandes en utilisant le code WIEN2K. Les moments magnétiques orbitaux rapportés sont très grands et ne sont pas altérés,  $m_{\text{orb}} = 1.0\mu_B$ , provenant d'un fort couplage spin-orbite (SOC). Ceci se traduit par une grande anisotropie magnétocristalline et un énorme champ anisotrope ( $H_A = 60\text{T}$ ), qui dépasse celui d'une terre rare [30,31]. Ceci est associé à une interaction d'échange indirect de type Ising [30] et Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) entre le spin Fe séparé, qui a été suggéré précédemment comme une interaction de super-échange plus petite [9, 32].

Récemment, Y. Koh et al. [33] ont trouvé une  $T_N$  plus petite = 106K dans  $Fe_{1/4}NbSe_2$ , à partir des deux courbes de l'aimantation et de la résistivité par rapport à la température. La structure de bandes et la surface de Fermi obtenues à partir des données ARPES montrent des bandes repliées dues au super-réseau de  $2a_0 \times 2a_0$ , et un décalage de l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) indiquant un transfert de charge de l'atome Fe vers le matériau hôte  $NbSe_2$ . Malheureusement, ni le spin ni les moments magnétiques orbitaux n'ont été signalés dans leur travail. D'un autre côté, la connaissance de la structure électronique est une clé fondamentale pour clarifier le changement des propriétés physiques apportées par l'intercalation dans de tels systèmes. Nous pensons qu'il n'y a pas encore d'investigation théorique détaillée sur le  $Fe_{1/4}NbSe_2$ .

Dans ce travail, nous présentons un calcul ab-initio détaillé du *2H-NbSe<sub>2</sub>* et *Fe<sub>1/4</sub>NbSe<sub>2</sub>* dédiés aux propriétés structurales, électroniques et magnétiques en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k [34]. Nous avons trouvé que le degré de localisation dans les supraconducteurs, le composé  $NbSe_2$  le plaçait à proximité des supraconducteurs à base de Fer. L'ordre antiferromagnétique(AF) s'est révélé être l'état fondamental magnétique de  $Fe_{1/4}NbSe_2$  après l'optimisation géométrique en utilisant la GGA et GGA+U, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux [9,10,33], avec une dépendance remarquable du paramètre  $c$  de l'ordre magnétique considéré. A côté de cela, le module de compressibilité (Bulk Modulus) calculé  $B_0$  montre une grande différence entre les phases magnétiques suggérant la possibilité d'un changement de l'ordre magnétique sous l'effet de la pression. L'effet de la corrélation et le couplage spin-orbite se sont avérés être des facteurs importants dans d'autres études de tels systèmes, notamment les propriétés d'anisotropie magnétocristalline, où nous avons obtenu un grand moment magnétique orbital non-atténué à l'aide de la GGA + U + SOC. De plus, la nature de la liaison du système pur et intercalé avec l'effet de l'hybridation entre les orbitales sont illustrés et discutés.

Le reste de ce chapitre est organisé comme suit: La section IV-2 décrit la technique de simulation utilisée dans ce travail. Dans la section IV-3, nous présentons nos résultats en commençant par les propriétés structurales selon l'ordre magnétique, puis l'effet de la corrélation électronique et le couplage spin-orbite en utilisant les approximations DFT + U et EECe avec et sans couplage spin-orbite. Enfin, la conclusion du chapitre est décrite dans section IV-4.

#### IV-2. Détails de calcul:

Nous avons fait des calculs de premier principe dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité [35,36] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et



linéarisées à potentiel total d'électrons en insérant la technique des orbitales locales (FP-LAPW+lo) [37,38] implémentée dans le code WIEN2k [34]. Le potentiel d'échange-corrélation pour l'hôte, 2H-NbSe<sub>2</sub>, a été choisi comme étant la fonctionnelle de densité de van der Waals révisée (*rev-vdW-DF2*), telle que proposée par I.Hamada [39], dans les approximations de la densité locale ordinaire et celle du gradient généralisé (LDA et GGA). Pour le ternaire, Fe<sub>1/4</sub>NbSe<sub>2</sub>, le potentiel d'échange-corrélation a été traité dans le cadre de la GGA avec la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [40]. Les paramètres structuraux optimisés, utilisés pour le matériau hôte 2H-NbSe<sub>2</sub>, sont obtenus à partir de la minimisation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport c/a à partir de la relaxation des positions atomiques, en se servant des paramètres expérimentaux, a = b = 3.44Å, c = 12.55Å et z<sub>Se</sub> = 0.117 [41]. Dans le cas du composé intercalé Fe<sub>1/4</sub>NbSe<sub>2</sub>, une super-cellule de 2×2×1 a été utilisée, **Figure IV-3**, pour traiter la quantité d'intercalation (x = 25%) où les atomes de Fe placés dans le gap de vdW, entre les couches de Se. La nouvelle cellule unitaire reste hexagonale, contenant 8 atomes de Nb, 16 atomes de Se et 2 atomes de Fe. Dans la phase AF, les interactions magnétiques sont supposées être des interférences entre le FM intra-feuillets et AF inter-feuillets [9,10]. Les paramètres structuraux dans la super-cellule sont obtenus par une optimisation géométrique complète en minimisant l'énergie totale en fonction du volume, par le biais du rapport c/a et les relaxations de force pour les paramètres de position atomique interne. Le module de compressibilité a été déterminé en ajustant la courbe énergie-volume à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (BM-eos) [42]. Les rayons muffin-tin (R<sub>mt</sub>) utilisés sont: 2.3, 2.2 et 2.1u. a, pour les atomes Nb, Se et Fe, où les états de valence utilisés sont  $4d^4 5s^1$  pour Nb,  $3d^{10} 4s^2 4p^4$  pour Se et  $3d^6 4s^2$  pour Fe. De plus, les états semi-cœur  $4s^2 4p^6$  et  $3p^6$  pour Nb et Fe, respectivement, sont traités comme états de valence en utilisant la technique des orbitales locales de Wien2K. La coupure d'extension des ondes planes (K<sub>max</sub>) de la fonction d'onde dans la région interstitielle est contrôlée par le paramètre R<sub>mt</sub>×K<sub>max</sub>. Les valeurs 7 et 9 ont été utilisées pour l'hôte et les composés ternaires, respectivement (où R<sub>mt</sub> est le plus petit rayon muffin-tin). La coupure de l'extension de Fourier du potentiel et de la densité de charge est égale à G<sub>max</sub> = 16Ry. L'intégration de la zone de Brillouin a été réalisée à l'aide d'un maillage de 32×32×14 k-points pour la structure hôte et de 16×16×7 pour tous les calculs de supercellules. L'effet relativiste a été pris en compte, en incluant la corrélation spin-orbite(SOC) comme une perturbation pour les électrons de valence et total pour les électrons du cœur [43]. La corrélation spin-orbite(SOC) est désactivée lorsque nous envisageons voir son effet. La méthode LDA+U est utilisée ici pour prendre en compte les effets de corrélation électronique présents dans ce type

de matériaux [12, 30,44] dans le contexte donné par Anisimov et al. [45,46], en employant l'approximation de la « *correction d'auto-interaction (SIC)* ». Dans cette démarche, seul le paramètre de coulomb effectif  $U_{eff} = U - J$  est significatif, où  $U$  est le paramètre d'interaction de Coulomb sur site et  $J$  est le paramètre de couplage de Hund. L'effet de corrélation est appliqué uniquement aux électrons fortement corrélés des états 3d des atomes de Fer. Nous avons également utilisé l'échange exact des électrons corrélés (EECE) fonctionnelle introduite par Novak et al. [47]. Cette méthode hybride n'a pas été utilisée auparavant dans de tels systèmes, mais son efficacité a été prouvée dans d'autres matériaux corrélés. L'échange exact, ou l'échange de Hatree-Fock, n'est appliqué qu'à des orbitales spécifiques et à l'intérieur de la sphère atomique. Ici l'orbitale 3d du Fe, par une fraction ( $\alpha$ ) de l'ordre de 25%, remplace l'échange de densité locale obtenu à partir de la LDA ou de la GGA.

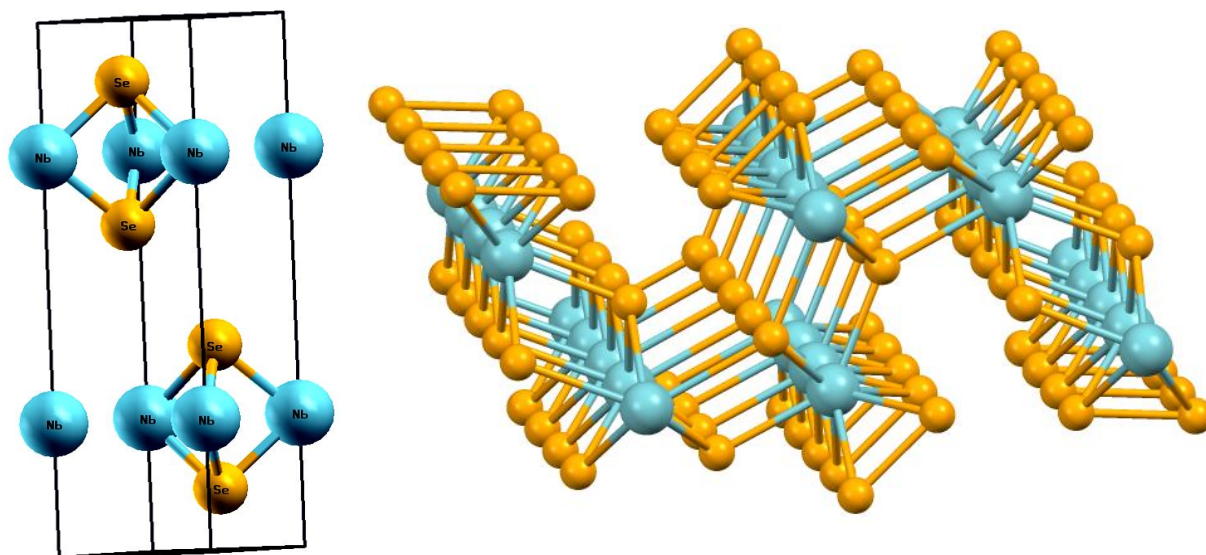
Le calcul employé dans l'étude des propriétés magnétiques des TMD intercalés en Fe a également été effectué en utilisant la méthode de la fonction de diffusion multiple Korringa-Kohn-Rostoker / Green [63] dans l'approche totalement relativiste implémentée dans le code SPR-KKR [64]. Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) avec la paramétrisation de Vosko et al. [65] pour le potentiel d'échange et de corrélation, et l'approximation de la sphère atomique (ASA) pour la construction du potentiel géométrique. La formule de Llyode [66] a été également incluse dans le calcul pour un bon ajustement du niveau de Fermi, car elle est importante pour l'interprétation de toutes les propriétés physiques. L'effet de corrélation a été pris en compte en introduisant la méthode LDA + U [67,79]. Ceci est également important pour donner une bonne description des propriétés magnétiques en l'occurrence le grand moment magnétique de spin inhabituel et le moment orbital non anéanti ont été observés dans des expériences sur ces matériaux [70] où l'échec des approximations ordinaires comme la LDA et la GGA sont établis. Le terme de double comptage est correct en utilisant l'approximation de la limite atomique [71], en utilisant les paramètres de  $U = 4.5\text{eV}$  et  $J = 0.7\text{eV}$  pour les atomes de Fe [70,72] L'extension du moment angulaire de la fonction de Green a été réduite à  $l_{\max}=3$  pour la bonne description des bases *d-orbitales*. Les paramètres d'échange isotropes  $J_{ij}$  ont été calculés en utilisant la formule LKAG [73] pour obtenir les interactions par paires. L'interaction Dzyaloshinsky-Moriya (DMI) a été également calculée dans le formalisme de la fonction de Green (*Green Function*) [74,75] pour voir le rôle de la texture. Pour le calcul de l'anisotropie cristalline magnétique (MCA), la méthode du couple a été utilisée car elle n'est pas coûteuse en termes de temps de calcul et en même temps, elle est très efficace par rapport à d'autres méthodes de calcul ab-initio [76].

## IV-3. Résultats et discussions:

## IV-3.1- Propriétés structurales.

IV-3.1-a) Propriétés structurales de 2H-NbSe<sub>2</sub>

La figure IV-2 montre la structure cristalline de NbSe<sub>2</sub>, qui est une structure hexagonale avec le groupe spatial P63/mmc [3, 4,48] contenant deux feuillets par cellule. Il y a deux (2) atomes de Nb, chacun entouré de six atomes de chalcogénures dans une symétrie prismatique trigonale [3,48,49,41] occupant la position de Wyckoff 2b (0,0,1/4), et 4 atomes de Se aux positions 4f (1/3, 1/3,z). L'empilement suivant l'axe c s'enchaîne suivant la séquence Se-Nb-Se, en formant un seul feuillet avec une forte liaison covalente entre les 3 couches atomiques et une liaison très faible entre les feuillets de type vdWs. La cellule primitive de cette structure est complètement définie à l'aide seulement de deux feuillets.



**Figure IV-2** Cellule unitaire de la structure cristalline hexagonale de 2H-NbSe<sub>2</sub>.

Dans le **tableau IV-1**, nous avons présenté les paramètres structuraux calculés pour le composé hôte 2H-NbSe<sub>2</sub> ensuite lorsqu'il est intercalé au Fe.

- La première constatation qui peut être faite est le désaccord net entre les valeurs calculées à l'aide des deux approximations –LDA et GGA- avec les résultats expérimentaux.
- La seconde remarque concerne l'optimisation de "c", ses valeurs s'écartent de 0.50Å par défaut par rapport à la valeur expérimentale lorsqu'on utilise la LDA, et par excès de 1.15 Å avec l'approximation GGA. L'écartement avec la GGA est plus que le double qu'avec la LDA.

Ceci nous a conduit à relever les constatations *classiques* et qui sont bien établies à savoir, la sous-estimation de la LDA et la surestimation de la GGA dans le calcul des paramètres structuraux, et en particulier les grandeurs liées à l'axe z où les forces de vdW jouent un rôle important entre les feuillets dans les matériaux lamellaires.

Afin d'améliorer nos calcul et se rapprocher le mieux possible des valeurs expérimentales nous avons opté pour l'utilisation d'une nouvelle approximation à savoir "**rev-vdW-DF2**". Elle consiste à rajouter aux interactions électron-électron la contribution dues aux forces de Van der Waals en les divisant en *contribution locale* et *contribution non locale*.

D'après la littérature cette approximation est très importante en particulier dans les lamellaires, ce qui est le cas de notre matériau 2H-NbSe<sub>2</sub>. En effet, la prise en compte de l'interaction de van der Waals (vdW), en employant cette approximation nous a fourni des résultats très satisfaisants et l'accord avec les résultats expérimentaux est devenu presque parfait, comme il est illustré dans le tableau IV-1.

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$Z_{Se}$	$V_{eq}$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (GPa)
<b>LDA</b>	<b>3.400</b>	<b>12.090</b>	<b>3.557</b>	<b>0.107</b>	<b>121.10</b>	<b>53</b>
<b>GGA</b>	<b>3.477</b>	<b>13.690</b>	<b>3.937</b>	<b>0.132</b>	<b>143.38</b>	<b>8</b>
<b>rev-vdW-DF2</b>	<b>3.456</b>	<b>12.531</b>	<b>3.625</b>	<b>0.116</b>	<b>129.66</b>	<b>37</b>
<b>Exp[a]</b>	<b>3.445</b>	<b>12.55</b>	<b>3.642</b>	<b>0.116</b>	<b>128.77</b>	<b>-</b>

**Tableau IV-1:** Paramètres structuraux de 2H-NbSe<sub>2</sub> après optimisation complète des paramètres du réseau ( $a$  et  $c$  ou  $V_{eq}$  et  $c/a$ ) et paramètre interne pour la position atomique ( $z_{Se}$ ).

\*Le module de compressibilité  $B_0$  est obtenu en ajustant les résultats à BM-eos.

Les données expérimentales sont tirées des Réf.41 pour [a].

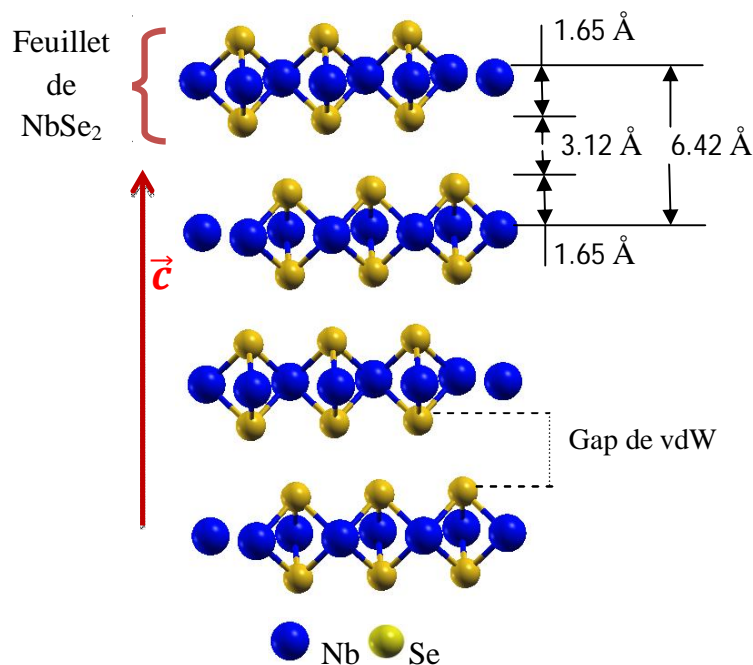
Cette faible interaction de vdW, généralement considérée négligeable, alors que ce n'est pas le cas pour les lamellaires. Elle est l'une des lacunes significatives de la DFT lorsqu'il s'agit du traitement des propriétés structurales des matériaux lamellaires et actuellement des structures bidimensionnelles. Plusieurs méthodes ont été proposées en utilisant un calcul abordable, pour prendre en compte les forces de vdW [50,51],-[pour plus de détails voir la Réf. [52]]. Parmi les nombreuses fonctionnelles répertoriées, nous avons choisi la **rev-vdW-DF2** [39] qui a été récemment proposée et qui a donné les meilleures performances dans la description des solides lamellaires [51,52]. En effet, les paramètres de maille obtenus par cette méthode appliquée à NbSe<sub>2</sub>, (*voir tableau IV-1*), sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales [3,49,48,41] ainsi qu'avec d'autres calculs DFT employant la correction vdW [53,54] pour les paramètres des deux plans "a" et celui du plan

"c". Pour la grandeur de coordination suivant  $z$  de l'atome Se, nous avons trouvé une valeur de  $z_{Se} (LDA) = 0.107c$  et de  $z_{Se} (GGA) = 0.132c$ , qui ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux  $z_{Se} (exp.) = 0.116c - 0.125c$  [49,48,41], ainsi que les résultats théoriques les plus récents  $z_{Se} (théo.) = 0.116c - 0.118c$  [20,53,54]. Cependant, la valeur obtenue par la GGA est approximativement la même que celle rapportée dans la Réf. [18],  $z_{Se} (GGA) = 0.134c$ , mais nous n'avons trouvé aucune expérience confirmant une valeur théorique aussi élevée. La valeur de  $z_{Se}$  obtenue à partir de rev-vdW-DF2 est identique à la valeur expérimentale.

