

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes
Département de physique
Laboratoire de Physique Théorique (LPT)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT
Domaine : Science de la Matière Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux et Nano-composites

Présentée par
ZAABAR FOUJIL

Thème

**Étude ab-initio des propriétés électroniques et optiques des monocouches
de silicane et germanane**

Soutenue le : 08/07/2023

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr. Ait Amokhtar Hakim	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
Mr. Rezouali Karim	Professeur	Univ. de Bejaia	Rapporteur
Mr. Mahtout Sofiane	Professeur	Univ. de Bejaia	Co-rapporteur
Mr. Gharbi Abdelhakim	Professeur	Univ. de Bejaia	Examineur
Mr. Bouhemadou Abdelmadjid	Professeur	Univ. de Setif 1	Examineur
Mr. Guechi Nacir	MCA	Univ. de Setif 1	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS

C E modeste travail est le fruit d'un dur labeur et de beaucoup de sacrifices, mes remerciements vont d'abord au créateur de l'univers qui nous a doté d'intelligence, et nous a maintenu en santé pour mener à bien ces années d'étude.

Je tiens avant tout à remercier du fond du coeur mon directeur de thèse, le professeur M. Karim Rezouali, de l'université de Béjaia pour la confiance qu'il m'a donnée ainsi que pour le soutien moral qu'il a manifesté à mon égard. Ceci m'a permis d'accumuler des expériences professionnelles et personnelles marquantes qui ont fait de moi une personne grandie. Je salue son amabilité, sa patience tout au long de ce trajet, sa disponibilité, la clarté de ses explications, sa souplesse d'esprit et son savoir, il a su m'encadrer avec bonne humeur. C'est certes avec joie et fierté que je dépose aujourd'hui cette thèse, mais aussi avec un brin de nostalgie que je conclus ce premier travail de recherche.

Je remercie chaleureusement mon co-encadreur le professeur M. Sofiane Mahtout pour la confiance qu'il m'a accordée et pour l'aide qu'il m'a apportée, ainsi que pour ses orientations et ses conseils précieux durant cette formation doctoral. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon enseignant le professeur Mr. Ait Mokhtar Hakim d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie les Professeurs : Gharbi Abdelhakim, Bouhemadou Abdelmadjid, Guechi Nacir d'une part pour avoir participé à mon jury, et d'autre part pour s'être investis dans la lecture de ce manuscrit et de l'avoir rapporté. Toute ma gratitude s'adresse à tous mes enseignements de l'université de bejaia qui ont contribué à ma formation en licence et master.

Je remercie, mes frères et mes sœurs, ainsi que tous les autres membres de ma famille et mes amis qui m'ont toujours encouragé à aller de l'avant en particulier : Fayssal Mahrouche, Khettal Habib, Agoune wahib, Lasmi Moustapha, Ben Issad Fares, Mohand Akli Roumili, Mossouni Rebiha, Hamani Chafia, Bechir Aimad, Boujlal Sedam, Bidouhani Fares et Bousbaa Khaled.

DÉDICACE

À Mes chers parents, mes guides bien-aimés, dont l'amour et le soutien m'ont toujours porté vers de nouveaux sommets,

Cette dédicace est un hommage sincère à votre mémoire. Votre absence physique ne diminue en rien l'immense impact que vous avez eu sur ma vie et sur cette thèse de doctorat que je présente aujourd'hui.

Vous étiez les piliers de ma vie, les personnes qui m'ont inculqué des valeurs précieuses et qui m'ont encouragé à poursuivre mes rêves les plus audacieux. Votre présence aimante me manque chaque jour, mais votre héritage continue de briller à travers moi.

Chacun de mes succès, chaque pas que j'ai franchi sur ce chemin de recherche, porte le reflet de votre amour infini. Vous m'avez enseigné la persévérance, la détermination et la passion pour l'apprentissage, des qualités essentielles qui ont nourri mon parcours académique.

Cette thèse de doctorat est le fruit de toutes ces années de travail acharné, et je la dédie avec une profonde gratitude à vous deux. Vous m'avez inculqué l'importance de l'excellence et de l'intégrité, et je m'efforce de les maintenir vivantes dans tout ce que j'entreprends.

Vos encouragements, vos conseils avisés et votre amour inconditionnel ont été mes plus grandes sources d'inspiration. Vous avez cru en moi lorsque j'en doutais moi-même, et grâce à vous, je suis devenu la personne que je suis aujourd'hui.

Même si vous n'êtes plus physiquement présents, votre esprit reste à mes côtés à chaque instant de cette aventure académique. Votre héritage se perpétue dans mes pensées, mes actions et mes réalisations. Je suis fier de porter votre nom et de partager cette réussite avec vous.

Que cette humble dédicace soit le témoignage éternel de mon amour filial et de ma

reconnaissance infinie envers vous, mes chers parents. Je vous porte dans mon cœur à jamais et je continuerai à honorer votre mémoire dans tout ce que je fais.

À dieu nous appartenant et à lui nous retournerons.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements

Dédicace

Introduction générale	1
1 État de l'art	5
1.1 Généralités sur les matériaux bidimensionnels	5
1.2 De silicium et germanium aux silicene et germanene	6
1.2.1 Propriétés structurales du silicene et du germanene	7
1.2.2 Propriétés électroniques et optiques	8
1.3 Silicane et germanane	11
1.3.1 Propriétés structurales	11
1.3.2 Propriétés électroniques et optiques	12
1.4 Généralités sur les excitons	14
1.4.1 Excitons de Frenkel	15
1.4.2 Excitons de Mott-Wannier	15
1.4.3 Interprétation d'un spectre d'absorption BSE	16
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
2.1 Problème à plusieurs corps	19
2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
2.2.1 Équations de Kohn-Sham	24

TABLE DES MATIÈRES

2.2.2	Les fonctionnelles de la DFT	26
2.3	Méthode du pseudopotentiel	28
2.3.1	Pseudopotentiel à norme conservée	29
2.3.2	Pseudopotentiel à norme relaxée	31
2.4	Limites de la théorie de la fonctionnelle de la densité	31
2.5	Problème de la bande interdite	32
3	Théorie des perturbations à N-corps	35
3.1	Introduction	35
3.2	Fonction de Green à une particule	36
3.2.1	Interprétation physique de la fonction de Green à une particule :	36
3.2.2	Représentation de Lehmann	36
3.3	Equation de mouvement pour la fonction de Green à une particule :	39
3.3.1	Approximation des particules indépendantes	40
3.3.2	Approximations de Hartree	41
3.3.3	Approximation de Hartree-Fock	41
3.4	Équation de Dayson et évaluation de l'opérateur self-énergie	42
3.4.1	Equations de Hedin	42
3.4.2	Approximation GW	44
3.5	Fonction de Green à deux particules	45
3.5.1	Approximations de l'équation de Bethe-Salpeter	47
3.5.2	Résolution de l'équation de Bethe Salpeter	48
3.6	Méthodes numériques et codes de calculs	49
3.6.1	Description du code de calcul Quantum Espresso	49
3.6.2	Principaux paramètres et techniques du Quantum Espresso	50
3.6.3	Description du code de calcul Yambo	51
3.6.4	Principaux paramètres d'un calcul Yambo	52
3.7	Détails de calculs	53
3.7.1	Calculs DFT	54
3.7.2	Calculs G0W0	54

TABLE DES MATIÈRES

3.7.3	Calculs BSE	54
4	Résultats et discussion	56
4.1	Introduction	56
4.2	Propriétés structurales et électroniques de germanene et silicene	57
4.3	Propriétés structurales et électroniques de germanane et de silicane	60
4.3.1	Propriétés structurales	60
4.3.2	Propriétés électroniques du silicane et germanane	62
4.3.3	Effet du champ électrique sur les structures de bandes du germanane et silicane	64
4.4	Propriétés optiques de germanane et de silicane	69
4.4.1	Spectres d'absorption optique du germanane et silicane	69
4.4.2	Effet du champ électrique sur les spectres d'absorption optique du germanane et silicane	71
	Conclusions générale	74
	Annexes	76
	Annexe A	77
	Annexe B	81
	Annexe c	88

TABLE DES FIGURES

1	Schéma représentative de quelques matériaux bidimensionnelles et leurs comportements électriques [18]	2
1.1	Structure cristalline de silicene et germanene. Les lettres A et B indiquent les atomes du motif et Δ représente le décalage [19].	8
1.2	Figure (1) représente les structures de bandes du silicene (couleur noir), du graphene (couleur bleu) et du germanene (couleur rouge). La flèche indique les transitions optiques $\pi \rightarrow \pi^*$ qui contribuent à la résonance des excitons et la valeur d'énergie zero eV correspond au niveau de Fermi. La figure (2) représente les spectres d'absorption de silicene (a) et du germanene (b), calculés dans le cadre de l'approximation des particules indépendantes (RPA) et de la méthode BSE. Les énergies des excitations sont indiquées par l'étoile (*) [16].	9
1.3	(a) Variation de la fonction diélectrique des excitons dans les matériaux 2D et les matériaux massif 3D. (b) Influence de la dimensionnalité sur les spectres d'absorption optiques excitoniques, [20].	10
1.4	Conformations structurales du silicane et du germanane, (a) conformation chair, (b) conformation boat, (c) conformation armchair et (d) conformation zigzag. Les sphères bleues et blanches indiquent les positions des atomes Si et Ge à différent hauteurs. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères rouges. Les mailles primitives sont indiquées par des lignes discontinues. [21].	12
1.5	Les structures des bandes de silicane (a) et germanane (b), les points rouges représentent les structures des bandes GW, les figures (c) et (d) représentent les spectres d'absorption optiques de silicane et germanane respectivement. I^1 indique la position du premier exciton lié. [16].	13

TABLE DES FIGURES

1.6	Schéma représentatif de l'exciton de Frenkel dans les matériaux organiques. (a) Un exciton de Frenkel fortement lié et localisé sur un site atomique. (b) Diagramme d'énergie pour un exciton de Frenkel dans une molécule. . . .	15
1.7	Schéma représentative de l'exciton de Mott-Wannier dans les semiconducteurs. (a) Un exciton de Mott-Wannier est un exciton faiblement lié avec une distance entre l'électron et son trou comparable à la constante de réseau, (b) Les niveaux d'énergies de l'exciton dans la structure des bandes d'un semiconducteur	16
1.8	(a) Exemple d'un spectre d'absorption optique BSE contient deux pics excitoniques marqués par $n = 1$ et $n = 2$. Leurs positions et leurs énergies de liaison sont $E_{n=1,2}^{\lambda}$ et $E_{n=1,2}^b$, respectivement. La ligne rouge discontinue correspond à la largeur de la bande interdite des quasiparticules. (b) Schéma complémentaire, représentant l'évolution et la distribution des excitons (sphères bleues) $n = 1$ et $n = 2$ sur les bandes de valence et de conduction au centre de la première zone de Brillouin Γ	17
2.1	Tracé schématise la résolution itérative des équations de Khon-Sham. . . .	26
2.2	Formes du potentiel tous électron V_{AE} , le pseudopotentiel V_{PS} et leurs fonctions d'ondes ψ_{AE} et ψ_{AE} respectivement. r_{cut} est le rayon de coupure qui sépare la zone du cœur de la zone valence.	30
2.3	Illustration de la relation entre le gap fondamental (le gap optique) et le processus de photo-émission directe I (N-1) et l'inverse A (N+1) [22]	32
2.4	Comparaison entre les bandes interdites expérimentales et calculées (LDA et GW). [23]	34
3.1	Position des pôles (suivant l'axe réel) de la fonction de Green dans le plan des fréquences complexe.	39
3.2	Schéma représentatif de la méthode de calcul Yambo.	52
4.1	(a) Structure cristalline du silicene et du germanene dans une supercellule $4 \times 4 \times 1$ (b) Première zone de Brillouin (c) Angle d'hybridation θ et (d) hauteur de flambement (buckling) Δ	57
4.2	Structures de bandes et les densités des états électroniques de (a) germanene et (B) silicene.	59

TABLE DES FIGURES

4.3	(a) Structure atomique (conformation chair) de germanane et silicane dans une supercellule $4 \times 4 \times 1$ (b) distance verticale de buckling Δ . Les atomes Ge (Si) et H sont représentés par des sphères bleues et des sphères blanches, repectivement. (c) La première zone de Brillouin	61
4.4	Les structures des bandes calculées DFT (lignes noires pleines) et G_0W_0 (lignes rouges discontinues) pour (a) germanane et (b) silicane. Le niveau de Fermi (ligne horizontale discontinue) coïncide avec zéro	62
4.5	Densités des états partielles PDOS pour (a) germanane et (b) silicane.	64
4.6	Schéma représentatif dumodèle du champ électrique (sawtooth potential) appliqué perpendiculairement à la monocouche du germanane (silicane).	64
4.7	Structures de bandes PBE et G_0W_0 calculées sous l'effet du champ électrique pour (a) germanane et (b) silicane. $E=0.0V/\text{\AA}$ (lignes noires), $E=0.1V/\text{\AA}$ (lignes rouges), $E=0.5V/\text{\AA}$ (lignes vertes) et $E=1.0V/\text{\AA}$ (lignes bleues).	65
4.8	Les densités des états partielles (PDOS) sous défférents intensités du champ électrique. Germanane est représenté par les figures à gauche (a, b, c et d). Silicane représenté par les figures à droite (e, f, g et h).	67
4.9	Variation de la bande interdite ΔE_g (meV) sous l'effet du champ électrique aux niveaux de la DFT et G_0W_0 pour (a) germanane et (b) silicane. $\Delta E_g = E_g(E) - E_g(0)$	68
4.10	Spectres d'absorption optiques de (a) germanane et (b) silicane calculés par dans le cadre des approximations GW+RPA et GW+BSE. La ligne bleue discontinue indique le gap GW, les labels A et B représentent le premier pic excitonique lié et le pic excitonique majeur, respectivement.	70
4.11	Spectres d'absorption optiques BSE (a) germanane et (b) silicane. La position du gap QP coïncide avec zéro. La partie encadrée montre des oscillations induites par l'effet de Franz-Keldysh au dessus du gap QP.	72
4.12	Tests de convergence de l'énergie totale en fonction l'énergie de coupure maillage de Monkhorst-Packour (a) germanene, (b) silicene, (c) germanane et (d) silicane.	77
4.13	Tests de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points-K pour (a) germanene, (b) silicene, (c) germanane et (d) silicane.	79

TABLE DES FIGURES

4.14	Convergence de la partie réelle ϵ_1 et de la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique dans le germanane. Les figures (a) et (d) représentent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction l'énergie de coupure. Les figures (b) et (e) représentent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction nombre des bandes de conduction inoccupées et les figures (c) et (f) montrent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction des vecteurs de réseau réciproque $\vec{G}$	83
4.15	Convergence de la partie réelle ϵ_1 et de la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique dans le silicane. Les figures (a) et (d) représentent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction l'énergie de coupure, les figures (b) et (e) représentent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction nombre des bandes de conduction inoccupées et les figures (c) et (f) montrent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction des vecteurs de réseau réciproque $\vec{G}$	84
4.16	Convergence de la structure de bandes en fonction l'échantillonnage des points k (N_{Kx} , N_{Ky} , N_{Kz}).	86
4.17	Convergence de la structure de bandes en fonction l'échantillonnage des points k (N_{Kx} , N_{Ky} , N_{Kz}).	87

LISTE DES TABLEAUX

4.1	Paramètres structuraux de germanene, silicene et graphene[16] : la constante du réseau a , la distance interatomique d_{X-X} ($X= \text{Ge, Si et C}$), la distance vertical Δ et l'angle d'hybridation θ	58
4.2	Paramètres structuraux de germanane et de silicane avec a est la constante du réseau, d_{X-X} et d_{X-H} ($X= \text{Ge, Si et C}$) sont les longueurs de liaisons, Δ est la hauteur de flambement et θ est l'angle d'hybridation	61
4.3	Paramètres électroniques et optiques du germanane et du silicane. E_{g-GGA} et E_{g-GW} représentent le gap DFT-GGA et GWA, respectivement. E_e et E_b indiquent la position et l'énergie de liaison du premier exciton lié A	63
4.4	Variation de l'énergie totale en fonction la distance intercouche c pour le germanene, le silicene, le germanane et le silicane.	80
4.5	Variation de l'énergie de la bande interdite (gap) des quasiparticules en fonction du nombre des bandes de conduction inoccupées.	85

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis la célèbre découverte du graphène en 2004 [1], des recherches intensives ont été menées par plusieurs laboratoires scientifiques de part le monde en vue d'explorer et d'étudier les propriétés physiques et mécaniques du graphène. En parallèle avec ces travaux de recherche et suite au développement farouche des techniques d'élaboration (exfoliation mécanique, CVD, PVD et MBE) et de caractérisation des nanomatériaux (MEB, MET, AFM, DRX et RAMAN), une large gamme de nouveaux matériaux bidimensionnels (2D) a été découverte par la suite [2, 3, 4], parmi eux on trouve les métaux des transitions dichalcogénures (TMDs), le nitrure de bore hexagonal (hBN), silicene, germanene ... etc. Cette catégorie de matériaux possède différentes structures électroniques allant des semi-métaux, métaux, semiconducteurs, isolants jusqu'aux supraconducteurs, ce qui reflète un spectre dense et riche de propriétés physiques et chimiques ouvrant ainsi de belles perspectives pour des applications en électronique et en photonique, comme la fabrication des transistors à effet de champs avec une mobilité très élevée (FETs), les senseurs, les circuits logiques, les cellules photovoltaïques et les phototransistors. La faible interaction de van der Waals donne la possibilité d'isoler des monocouches de différents matériaux et de les combiner verticalement afin de créer une nouvelle classe de matériaux appelés hétérostructures de van der Waals (bicouches, multicouches, quelques couches) [5, 6, 7]. De nouvelles propriétés sont accessibles via cette combinaison des constituants, qui conservent leurs caractéristiques intrinsèques. En d'autres termes, cette technique permet non seulement de moduler les propriétés des matériaux mais aussi d'améliorer leurs performances. Tous ces avantages font des matériaux 2D d'idéals candidats pour des applications nanotechnologiques ainsi expliquant le grand intérêt de la communauté scientifique pour l'étude des différents paramètres de base qui contrôlent leurs propriétés physiques.