Le module de compressibilité  $B_0$  extrait en ajustant les courbes énergie-volume à l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Il y a un écart considérable entre les deux valeurs  $B_0 = 8\text{GPa}$  et  $B_0 = 53\text{GPa}$  obtenues respectivement avec les approximations GGA et LDA. Par contre à l'aide de l'approximation *rev-vdW-DF2*, nous avons trouvé la valeur  $B_0 = 37\text{GPa}$  qui est comparable au plus récent travail théorique avec prise en compte des interactions de van der Waals [53,54]. A notre connaissance, aucune valeur expérimentale relative au module de compressibilité du  $\text{NbSe}_2$  n'a été publiée. Mais par comparaison avec le  $\text{TaSe}_2$ , qui a des propriétés identiques à celles de  $\text{NbSe}_2$ , a un module de compressibilité expérimental de 44 GPa[55].

Donc la valeur calculée est sous-estimée d'environ 10% par rapport à la valeur expérimentale, sur la base de cette considération, nous pouvons prédire  $B$  (exp :  $\text{NbSe}_2$ )  $\approx$  de 5 à 10% de la valeur calculée par *rev-vdW-DF2* qui est égale à  $37.43 + 10\% (3.743) \approx 41\text{GPa}$ .

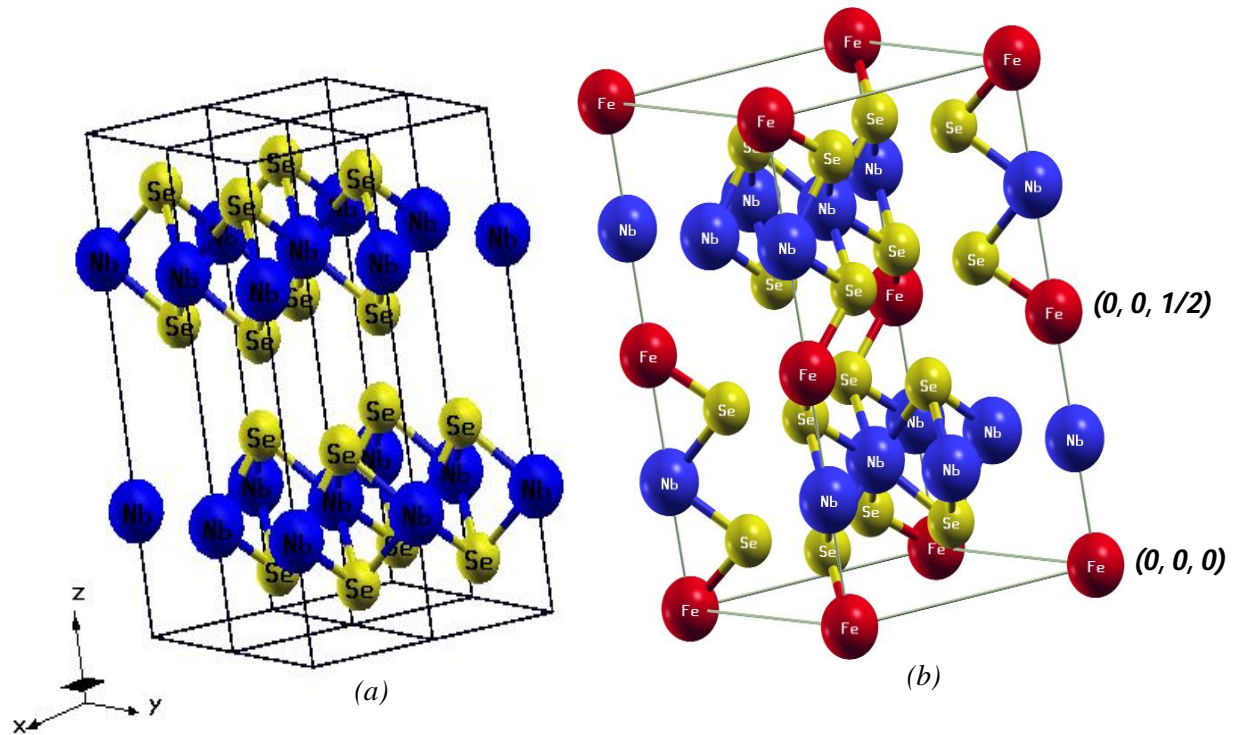
Cependant, la longueur de la liaison (Nb-Se) =  $2.573\text{Å}$ , la hauteur du sandwich est égale à  $3.31\text{Å}$ , et le gap de vdW à  $3.12\text{Å}$ , sont très proches d'une série de résultats expérimentaux [48,55,20]. La précision de nos précédents résultats, représente un bon point de départ pour procéder à l'étude du composé intercalé.



**Figure IV-2** Cellule unitaire de la structure cristalline hexagonale de  $2H\text{-NbSe}_2$ , montrant les différents feuillets et le gap de van der Waals.

### IV-3.1-b) Propriétés structurales de $Fe_{1/4}NbSe_2$ :

La supercellule de  $2 \times 2 \times 1$  utilisée ici, nous offre deux choix d'intercalation à l'intérieur des intervalles de vdW, ayant une symétrie octaédrique [4,41] où Fe peut occuper des interstices, aux positions de Wyckoff 2a [(0, 0, 0) et (0, 0, 1/2)]. Ceci est illustré sur la figure-IV-3(a) et (b) ci-dessous.



**Figure IV-3**(a) Construction de la super cellule  $2 \times 2 \times 1$ .  
(b) La cellule unitaire de  $Fe_{1/4}NbSe_2$  intercalée au Fe.

Les résultats de simulation relatifs aux paramètres structuraux optimisés ainsi que les énergies totales calculées de  $Fe_{1/4}NbSe_2$ , en utilisant l'approximation GGA, dans les trois configurations : non-magnétique (NM), Ferromagnétique (FM) et Antiferromagnétique (AF), sont portés dans le *tableau IV-2*, et pour une meilleure confrontation, nous avons rajouté les résultats expérimentaux tirés de la littérature.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales [9,29,33].

La phase AF s'est avérée être l'état fondamental, comme il a été indiqué dans les précédents travaux expérimentaux [4,6] et confirmé récemment par Y. Koh et al. [33].

GGA	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$Z_{Se}$	$V_{eq}$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (GPa)	$m_{spin}$ ( $\mu_B$ )	$\Delta E$ (meV)
NM	6.926	12.362	1.78	0.108	513.62	79	0.00	139
FM	6.925	12.841	1.85	0.115	541.77	61	2.86	97
AF	6.934	12.819	1.84	0.114	538.35	57	2.83	0.0
Exp[b]	6.933	12.706	1.83	0.121	528.91	/	5.25	

**Tableau IV-2:** Paramètres structuraux du composé  $Fe_{1/4}NbSe_2$  dans les trois phases NM, FM et AF.

\* $m_{spin}$  est le moment magnétique de spin d'un atome de Fer.

\* $\Delta E$  est l'énergie totale de  $Fe_{1/4}NbSe_2$  dans les phases NM, FM et AF, en prenant cette dernière comme référence d'énergie.

\*Les données expérimentales sont tirées de la Réf.29 pour[b]. Le moment magnétique représente le  $m_{eff} = \sqrt{8C_1}$  qui est extrait de la susceptibilité magnétique de Curie-Wiess,  $\chi = (C_1/T - \theta) - C_2$ .

En effet, les phases FM et NM sont des états magnétiques dont les énergies minimums sont supérieures à celle de l'AF de  $\Delta E_{FM} = 97\text{meV}$  et  $\Delta E_{NM} = 139\text{meV}$ , respectivement, (voir tableau IV-2), donc ils nécessitent plus d'énergie pour atteindre leurs états stables. Les grandes valeurs des écarts indiquent aussi la nette stabilité de la phase antiferromagnétique (AF). Le moment magnétique local de spin, dans la phase AF :  $m_{spin} = \pm 2.83 \mu_B$  atome de Fe, qui est très petit comparé à la valeur expérimentale  $m_{spin}^{exp} = 4.9 \mu_B$  atome de Fe[6]. Nous y reviendrons plus tard dans les sections IV-3.2 et IV-3.3.

Le paramètre cristallin  $\mathbf{a}$ , qui se trouve dans le plan, s'accorde parfaitement avec la valeur expérimentale pour les trois phases et en particulier avec la phase AF, du fait qu'il n'est pas influencé par l'interaction de l'atome du Fe. Par contre la valeur de  $\mathbf{c}$  de la phase NM calculée à l'aide de l'approximation GGA est sous-estimée de 2.7% par rapport à la valeur expérimentale. Contrairement aux valeurs des deux autres phases FM et AF qui sont surestimées de 1% et de 0.8% respectivement.

De plus, l'axe  $\mathbf{c}$  du composé intercalé  $Fe_{1/4}NbSe_2$  dans l'ordre NM (12.36Å) est inférieur à celui du matériau hôte  $2H - NbSe_2$ , soit la valeur théorique 12.53Å ou la valeur expérimentale 12.55Å. Ceci donne des valeurs minimales des paramètres de la hauteur  $z_{Se} = 0.108\text{Å}$ , et par conséquent une longueur de liaison Fe-Fe en dehors du plan égale à 6.181Å et la longueur de la liaison Fe-Se, égale à 2.437Å, (voir tableau IV-3).

Pour la configuration FM, un allongement du réseau suivant  $\mathbf{c}$  avec une valeur plus grande égale à 12.84Å, automatiquement ceci engendre une augmentation de la hauteur  $z_{Se}$  à

0.115Å. La longueur de la liaison Fe-Fe entre les feuillets est égale à 6.420Å, mais les paramètres de réseau dans le plan sont un peu plus petits, donc la longueur de la liaison Fe-Fe dans le plan est plus petite.

L'état stable, qui est l'ordre AF, est une phase intermédiaire entre les deux autres ordres, NM et FM, dans cet état l'interaction AF des atomes de Fe entre les couches tend à réduire le paramètre  $c$  et par conséquent le paramètre de la hauteur  $z_{Se}$ , d'où l'obtention d'une longueur de liaison Fe-Fe plus petite et on déduit que l'interaction AF est plus intense que celle de FM. *« D'après ces constatations, nous pouvons dire que l'ordre magnétique influence considérablement la structure cristalline, et en particulier dans la direction  $\vec{c}$ . »*

Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion des couplages d'interactions magnétiques en relation avec leurs directions.

Le calcul du module de compressibilité  $B_0$  du binaire ensuite du ternaire montre une nette différence entre les deux, ou  $B_0$  passe de 37.43 GPa dans le binaire à environ 79 GPa dans le ternaire, ce résultat est plausible du fait que l'intercalation du Fe a augmenté la compacité et par conséquent l'augmentation de  $B_0$ . Il est intéressant de signaler que F. Hulliger et al. [29] ont noté que le composé initial mou 2H-NbSe<sub>2</sub> devient dur lors de l'intercalation par un élément de métal de transition 3d, ce qui correspond parfaitement à notre résultat.

De plus, Le module de compressibilité  $B_0$  montre une variation très nette par rapport à l'ordre magnétique. On constate la baisse de sa valeur de 79GPa pour NM à 61GPa pour FM et à 57GPa pour la phase AF. Ceci montre un effondrement de la rigidité lors de la transition vers l'état stable, soit une diminution considérable d'environ 28% par rapport à l'état fondamental magnétique AF. *« Ce résultat nous indique qu'il est possible d'effectuer des transitions de phases magnétiques en faisant varier la pression appliquée au système. »*

Pour mieux estimer l'effet de l'ordre magnétique sur la structure cristalline, nous avons jugé utile de calculer les longueurs des différentes liaisons. Les résultats obtenus sont portés dans le *tableau IV-3*.

La première comparaison se fait entre le binaire et le ternaire dans ses trois phases. Il est facile de constater une augmentation de la longueur de la liaison entre "Nb-Se" pour les trois phases : 2.603, 2.622 et 2.619 Å respectivement NM, FM et AF, alors qu'elle est égale à 2.573Å dans le système 2H-NbSe<sub>2</sub>.



	<i>Fe-Fe</i>	<i>Fe-Se<sub>(1)</sub>(Se<sub>(2)</sub>)</i>	<i>Fe-Nb<sub>(1)</sub>(Nb<sub>(2)</sub>)</i>	<i>Nb<sub>(1)</sub>-Se<sub>(1)</sub>(Se<sub>(2)</sub>)</i>	<i>Nb<sub>(2)</sub>-Se<sub>(2)</sub>(Se<sub>(1)</sub>)</i>
<i>NM</i>	<b>6.181</b>	<b>2.437(4.214)</b>	<b>3.092(4.641)</b>	<b>2.603(4.351)</b>	<b>2.595(2.650)</b>
<i>AF</i>	<b>6.409</b>	<b>2.532(4.275)</b>	<b>3.205(4.722)</b>	<b>2.619(4.377)</b>	<b>2.579(2.642)</b>
<i>FM</i>	<b>6.420</b>	<b>2.535(4.263)</b>	<b>3.211(4.724)</b>	<b>2.622(4.346)</b>	<b>2.581(2.639)</b>

**Tableau IV-3:** Longueurs des différentes liaisons en Å entre les atomes dans  $Fe_{1/4}NbSe_2$  obtenues à partir de l'optimisation complète de la structure géométrique dans chaque phase magnétique, (rappel : Nb-Se est égal à 2.573 Å dans le système 2H-NbSe<sub>2</sub>).

On peut aussi commenter ces résultats en comparant les trois phases entre elles :

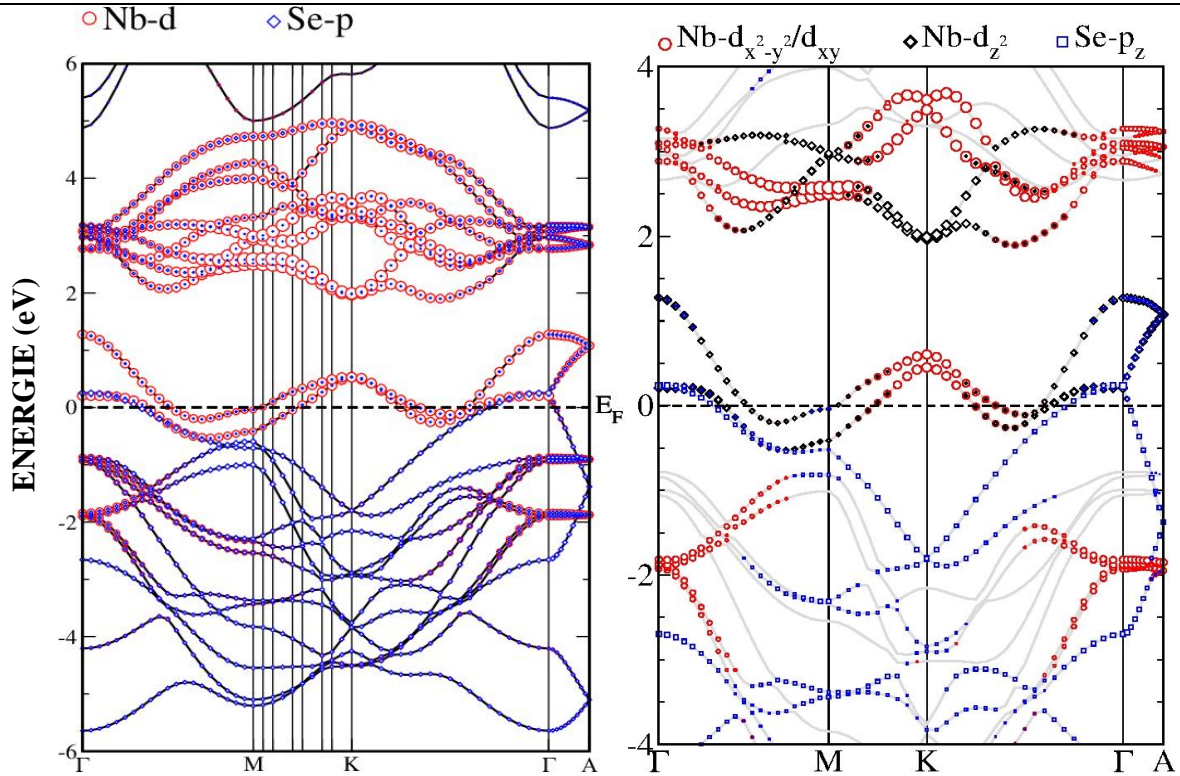
- Les longueurs de la liaison entre Fe et ses premiers proches voisins (Se<sub>(1)</sub> et Nb<sub>(1)</sub>) ainsi qu'avec ses seconds voisins (Se<sub>(2)</sub> et Nb<sub>(2)</sub>) dans la phase NM sont les plus faibles devant celles des interactions des deux autres phases (FM et AF).
- Les longueurs des liaisons Fe – Se<sub>(1)</sub>(Se<sub>(2)</sub>) sont plus faibles que les longueurs des liaisons Nb<sub>(1)</sub>(Nb<sub>(2)</sub>) – Se<sub>(1)</sub>(Se<sub>(2)</sub>) dans la même phase, cette constatation est valable pour les trois phases. Ceci signifie que l'atome de Fe intercalé est étroitement lié à l'atome "Se" ce qui a engendré un rapprochement entre eux et un éloignement de "Nb".
- Ce rapprochement entre Fe et ses premiers voisins Se<sub>(1)</sub> suivi d'un éloignement entre Se<sub>(1)</sub> et Nb<sub>(1)</sub> a affecté les seconds voisins Nb<sub>(2)</sub> – Se<sub>(2)</sub> et par conséquent, les six atomes de Se<sub>(1,2)</sub> entourant Nb<sub>(2)</sub> avec la symétrie octaédrique sont légèrement déformés dans les trois états, d'où l'apparition d'une distorsion du réseau FeSe<sub>6</sub>.