Parmi ces matériaux révolutionnaires, on trouve le silicene et le germanene. Ces structures, synthétisés sur des substrats métalliques, montrent des propriétés physiques si-

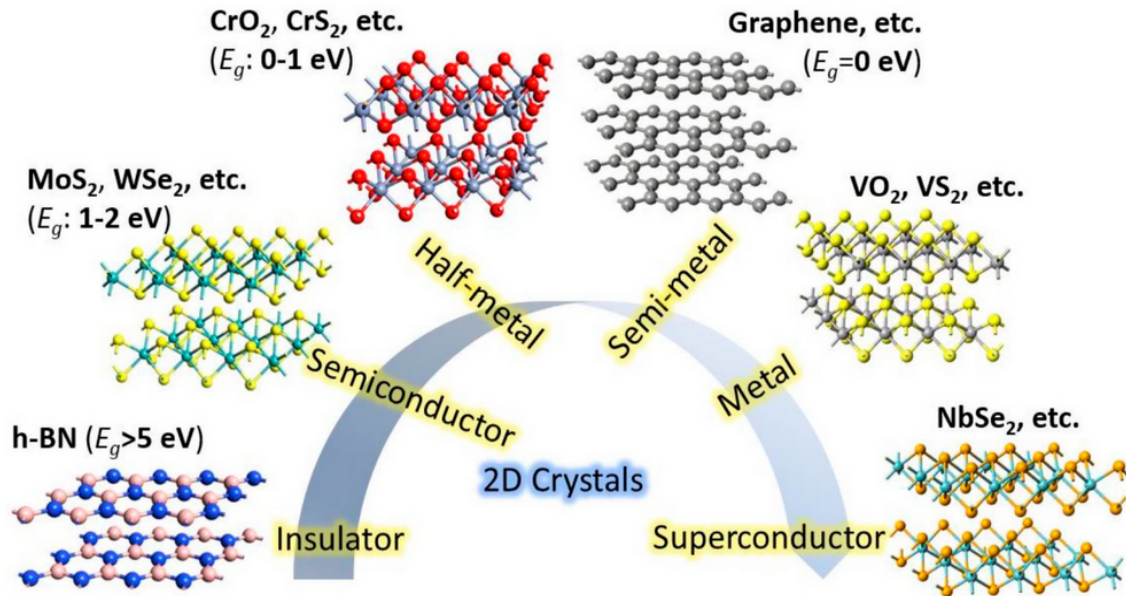


FIGURE 1 – Schéma représentative de quelques matériaux bidimensionnelles et leurs comportements électriques [18]

millaires à celles du graphene, telles que la structure géométrique, la dispersion de la structure des bande (caractère semi métallique), une mobilité des porteurs de charges très élevée, l'effet Hall de spin quantique et une grande magnétorésistance [3, 8, 9]. Ces deux structures allotropiques à 2D du silicium et du germanium ouvrent des perspectives alléchantes pour la fabrication d'une nouvelle génération de dispositifs électroniques en raison de leur taille réduite. Cependant, ces matériaux présentent un caractère semi-métallique due à l'absence de la bande interdite ce qui constitue un obstacle à leurs utilisations dans la conception et la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques. Pour remédier à cette limitation, plusieurs recherches et études ont été effectuées pour permettre à ces matériaux d'acquérir un comportement semiconducteur, qui constitue la base de l'industrie électronique et optoélectronique. Plusieurs stratégies ont été élaborées afin d'ouvrir une bande interdite, tels que le dopage, l'adsorption et la fonctionnalisation chimique [10, 11, 12]. Par analogie au graphane (monocouche de graphene complètement hydrogénée), le germanane et le silicane obtenus par hydrogénation complète du germanene et silicene respectivement [13, 14, 15], montrent un caractère semiconducteur avec des largeurs de bandes interdites d'environ 1.4 eV et 2.2 eV, respectivement. En outre, le germanane et le silicane présentent des propriétés optiques intéressantes dictées par la présence d'excitons ayant des énergies de liaisons correspondants à l'absorption de la lumière dans le domaine visible. Il est important de mentionner que l'effet excitonique

est très intense dans les matériaux de faible dimension, comme c'est le cas du germanane et du silicane, à cause de l'effet de confinement quantique et du faible écrantage de la fonction diélectrique [16, 17, 15]. L'étape suivante est de construire des dispositifs optoélectroniques avec des monocouches de germanane et de silicane. L'ingénierie de la bande interdite des semi-conducteurs est hautement souhaitable pour une large gamme d'applications technologiques. Dans ce sens, il est intéressant de savoir si les propriétés optiques peuvent être ajustées de manière contrôlées. Le champ électrique externe est un puissant outil pour adapter et ajuster les propriétés électroniques et optiques des matériaux nanométriques grâce à l'effet Stark.[24, 25, 26, 27, 28] Plusieurs études ont montré la possibilité de contrôler les propriétés électroniques et optiques dans les matériaux 2D à travers l'application d'un champ électrique ou d'une contrainte uniaxiale ou biaxiale. Il a été rapporté que l'application d'un champ électrique transverse sur des monocouches de germanene et de silicene ont permis l'ouverture d'une bande interdite. En se basant sur la même stratégie, plusieurs études théoriques ont montré la possibilité de réduire la bande interdite d'une monocouche et d'une bicouche de germanane, et d'une monocouche de silicane, et même de provoquer une transition semi-conducteur-métal [26, 27]. En outre, à notre connaissance, il n'y a pas eu d'études sur les effets du champ électrique sur les spectres optiques du germanane et du silicane jusqu'à présent.

À la lumière de ce qui précède, il y a quelques questions critiques qui sont à présent sans réponse : (a) Comment le champ électrique affecte-t-il les corrélations des électrons dans la structure de bande ? (b) comment le champ électrique transverse modifie la nature des excitations optiques, l'extension spatial des excitons, et la séparation spatiale de la paire électron-trou ? (c) Quel est l'effet d'un champ électrique sur les spectres d'absorption optiques du germanane et du silicane ?

Le présent travail aborde ces questions au moyen de calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie des perturbations à N corps (MBPT). Dans la première partie, nous avons effectué des calculs DFT des propriétés structurales et des structures de bandes du germanene, silicene, germanane et silicane. Dans la deuxième partie, nous avons approché les propriétés optiques du germanane et silicane au moyen de la MBPT ou des corrections ont été apportées à la structure des bandes électroniques via l'approximation des fonctions de Green (GWA) et des spectres d'absorptions ont été obtenus à différents niveaux d'approximations, IP, RPA et BSE. Le document est structuré comme suit : le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les matériaux bidimensionnel ou l'accent est mis sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des monocouches du germanene, silicene, silicane et germanane. Dans le second chapitre, les ingrédients clés sur lesquels est bâtie la DFT ont été

introduit de manière brève et concise et les principales approximations utilisées dans ce cadre ont été abordées. Le chapitre 3 est consacré à la présentation de l'approximation GW et des équations de Bethe–Salpeter (BSE), en utilisant le formalisme de la théorie de la perturbation à plusieurs corps N (MBPT). Une section est dédiée à la description des codes de calculs utilisés. Le quatrième chapitre est consacré à la discussion et à l'analyse des résultats obtenus. Le document se termine par une conclusion générale dans laquelle nous résumons nos principaux résultats.

ÉTAT DE L'ART

1.1 Généralités sur les matériaux bidimensionnels

Les matériaux bidimensionnels, également connus sous le nom des matériaux 2D ou matériaux lamellaires, peuvent être définis comme des matériaux cristallins comportant une seule couche d'atomes ou de molécules chimiques. Ces matériaux sont des substances dont l'épaisseur est de quelques nanomètres ou moins (une épaisseur d'un ou deux plans atomiques) suivant l'une des trois directions de l'espace. Due à cette anisotropie cristalline, le rapport surface-volume dans cette famille est très élevé, ce qui génère plusieurs propriétés physiques et chimiques différentes de celles des matériaux à l'état massif, comme le confinement quantique, le faible écrantage de la fonction diélectrique et une structure électronique contrôlable. Ces matériaux peuvent en général être classés en trois catégories. La première classe contient les formes allotropiques élémentaires de divers éléments. Dans cette catégorie, les monocouches ou les feuillets sont considérés comme des briques de base et ils sont obtenus par soit par exfoliation mécanique comme c'est le cas du graphène ou synthétisées artificiellement par des voies chimiques comme c'est du silicène et du germanène. Généralement, les noms des éléments de cette famille porte le suffixe -ene (graphène, germanène, borophène, silicène phosphorene ...). La seconde classe dite composée et elle est constituée au moins de deux éléments chimiques liés par covalence et portent les suffixes -ane ou -ure dans leurs noms, par exemple, graphane, germanane, nitrure de bore hexagonal (hBN), disulfure de molybdène (MoS_2) et diséléniure de tungstène (WSe_2). La plupart des monocouches appartenant de cette catégorie sont des matériaux dérivés et ils sont obtenus par des méthodes comme l'adsorption, le dopage et la fonctionnalisation chimique. La troisième catégorie est celle des hétérostructures de van der Waals. Les matériaux de cette classe sont obtenus par assemblage vertical des monocouches élémentaires ou composées. La stabilité de ce type de matériaux est assurée par les liaisons de van der Waals entre les couches et est conditionnée par le fort *mismatch* ($< 5\%$) entre les couches constitutives. Comme conséquence,

une infinité des matériaux hétérostructure peuvent être réaliser tenant compte de la nature des couches constituantes et des différentes séquences d'empilements structurales possibles. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, les hétérostructures de métaux de transition dichalcogénures TMDs ($\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$, $\text{WSe}_2/\text{WSe}_2$, $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$...), de hBN/graphene, de graphene/germanene, de germanene/silicene ...

La diversité des matériaux 2D en terme de leurs constituants atomiques et de leurs arrangements structurales a généré des nouvelles propriétés électroniques, mécaniques, optiques et magnétiques. Ces propriétés ouvrent de nouvelles perspectives d'application dans le domaines de l'électroniques, de la photoniques, du stockage d'énergie et de la spintroniques. En outre, les innovations croissantes continuellement en font de la recherche dans le domaine des matériaux bidimensionnels l'une des disciplines les plus demandées actuellement. Dans le présent chapitre, nous allons faire une brève présentation des matériaux bidimensionnels en choisissant les monocouches de germanene, silicene et de leurs dérivées obtenues par hydrogénation, le germanane et le silicane comme prototype. Un intérêt particulier est donné aux résultats des études sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ces matériaux disponibles dans la littérature.