Nous retrouvons ces résultats dans le diagramme de la distribution de la densité de charge figure IV-14. Ils sont en bon accord avec les récents travaux théoriques de Chan et al. [56] et de Li et al. [57,58] sur 2H-NbSe<sub>2</sub> intercalés avec V, Ti et Ta, respectivement.

### IV-3.2. Propriétés électroniques

#### IV-3.2-a) Propriétés électroniques de 2H-NbSe<sub>2</sub>.

Nous avons tracé la structure de bandes suivant les directions de haute symétrie de 2H – NbSe<sub>2</sub> en utilisant l'approximation « GGA–PBE » et pour les deux cas sans et avec couplage spin orbite, comme il est illustré sur la *figure IV-4(a et b)*. Globalement les deux schémas sont semblables montrant trois groupes de bandes allant de « -5.5eV » jusqu'à « +5eV ».



**Figure IV-4:** Schéma de la structure de bandes de 2H-NbSe<sub>2</sub> :

(a) sans couplage spin-orbite, montrant les caractères orbitaux de 4d (Nb)(cercle ),4p (Se) (carré) et 4s (Se)(losange).

(b) avec couplage spin-orbite, la structure de bandes autour de l'énergie de Fermi, incluant le couplage spin-orbite, montrant le caractère orbital des bandes traversant le niveau de Fermi, Nb-d<sub>z<sup>2</sup></sub> (losange), Nb-d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>/d<sub>xy</sub></sub> (cercle), Se-p<sub>z</sub> (carré). Le niveau de Fermi est fixé à l'énergie zéro.

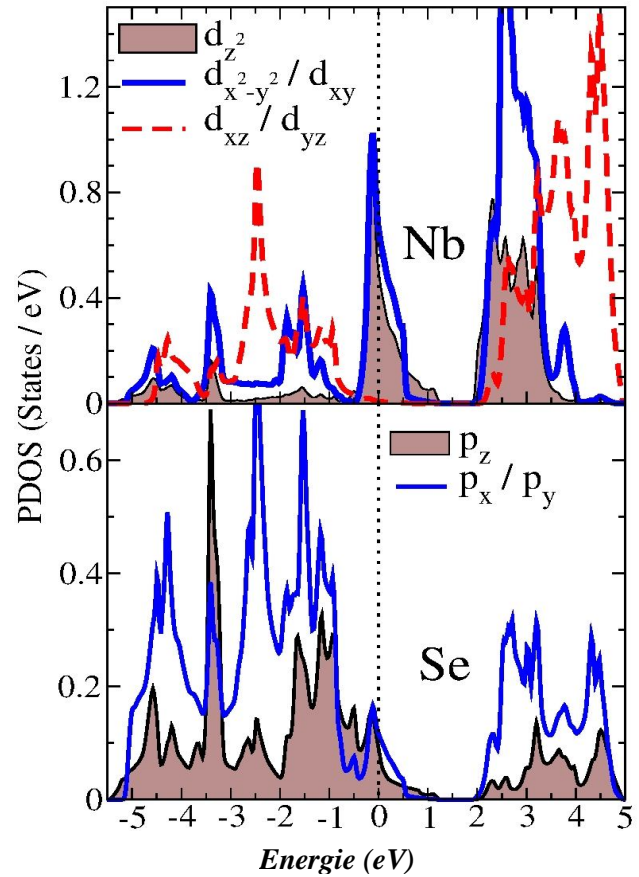
(i) - Le premier groupe de bandes est situé à plus basse énergie, il s'étale de « -5.5 eV » jusqu'à « -0.5eV ». Elles sont formées essentiellement des états  $p_x$  et  $p_y$  du calcogène Se.

(ii)- Le deuxième groupe est formé de deux bandes visibles sur la **figure IV-4(a)**, calculée sans couplage spin orbite, tandis que le schéma de la **figure IV-4(b)** qui est calculé avec couplage spin orbite englobe trois. L'apparition de la troisième bande est due à la levée de dégénérescence particulièrement dans la direction K. Ce résultats s'accorde bien avec le travail de Johannes et Mazin [20] contrairement aux plus anciens travaux [18, 19, 24, 56, 57], ou ils trouvent uniquement deux bandes.

On note aussi que le niveau de Fermi  $E_F$  coupe ces bandes en plusieurs endroits dans les trois directions de haute symétrie  $\overline{\Gamma - K}$ ,  $\overline{\Gamma - M}$  et  $\overline{M - K}$ ., ce qui confirme le caractère métallique de 2H-NbSe<sub>2</sub>. Ce qui est en parfait accord avec les divers résultats expérimentaux par spectroscopie photoélectronique résolue angulairement (ARPES) [22, 23, 24 , 33] et d'autres calculs de structure de bandes [18, 19, 20, 24, 56, 57].

Pour connaître le type de chaque bande, nous avons tracé les densités d'états électroniques partielles PDOS, qui sont présentées sur la *figure IV-5* et nous avons repris la structure de bandes qui comprend l'effet *spin-orbite*, en rajoutant les recouvrements possibles entre les lobes des orbitales  $d_{z^2}(\text{Nb})$  et la maille unitaire de  $2\text{H-NbSe}_2$  sur la *figure IV-6*.

Par identification entre les deux figures *IV-5* et *IV-6*, la bande la plus basse est attribuée principalement aux états  $4p(\text{Se})$  avec une légère contribution des états  $4d(\text{Nb})$  en particulier dans la direction  $\overline{\Gamma - M}$ , ce qui indique une faible hybridation entre eux avec un petit état vide près du point  $\Gamma$ .



*figure IV-5: Densité d'états partielles de  $4d(\text{Nb})$  et  $p(\text{Se})$  dans  $2\text{H-NbSe}_2$  en utilisant la GGA -PBE*

En raison de la symétrie cristalline des atomes de **Nb** dans le site prismatique trigonal, (voir la maille unitaire de  $2\text{H-NbSe}_2$  sur la *figure IV-6*.

Les états  $4d(\text{Nb})$  sont divisés en trois états bien définis, deux états ayant un maximum de PDOS à  $E_F$ , il s'agit de l'état singulet  $d_{z^2}$  et de l'état doublet  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$ . Le dernier état correspond au doublet  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  qui montre une liaison bien séparée des bandes anti-liantes avec une faible contribution à  $E_F$ .

Les états  $4p(\text{Se})$  sont formés du doublet  $p_x$  et  $p_y$  et du singlet  $p_z$ , leur contribution à  $E_F$  est plutôt faible. C'est la troisième bande située à plus basse énergie, qui correspond aux états  $p_z$ . Elle présente une forte dispersion qui s'étale de  $-1.75 \text{ eV}$  jusqu'à  $0.25 \text{ eV}$ , sa largeur est importante, elle vaut  $2 \text{ eV}$ . Cette grande dispersion signifie que les états  $p_z$  sont délocalisées et cette délocalisation peut être attribuée aux interactions entre les orbitales liantes d'un feuillet avec les orbitales antiliantes des deux autres feuillets qui l'entourent de part et d'autre. D'ailleurs, c'est cette importante dispersion qui ne permet pas la détection de l'orbitale  $p_z$  la plupart du temps dans les mesures par ARPES [23, 21, 33].

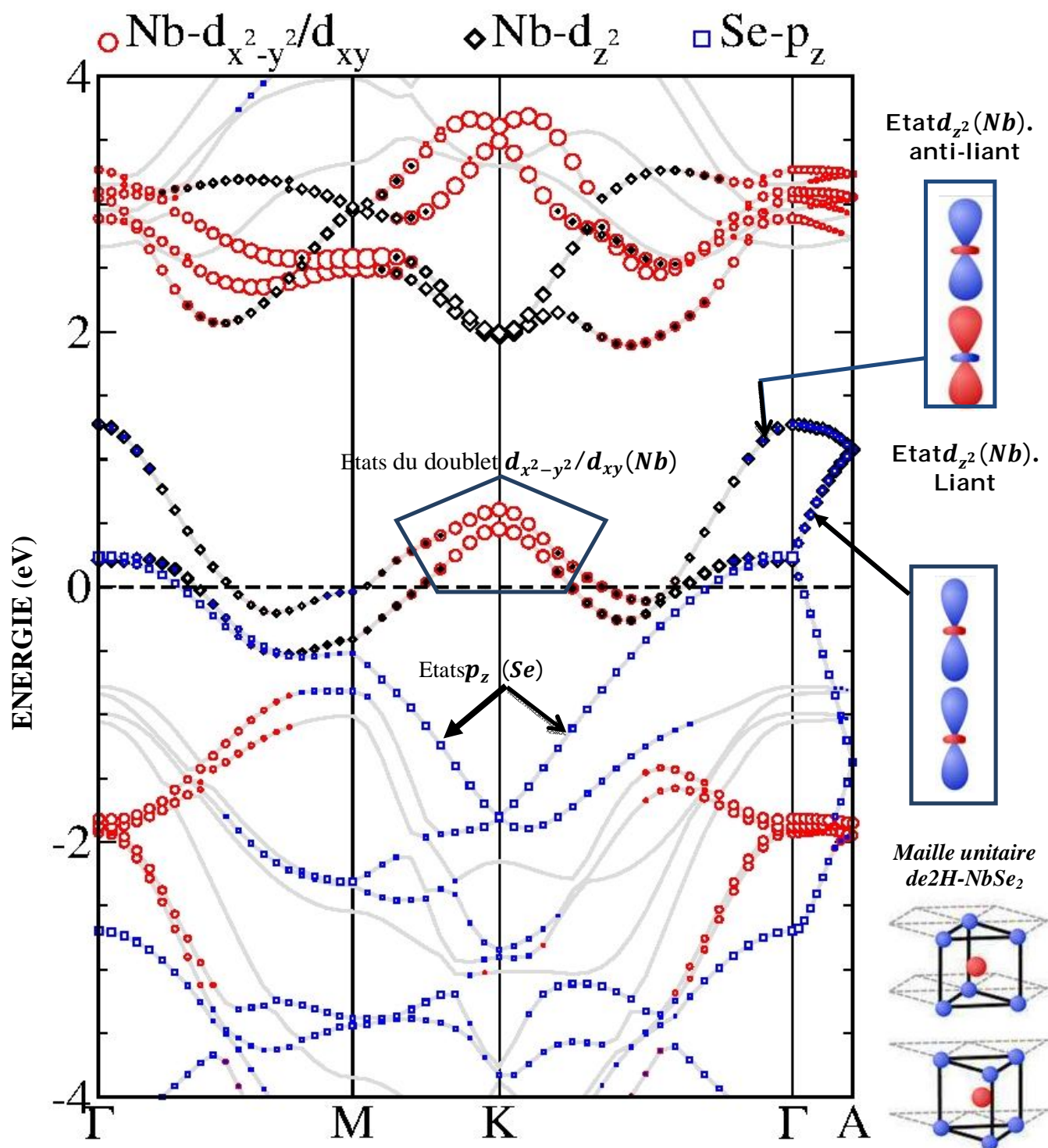


Figure IV-6: Schéma de la structure de bandes de NbSe<sub>2</sub> avec couplage spin-orbite, montrant :

- La levée de dégénérescence : trois bandes d'énergie au lieu de deux.
- Les états  $d_{z^2}(\text{Nb})$  : liants (recouvrement entre orbitales de même parité) et anti-liants (recouvrement entre orbitales de parité différente).
- Maille élémentaire de 2H-NbSe<sub>2</sub> (Se en bleu, Nb en rouge dans le site prismatique trigonal).

Les orbitales  $p_z(\text{Se})$ , sont formées de deux lobes de parités différentes, donc elles ne s'hybrident pas avec les orbitales  $d_{z^2}(\text{Nb})$  et aussi avec les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}(\text{Nb})$  qui se trouvent dans le plan perpendiculaire à  $Z$ .

Il est intéressant de constater la différence énergétique importante entre les états  $p_z(\text{Se})$ , situés dans la direction  $\Gamma$  et ceux de la direction  $K$ .

→ Dans la direction  $\Gamma$ , les orbitales  $p_z(\text{Se})$ , de l'atome du 1<sup>er</sup> feuillet, qui sont antiliantes, interagissent avec celle du 2<sup>ème</sup> feuillet et les repoussent vers  $E_F$ .

→ Tandis que dans la direction  $K$ , l'interaction se fait entre les orbitales  $p_z(\text{Se})$  qui sont liantes, c'est la raison pour laquelle on observe une baisse des états jusqu'à  $-2 \text{ eV}$ .

➤ Les états  $4d(\text{Nb})$  forment trois pics sur le spectre de la PDOS et qui sont nettement séparés.

→ Le pic centré sur  $E_F$  est formé des états  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  avec des contributions comparables et il correspond aux deux bandes d'énergie qui coupent  $E_F$ .

→ Le 2<sup>ème</sup> pic qui est centré sur la valeur énergétique  $2.7 \text{ eV}$  correspond aux états  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  et une fraction des états  $d_{z^2}$  et qui sont tous des états antiliants. Ce pic correspond au 3<sup>ème</sup> groupe des bandes dont l'énergie est la plus élevée au-delà de  $2 \text{ eV}$ . On peut voir aisément le gap qui sépare les deux pics, c'est le gap qui sépare les deux groupes de bandes de  $1.25 \text{ eV}$  et  $2 \text{ eV}$ .

→ Le 3<sup>ème</sup> pic centré sur  $-2.5 \text{ eV}$  correspond aux états  $d_{yz}/d_{xz}$  ce sont des états liants.

Le pic  $p_z$ , centré sur  $-1 \text{ eV}$  correspond à la 3<sup>ème</sup> bande du 1<sup>er</sup> groupe, elle n'a presque aucune hybridation avec les états liants  $d_{z^2}$ . Par contre les deux pics situés à  $-1.25 \text{ eV}$  et  $-2.5 \text{ eV}$  et qui sont formés des états  $p_x/p_y(\text{Se})$ , sont impliqués dans l'hybridation avec les orbitales  $d_{yz}/d_{xz}(\text{Nb})$  et responsables des liaisons qui *assurent la cohésion* du cristal 2H-NbSe<sub>2</sub>.

Ces états sont fortement hybridés avec les états  $4d(\text{Nb})$  sur une gamme d'énergie étendue identiquement à la longueur de la liaison entre les deux atomes qui ont donné naissance à la liaison covalente dans ce système [3, 4, 7]. La densité électronique au niveau de Fermi  $\mathcal{N}(E_F)$  est considérée élevée, ce qui confère à NbSe<sub>2</sub> une excellente conductivité.

Les états  $d_{z^2}(\text{Nb})$  et  $p_z(\text{Se})$  se croisent plusieurs fois sans aucune hybridation en raison de la différente parité de ces bandes comme il a été indiqué par Mazin et al. [20].

La plus haute bande  $d_{z^2}(Nb)$ , appelée communément ‘*bande externe à  $E_F$* ’ sa largeur s’étale de  $-0.25 \text{ eV}$  à  $+1.25 \text{ eV}$  et vaut  $.50 \text{ eV}$ . Elle correspond à l’orbitale *antiliante*, de type  $\sigma^*$  du fait qu’elle est due à un recouvrement axial entre deux lobes dont les fonctions d’ondes sont de parties différentes, comme il est illustré sur la *figure IV-6*.

Par contre la deuxième bande  $d_{z^2}(Nb)$ , appelée communément ‘*bande interne à  $E_F$* ’, qui est moins dispersive que la première, sa largeur s’étale de  $-0.54 \text{ eV}$  à  $+0.25 \text{ eV}$  et vaut  $.70 \text{ eV}$ . Elle correspond à l’orbitale *liante* de type  $\sigma$  qui est due au recouvrement axial entre deux lobes dont les fonctions d’ondes sont de même parité (illustré sur la *figure IV-6*).

Il est à noter que les positions des orbitales liante et antiliante interne et externe par rapport à  $E_F$ , restent valables pour l’ensemble des directions de haute symétrie, contrairement au travail de Rahn[21] et Flickers[77], où la fonction l’onde s’inverse par rapport à  $E_F$  et l’orbitale liante devient externe à  $E_F$ .

Notre calcul des densités d’états partielles, montrent aussi l’existence d’une contribution non négligeable des orbitales du doublet  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}(Nb)$  dans la direction de haute symétrie K. Ceci est nettement visible sur le schéma de bandes calculé avec couplage spin orbite.

Il est intéressant de savoir le degré de corrélation dans notre matériau en appliquant le critère du rapport entre la largeur de la bande  $4d(Nb)$  occupée et l’énergie minimum de ladite bande  $4d(Nb)$ .

Dans notre schéma, le minimum des bandes  $4d(Nb)$  est situé aux environs des  $2/3$  de la ligne  $\overline{\Gamma - M}$ , avec une énergie  $E_{min} = |-0.54 \text{ eV}|$ . La largeur de cette bande est tirée expérimentalement par spectroscopie de photoémission résolue angulairement (ARPES) [21]. Elle vaut  $0.19 \text{ eV}$ , loin de la valeur  $|-0.54 \text{ eV}|$ . Le rapport  $E_{ARPES}/E_{min} = 0.19/0.54 \cong 0.35$  qui reste faible devant un. Ce critère montre que le système 2H-NbSe<sub>2</sub> a une corrélation modérée sinon faible, résultat déjà mentionné par Rahn[21] et D.N.Basov[59].

#### IV-3.2-b) Propriétés électroniques de $Fe_{1/4}NbSe_2$

Avec l’intercalation de  $NbSe_2$  en fer, la structure de bandes devient un peu plus compliquée du fait qu’elle contient beaucoup plus de bandes d’énergie en raison du plus

grand nombre d'atomes dans la super-cellule. Dans ce genre de situation, on s'attend à obtenir un plissement (ou un pliage) des bandes.

Dans un premier temps nous avons tracé la structure de bandes de la supercellule ( $sc - NbSe_2$ )  $2 \times 2 \times 1$  sans intercalation de  $Fe$  dans le but de faire par la suite une comparaison avec le matériau intercalé. La structure de bandes de ( $sc - NbSe_2$ ) est présentée sur la figure IV-7(a). On peut faire immédiatement les constatations suivantes :

- Une augmentation du nombre de bandes d'énergie le long des directions de haute symétrie par rapport à la structure de bandes avec la cellule unitaire primitive  $NbSe_2$ .
- Le pliage des bandes est très nettement visible. Par exemple, les bandes qui étaient dans la direction  $\overline{\Gamma - M}$  dans  $NbSe_2$  au point  $M$  sont repliées au point  $\Gamma$  dans la supercellule, en particulier les bandes  $d_{z^2}(Nb)$ , qui traversent  $E_F$  au milieu de la direction  $\overline{\Gamma - M}$ . De même, la bande qui était proche du point  $M$  juste en dessous du niveau de Fermi, le long de la direction  $\overline{\Gamma - M - K}$ , et qui correspond à l'état liant  $d_{z^2}(Nb)$ , apparaît au point  $\Gamma$  dans la direction inverse.