1.2 De silicium et germanium aux silicene et germanene

Le silicium (Si) et le germanium (Ge) sont les incontournables de l'industrie électronique : la grande majorité des dispositifs électroniques en contiennent. Ces matériaux font partie de la famille des métalloïdes. Le silicium pure est constitué d'atomes Si appartenant au groupe IV du tableau périodique des éléments chimiques. Avec sa configuration électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$, son numéro atomique 14 et sa masse atomique de $28.0855 \text{ g.mol}^{-1}$, cet élément est le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène avec 25.7 % de sa masse. Il n'existe pas sous forme de silicium pure ou libre dans la nature, mais il se trouve sous différentes formes composées comme le dioxyde de silicium SiO_2 , la silice (le sable, le quartz, la cristobalite ...) et les silicates. Ces composées qui appartiennent aux matériaux céramiques sont exploités dans divers domaines comme la fabrication des verres et des matériaux de construction. Le silicium est un élément chimique tétravalent comme le carbone, par conséquent, dans son état pur il se cristallise sous la forme diamant avec une structure cubique à faces centrées (cfc) caractérisée par une structure de bandes d'un semi-conducteur à gap indirect de 1.08 eV. [29] Cette dernière propriété a permis la réalisation des premiers transistors à base de silicium, et par la suite d'autres équipements tels que les circuits intégrés, les panneaux photovoltaïque, les diodes ... etc. Tout comme le silicium, le germanium est aussi un élément groupe IV.

Il porte le numéro atomique 32 et occupe la troisième place du groupe IV dans le tableau de Mendeleïev et sa configuration électronique est $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$. Contrairement au silicium qui est très abondant, le germanium est un élément rare, sa teneur dans la croûte terrestre est très faible. Il se trouve généralement dans la nature sous forme des traces sur des minerais, comme argyrodite, le charbon, en germanite, en minéraux du zinc et d'autre minéraux. Le germanium dans sa phase pure favorise aussi une structure cubique à face centrée de type diamant où les atomes sont arrangés d'une manière tétraédrique et maintenus par des liaisons covalentes. Sa structure de bandes électronique montre qu'il est un semi-conducteur avec une bande interdite indirecte de 0.65 eV. [29] Bien évidemment, qu'avec ce faible gap, les transitions électroniques et optiques correspondent au domaine infrarouge, ce qui fait du germanium un matériaux très convoité par l'industrie électronique et optoélectronique.

Suite à l'isolation du graphene en 2004, plusieurs études théoriques et expérimentales ont été effectuées sur la stabilité d'autres matériaux bidimensionnels obtenus à partir d'autres espèces atomiques tels que le silicene et le germanene. En 2009, un group turk [3] a montré par voie ab-initio la possibilité d'obtenir des monocouches de Si et Ge thermodynamiquement stables. Une année plus tard, par le biais de la méthode de croissance par épitaxiale d'un flux condensé d'atomes de Si sur une surface d'argent dans les conditions ultravide, Lalmi et al [30] ont réussi de synthétiser le premier feuillet du silicene sur un substrat monocristallin de d'argent suivant la direction de surface (111). En 2012 Vogt et al [31], en utilisant la méthode d'épitaxie par jet moléculaire (MBE) a obtenu une monocouche de silicene. En 2014, M E Dávila et al [32] ont réussi à synthétiser une monocouche de germanene sur un substrat d'or dans la direction de surface (111). Cette méthode est basée sur la technique de contrôle in situ le MBE.

1.2.1 Propriétés structurales du silicene et du germanene

Tout comme la structure du graphene, le silicene et le germanene constituent aussi des formes allotropiques du silicium et du germanium [30, 31, 33]. Ces matériaux sont des monocouches élémentaires formées d'un seul plan d'atomes de Si ou de Ge répartis aux sommets d'une structure en nid d'abeilles décrite par une maille hexagonal avec deux atomes par motif. La stabilité de cette structure est maintenue par des liaisons chimiques de type covalentes. On rappelle que les atomes de Si et de Ge sont des éléments chimiques tétravalents comme le carbone, par conséquent, ces monocouches sont chimiquement non saturées du fait qu'il forment trois liaisons covalentes dans le plan de la couche, tandis que, le quatrième électron reste libre, ce qui donne lieu aux nouvelles propriétés physiques et chimiques différentes de celles des massif. Contrairement au gra-

phene qui possède une structure plate résultant de l'hybridation complète sp^2 , le silicene et le germanene se distinguent par une structure en dents de scie. Le décalage (Δ), représenté sur la figure 1.1, est défini comme la distance vertical entre deux atomes dans la maille élémentaire. La formation de cette structure déformée a été expliquée par les fortes distorsions du pseudo distorsion de Jahn-Teller résultantes de couplage vibratoire entre des états moléculaires remplis (HOMO) et vides (LUMO) étroitement espacés[34]. On note que ce décalage est une indication directe de la présence d'une d'hybridation sp^2 - sp^3 . Il résulte de cette structure en dents de scie des surfaces chimiquement très actives (par comparaison au cas du graphène) et une structure des bandes ajustable au moyen d'un champ électrique $\vec{E}$ (la facilité de briser la symétrie d'inversion entre les sous réseaux par le champ électrique) [34].

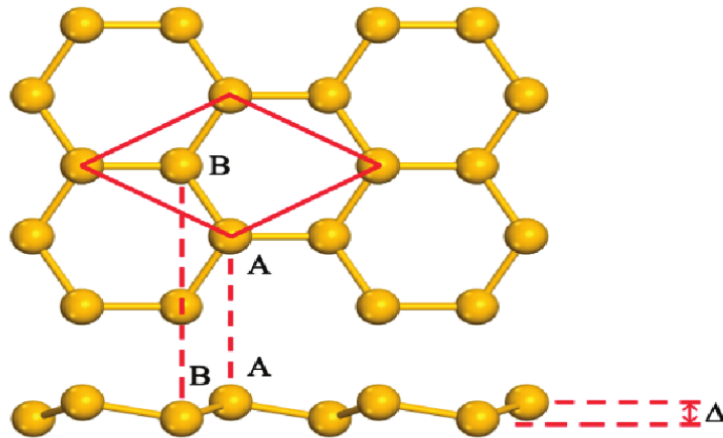


FIGURE 1.1 – Structure cristalline de silicene et germanene. Les lettres A et B indiquent les atomes du motif et Δ représente le décalage [19].

1.2.2 Propriétés électroniques et optiques

Plusieurs études sur les propriétés électroniques du silicene et du germanene montrent que ces monocouches possèdent des structures des bandes presque identiques à celle du graphène (voir figure 1.1). Comme le graphène, le silicene et le germanene montrent aussi un caractère semi-métallique. Leurs structures des bandes sont distinguées par la dispersion linéaire des bandes de valence et de conduction aux points K et K' dans la première zone de brillouin (schéma réduit) [3]. On note qu'au voisinage de ces points de haute symétrie, les bandes de valence et de conduction sont dégénérées, leurs origines résultent du recouvrement des orbitales p_z , ce qui donne lieu à la formation d'une bande de valence de type π (liante) et à une bande de conduction de type π^* (anti-liante). En outre,

ces deux bandes se croisent au niveau de Fermi, formant ce qu'on appelle les connes de Dirac qui sont responsables de l'apparition de plusieurs propriétés physiques comme le fait que les porteurs de charges se manifestent comme des fermions de Dirac avec une mobilité intrinsèque $\mu = 2.57 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le silicene et $\mu = 6.09 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le germanene [35], l'apparition de caractère ambipolaire [36, 37], l'effet de Hall de spin quantique et une magnétorésistance géante [9, 10, 11].

En optique, le paramètre clé décrivant l'interaction rayonnement- matière est associé

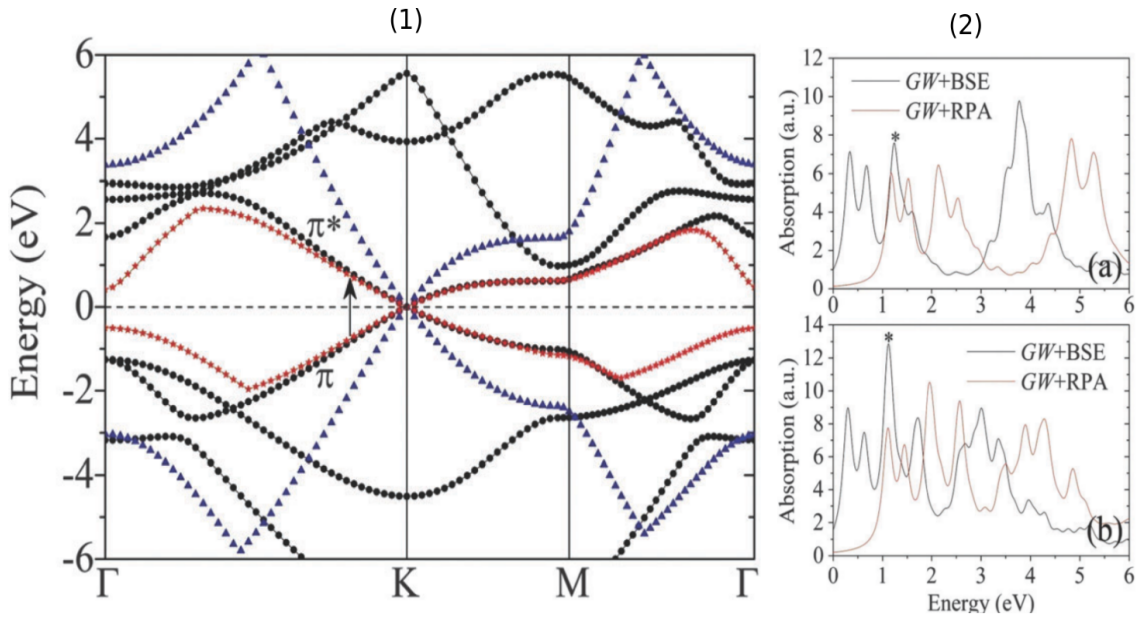


FIGURE 1.2 – Figure (1) représente les structures de bandes du silicene (couleur noir), du graphène (couleur bleu) et du germanene (couleur rouge). La flèche indique les transitions optiques $\pi \rightarrow \pi^*$ qui contribuent à la résonance des excitons et la valeur d'énergie zero eV correspond au niveau de Fermi. La figure (2) représente les spectres d'absorption de silicene (a) et du germanene (b), calculés dans le cadre de l'approximation des particules indépendantes (RPA) et de la méthode BSE. Les énergies des excitations sont indiquées par l'étoile (*) [16].

directement à la fonction diélectrique macroscopique à travers laquelle on peut accéder aux différents phénomènes optiques comme l'absorption, la réfraction, la transmission Plusieurs recherches dans ce domaine ont montré que la réponse optique des matériaux 2D est dominée par les effets des excitons. Dans le cadre du modèle de l'atome hydrogénoïde, qui exprime l'interaction coulombienne entre l'électron et son trou lors de l'absorption d'un photon, il a été démontré que l'énergie de liaison des excitons dans les matériaux 2D est supérieure à celle des matériaux tridimensionnels. [38]. Ce comportement est expliqué par l'effet de confinement quantique et le faible écrantage électronique

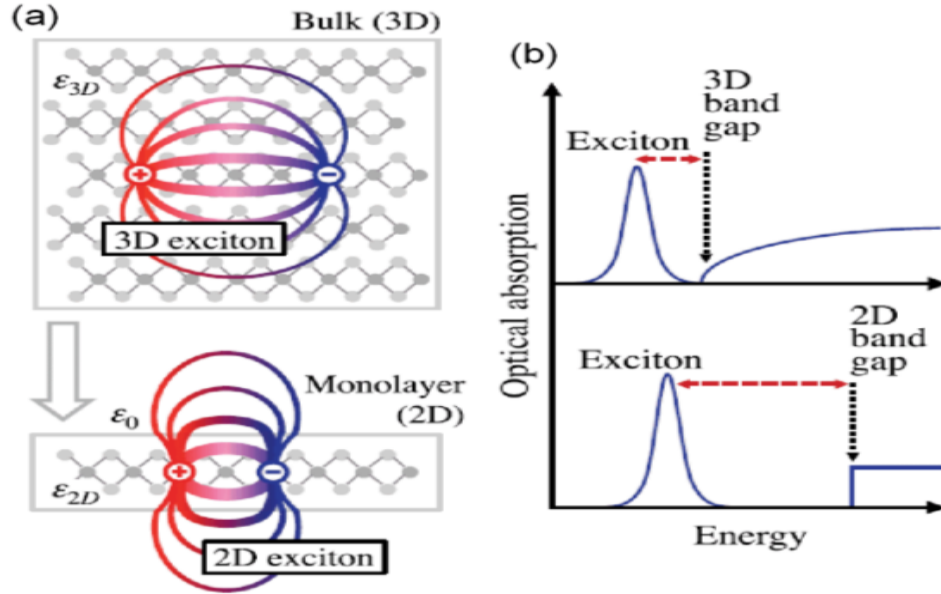


FIGURE 1.3 – (a) Variation de la fonction diélectrique des excitons dans les matériaux 2D et les matériaux massif 3D. (b) Influence de la dimensionnalité sur les spectres d'absorption optiques excitoniques, [20].

(voir la figure 1.3) . Par conséquent, la fonction diélectrique dans les matériaux 2D est faiblement écranté [20].

Au même titre que le graphene, la réponse optique du silicene et du germanene est dominée par les effets excitoniques. Des études théoriques récentes ont montrées que le silicene et le germanene ont des énergies d'excitations résonnantes d'environ 1.23 eV et 1.82 eV respectivement. L'origine de ces excitations a été attribuée aux transitions optiques entre les états des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ représentés dans la figure 1.2. Les énergies de liaison des excitons dans le silicene et germanene sont, respectivement, 0.89 eV et 0.82 eV, ce qui montre que l'effet des excitons dans ces monocouches est très grand comparé au graphene qui possède une excitation résonnante d'environ 4.55 eV avec une énergie de liaison de 0.66 eV [16]. En dépit du fait que ces monocouches possèdent des propriétés électroniques attrayantes, l'absence de la bande interdite limite leurs applications, en particulier dans le domaine de l'électronique, des énergies renouvelables et de l'opto-électronique due à l'absence de la fonctionnalité marche/arrêt (on/off) du courant électrique. Pour remédier ce problème, plusieurs stratégies ont été élaborées pour induire l'ouverture d'une bande interdite dans ces deux matériaux telle que l'application d'une contrainte mécanique (l'effet des substrats) ou un champ électrique, le dopage, l'adsorption, la combinaison vertical avec d'autre monocouches, la fonctionnalisation où la mo-

dification chimique par les atomes de l'hydrogène ou le fluor, l'oxygène ...etc.

1.3 Silicane et germanane

Parmi les méthodes qui permettent de contrôler la structure électronique et en particulier ouvrir une bande interdite dans le graphène, le silicène et le germanène est la modification chimique de la surface de la monocouche à travers l'adsorption des éléments chimiques comme l'hydrogène, l'oxygène et le fluor ou des molécules chimiques comme les molécules aromatiques et des radicaux libres sur la surface de cette dernière. Pour plus des détails sur les étapes et les méthodes de la fonctionnalisation chimique, nous avons proposés les références suivants [39, 40].

1.3.1 Propriétés structurales

Graphane (C_2H_2), silicane (Si_2H_2) et germanane (Ge_2H_2) sont des matériaux obtenus par l'hydrogénation du graphène, silicène et germanène, respectivement. Selon la position de l'atome d'hydrogène adsorbé, on peut distinguer deux types d'hydrogénation : le premier est l'hydrogénation partielle où les atomes d'hydrogène se trouvent sur l'une des facettes de la monocouche en différentes décorations et le second est l'hydrogénation complète où les atomes adsorbés se trouvent sur les deux facettes formant quatre configurations dit en anglais, zigzag, chair, armchair et boat.

Plusieurs études ont montré que la configuration la plus stable thermodynamiquement pour le silicane et le germanane est la configuration chair [41]. Dans cette conformation les atomes d'hydrogène sont liés régulièrement par alternance avec les atomes de Si ou Ge qui constituent le motif de la maille primitive. Les atomes d'hydrogène sont placés l'un en dessus et l'autre en dessous comme le montre la figure 1.4. Les monocouches résultantes sont chimiquement saturées et leurs structures sont régies complètement par l'hybridation sp^3 , ce qui génère des propriétés structurales et électroniques différentes de celle des monocouches pures.

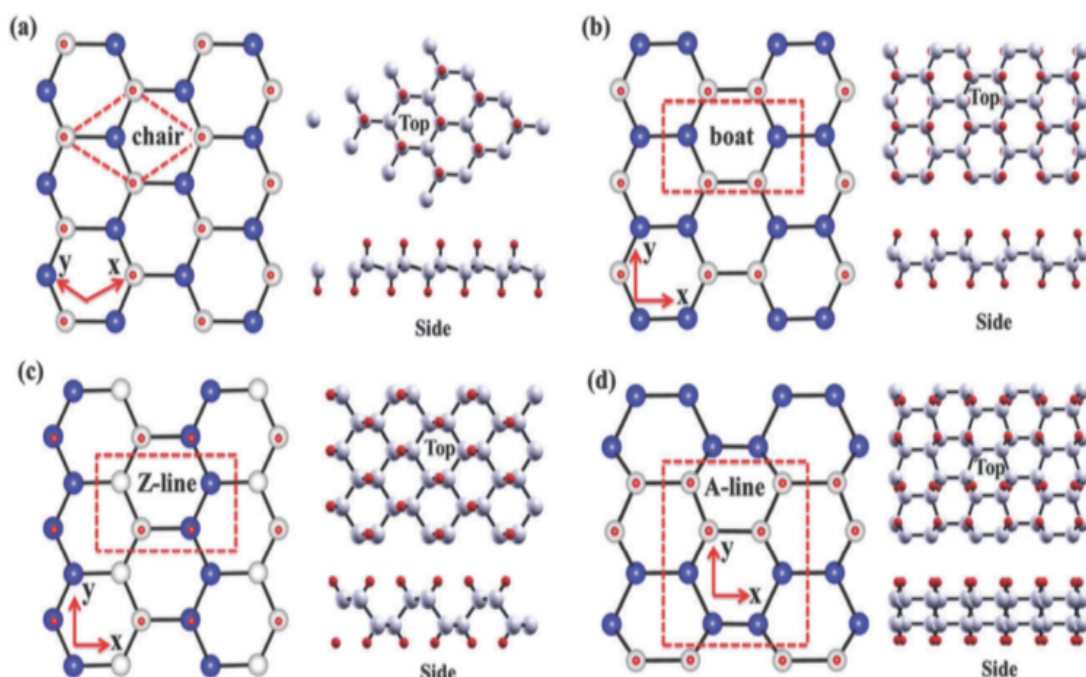


FIGURE 1.4 – Conformations structurales du silicane et du germanane, (a) conformation chair, (b) conformation boat, (c) conformation armchair et (d) conformation zigzag. Les sphères bleues et blanches indiquent les positions des atomes Si et Ge à différentes hauteurs. Les atomes d'hydrogène sont représentés par des sphères rouges. Les mailles primitives sont indiquées par des lignes discontinues. [21].

1.3.2 Propriétés électroniques et optiques

Comme le montrent les figures 1.5 (a) et (b), les structures de bandes du silicane et du germanane obtenues par des calculs DFT sont complètement différentes de celles du silicène et germanène. L'hydrogénation annule le caractère métallique et permet l'ouverture d'une bande interdite dans ces matériaux. Il a été rapporté que le silicane possède une bande interdite indirecte au point M de 2.08 eV et un gap direct au point Γ d'environ 1.20 eV, alors que le germanane possède un gap direct au point Γ de 1.04 eV. On note que les valeurs des bandes interdites dans ces matériaux semiconducteurs correspondent aux transitions électroniques dans le domaine du visible, une caractéristique très demandée en électronique.