Sur la figure IV-7 (b) nous avons présenté la structure de bandes du matériau hôte après l'avoir intercalé avec du  $Fe$  ( $Fe_{1/4}NbSe_2$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE. En comparant les deux figures IV-7 (a et b) on peut tirer les constatations suivantes :

- L'apparition de nouvelles bandes d'énergie qui correspondent à l'atome de  $Fe$  (en cercles bleus). Elles occupent l'intervalle énergétique qui s'étale de  $E_F$  jusqu'à  $E = 1.4 \text{ eV}$  et qui se chevauchent avec une fraction importante des orbitales  $p_z(Se)$ . Ce chevauchement indique une forte hybridation entre ces deux types d'orbitales et ce qui explique le rapprochement entre les deux atomes  $Fe - Se$  que nous avons constaté sur les longueurs courtes des liaisons (Tableau IV-3).
- Dans la même région on peut déceler les états antiliants  $d_{z^2}(Nb)$  qui apparaissent essentiellement le long de la direction  $\overline{K - \Gamma - A}$ . La dispersion de cette bande a diminué, son maximum est situé à  $0.82 \text{ eV}$ , alors qu'il était à  $1.25 \text{ eV}$  dans  $NbSe_2$ .
- La région la plus élevée en énergie  $E \geq 1.5 \text{ eV}$  englobe principalement les orbitales de type  $d(Nb)$  avec une faible fraction des états  $d(Fe)$  nettement visibles de part et d'autre de la direction  $K$ .

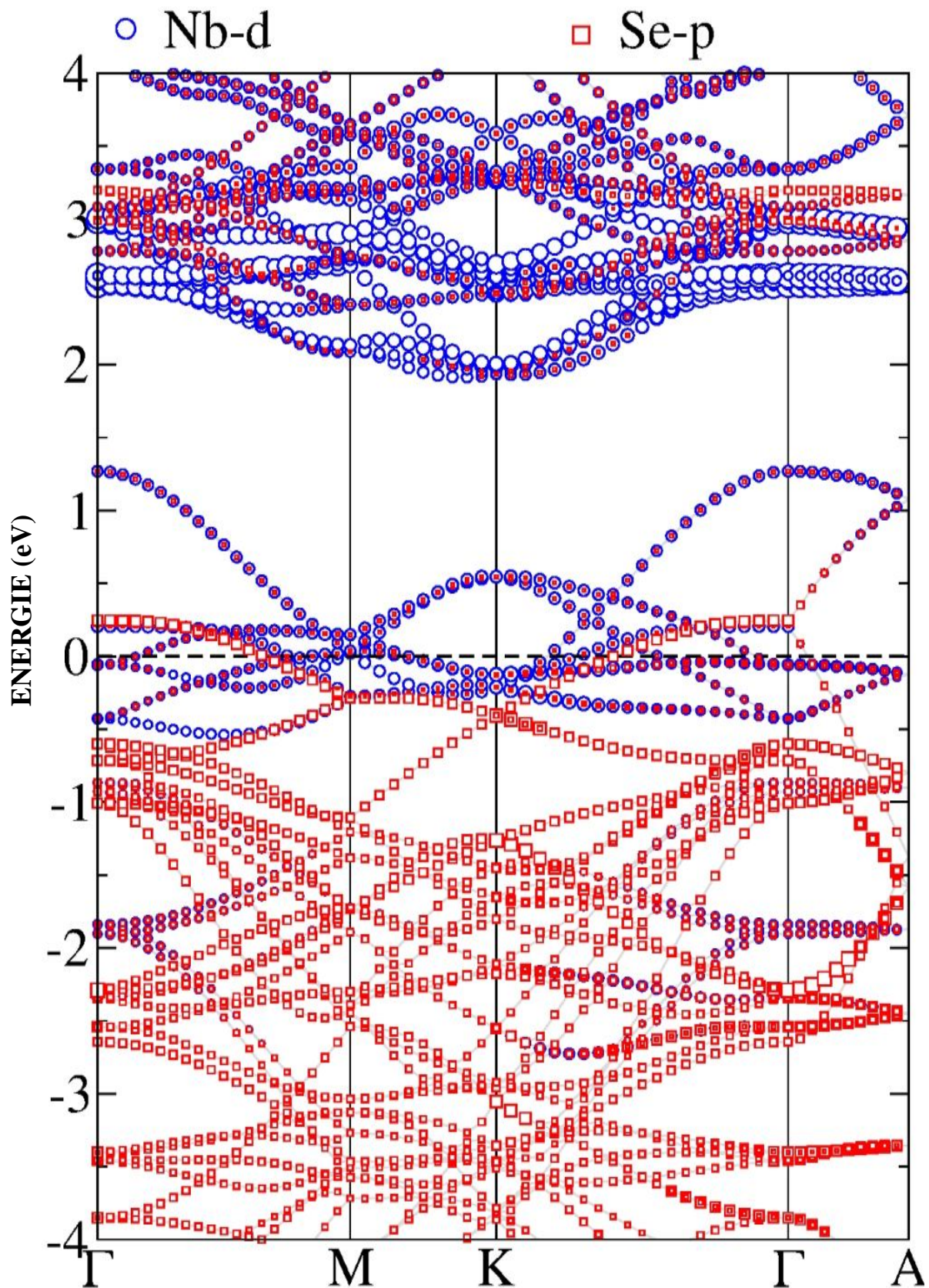


figure IV-7: (a) Structure de bandes de la supercellule  $2 \times 2 \times 1$  de  $\text{NbSe}_2$ , montrant le repliement de quelques bandes de  $\text{NbSe}_2$ .



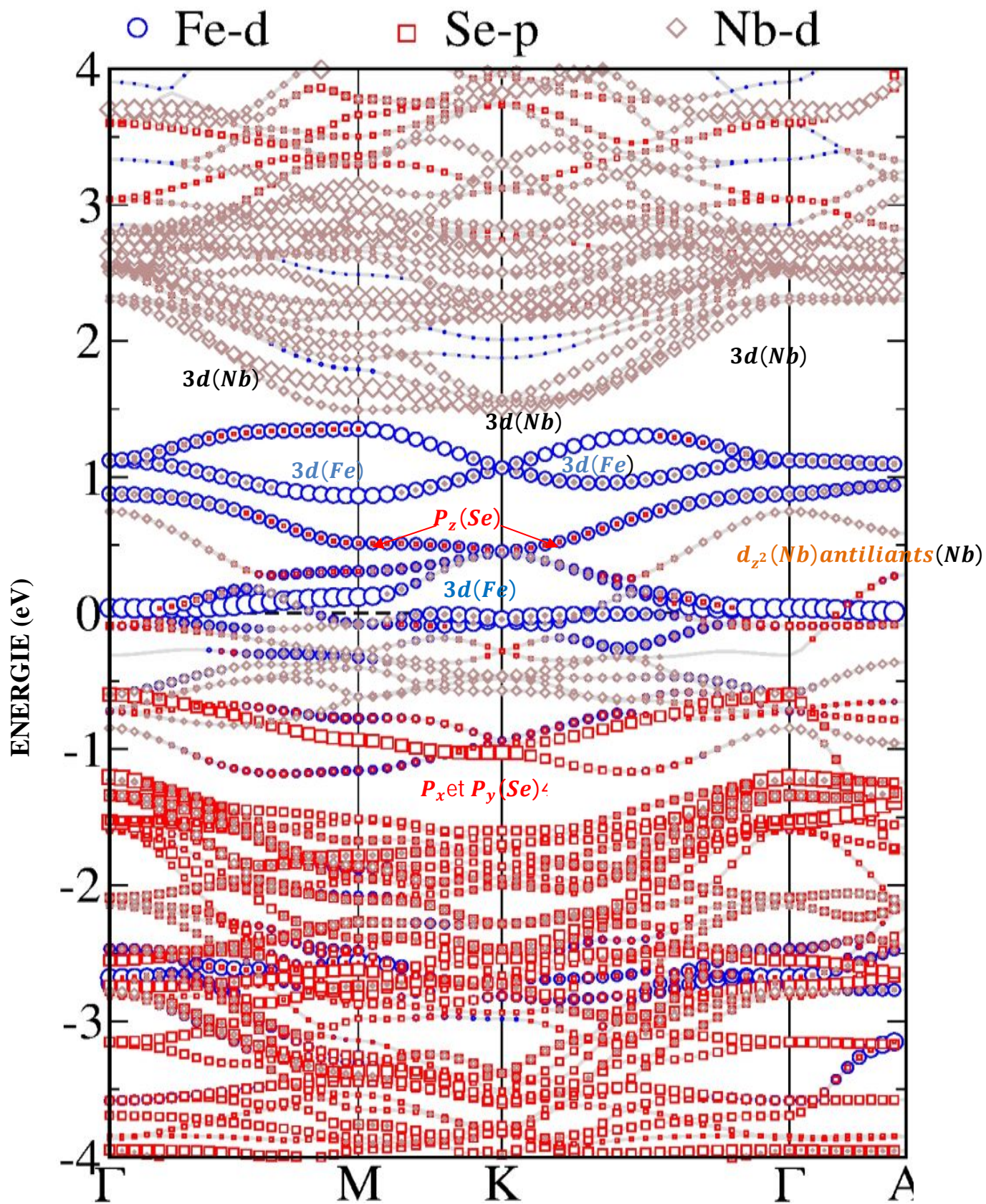


figure IV-7: (b) structure de bandes de  $\text{Fe}_{1/4}\text{NbSe}_2$  dans l'état AF avec les caractères orbitaux de  $3d(\text{Fe})$  (cercle),  $4p(\text{Nb})$  (losange) et  $4p(\text{Se})$  (carré).

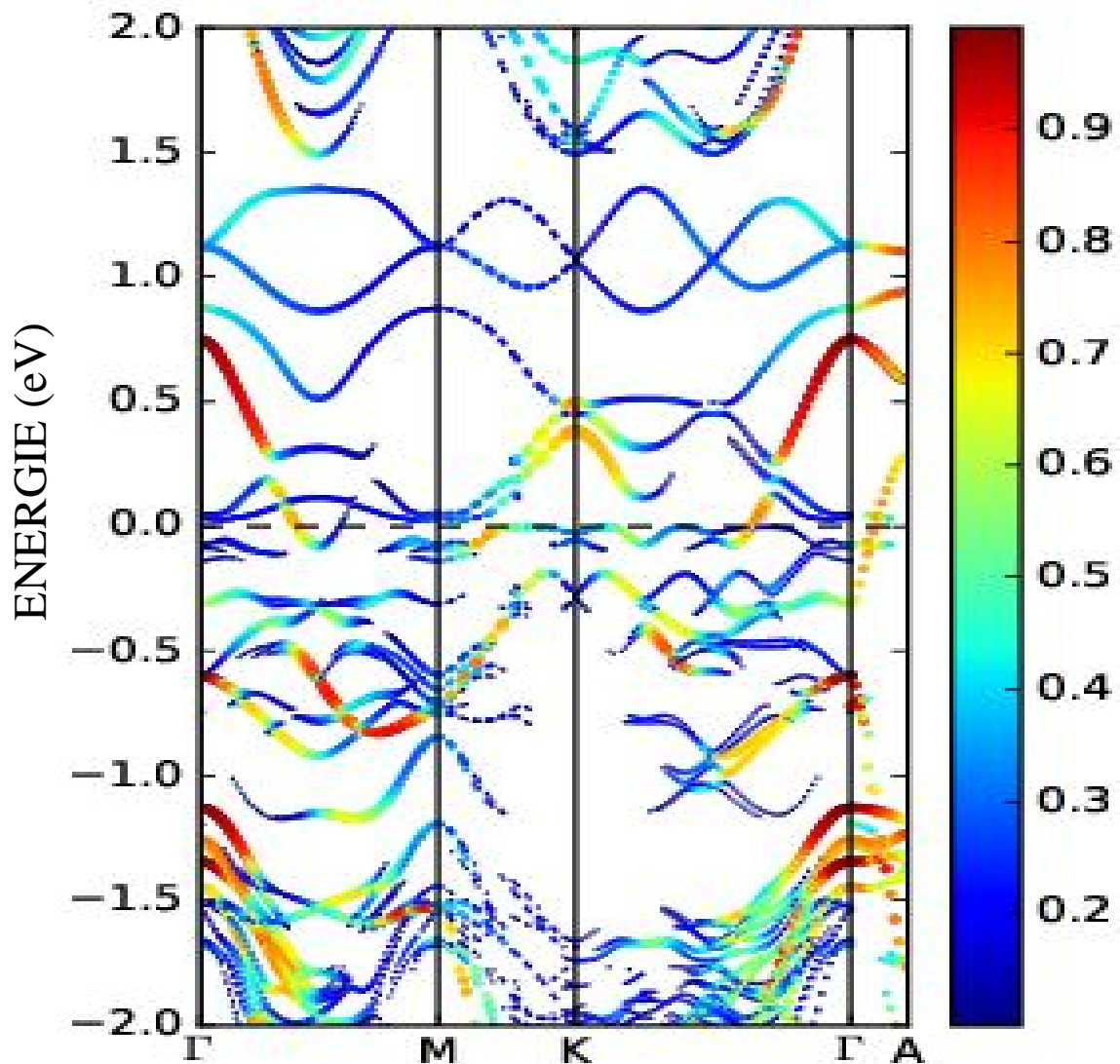
- La région énergétique en dessous de  $E_F$  jusqu'à environ  $E = -1\text{eV}$  est formée d'un ensemble de bandes dont le caractère prédominant est celui des orbitales  $d(\text{Nb})$  avec l'orbitale  $P_z(\text{Se})$ . On note que cette dernière orbitale est devenue presque plate (à faible dispersion) et un faible chevauchement entre les deux orbitales. Ce résultat concorde parfaitement aussi avec les résultats obtenus dans la partie des propriétés structurales (éloignement entre les deux atomes ( $\text{Nb} - \text{Se}$ ) (Tableau IV-3).
- La dernière région à basses énergies pour  $E < -2\text{eV}$  englobe essentiellement les états  $p_x$  et  $p_y$  de  $\text{Se}$  avec une légère contribution des états  $3d(\text{Fe})$ .
- On note que  $E_F$  est traversé essentiellement par les orbitales  $3d(\text{Fe})$ , qui présentent une très faible dispersion tout le long des directions de haute symétrie et présentent une dégénérescence aux points  $\Gamma$  et  $K$ .

Pour une interprétation qualitative de nos résultats, nous avons effectué la technique de *dépliage des bandes* supercellulaires pour le composé ternaire. Cette technique consiste à calculer la distribution du *poids spectral de Bloch* pour obtenir la structure de bandes dans la ZB de la cellule primitive à partir de laquelle la supercellule a été construite. Elle permet de comprendre les variations d'intensité mesurées dans une expérience de photoémission résolue en angle ARPES.

Il est courant d'observer des modifications importantes de *poids spectral* entre des mesures en polarisation horizontale et des mesures en polarisation verticale; ou encore d'observer la présence de poids spectral dans la première ZB et pas dans la seconde (ou l'inverse). Généralement, ces variations d'intensité de photoémission ne sont pas bien comprises par les expérimentateurs : on parle alors d'effets d'éléments de matrice sans réellement comprendre leurs origines. Notre démarche s'inscrit dans ce dernier objectif.

Néanmoins, la structure de bandes dans la représentation supercellulaire est également nécessaire dans la détermination du caractère orbital des bandes repliées dans le cas où il n'est pas possible de le déterminer à l'aide de la technique de dépliage. Nous allons confronter les deux structures de bandes de  $\text{sc} - \text{NbSe}$ , et de  $\text{Fe}_{1/4}\text{NbSe}_2$  avec les résultats expérimentaux obtenus par photoémission résolue en angle ARPES.

La *figure IV-8* suivante illustre les spectres de Bloch des bandes dépliées avec leur poids spectral obtenus à partir du calcul GGA.



*figure IV-8* la structure de **bandes dépliées** de la supercellule pour reproduire les bandes dans la cellule primitive de Bloch. La taille des symboles représente le poids spectral de Bloch avec la carte de couleur correspondante. Le niveau de Fermi est fixé à l'énergie zéro.

Les bandes en trait épais et de couleur bleu foncée ont un poids spectral négligeable, tandis que les bandes en trait fin et de couleur rouge foncée représentent des bandes originales de NbSe<sub>2</sub>. En confrontant les deux figures IV-7 et IV-8, on peut relever les constatations suivantes :

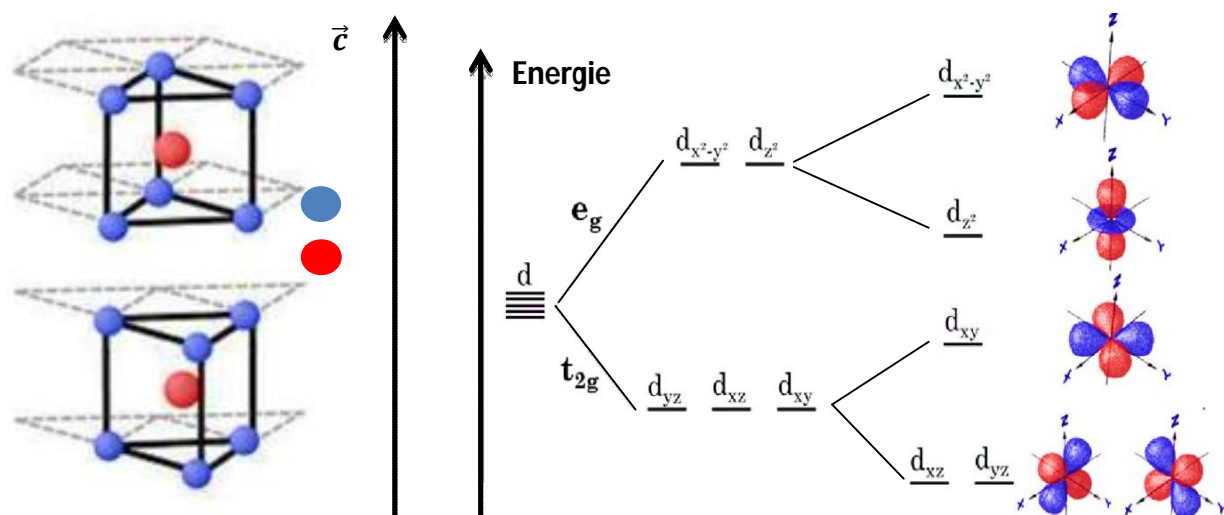
- Le décalage vers les basses énergies des bandes des atomes hôtes **d(Nb)** est très clair surtout au point  $\Gamma$ , c'est une indication d'un remplissage électronique provenant des atomes intercalés Fe.
- L'apparition des bandes en plus avec les bandes traversant  $E_F$ , elles proviennent des orbitales **3d(Fe)**, avec des poids spectraux non négligeables. Cependant, Y. Koh et al. [33] n'ont observé aucune bande dérivée de l'intercalant à partir des mesures ARPES, ni au niveau

de la surface de Fermi ni sur l'énergie de liaison, ce qui n'est pas concordant avec notre résultat c-à-d. à partir du calcul de la structure de bandes par GGA.