Généralement, les valeurs de bandes interdites obtenues par les calculs DFT sont très loin des résultats expérimentaux à cause de l'absence du terme qui traite les corrélations entre électrons. Pour y remédier on utilise des méthodes plus élaborées telles les fonctionnelles hybrides (HSE) ou l'approximation GW.

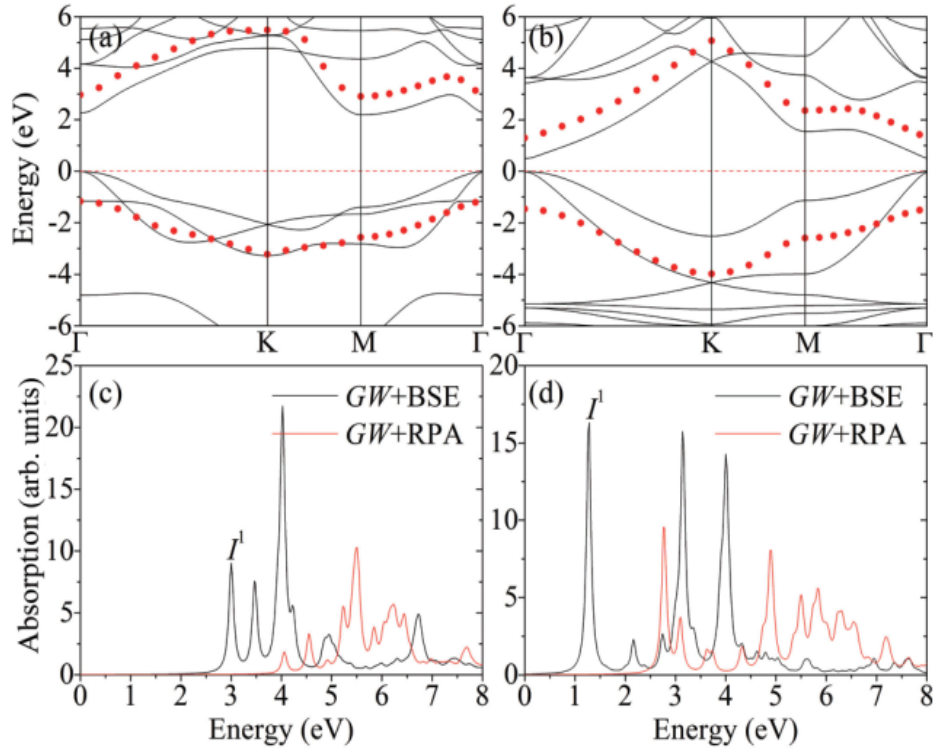


FIGURE 1.5 – Les structures des bandes de silicane (a) et germanane (b), les points rouges représentent les structures des bandes GW, les figures (c) et (d) représentent les spectres d'absorption optiques de silicane et germanane respectivement. I^1 indique la position du premier exciton lié. [16].

Dans le cas du silicane et du germanane, il est démontré que l'inclusion de l'effet de l'interaction électron-électron à travers l'approximation GW permet d'obtenir des bandes interdites avec des largeurs très grandes (plus de 50%). Pour le cas du silicane et du germanane, les résultats disponibles dans littérature [17, 16], rapporte des valeurs autour de 3.6 eV et 2.4 eV, respectivement. Cette grande variation est expliquée par le faible écrantage de la fonction diélectrique dans les matériaux 2D qui résultent de l'effet de confinement quantique dans la direction perpendiculaire aux plans des monocouches.

Les spectres d'absorptions optiques du silicane et du germanane sont représentés sur la figure 1.5 (c) et (d). Dans cette figure les spectres d'absorption représentent les parties imaginaires de la fonction diélectrique à deux niveaux d'approximations RPA et BSE. Dans la première approximation, dite de Hartree (GW+RPA), l'interaction électron-trou est négligée et les spectres d'absorption obtenus ne montrent que le début de l'absorption de la lumière qui coïncide avec les valeurs des gaps des QP et les différents pics d'absorption qui correspondent aux différentes transitions entre les bandes des valences et des

conductions. Dans la deuxième approximation (GW+BSE) qui prend en compte les effets de l'interaction entre l'électron et son trou (e-h), on obtient des spectres d'absorptions très fins et décalés vers les basses énergies. Ceci signifie que la réponse optique du silicane et du germanane est dominée par les effets excitoniques. Les énergies de liaison des premiers excitons liés I^1 correspondent à l'émission de la lumière dont les longueurs d'ondes sont dans le domaine du visibles. On note que la deuxième approximation (GW+BSE) est très précise du fait qu'elle donne des résultats comparables aux résultats expérimentaux.

1.4 Généralités sur les excitons

Dans les matériaux isolants et en particulier les semiconducteurs, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite ($\hbar\omega > E_g$) s'accompagne d'une transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette transition causée par le photon mène à la création d'une paire électron-trou. L'électrons qui se trouve dans la bande de conduction et le trou qui est dans la bande de valence se comportent comme l'électron et le proton dans l'atome d'hydrogène. Comme résultat, cette paire d'électron-trou peut être aussi liée par l'interaction coulombienne attractive, formant, ce qu'on appelle un exciton. Cette quasi-particule est électriquement neutre et peut se déplacer librement à travers le cristal, transportant une quantité d'énergie [42].

Lorsque la bande interdite est indirecte, les excitons situés proches du gap direct peuvent être instables et se dissocient en des paires d'électrons et trous libres. Généralement la durée de vie des excitons avant leurs recombinaisons est de l'ordre de quelques nanosecondes ou moins. Les excitons peuvent former aussi des structures complexes, comme les biexcitons qui résultent du couplage entre deux excitons individuels.

La formation d'un exciton en un point critique lors l'absorption d'un photon est conditionné par l'égalité des vitesses de groupe de l'électron et de son trou en même point k de réseau réciproque $\vec{\nabla}_{k\epsilon_v} = \vec{\nabla}_{k\epsilon_c}$. L'énergie nécessaire pour former ou créer le complexe électron-trou est appelée énergie de liaison. Elle conduit à l'apparition des états d'énergie à l'intérieur de la bande interdite. Ces derniers correspondent aux positions des pics excitonique dans le spectre d'absorption. Selon la valeur l'énergie de liaison et la séparation spatiale entre l'électron et le trou, deux types d'excitons ont été proposés :

1.4.1 Excitons de Frenkel

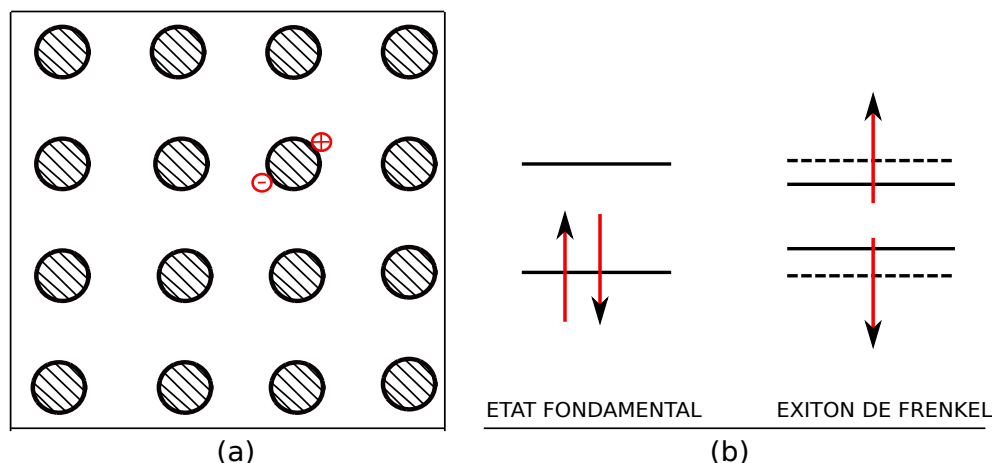


FIGURE 1.6 – Schéma représentatif de l'exciton de Frenkel dans les matériaux organiques. (a) Un exciton de Frenkel fortement lié et localisé sur un site atomique. (b) Diagramme d'énergie pour un exciton de Frenkel dans une molécule.

Les excitons obtenus par ce modèle sont représentés dans la figure 1.6. En général, les excitons décrits par ce modèle possèdent une extension spatiale très réduite. L'électron et le trou dans ce cas sont localisés et se trouvent presque sur le même site atomique et se déplacent par saut d'un atome à l'autre [43]. L'exciton dans ce modèle est traité comme un état excité, où l'excitation se propage à travers le cristal comme une onde de Bloch qui transporte l'énergie. Ce type d'excitons est observé souvent dans les Alkali Halides (le cas de NaCl) en raison de la faible négativité des ions halogènes. Comme ils apparaissent souvent dans les cristaux moléculaires à cause du fait qu'ils possèdent des liaisons intramoléculaires fortes (liaisons covalentes) en comparaison avec ceux de type van der Waals entre les molécules qui constituent le cristal.

1.4.2 Excitons de Mott-Wannier

Dans ce modèle, l'exciton est caractérisé par sa faible liaison et sa large extension spatiale qui est comparable avec la constante de réseau [44, 45]. Ce modèle est basé sur la notion de la masse effective et considère que l'électron dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence sont liés par un potentiel coulombien.

$$u(r) = -e^2/\epsilon r \quad (1.1)$$

où r est la distance entre l'électron et le trou, ϵ est la constante diélectrique du matériau. Cette situation est identique à celle de l'atome hydrogène et par conséquent, si l'électron

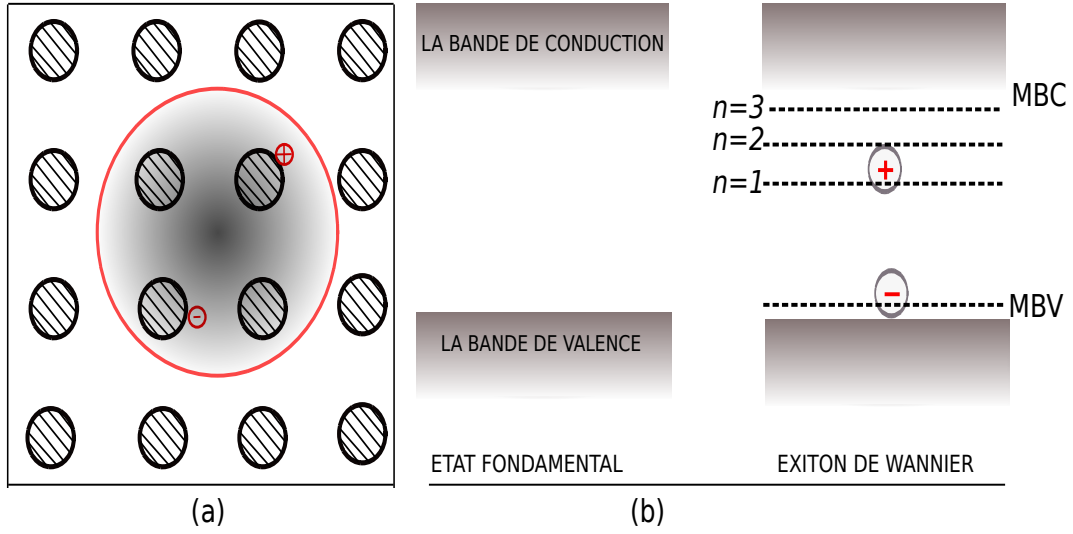


FIGURE 1.7 – Schéma représentative de l'exciton de Mott-Wannier dans les semiconducteurs. (a) Un exciton de Mott-Wannier est un exciton faiblement lié avec une distance entre l'électron et son trou comparable à la constante de réseau, (b) Les niveaux d'énergies de l'exciton dans la structure des bandes d'un semiconducteur .

et le trou possèdent des surfaces d'énergie sphériques et non dégénérées, les niveaux d'énergies des excitons au dessous de la bande de conduction (voir la figure 1.7) sont obtenus par la relation de Rydberg modifiée comme suit :

$$E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} \quad (1.2)$$

Ici n ($n = 1, 2, 3, \dots$) est le nombre quantique principale, et μ la masse effective réduite de l'exciton donnée par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (1.3)$$

où m_e et m_h sont les masses effectives de l'électron et de son trou, respectivement. On note que le deuxième terme de l'équation 1.2 représente l'énergie de liaison de l'exciton E_n^b . Comme conséquence, l'excitons peut avoir des états quantifiés n , où l'état fondamentale d'un exciton correspond à $n = 1$. L'énergie de liaison d'un exciton en terme d'énergie de Rydberg effective est donnée comme suit :

$$E_n^b = R_y^* \frac{1}{n^2} = 13.6 \frac{\mu}{\epsilon^2 m_0 n^2} \quad (1.4)$$

1.4.3 Interprétation d'un spectre d'absorption BSE

Afin de fournir une interprétation générale pour un spectre d'absorption BSE contenant les effets excitoniques, nous avons illustré sur la figure 1.8 un exemple représentatif

de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 dans le cas d'un semiconducteur ou un isolant. ϵ_2 décrit l'intensité des transitions électroniques entre les états de valence (BV) et les états de conduction (BC) aux points K de réseau réciproque. La présence des excitons dans un spectre d'absorption peut se distinguer par l'apparition des pics, où le sommet de chaque pic coïncide avec la position énergétique de l'exciton.

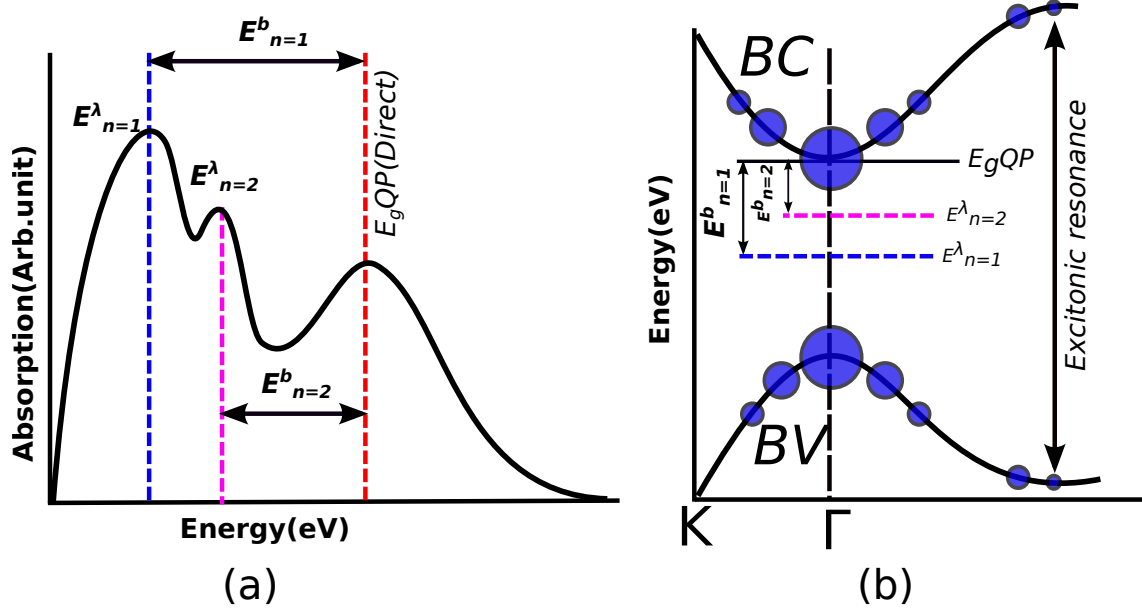


FIGURE 1.8 – (a) Exemple d'un spectre d'absorption optique BSE contient deux pics excitoniques marqués par $n = 1$ et $n = 2$. Leurs positions et leurs énergies de liaison sont $E_{n=1,2}^{\lambda}$ et $E_{n=1,2}^b$, respectivement. La ligne rouge discontinue correspond à la largeur de la bande interdite des quasiparticules. (b) Schéma complémentaire, représentant l'évolution et la distribution des excitons (sphères bleues) $n = 1$ et $n = 2$ sur les bandes de valence et de conduction au centre de la première zone de Brillouin Γ .

Sur la figure 1.8 (a), le premier et le second pic excitonique sont marqués par $n = 1$ et $n = 2$. Leurs énergies propres sont respectivement $E_{n=1}^{\lambda}$ et $E_{n=2}^{\lambda}$. Par comparaison avec la figure 1.8 (b), on constate que les nombres $n = 1, 2, \dots$, représentent les états quantiques des excitons. Ces niveaux sont situés au bas de la bande de conduction et par conséquent le niveau le plus bas correspond au premier exciton lié avec une énergie de liaison $E_{n=1}^b$. Cet exciton est formé par l'interaction coulombienne entre le trou localisé au maximum de la bande de valence et l'électron situé au minimum de la bande de conduction. Le deuxième exciton d'énergie de liaison est $E_{n=2}^b$ résulte des transitions électroniques entre les états des bandes de conduction et de valence situées loin des bords de bandes de valence et de conduction, respectivement. L'énergie de liaison d'une paire d'électron-trou est définie comme l'énergie nécessaire pour dissocier ou séparer le quasi-électron de son

quasi-trou. Graphiquement, elle est calculée comme la différence entre la valeur de la bande interdite direct des quasiparticules E_g^{QP} et la position de pic excitonique dans le spectre d'absorption. Les transitions électroniques au voisinage des bords de bandes de valence et de conduction correspondent à la résonance excitonique. Ce phénomène est compliqué et peut être interprété comme le début de la formation de l'exciton. Selon la position spatiale de l'électron par rapport au trou dans le réseau réciproque (en terme le vecteur d'onde k), on peut distinguer deux types d'excitons : Ceux situés en même point K appelé des excitons directes (voir figure 1.8 (b)). Ces derniers vérifient la loi de la conservation d'énergie et sont caractérisés par un durée de vie radiative comprise entre 10^{-9} - 10^{-7} . L'autre type, appelé excitons indirects, ne possèdent pas la même position spatial en terme des points k et impliquent des phonons pour vérifier la loi de la conservation d'énergie. Leurs durées de vie sont à l'ordre de 10^{-4} .

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

2.1 Problème à plusieurs corps

Dans le cadre de la théorie de la matière condensée, l'accès aux propriétés physiques d'un solide passe par le traitement d'un problème à N-corps. Dans son image simpliste, un solide cristallin est généralement considéré comme un groupement d'atomes arrangés régulièrement et périodiquement que l'on peut décrire par l'un des réseaux de Bravais. La stabilité de cet arrangement atomique est maintenue par les forces interatomiques électrostatiques. En effet, l'origine de ces forces résulte des interactions entre l'ensemble des électrons N_e et les noyaux N_n . Le nombre de ces particules ($N = N_e + N_n$) est de l'ordre de nombre d'Avogadro $\approx 10^{23}$. Ce système quantique vérifie l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante :

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

où $\mathbf{R}$ et $\mathbf{r}$ représentent les vecteurs positions des noyaux N_n et des électrons N_e , respectivement. Les quantités E et $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ sont l'énergie et la fonction d'onde du système électrons-noyaux en interaction, respectivement. $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien du système.¹ Il est donné par l'expression suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2)$$

Avec :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{2},$$

1. Les équations sont développées en utilisant le système d'unités atomiques, c'est-à-dire avec $\hbar=m_e=e=1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire.

$$\begin{aligned}
\hat{T}_n &= \sum_{I=1}^{N_n} -\frac{\nabla_I^2}{2}, \\
\hat{V}_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e} \frac{i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \\
\hat{V}_{nn} &= \frac{1}{2} \sum_{I,J,I \neq J}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \\
\hat{V}_{en} &= - \sum_{i,J}^{N_e, N_n} \frac{Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|},
\end{aligned}$$

où, $\hat{T}_e$ et $\hat{T}_n$ sont les opérateurs énergies cinétiques des électrons (e) des noyaux (n), respectivement. $\hat{V}_{ee}$, $\hat{V}_{en}$ et $\hat{V}_{nn}$ expriment, respectivement, les potentiels d'interaction électrons-électrons, électrons-noyaux et noyaux-noyaux.