### PDOS de $Fe_{1/4}NbSe_2$ dans la phase AF

Pour cerner l'étude des propriétés électroniques du composé  $Fe_{1/4}NbSe_2$ , nous avons tracé les différentes densités électroniques partielles (PDOS) de la phase AF qui correspond à son état fondamental et qui sont présentées sur la figure IV-9.

On sait que les atomes de  $Fe$  sont entourés de six atomes de  $Se$  formant un octaèdre légèrement déformé entre les feuillets, à cause de l'allongement suivant l'axe  $\vec{c}$  avec une symétrie du site trigonal de  $D_{3d}$ . Les orbitales  $3d(Fe)$ , se divisent en un triplet qui est l'état à basse énergie  $t_{2g}$  et un doublet  $e_g$  engendré par le fort champ cristallin octaédrique. Ensuite, en raison de la distorsion trigonale allongée, l'état  $t_{2g}$  se divise en un état singulet supérieur noté  $a_{1g}(d_{z^2})$  et un état doublet  $e_g^\pi$ , sans changement des états du doublet restants  $e_g$  [8,9].

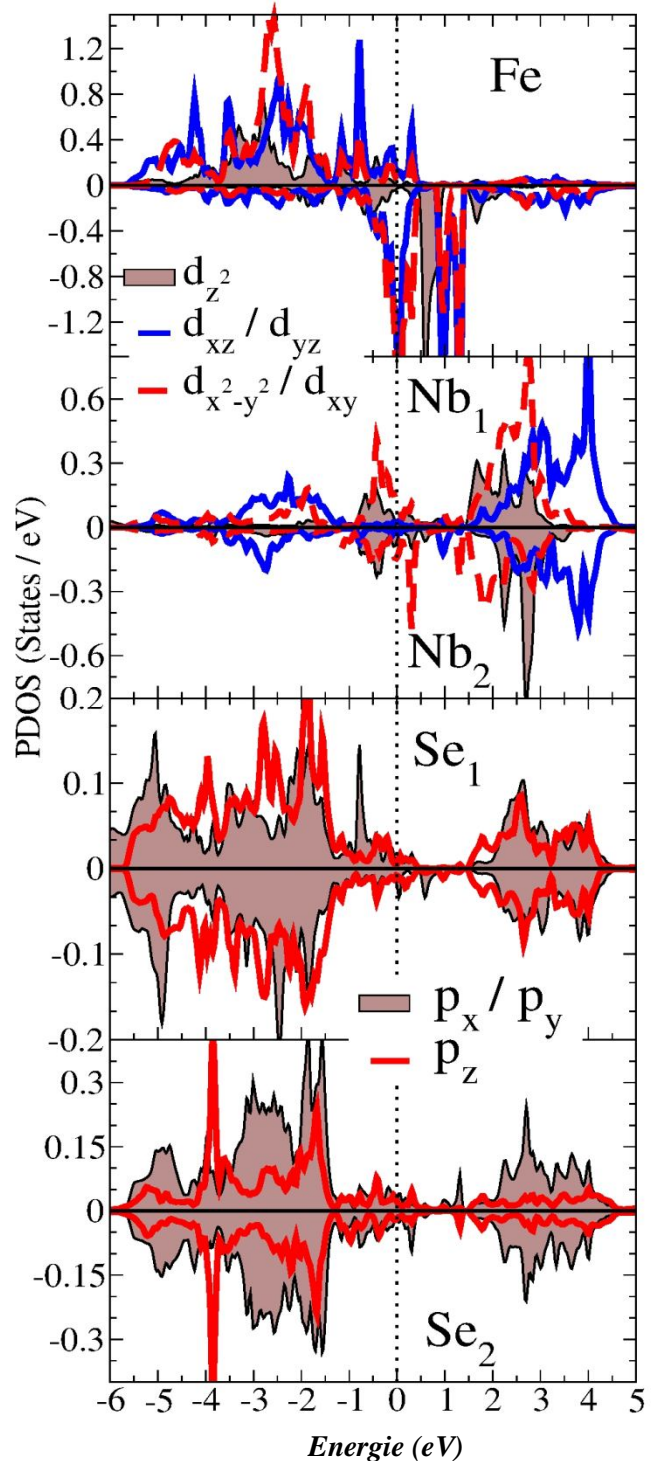


L'atome de  $Fe$  est entouré de 6 atomes de  $Se$ .

L'orbitale  $3d(Fe)$  se divise en un triplet  $t_{2g}$  et un doublet  $e_g$

Les atomes  $Nb$  et  $Se$  dans  $Fe_{1/4}NbSe_2$  ont la même symétrie que dans le composé  $NbSe_2$  et avec la même répartition des états  $4d(Nb)$  et  $4p(Se)$ , respectivement. Cependant, chaque atome possède deux sites en fonction de la distance qui le sépare des atomes de  $Fe$  que nous avons noté dans la section IV-3-1-b:  $Nb_{(1)}$ ,  $Se_{(1)}$  ( $Nb_{(2)}$ ,  $Se_{(2)}$ ) proches (et lointains) de l'atome de  $Fe$ , tandis que la notation  $Nb$  et  $Se$  sans indices représente les atomes dans le composé non intercalé ( $NbSe_2$ ).

La figure IV-9 ci-contre montre une nette différence entre les PDOS de chaque type d'atomes. On constate que la densité de spin-majoritaire de **Fe** est presque entièrement occupé mais avec un caractère plus itinérant, tandis que la densité de spin minoritaire est presque vide et a un caractère plutôt localisé. Les deux états doublement dégénérés ( $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  et  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ ) ont un pic aigu au niveau de Fermi avec un caractère très localisé, alors que les états  $d_{z^2}$  n'ont aucune contribution à  $E_F$ . Cette grande densité électronique au niveau de  $E_F$  avec une largeur étroite vient de la corrélation électronique dans ce système, qui n'est pas correctement traitée par des approximations de potentiels de corrélation d'échange utilisés dans les calculs DFT. Les trois états dégénérés dans la densité de spin minoritaire montrent de faibles états également occupés et de très grandes DOS vides qui reflètent l'oxydation de  $Fe^{2+}$  avec des configurations de spin intermédiaires [9], avec un moment magnétique de  $2.80\mu_B$  et un moment orbital de  $0.17\mu_B$  par atome de fer. L'hybridation entre les états  $4d(Nb_{(1)})$  et les états  $3d(Fe)$  est faible à partir des changements dans la PDOS  $4d(Nb_{(1)})$  mais elle reste importante pour les états  $4p(Se_{(1)})$ .



**figure IV-9:** Densités de spin partielles de  $Fe_{1/4}NbSe_2$  en phase AF en utilisant GGA-PBE. De haut en bas, PDOS de Fe-3d, ensuite  $Nb_{(1)}$ -4d et  $Nb_{(2)}$ -4d, et enfin  $Se_{(1)}$ -4p et  $Se_{(2)}$ -4p. Nous présentons seulement PDOS de Fe, puisque les atomes de Nb ne sont pas polarisés. Nous avons rassemblé les PDOS des sites  $Nb_{(1)}$  et  $Nb_{(2)}$  dans le même tracé, seul la densité de spin-up est présentée.

En plus de cela, il y a une absence de polarisation sur les sites Nb, il n'y a aucun moment magnétique induit, en raison d'une double hybridation avec deux atomes de fer voisins dans la direction  $\vec{c}$  couplée de manière à donner le caractère antiferromagnétique.

L'hybridation principale se trouve entre les orbitales  $d_{xz} / d_{yz}$  des deux atomes  $Fe-Nb_{(1)}$  dans la gamme énergétique qui s'étale de  $-3.6$  à  $-1.4$  eV, avec une légère contribution des états  $d_{z^2}$  dans la gamme qui s'étale de  $-0.8$  à  $-0.2$  eV et de  $1.5$  à  $2$  eV.

Pour les états  $4p(Se_{(1)})$ , leur hybridation avec les états  $3d(Fe)$  est large dans la partie des états occupés et autour de  $E_F$  entre  $p_x / p_y$  et  $d_{x^2-y^2} / d_{xy}(Nb)$ . Cette hybridation engendre un moment magnétique de  $0.02 \mu_B$  sur le site  $Se_{(1)}$ . Les états  $d(Nb_{(1)})$  et  $4p(Se_{(1)})$ , s'hybrident dans la partie des bandes non-occupées qui se trouve dans la gamme de  $1.6$  à  $4.5$  eV, et s'affaiblissent dans la partie des bandes occupées par rapport au composé non intercalé, à cause de l'effet de l'atome de  $Fe$ .

La forte hybridation entre les atomes de  $Fe$  et de  $Se_{(1)}$  peut être interprétée comme une formation d'une forte liaison covalente entre ces deux atomes puisque la longueur de la liaison entre eux est maintenant plus petite qu'entre  $Nb_{(1)}-Se_{(1)}$  voir tableau IV-2.

Dans la partie des orbitales  $4d(Nb_{(2)})$ , on peut constater une compensation entre les états  $d_{z^2}$  et les états  $d_{x^2-y^2} / d_{xy}$  autour de  $E_F$ , où la densité d'états de  $d_{z^2}$  devient le généralement occupée par contre celle de  $d_{x^2-y^2} / d_{xy}$  est presque vide, avec un chevauchement plus prononcé entre  $p_z(Se_{(2)})$  et  $p_x / p_y(Se_{(2)})$ .

La différence entre les longueurs des liaisons  $Nb-Fe_{(2)}$  et  $Nb-Se$  est faible, ce qui reflète le faible changement de PDOS des atomes les plus éloignés du dopant. Le comportement métallique de  $2H-NbSe_2$  est renforcé par l'intercalation du fer, où le DOS au niveau de Fermi est beaucoup plus dominé par les états  $3d(Fe)$ , et la contribution des autres atomes est plutôt faible. Le moment magnétique est  $\pm 2.97 \mu_B / atome$  de Fe, qui est plus petit que la valeur expérimentale  $5.17 \mu_B / atome$  [41].

L'image du remplissage des bandes lors de l'intercalation en  $Fe$  avec le décalage de  $E_F$ , s'avère cohérente avec l'image du modèle de bandes rigides proposée par Parkin et al. [9] et qui a été observée récemment expérimentalement par la spectroscopie ARPES [33]. Par contre les bandes dérivées de  $Fe$  situées autour de  $E_F$ , sont en désaccord avec notre conclusion (tirée des calculs de la structure de bande GGA). Nous avons mentionné précédemment que l'effet de corrélation devrait être important dans ce type de matériaux [30] et il est judicieux d'utiliser d'autres approximations plus élaborées que les approximations

usuelles la LDA et la GGA, pour décrire les effets d'échange et de corrélation dans les systèmes lamellaires intercalés en métaux de transition. La DFT+U est considérée l'une des approches les plus adaptées pour ce type matériaux englobant des métaux de transition 3d [45, 46, 62]. L'approximation de *l'effet de corrélation d'échange exact (EECE)* est également approuvée pour qu'elle soit utilisée pour le traitement des problèmes de corrélation d'électrons sans traiter les termes de double comptage des méthodes LDA+U.

### IV-3.3. Traitement de la forte corrélation électronique.

La méthode  $GGA + U$  a été utilisée pour remédier à l'effet de corrélation généralement attribué aux états  $3d(Fe)$ , avec l'utilisation de la correction d'auto-interaction (*SIC*). Cette approximation n'a utilisée qu'une seule variable pour l'interaction électronique sur site, une interaction coulombienne efficace  $U_{eff} = U - J$  où  $U$  est le paramètre de Hubbard de l'interaction coulombienne statique et  $J$  est le couplage de l'interaction d'échange selon la règle de Hund. Nous notons que la correction de corrélation d'électrons est appliquée uniquement sur les états  $3d(Fe)$ . De plus, en raison du fort couplage spin-orbite révélé par les travaux expérimentaux [9] et de la valeur, pas grande, mais non négligeable, du moment magnétique orbital ( $m_{orb}$ ) obtenu à partir du calcul GGA+SOC, on ne peut plus ignorer l'effet du couplage entre ce moment orbital et la corrélation électronique [12, 30, 44] et il est impératif de voir l'importance de cet effet, "SOC" et vérifier son étendue. Dans le calcul de cette partie, nous avons utilisé les paramètres de structure cristalline que nous avons obtenus dans cette étude.

Pour jeter la lumière sur l'effet de corrélation électronique de la transition de phase magnétique dans le composé  $Fe_{0.25}NbSe_2$ , nous avons calculé la différence de l'énergie totale entre les phases **FM** et **AF** :  $\Delta E = E_{FM} - E_{AF}$  pour plusieurs valeurs de  $U_{eff}$  dans le plage de **0.0** à **4.8 eV**. Par conséquent, cette définition signifie que la phase **AF** est plus basse en énergie pour des valeurs positives alors que les énergies négatives placent la phase **FM** en tant qu'état magnétique fondamental. Les calculs ont été effectués pour les deux phases magnétiques précédentes, **FM** et **AF**, incluant à la fois les effets de corrélation et de *SOC*. La figure IV-10(a) montre la variation de  $\Delta E$  en fonction de  $U_{eff}$ . Les  $GGA+U$  incluant *SOC* ( $GGA+U+SOC$ ) prévoient également un état fondamental **AF** qui est toujours prononcé par rapport à l'état **FM**. Comme on le voit sur cette figure, la phase **AF** est améliorée en augmentant davantage  $U_{eff}$ , car l'écart  $\Delta E$  augmente c.-à-d.  $E_{AF}$  l'énergie de la phase **AF** est plus faible en énergie sur toute la plage des valeurs  $U_{eff}$ .

Par conséquent, nous ne considérerons plus la phase magnétique stable, correspond à l'ordre  $AF$ . L'évolution de  $m_{spin}$  et  $m_{orb}$  et le rapport  $m_{orb}/m_{spin}$  pour un atome de fer, avec  $U_{eff}$  croissant sont présentés sur la figure IV-10(b). Une augmentation monotone de  $m_{spin}$  de  $2.80 \mu_B$  à  $3.30 \mu_B$  lorsque  $U_{eff}$  augmente de  $0.0eV$  à  $4.8 eV$ , ce qui est un effet commun puisque les électrons  $3d(Fe)$  sont plus localisés. A propos de l'effet de corrélation, le moment orbital a augmenté de  $0.15\mu_B$  de la corrélation d'échange GGA à  $0.54\mu_B$  à  $U_{eff} = 1.7eV$  et s'est saturé à environ  $U_{eff} = 2.0eV$  à  $m_{orb} = 0.60\mu_B$ . Ainsi, un effet de corrélation modéré est suffisant pour libérer le moment orbital.

D'autre part, le rapport  $m_{orb}/m_{spin}$  a des valeurs raisonnables qui peuvent être vérifiées expérimentalement.

Pour mieux comprendre la forte corrélation électronique et les effets  $SOC$  sur les propriétés électroniques et magnétiques de  $Fe_{0.25}NbSe_2$  intercalé (dans la phase  $AF$ ) et l'interaction possible entre eux, nous avons effectué le calcul de l'énergie totale à l'aide de la  $[GGA + U]$  sans  $SOC$  ensuite, nous avons rajouté la contribution  $SOC$ , en effectuant l'approximation  $[GGA + U + SOC]$  afin d'évaluer tous les effets. Ainsi, l'effet de la corrélation d'électrons a été traité selon deux schémas, la  $DFT + U$  avec correction du terme de double comptage  $SIC$  et la méthode  $EECE$  sans problème de double comptage. De plus,

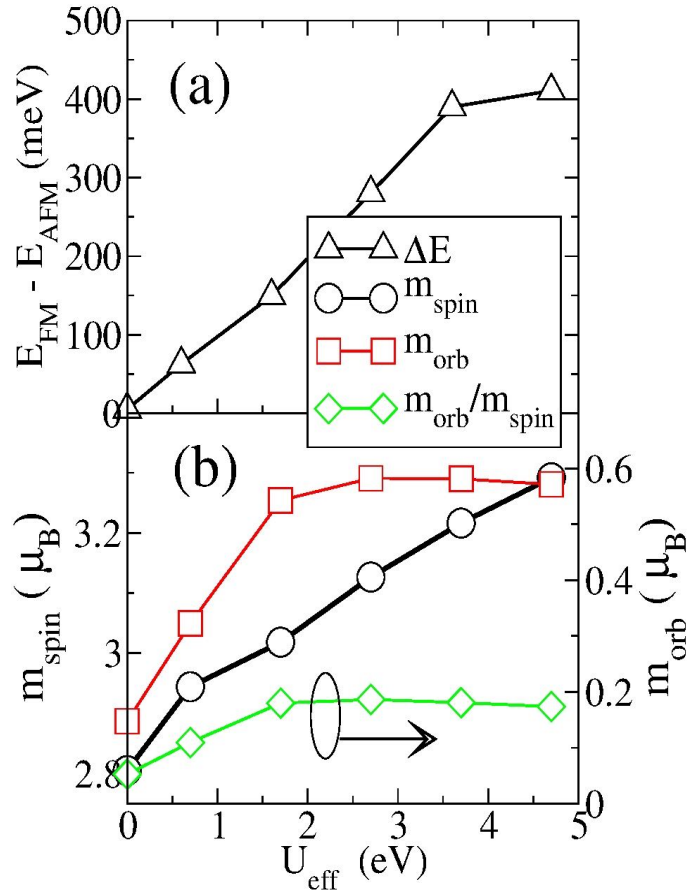


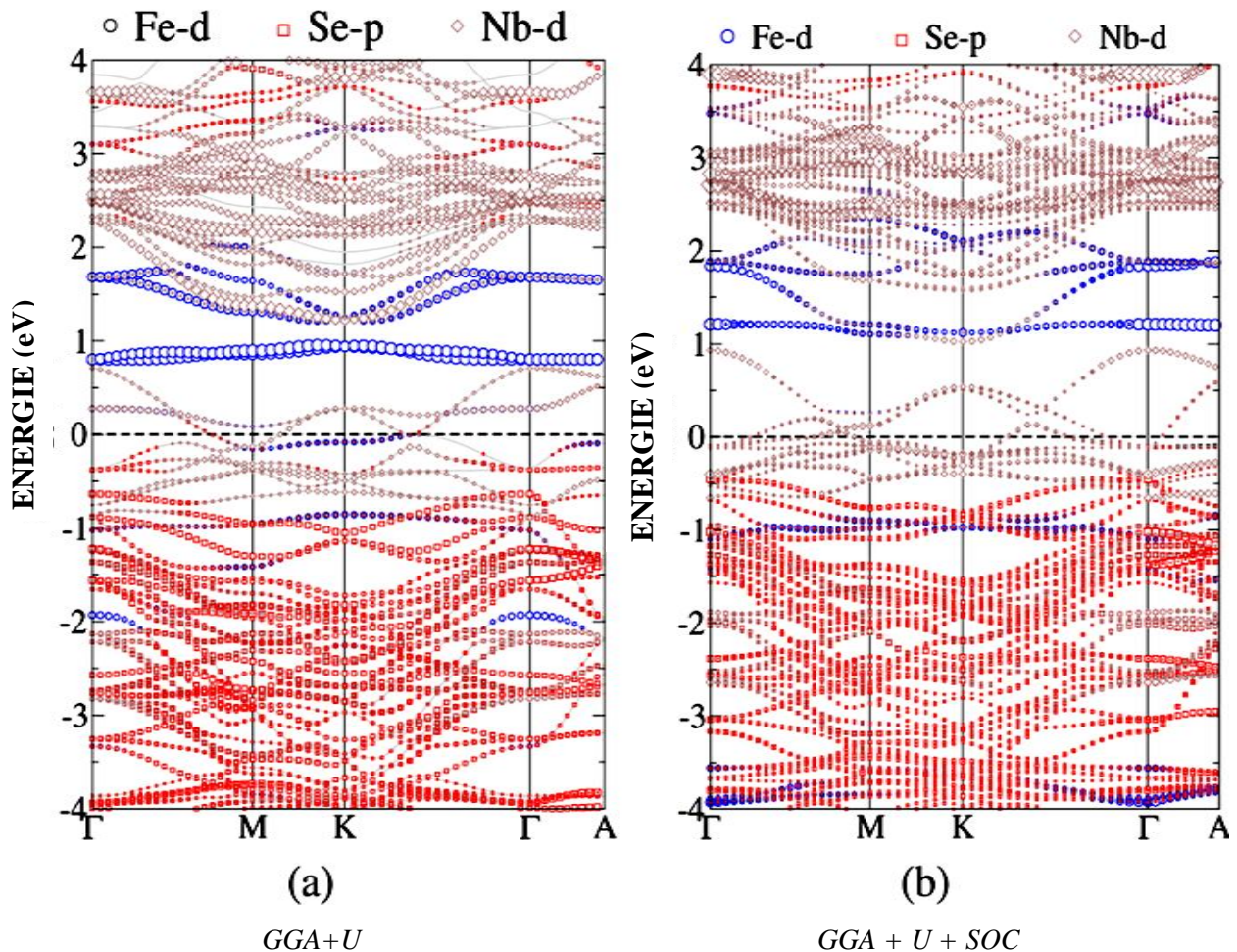
Figure IV-10:

- (a) Variation de la différence d'énergie entre les phases  $FM$  et  $AF$  :  $\Delta E = E_{FM} - E_{AF}$   
 (b) Variation des moments magnétiques de spin ( $m_{spin}$ ) et orbital ( $m_{orb}$ ) avec le rapport entre eux ( $m_{orb}/m_{spin}$ ) en fonction de  $U_{eff}$ .



dans les calculs  $DFT + U$  nous introduisons le paramètre de Coulomb effectif  $U_{eff}$  appliqué aux orbitales  $d$  des atomes de  $Fe$  concernées par la corrélation. Dans le reste de cette étude nous avons pris  $U_{eff} = 3.8 eV$  (qui correspondent à  $U = 4.5 eV$  et  $J = 0,7 eV$ ), tandis que la méthode  $EECE$  est une méthode sans paramètre. La différence entre les deux schémas nous donne une idée claire sur la crédibilité de nos résultats par rapport aux approximations ambiguës employées dans ces méthodes. Dans la même optique, nous avons également présenté la densité PDOS de la structure de bandes calculée à l'aide de l'approximation  $EECE + SOC$  pour  $Fe_{0.25}NbSe_2$  avec une quantité raisonnable d'échange exact de Hatree-Fock égale à  $(\alpha) = 25\%$ .

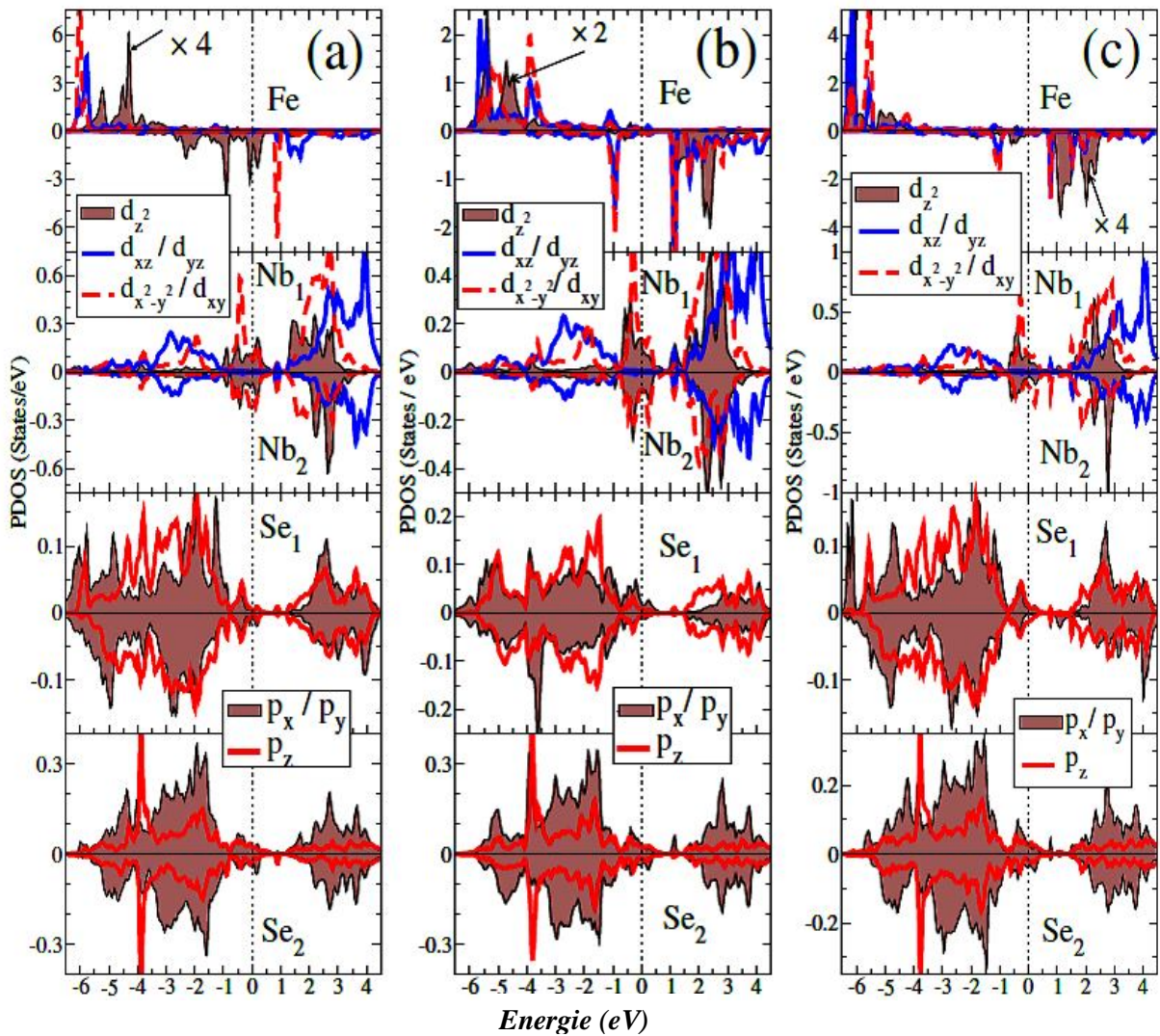
Les structures de bandes calculées à l'aide de la  $GGA+U$  ensuite à l'aide de la  $GGA+U+SOC$  sont présentées sur les figures IV-11 (a et b) respectivement.



**Figure IV-11:** la structure en bandes de  $Fe_{0.25}NbSe_2$  le long des directions de haute symétrie de la ZB. (a), les orbitales 3d(Fe)(cercle), 4d(Nb)(losange) et 4p(Se)(carré) obtenues à l'aide de la  $GGA+U$ . (b) les mêmes orbitales qu'en a) mais avec l'effet SOC, c.-à-d. à l'aide de la  $GGA + U + SOC$ .

Pour une meilleure interprétation, nous avons jugé utile de rajouter les spectres des densités partielles présentées sur la figure IV-12 en (a) calculée à l'aide de la GGA+U, en (b) à l'aide de la GGA + U + SOC et en (c) à l'aide de l'approximation EECE + SOC.

Sur le spectre de la structure de bandes calculée à l'aide de la GGA + U, **Figure IV-11(a)**, les changements dans la structure de  $\text{Fe}_{0.25}\text{NbSe}_2$  causés par l'effet de  $U_{\text{eff}}$  sont nettement clairs sur les bandes de **Fe** où elles se sont éloignées de  $E_F$  avec une dispersion faible semblable au type atomique.



**Figure IV-12:** Densité projetée des états de  $\text{Fe}_{0.25}\text{NbSe}_2$  dans la phase AF :

(a) à l'aide de la GGA +U.

(b) à l'aide de la GGA + U + SOC

(c) à l'aide de la EECE + SOC pour tous les atomes.

Nous avons présenté uniquement la densité PDOS pour un atome de fer, puisque les atomes de Nb ne sont pas polarisés. Nous avons aussi rassemblé les PDOS des sites  $\text{Nb}_{(1)}$  et  $\text{Nb}_{(2)}$  dans le même spectre, et seule la densité de spin-up est présentée.

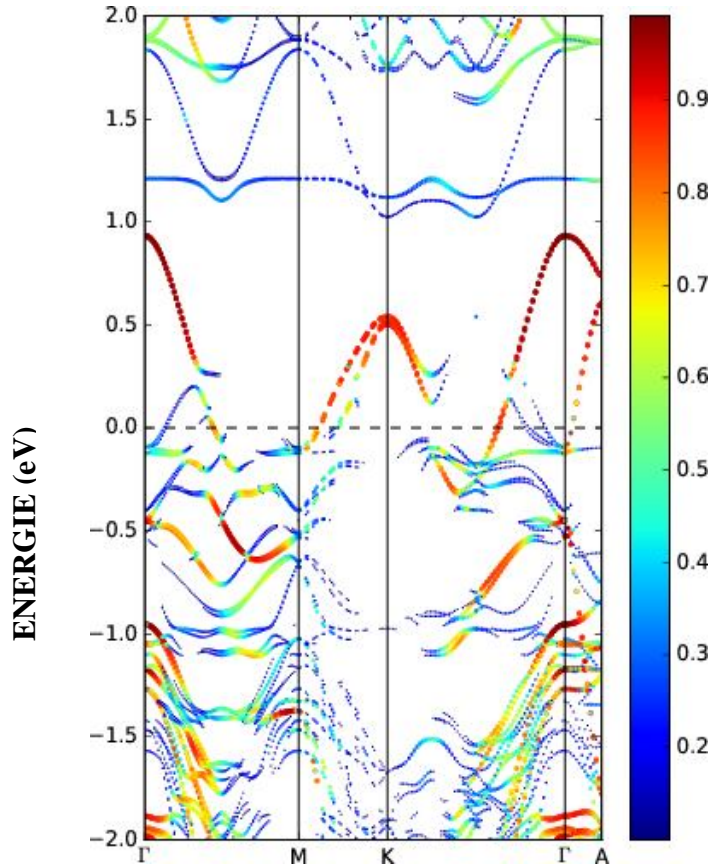
En effet, les pics aigus dans les PDOS (*Figure IV-12* (a)), sont attribués aux états  $3d(\mathbf{Fe})$  indiquent cette forte localisation électronique, en particulier les bandes qui se trouvent autour de "1eV" et qui correspondent principalement à l'état  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  de l'atome  $\mathbf{Fe}$  ont une largeur à mi-hauteur très étroite et avec une DOS très élevée.

Autour de  $E_F$ , la DOS est plus réduite mais conserve toujours le caractère métallique du composé principalement par les états  $4d(\mathbf{Nb})$  et une densité d'états de spins minoritaire de  $d_{z^2}(\mathbf{Fe})$ , qui est presque pleine. En outre, la DOS de  $\mathbf{Se}_{(1)}$  montre aussi de grands changements autour et en-dessous de  $E_F$  en raison de la forte hybridation avec les états  $3d(\mathbf{Fe})$  qui induisent un moment magnétique aux sites  $\mathbf{Se}$  de  $0.03\mu_B$ . Le moment magnétique de  $\mathbf{Fe}$  a augmenté à une valeur entière,  $\pm 3.12\mu_B$ /atome de Fe qui est une valeur attendue à partir des calculs DFT + U avec un caractère plus localisé mais encore plus petit que celui obtenu expérimentalement à savoir  $4.90\mu_B$  [6].

Nous examinons maintenant la structure de bandes et les densités d'états partielles PDOS calculées à l'aide de la  $GGA+U+SOC$ , présentées sur les *figures IV-11* (b), et *IV-12* (b). Nous constatons immédiatement des changements spectaculaires sur ces spectres et plus particulièrement dans le spectre PDOS des états  $3d(\mathbf{Fe})$  et qui sont dus à l'introduction de l'effet SOC. Les bandes d'énergie qui correspondent aux états  $3d(\mathbf{Fe})$  sont occupées dans la densité de spin majoritaire avec un caractère localisé réservant l'image d'état de spin élevé de  $\mathbf{Fe}^{+2}$ , tandis que les bandes associées à la densité de spin minoritaire sont partiellement occupées. Il est clair que la bande  $d_{z^2}(\mathbf{Fe})$ , est décalée par rapport à  $E_F$  et devient complètement vide sans contribution claire des états  $3d(\mathbf{Fe})$  à  $E_F$  comparativement au seul calcul disponible fait à l'aide de la  $GGA + U$ .

La *figure IV-13* ci-dessous illustre la structure de bandes dépliée après le calcul par  $GGA + U + SOC$ .

Il est clair que les bandes  $3d(\mathbf{Fe})$  avec des poids spectraux non négligeables sont loin du niveau  $E_F$ . Contrairement aux bandes associées aux faibles poids spectraux se trouvent près de  $E_F$ . Ce sont ces bandes de plissement ou d'emboîtement *en anglais Nesting* qui ont été détectées expérimentalement [33].



*figure IV-13* structure de bandes représentée en IV-11(b) est dépliée vers la représentation de Bloch dans la cellule primitive. La taille et la couleur des symboles indiquent les poids spectraux de Bloch.

La densité PDOS de **Fe** montre que les états  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  et  $d_{xz}/d_{yz}$  sont mélangés, principalement dans les états de spin minoritaire. De plus, ces états sont divisés en deux pics pointus situés à -1eV et 1eV avec un caractère atomique orbital. Il semble que les états originaux  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  et  $d_{xz}/d_{yz}$  sont mélangés, afin d'écrire l'hamiltonien du système, où ceux obtenus sont une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ( $\alpha d_2 + \beta d_1$ ) et ( $\alpha d_{-2} + \beta d_1$ ).

Nous avons utilisé la notation  $L_{M_L}$  ( $M_L$  étant la projection selon  $\vec{z}$  du moment angulaire orbital  $\vec{L}$ ), dont ils sont divisés sous l'effet SOC, aboutissant à un grand moment magnétique orbital non-atténué.

En effet, un grand  $m_{orb} = 0.61\mu_B$  est obtenu par le calcul GGA +U + SOC. Il est intéressant de noter que la valeur attendue de  $L$  dans les états  $d$  non mélangés (la base) utilisés ici, qui sont les harmoniques sphériques réelles, est **zéro** et que  $m_{orb}$  est annihilé. Le moment magnétique de spin obtenu est  $m_{spin} = 3.24\mu_B$  par atome de fer, d'où le rapport

$m_{orb}/m_{spin} = 0.19$  qui est un peu plus faible que la valeur obtenue par *Dichroïsme Magnétique Circulaire des rayons X : XMCD* de **0.33** dans  $Fe_{0.25}TaS_2$  [30].

Le DOS à  $E_F$  provient presque des atomes de l'hôte. Pour les PDOS des atomes Nb et Se, *figure IV-12(b)*: seules les orbitales  $p(Se_{(1)})$  ont subi un changement significatif confirmant la forte hybridation avec les états  $3d(Fe)$  obtenu auparavant par la GGA et GGA + U, et donnent un moment magnétique induit de **0.017 $\mu_B$**  sur les sites  $Se_{(1)}$ . Koh et al. ont interprété le changement du comportement de la résistivité à la température de Néel  $T_N$  comme une forte interaction entre l'électron de l'hôte et le moment magnétique sur Fe [33], ce qui est en bon accord avec nos résultats. D'autre part, nous ne pouvons pas voir de polarisation de spin sur le site  $Nb_{(1)}$  sauf l'hybridation habituelle avec  $4p(Se)$ , cela signifie que l'atome de  $Nb$  est écranté par rapport aux atomes de  $Fe$  par les électrons de conduction des atomes de  $Se$  et par conséquent, aucune formation de liaison (ou hybridation) entre les atomes de  $Fe$  et de  $Nb$  ne peut être observée à partir du PDOS.

La *figure IV-12(c)* représente la densité d'états PDOS calculée à l'aide de l'approximation EECE + SOC. Le spectre obtenu est presque semblable au spectre obtenu par la GGA + U + SOC et les deux coïncident bien avec l'image décrivant le fort effet de la corrélation et du SOC. Le mélange des états  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  et  $d_{xz}/d_{yz}$  dans les spectres sont identiques avec une localisation, plus prononcée tirées de la largeur à mi-hauteur des pics de PDOS. On relève les mêmes tendances pour les atomes  $Nb$  et  $Se$  restants où la densité d'état DOS prédominante à  $E_F$  provient toujours des atomes  $Nb_{1(2)}$ . De plus, le calcul prédit un moment magnétique inhabituel sur les atomes de  $Fe$ , une valeur de  $m_{orb} = 0.72\mu_B$ , et  $m_{spin} = 3.16\mu_B$ , donnant un rapport  $m_{orb}/m_{spin} = 0.23$ , plus grand que celui obtenu avec la correction-Hubbard GGA + U + SOC. Les principales différences entre le calcul avec et sans SOC sont principalement les taux d'occupation d'électrons dans la densité de spin minoritaire des bandes de  $Fe$  et la présence de ces derniers au niveau  $E_F$ . Tous les calculs donnent presque le même taux d'occupation pour les électrons de spin majoritaires, tandis que l'occupation de spin minoritaire dépend fortement de l'effet SOC. Les états  $d_{z^2}$  calculés par l'approximation GGA + U, montre qu'ils sont partiellement occupés, et ils se trouvent au voisinage de  $E_F$ , alors que l'occupation des états  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  et  $d_{xz}/d_{yz}$  est presque négligeable et ils donnent l'orbital  $d_{\uparrow}^5(a_{1g})d_{\downarrow}^1$ .

Par contre le calcul à l'aide de la GGA+U+SOC montre que l'occupation des états  $d_{z^2}$  est négligeable mais les deux états  $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$  et  $d_{xz}/d_{yz}$  sont partiellement occupés avec les mêmes quantités et qu'ils sont mélangés et divisés sous l'effet SOC pour donner  $d_{\uparrow}^5(a\pi_g)_{\downarrow}^1$ .

En résumé le calcul à l'aide de la GGA + SOC sans l'effet de corrélation, a donné un moment magnétique orbital des atomes de **Fe** non équilibré et qui vaut  $m_{orb} = 0.17\mu_B$ , (voir tableau IV-4). Ensuite, le calcul GGA + U sans SOC, montre que les bandes  $d_{z^2}$  dérivées de l'intercalant sont situées au voisinage de  $E_F$ , cette position semble être une mauvaise image par rapport à l'expérience ARPES. En plus, la théorie de la division du champ cristallin et le remplissage de bandes obtenus dans ce calcul ne sont pas cohérents.

Vient enfin le calcul à l'aide de la GGA + U + SOC, qui montre que les seules bandes traversant  $E_F$  sont celles provenant des bandes  $4d(Nb)$  du matériau hôte. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux par spectroscopie ARPES [33], où aucune bande traversant  $E_F$  ne provient des atomes intercalés. En outre, les occupations de bandes obtenues par cette méthode, à savoir  $d_{\uparrow}^5(a\pi_g)_{\downarrow}^1$ , est très cohérente avec l'image de fractionnement du champ cristallin et les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) pour  $Fe_{0.25}TaS_2$  [30].

Afin de dégager une conclusion finale, nous avons rassemblé dans le tableau IV-4 les différents résultats concernant les propriétés magnétiques obtenus par ces différentes approches.

Comme on peut le voir dans ce tableau, le moment magnétique de **Fe** a été amélioré en ajoutant l'effet de corrélation au système pour les deux méthodes utilisées et aussi en considérant l'effectivité du SOC.

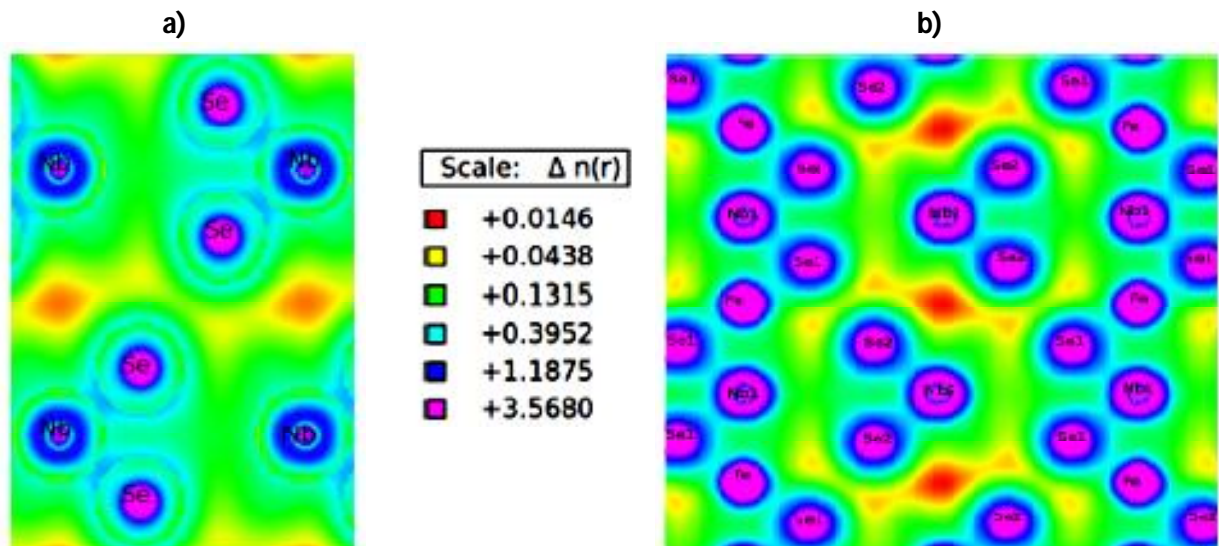
	LDA /GGA				EECE	EECE+SOC	Expt	
	-	SOC	U	U+SOC				
Fe	$m_{spin}$	2.64/2.83	2.60/2.80	3.09/3.12	3.18/3.24	3.01	3.16	4.90 <sup>[a]</sup>
	$m_{orb}$	-	0.15/0.17	-	0.53/0.61	-	0.72	
	$m_T$	2.64/2.83	2.75/2.97	3.09/3.12	3.71/3.85	-	3.88	5.17 <sup>[a]</sup> /5.25 <sub>[b]</sub>
Se	$m_{spin}$	0.019/0.021	0.01/0.020	0.028/0.030	0.018/0.017	0.027	0.025	-

**Tableau IV-4** : Moments magnétiques de spin ( $m_{spin}$ ) et orbital ( $m_{orb}$ ) en ( $\mu_B$ ) de  $Fe_{1/4}NbSe_2$  pour les atomes de Fe et Se (1) obtenus à partir de diverses approximations.  $U_{eff} = 3.8eV$  est utilisé dans les calculs GGA + U / + SOC. Pour les valeurs expérimentales  $m_T = m_{eff}$ , voir note au tableau IV-2. [a] de la Réf. [6], [b] de la Réf. [29]

Pour le moment magnétique orbital, nous pouvons aussi remarquer une amélioration importante de  $\mathbf{m}_{orb}$  provenant de l'effet de corrélation forte indépendamment des approximations utilisées. Pour le moment magnétique de Se ( $\mathbf{m}_{Se}$ ), sa valeur augmente lorsque la localisation devient importante et diminue en ajoutant le SOC, mais pour le site  $Nb_{(1)}$  nous n'avons pas pu obtenir de moment magnétique induit dans tous les calculs.

Nous avons aussi calculé l'énergie de l'anisotropie magnéto-cristalline (MCA) à l'aide de la *méthode de Torque*, implémenté dans le code *SPR-KKR*, nous avons obtenu une énergie très importante pour notre matériau, elle est de l'ordre de  $E(MCA) = 1.5 \text{ meV}$ , confirmant parfaitement notre résultat trouvé précédemment pour le spin et le moment orbital non atténué. Malgré la petitesse de cette valeur qui est du même ordre de grandeur que celle du composé  $Fe_{1/4}TaS_2$ ,  $E(MCA) = 15 \text{ meV}$ , obtenue à l'aide de la formule de Bruno[30]. La comparaison n'est pas plausible du fait que les deux méthodes de calcul sont différentes. Un autre facteur, c'est l'utilisation du potentiel sphérique (ASA) qui donne généralement des résultats sous-estimé par rapport au potentiel total.

Pour examiner la nature des liaisons entre les différents atomes, nous avons tracé la densité de charge électronique pour les deux composés  $2H-NbSe_2$  sans intercalation et  $Fe_{1/4}NbSe_2$  (intercalé), en particulier entre Fe et les atomes environnants  $Se_{(1)}$  et  $Nb_{(1)}$ . Les spectres sont présentés sur la *figure IV-14(a et b)*. Nous avons choisi le plan qui traverse ces trois atomes et contenant aussi les deux autres types  $Se_{(2)}$  et  $Nb_{(2)}$ .



*figure IV-14* Densité de charge électronique pour (a)  $NbSe_2$  et (b)  $Fe_{1/4} NbSe_2$ .

La liaison entre  $Nb - Se$  dans le système primitif est plus covalente qu'ionique. Si nous regardons les liaisons  $Fe - Se_{(1)}$  dans  $Fe_{0.25}NbSe_2$ , elles sont iono-covalentes par

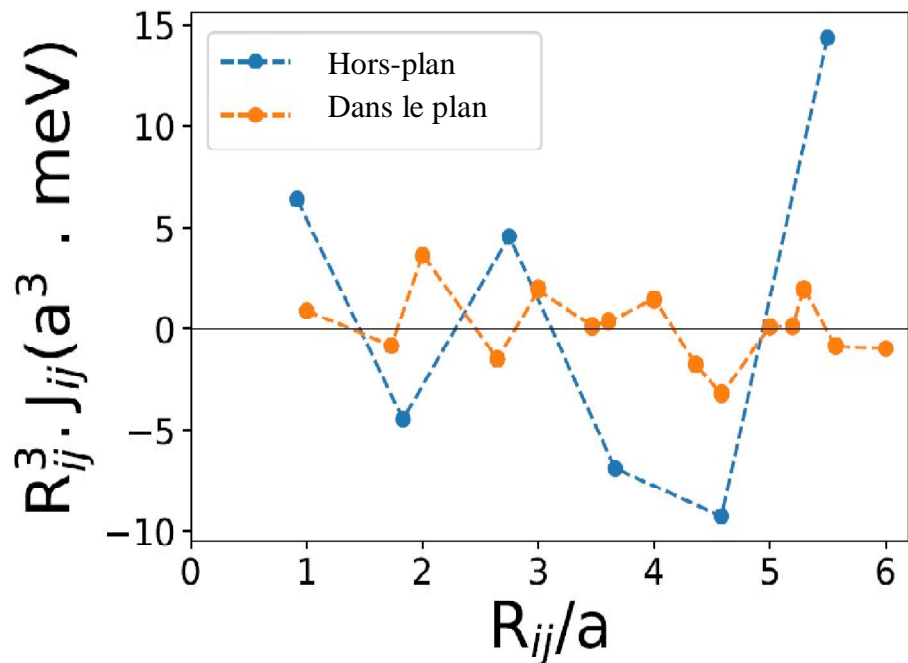
rapport aux liaisons  $\mathbf{Nb}_{(2)} - \mathbf{Se}_{(2)}$  qui sont à prédominance covalente. On peut voir aussi qu'aucune liaison directe n'est formée entre l'atome de  $\mathbf{Fe}$  et l'atome de  $\mathbf{Nb}$ . L'ionisation partielle de  $\mathbf{Fe}$  est en accord avec le résultat expérimental [33].

En conséquence, l'interaction RKKY est déjà proposée comme un mécanisme de couplage d'échange dans de tels systèmes [9, 30, 32] des atomes de Fe éloignés [32, 9, 30]. L'autre mécanisme proposé est le couplage indirect du super-échange. L'interaction entre  $\mathbf{Fe}$  et  $\mathbf{Nb}_{(1)}$  dans  $\mathbf{Fe}_{0.25}\mathbf{NbSe}_2$  est à peine détectée dans notre travail, aucune polarisation de spin ou moment magnétique n'a été trouvé sur le site  $\mathbf{Nb}_{(1)}$  alors que l'interaction entre les orbitales  $4p(\mathbf{Se}_{(1)})$  et les deux orbitales  $3d(\mathbf{Fe})$  et  $4d(\mathbf{Nb}_{(1)})$  sont très fortes. Par conséquent, le super-échange est proposé comme un mécanisme de couplage d'échange le long de l'axe  $\vec{c}$ . L'interaction est sûrement due à des atomes de  $\mathbf{Se}$  dans une séquence de  $\mathbf{Fe} - \mathbf{Se}_{(1)} - \mathbf{Nb}_{(1)} - \mathbf{Se}_{(1)} - \mathbf{Fe}$ .

Pour confirmer le type des interactions entre les atomes de Fer distribué dans le matériau hôte après intercalation, nous avons calculé les interactions des échanges à travers la formule LKAG implémentée dans SPR-KKR. La *figure IV-15* montre les paramètres de couplage d'échange isotrope  $J_{ij}$  calculés à l'aide de la LDA pour le composé  $\mathbf{Fe}_{1/4}\mathbf{NbSe}_2$ .

Nous avons tracé

les  $J_{ij}$  entre les atomes de Fe dans les plans (dans le plan) et ceux qui appartiennent à des plans différents (hors-plan). Ces deux interactions sont les principales donnant l'état fondamental magnétique de ces systèmes y compris



*figure IV-15: les Paramètres de couplage d'échange isotrope pour  $\mathbf{Fe}_{1/4}\mathbf{NbSe}_2$ , dans le plan (orange) et hors plan (bleu).*

la compétition entre eux, comme on peut le voir à partir de l'amplitude des  $J_{ij}$  dans et hors-plan. Sachant que les  $J_{ij}$  positifs indiquent un couplage AFM, et les  $J_{ij}$  négatifs un couplage

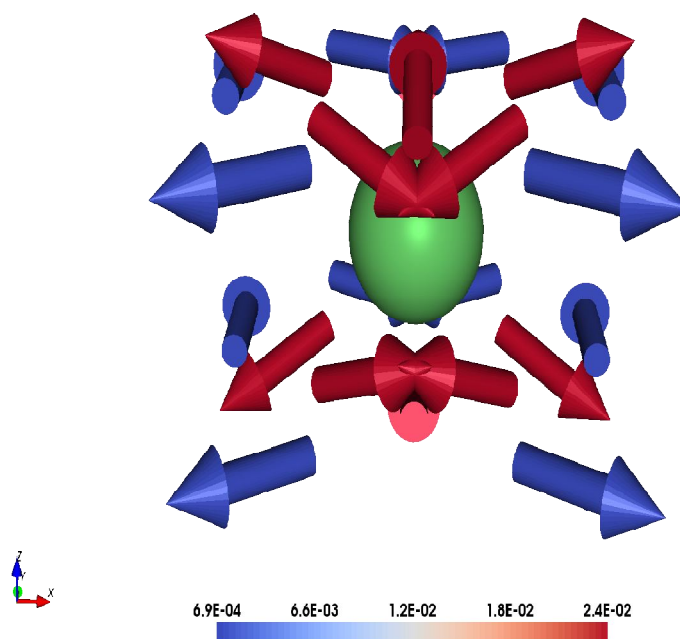


FM, car l'hamiltonien de Heisenberg définit dans notre cas, (équation II-41), est négatif. Notre composé est antiferromagnétique AFM (résultats de la section IV-3), c'est pourquoi les  $J_{ij}$  du premier voisinage hors-plan sont positifs. Les interactions dans le plan, montrent un comportement similaire, avec un couplage AFM, seulement la valeur de  $J_{ij}(\text{hors-plan}) = 8\text{meV}$ , qui est plus grande que celle dans le plan,  $J_{ij}(\text{dans le plan}) = 1.1\text{meV}$ , ce qui indique une forte interaction hors-plan prédominante dans ce composé.

Le comportement des  $J_{ij}$  entre les atomes de Fer, montrent une oscillation claire qui décroît rapidement avec la distance, dans le plan ou hors-plan. Elle peut être attribuée directement à une interaction de type RKKY. Les deux différentes interactions ont presque la même amplitude d'oscillation, à part pour le premier voisin comme nous l'avons déjà mentionné.

A cause de la brisure de symétrie par l'intercalation, les interactions antisymétriques de Dzyaloshinskii-Moriya (DMI), peuvent avoir un effet important sur la texture magnétique. Les vecteurs DMI pour la couche de Fe la plus proche suivent, comme prévu, les règles de Moriya présentées sur la *figureIV-16*. Il a été également observé que les composantes des vecteurs hors plan DM dépendent intrin-

sèquement du matériau de la sous-couche. Il est intéressant de noter que, malgré le besoin d'un couplage spin-orbite (SOC) pour obtenir un DM fini, un SOC élevé ne donne pas nécessairement une forte interaction antisymétrique, ce qui est le cas des sous-couches d'or (Au). Ceci est cohérent avec le travail de Kashid et al. [77], où il a été montré que l'hybridation des états 3d magnétiques avec les états 5d non-magnétiques, est aussi un facteur déterminant dans la force et l'amplitude des vecteurs DM. En raison du fait que la phase héli-magnétique provient d'une compétition entre l'échange de Heisenberg et l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya.



*figureIV-16: Les vecteurs Dzyaloshinskii-Moriya entre les atomes de Fe pour  $Fe_{1/4}NbSe_2$ , la sphère verte indique l'emplacement de l'atome central et les vecteurs sont situés aux positions des atomes voisins, l'échelle de couleur indique la magnitude en mRy des interactions. Comme on peut le voir, la contribution intra-couches est nulle pour cette structure en raison de la symétrie du système.*

Les DMI sont très petits par rapport aux interactions isotropes des  $J_{ij}$ , et avec la grande anisotropie magnétique trouvée dans ce matériau, une texture magnétique non-colinéaire n'est pas probablement possible. En outre, le jeu sur la dimensionnalité peut conduire à des textures non ordonnées.

Références :

- [1]. P. Wadley, B. Howells, J. Železný, C. Andrews, V. Hills, R.P. Campion, V. Novák, K. Olejník, F. Maccheronzi, S.S. Dhesi, S.Y. Martin, T. Wagner, J. Wunderlich, F. Freimuth, Y. Mokrousov, J. Kuneš, J.S. Chauhan, M.J. Grzybowski, A.W. Rushforth, K.W. Edmonds, B.L. Gallagher, T. Jungwirth, *Science* 351(6273), 587 (2016).
- [2]. O. Gomonay, T. Jungwirth, J. Sinova, *physica status solidi (RRL)* 11(4), 1700022 (2017).
- [3]. J.A. Wilson, A.D. Yoffe, *Advances in Physics* 18, 193 (1969).
- [4]. J. Wilson, F.D. Salvo, S. Mahajan, *Advances in Physics* 24(2), 117 (1975).
- [5]. M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K.P. Loh, H. Zhang, *Nature chemistry* 5(4), 263 (2013).
- [6]. J.V. van Den Berg, R. Sherwood, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32(1), 167 (1971).
- [7]. R. Friend, A. Yoffe, *Advances in Physics* 36(1), 1 (1987).
- [8]. J.M. Vandenberg-Voorhoeve, *Structural and Magnetic Properties of Layered Chalcogenides of the Transition Elements* (Springer Netherlands, Dordrecht, 1976), pp. 423–457.
- [9]. S.S.P. Parkin, R.H. Friend, *Philosophical Magazine Part B* 41(1), 65 (1980).
- [10]. 1080/13642818008245370 10. S.S.P. Parkin, R.H. Friend, *Philosophical Magazine Part B* 41(1), 95 (1980).
- [11]. R.H. Friend, A.R. Beal, A.D. Yoffe, *Philosophical Magazine* 35(5), 1269 (1977).
- [12]. E. Morosan, D. Natelson, A.H. Nevidomsky, Q. Si, *Advanced Materials* 24(36), 4896 (2012).
- [13]. H. Narita, H. Ikuta, H. Hinode, T. Uchida, T. Ohtani, M. Wakihara, *Journal of Solid State Chemistry* 108(1), 148 (1994).
- [14]. E. Morosan, H.W. Zandbergen, L. Li, M. Lee, J.G. Checkelsky, M. Heinrich, T. Siegrist, N.P. Ong, R.J. Cava, *Phys. Rev. B* 75, 104401 (2007).
- [15]. J.G. Checkelsky, M. Lee, E. Morosan, R.J. Cava, N.P. Ong, *Phys. Rev. B* 77, 014433 (2008).
- [16]. W.J. Hardy, C.W. Chen, A. Marcinkova, H. Ji, J. Sinova, D. Natelson, E. Morosan, *Phys. Rev. B* 91, 054426 (2015).
- [17]. Choi, Y. J., Kim, S. B., Asada, T., Park, S., Wu, Weida, Horibe, Y., Cheong, S-W., *EPL* 86(3), 37012 (2009).

- [18]. R. Corcoran, P. Meeson, Y. Onuki, P.A. Probst, M. Springford, K. Takita, H. Harima, G.Y. Guo, B.L. Gyorffy, *Journal of Physics: Condensed Matter* 6(24), 4479 (1994).
- [19]. K. Rossnagel, O. Seifarth, L. Kipp, M. Skibowski, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur, J. Pollmann, *Physical Review B* 64(23), 235119 (2001)
- [20]. M.D. Johannes, I.I. Mazin, C.A. Howells, *Phys. Rev. B* 73, 205102 (2006).
- [21]. D. Rahn, S. Hellmann, M. Kalläne, C. Sohrt, T. Kim, L. Kipp, K. Rossnagel, *Physical Review B* 85(22), 224532 (2012)
- [22]. F. Flic Van Wezel, arXiv preprint arXiv:1502.06816 (2015).
- [23]. C. Arguello, E. Rosenthal, E. Andrade, W. Jin, P. Yeh, N. Zaki, S. Jia, R. Cava, R. Fernandes, A. Millis, et al., *Physical review letters* 114(3), 037001 (2015)
- [24]. L. Bawden, S. Cooil, F. Mazzola, J. Riley, L. Collins-McIntyre, V. Sunko, K. Hunvik, M. Leandersson, C. Polley, T. Balasubramanian, et al., *Nature communications* 7 (2016)
- [25]. J.J. Hauser, M. Robbins, F.J. DiSalvo, *Phys. Rev. B* 8, 1038 (1973).
- [26]. D.A. Whitney, R.M. Fleming, R.V. Coleman, *Phys. Rev. B* 15, 3405 (1977).
- [27]. Z. Dai, Q. Xue, Y. Gong, C.G. Slough, R.V. Coleman, *Phys. Rev. B* 48, 14543 (1993).
- [28]. R.V. Coleman, Z. Dai, Y. Gong, C.G. Slough, Q. Xue, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 12(3), 1801 (1994).
- [29]. F. Hulliger, E. Pobitschka, *Journal of Solid State Chemistry* 1(2), 117 (1970).
- [30]. K.T. Ko, K. Kim, S.B. Kim, H.D. Kim, J.Y. Kim, B.I. Min, J.H. Park, F.H. Chang, H.J. Lin, A. Tanaka, S.W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 107, 247201 (2011).
- [31]. H.R. Kirchmayr, *Journal of Physics D: Applied Physics* 29(11), 2763 (1996).
- [32]. N. Suzuki, Y. Yamazaki, T. Teshima, K. Motizuki, *Physica B: Condensed Matter* 156, 286(1989).
- [33]. Y. Koh, S. Cho, J. Lee, L.X. Yang, Y. Zhang, C. He, F. Chen, D.L. Feng, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, C. Kim, *Japanese Journal of Applied Physics* 52(10S), 10MC15 (2013).
- [34]. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (2001)
- [35]. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964). DOI 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [36] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133{A1138, Nov 1965.
- [37] ESjostedt, L Nordstr om, and D.J Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Communications*, 114(1):15 -20, 2000.

- [38] Georg K. H. Madsen, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Elisabeth Sj ostedt, and Lars Nordstrom. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Phys. Rev. B*, 64:195134, Oct 2001.
- [39] Ikutaro Hamada. van der waals density functional made accurate. *Phys. Rev. B*, 89:121103, Mar 2014.
- [40] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865{3868, Oct 1996.
- [41] A. Meerschaut and C. Deudon. Crystal structure studies of the  $3r-nb_{1.09}se_2$  and the  $2h-nbse_2$  compounds: correlation between nonstoichiometry and stacking type (= polytypism). *Materials Research Bulletin*, 36(9):1721 - 1727, 2001.
- [42] Francis Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, 71:809-824, Jun 1947.
- [43] K. Schwarz, P. Blaha, and G.K.H. Madsen. Electronic structure calculations of solids using the wien2k package for material sciences. *Computer Physics Communications*, 147(1):71 - 76, 2002. Proceedings of the Europhysics Conference on Computational Physics Computational Modeling and Simulation of Complex Systems.
- [44] S. Mankovsky, K. Chadova, D. K odderitzsch, J. Minar, H. Ebert, and W. Bensch. Electronic, magnetic, and transport properties of fe-intercalated  $2h-tas_2$  studied by means of the kkr-cpa method. *Phys. Rev. B*, 92:144413, Oct 2015.
- [45] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czy\_zyk, and G. A. Sawatzky. Density-functional theory and nio photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 48:16929{16934, Dec 1993.
- [46] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52:R5467{R5470, Aug 1995.
- [47] P. Novak, J. Kunes, L. Chaput, and W. E. Pickett. Exact exchange for correlated electrons. *physica status solidi (b)*, 243(3):563{572, 2006.
- [48] M. Marezio, P.D. Dernier, A. Menth, and G.W. Hull. The crystal structure of  $nbse_2$  at 15 k. *Journal of Solid State Chemistry*, 4(3):425 - 429, 1972.
- [49] KARI SELTE and ARNE KJEKSHUS. On the structural properties of the  $nb(1+x)se_2$  phase. *Acta Chem. Scand*, 18(3), 1964.
- [50] M. Dion, H. Rydberg, E. Schr oder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92:246401, Jun 2004.

- [51] Haowei Peng, Zeng-Hui Yang, John P. Perdew, and Jianwei Sun. Versatile van der waals density functional based on a meta-generalized gradient approximation. *Phys. Rev. X*, 6:041005, Oct 2016.
- [52] Kristian Berland, Valentino R Cooper, Kyuho Lee, Elsebeth Schröder, T Thonhauser, Per Hyldgaard, and Bengt I Lundqvist. van der waals forces in density functional theory: a review of the vdw-df method. *Reports on Progress in Physics*, 78(6):066501, 2015.
- [53] Tomas Bucko, Jurgen Hafner, Sebastien Lebegue, and Janos G Angyan. Improved description of the structure of molecular and layered crystals: ab initio dft calculations with van der waals corrections. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(43):11814{11824, 2010.
- [54] Tomas Bucko, S. Lebegue, Jurgen Hafner, and J. G. Angyan. Tkatchenko-scheer van der waals correction method with and without self-consistent screening applied to solids. *Phys. Rev. B*, 87:064110, Feb 2013.
- [55] LF Mattheiss. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Physical Review B*, 8(8):3719, 1973.
- [56] Lin Chen, Changsheng Li, Hua Tang, Hongping Li, Xiaojuan Liu, and Jian Meng. First-principles calculations on structural, electronic properties of v-doped 2h-nbse<sub>2</sub>. *RSC Adv.*, 4:9573-9578, 2014.
- [57] Hongping Li, Lin Chen, Kun Zhang, Jiaqing Liang, Hua Tang, Changsheng Li, Xiaojuan Liu, Jian Meng, and Zhongchang Wang. Atomic structures and electronic properties of 2h-nbse<sub>2</sub>: The impact of ti doping. *Journal of Applied Physics*, 116(10):103709, 2014.
- [58] Hongping Li, Shuai Liu, Lin Chen, Jun Wu, Peng Zhang, Hua Tang, Changsheng Li, Xiaojuan Liu, Zhongchang Wang, and Jian Meng. Atomic structures and electronic properties of ta-doped 2h-nbse<sub>2</sub>. *RSC Advances*, 4(101):57541{57546, 2014.
- [59] D. N. Basov and Andrey V. Chubukov. Manifesto for a higher  $T_c$ . *Nat Phys*, 7(4):272-276, Apr 2011.
- [60] M. M. Qazilbash, J. J. Hamlin, R. E. Baumbach, Lijun Zhang, D. J. Singh, M. B. Maple, and D. N. Basov. Electronic correlations in the iron pnictides. *Nat Phys*, 5(9):647{650, Sep 2009.
- [61] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J.-H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen. Electronic structure of the iron-based superconductor laofep. *Nature*, 455(7209):81{84, Sep 2008.
- [62] Meriem Messiad, Kamel Zanat, and Ali Hamidani. Metal insulator transition in fewn<sub>2</sub>: Dft and dft+u study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 441(Supplement C):424 - 428, 2017.

- [63] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, Reports on Progress in Physics 74, 096501 (2011).
- [64] H. Ebert, “The Munich SPR-KKR package, version 6.3,” (2012).
- [65] S.H. Vosko et al. Canadian Journal of physics 58, 8, 1200-1211 (1980).
- [66] P. Lloyd, Proceedings of the Physical Society 90, 207 (1967).
- [67] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett, Phys. Rev. B 60, 10763 (1999).
- [68] H. Ebert, A. Perlov, and S. Mankovsky, Solid State Communications 127, 443 (2003), ISSN 0038-1098.
- [69] A. N. Yaresko, V. N. Antonov, and P. Fulde, Phys. Rev. B 67, 155103 (2003).
- [70] K.-T. Ko, K. Kim, S. B. Kim, H.-D. Kim, J.-Y. Kim, B. I. Min, J.-H. Park, F.-H. Chang, H.-J. Lin, A. Tanaka, et al., Phys. Rev. Lett. 107, 247201 (2011).
- [71] M. T. Czy\_zyk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 49, 14211 (1994).
- [72] S. Mankovsky, K. Chadova, D. Ködderitzsch, J. Minar, H. Ebert, and W. Bensch, Phys. Rev. B 92, 144413 (2015).
- [73] A. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Antropov, and V. Gubanov, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 67, 65 (1987).
- [74] L. Udvardi, L. Szunyogh, K. Palotas, and P. Weinberger, Phys. Rev. B 68, 104436 (2003).
- [75] H. Ebert and S. Mankovsky, Phys. Rev. B 79, 045209 (2009).
- [76] X. Wang, R. Wu, D.-s. Wang, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 54, 61 (1996).
- [77] Vikas Kashid, Timo Schena, Bernd Zimmermann, Yuriy Mokrousov, Stefan Blügel, Vaishali Shah, and H. G. Salunke. Dzyaloshinskii-moriya interaction and chiral magnetism in 3d–5d zigzag chains: Tight-binding model and ab-initio calculations. Phys. Rev. B, 90:054412, Aug 2014.

## Conclusions générales et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons étudié dans un premier temps le composé supraconducteur  $2H - NbSe_2$ , ensuite nous l'avons étudié intercalé en Fer :  $Fe_{1/4}NbSe_2$ .

Cette étude nous a permis de répondre à des problématiques à la fois méthodologiques, fondamentales, et appliquées.

Sur le plan méthodologique, nous avons montré que les effets de l'interaction de *van der Waals non locale*, dans les lamellaires, ne pouvaient en aucun cas être négligés si on veut aboutir réellement à des résultats escomptés. Les deux autres problématiques seront signalées au fur et à mesure de la présentation des résultats.

- ❖ L'étude des propriétés structurales du supraconducteur  $2H - NbSe_2$ , à l'aide des deux approximations LDA et GGA, nous a donné des résultats qui ne sont pas plausibles, par contre l'emploi de l'approximation **rev-vdW-DF2**, qui tient compte de l'interaction de *van der Waals locale* et *non locale* nous a fourni des résultats qui s'accordent parfaitement avec les résultats expérimentaux. Le résultat original dans cette partie est la valeur du module de *compressibilité*  $B_0 = 37.43 \text{ GPa}$ , qui est à notre connaissance, la première à être publiée. Nous l'avons comparée à la valeur expérimentale 44 GPa de  $TaSe_2$ , qui a des propriétés identiques à celles de  $NbSe_2$ . Comme la valeur calculée est sous-estimée d'environ 10% par rapport à la valeur expérimentale, nous pouvons prédire  $B$  (exp. :  $NbSe_2$ )  $\approx 37.43 + 10\% (3.743) \approx 41 \text{ GPa}$ .
- ❖ Dans la partie des propriétés structurales de  $Fe_{1/4}NbSe_2$  on relève les résultats suivants :
  - Nous avons confirmé que la phase AF correspond à l'état fondamental.
  - Le paramètre cristallin  $a$  s'accorde parfaitement avec la valeur expérimentale pour les trois phases. Par contre la valeur de  $c$  varie selon le type de la phase, ce qui a donné aussi des longueurs de liaison variables.
  - Le calcul du module de compressibilité  $B_0$  a révélé que l'intercalation en **Fe** a augmenté la dureté. On passe d'un matériau mou ( $2H-NbSe_2$ ) à un matériau dur ( $B_0$  passe de 37.43 GPa à environ 79 GPa).

Ces résultats nous ont permis de déduire que « *l'ordre magnétique influence considérablement la structure cristalline, et en particulier dans la direction  $\vec{c}$*  ».

**{ Cette déduction rentre dans la problématique fondamentale, car elle n'est pas admise actuellement par la communauté scientifique d'une façon définitive }**



❖ De l'étude des propriétés électroniques du supraconducteur  $2H - NbSe_2$ , sans et avec couplage spin orbite (SOC), l'essentiel des résultats se résume comme suit :

- L'introduction du SOC nous a révélé l'existence de la 3<sup>ème</sup> bande d'énergie autour de  $E_F$ , résultat obtenu seulement dans le plus récent travail expérimental par ARPES. Tous les autres précédents travaux ont observé uniquement deux.
- Nous avons pu identifier les deux états liant (*bande interne* à  $E_F$ ) et antiliant, (*bande externe* à  $E_F$ ), valables pour l'ensemble des directions de haute symétrie, car il y a dans la littérature une controverse sur ce point.
- D'après la densité électronique au niveau de Fermi :  $\mathcal{N}(E_F)$ , nous avons confirmé le caractère métallique de  $NbSe_2$ .
- Nous avons estimé le degré de corrélation dans notre matériau ou nous avons prouvé que le système  $2H-NbSe_2$  a une corrélation modérée, résultat qui s'accorde avec le résultat expérimental.

❖ De l'étude des propriétés électroniques de  $Fe_{1/4}NbSe_2$ , les résultats peuvent-être résumés comme suit :

- Le nombre de bandes a augmenté, à cause de deux effets, l'emploi de la supercellule dans ( $sc - NbSe_2$ ) et celles qui correspondent au  $Fe$  dans  $Fe_{1/4}NbSe_2$  avec repliement.
- Nous avons clairement montré comment se font les différentes hybridations, ensuite la cause de la diminution de la dispersion des bandes autour de  $E_F$  et nous avons confirmé les résultats des propriétés structurales.
- Nous avons effectué la technique de *dépliage des bandes*. La distribution du *poids spectral de Bloch* nous a révélé un transfert de charge de  $Fe$  vers le matériau hôte.
- Le comportement métallique de  $2H-NbSe_2$  est renforcé par l'intercalation du fer dans  $Fe_{1/4}NbSe_2$ .

A la fin nous avons diversifié l'étude en prenant en compte l'effet de corrélation qui devrait être important dans ce type de matériaux, en utilisant La  $DFT+U$  sans et avec  $SOC$ . Ensuite, l'approximation de *l'effet de corrélation d'échange exact (EECE+SOC)*.

- Les résultats obtenus confirment que l'état fondamental correspond bien à l'ordre  $AF$ .

- Le moment magnétique orbital s'est amélioré avec les deux approximations **DFT+U+SOC** et **EECE** et a atteint la valeur de saturation :  $m_{orb} = 0.61\mu_B$  pour  $U_{eff} = 2.0eV$ .
- C'est l'approximation GGA + U + SOC qui nous a révélé que les seules bandes traversant  $E_F$  proviennent des bandes **4d(Nb)**. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux par spectroscopie ARPES, où aucune bande traversant  $E_F$  ne provient des atomes intercalés. En outre, les occupations de bandes obtenues par cette méthode, à savoir  $d_{\uparrow}^5(a_g^{\pi})_{\downarrow}^1$ , est très cohérente avec l'image de fractionnement du champ cristallin et les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) pour  $Fe_{0.25}TaS_2$ .
- La valeur de l'énergie de l'anisotropie magnéto-cristalline obtenue **E(MCA) = 1.5 meV**, est considérée significative. Ce résultat classe **Fe<sub>1/4</sub>NbSe<sub>2</sub>** comme un candidat promoteur dans les applications de la spintronique et l'enregistrement magnétique et c'est la troisième problématique à savoir *l'application technologique*.

-----

## *Perspectives*



Pour finir cette conclusion, nous estimons que nous avons employé les moyens nécessaires et adéquats pour effectuer cette étude approfondie et systématique du composé **Fe<sub>1/4</sub>NbSe<sub>2</sub>**. Nos résultats représentent une contribution non négligeable dans cet axe de recherche.

Comme perspectives, nous envisagerons continuer l'étude de la même famille, en modifiant tantôt le taux d'intercalation  $x(Fe) = 1/3$  et  $1/2$ , tantôt le métal de transition et le chalcogène.