Le système ($N = N_e + N_n$) contient plus de 10^{23} électron/cm³, ce qui indique que sa résolution analytique et numérique est impossible à faire. Par conséquent, plusieurs approximations ont été proposées pour alléger et simplifier les calculs telles que l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approche Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Approximation de Born-Oppenheimer (BOA)

L'approximation de Born-Oppenheimer [46] offre la possibilité de traiter séparément les mouvements des électrons et des noyaux en les découplant. Cette approximation est basée sur le fait que la masse du noyau est plus lourde que celle de l'électron ($M_n \approx 1800m_e$) et, par conséquent, l'application du principe d'inertie² implique que le mouvement des noyaux est découplé de celui des électrons. En se basant sur cette idée, Born et Oppenheimer [46] ont considéré que les noyaux sont immobiles, c'est-à-dire, leurs positions sont fixées ($\mathbf{R} = cste$) et les électrons sont en mouvement permanent. Il en découle que le mouvement des électrons et celui des noyaux sont découplés, ce qui implique que l'énergie cinétique des noyaux $\hat{T}_e$ est nulle. Le terme décrivant l'interaction électrostatique $\hat{V}_{nn}$ entre les noyaux devient constante et le terme $\hat{V}_{ne}$ est une fonction de $\mathbf{r}_i$. L'hamiltonien résultant de cette approximation est de la forme :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (2.3)$$

Avec :

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i,J}^{N_e, N_n} \frac{Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} = \sum_i^{N_e} \hat{v}_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (2.4)$$

2. La loi d'inertie décrit l'égalité des impulsions (forces) entre l'électron et le noyau dans un atome, elle est donnée par $m_e v_e = M_n v_n$, ici v_e (v_n) représente la vitesse de l'électron (noyau).

Et :

$$\hat{v}_{ext}(\mathbf{r}_i) = - \sum_J^{N_n} \frac{Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} \quad (2.5)$$

L'expression de l'hamiltonien 2.3 montre bien que le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) a été réduit en un système purement électronique, où les électrons en interaction se meuvent dans un potentiel externe généré par les noyaux ($\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i)$). L'hamiltonien de l'équation précédente 2.3 s'écrit sous la forme explicite suivante :

$$\hat{H}_e = \sum_i^{N_e} \left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} + \hat{v}_{ext}(\mathbf{r}_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e} \frac{i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

La fonction d'onde du système s'écrit comme suit :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.7)$$

Les termes $\chi(\mathbf{R})$ et $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ représentent la fonction d'onde des noyaux et la fonction d'onde des électrons, respectivement . Par substitution des équations 2.6 et 2.7 dans l'équation de départ 2.1 on obtient :

$$\hat{H}_e \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

L'énergie totale ($E = E_{tot}$) du système ($N = N_e + N_n$) prend la forme suivante :

$$E_{tot} = E_e(\mathbf{R}) + E_{nuc} \quad (2.9)$$

Où $E_e(\mathbf{R})$ est l'énergie électronique et E_{nuc} ³ représente l'énergie des noyaux. Cette équation est purement électronique et malgré qu'elle est bien réduite par rapport à celle de départ, sa résolution analytique reste aussi un déficit, donc la recherche des autres simplifications est incontournable.

Approximation de Hartree

Pour résoudre le système décrit par l'équation précédente 2.8, Hartree proposa son modèle [47], qui considère les électrons comme indépendants les uns des autres, et qu'ils peuvent se mouvoir dans un potentiel électronique "effectif" généré par les électrons voisins. La fonction d'onde résultant de cette approximation s'écrit sous la forme d'un produit des fonctions d'onde mono-électroniques $\psi_n(\mathbf{r}_n)$:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_n(\mathbf{r}_n) \quad (2.10)$$

3. L'énergie nucléaire E_{nuc} est généralement négligée pour la simplification des calculs. Elle n'est utilisée que dans le calcul de la dynamique des réseaux (phonons)

Les équations de Schrödinger pour ces fonctions d'ondes mono-électroniques s'écrivent :

$$\frac{\nabla_i^2}{2}\psi_i(\mathbf{r}_i) + V_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.11)$$

Le deuxième terme $V_{eff}(\mathbf{r})$ dans ces équations correspond au potentiel effectif, il s'écrit sous la forme suivante :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.13)$$

où $V_{en}(\mathbf{r})$ décrit l'interaction électron-noyau (voir équation 2.2)

Le terme $V_H(\mathbf{r})$ représente le potentiel de Hartree, il décrit l'interaction d'un électron avec une distribution de charges électroniques dont la densité $\rho(\mathbf{r})$.

Les fonctions d'ondes résultants de la résolution de l'équation 2.11 permettent d'obtenir une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

La relation entre la densité des électrons $\rho(\mathbf{r})$ et le potentiel de Hartree $V_H(\mathbf{r})$ est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(\mathbf{r}) = \frac{-\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \quad (2.15)$$

La quantité ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Les deux dernières équations montrent bien que la fonction d'onde, la densité et le potentiel de Hartree sont inter-dépendantes, donc ils forment un cycle auto-cohérent.

Approximation de Hartree-Fock

Le modèle de Hartree s'avère incomplet à cause de la différence entre l'énergie d'un système électronique réel et celle calculée dans le cadre de cette approche. L'amélioration de ce modèle a été proposé par Hartree-Fock [48] en y ajoutant un terme supplémentaire, nommé terme d'échange qui prend en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées entre deux électrons quelconques,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.16)$$

Il est convenable de noter que l'antisymétrie de la fonction d'onde est due à la séparation spatiale entre deux électrons de même spin (l'exclusion de Pauli) du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. L'équation de Hartree-Fock s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\nabla_i^2}{2}\psi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})_{en}\psi_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \left[\int \frac{d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}') \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

Cette équation diffère de celle de Hartree (eq. 2.11) par l'ajout du terme d'échange qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde. Ce terme est non linéaire en ψ_i et sous forme intégrale, ce qui rend les équations de Hartree-Fock difficiles à résoudre pour des systèmes qui contiennent un grand nombre d'électrons.

En outre, pour la plupart des systèmes, les résultats obtenus dans le cadre de cette approche sont aussi très loin d'être en bon accord avec les résultats expérimentaux et ceci est due à la négligence du terme due à la corrélation du mouvement des électrons de spins opposés. Ce terme a été considéré dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée de base de la DFT est d'exprimer l'énergie totale d'un système électronique en fonction de sa densité. Cette théorie permet donc de passer d'un système qui contient $3N$ coordonnées spatiales (ou $6N$ variables si on prend en compte le nombre des spins) à un système ne contenant que 3 coordonnées spatiales ($\rho(\mathbf{r})$). Il faut noter que l'idée d'utiliser la densité comme une variable de base pour obtenir les propriétés des solides a été développée pour la première fois par Thomas et Fermi [49, 50] puis elle a été améliorée par Hohenberg-Kohn en 1964 et Kohn-Sham en 1965[51, 52]. Elle est basée sur les deux théorèmes suivants :

Théorème 1

Ce théorème est développé par Hohenberg-Kohn (1964) [51]. Ils postulent que l'énergie totale d'un système poly-électroniques à l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de charges $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe unique $v_{ext}(\rho(\mathbf{r}))$. L'énergie totale s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r \quad (2.18)$$

Où

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.19)$$

$F[\rho(\mathbf{r})]$, est une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel externe créé par les noyaux $v_{ext}(\rho(\mathbf{r}))$.

Théorème 2

Le minimum de la fonctionnelle de l'énergie totale $E_{min}[\rho(\mathbf{r})]$ correspond à l'état fondamental $E_{GS}[\rho(\mathbf{r})]$ et à la densité de particules de l'état fondamental $\rho_{GS}(\mathbf{r})$.

$$E_{GS} = E[\rho_{GS}(\mathbf{r})] = E_{min}[\rho(\mathbf{r})] = \min\{F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r\} \quad (2.20)$$

On note que l'énergie de l'état fondamental est obtenue via l'application du principe variationnel :

$$\left[\frac{dE[\rho]}{d\rho} = 0\right] \quad (2.21)$$

En pratique, les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn ne forment pas une solution complète pour le problème poly-électronique. La difficulté réside dans l'expression de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\mathbf{r})]$ indépendante du potentiel extérieur.

2.2.1 Équations de Kohn-Sham

L'idée principale proposée par Kohn-Sham consiste à remplacer un système réel des électrons en interaction par un autre fictif d'électrons indépendants (sans interactions), mais ayant une densité égale à celle du système réel d'électrons interagissants. Dans le cadre de cette approche, les équations de Schrödinger sont substituées par celles de Kohn-sham dans lesquelles les quasi-électrons se déplacent dans un potentiel effectif $v_{eff}(\mathbf{r})$ contenant toutes les interactions entre les électrons. L'énergie totale pour un système sans interaction dans l'approche de Kohn-sham s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (2.22)$$

et celle d'un système en interaction 2.18 réécrit par sa forme générale :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r \quad (2.23)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \underbrace{T_s[\rho] - T_s[\rho]}_0 + \underbrace{V_s[\rho] - V_s[\rho]}_0 + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r \quad (2.24)$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_s[\rho] + \underbrace{T[\rho] - T_s[\rho]}_{E_C} + \underbrace{V_{ee}[\rho] - V_s[\rho]}_{E_X} + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_s[\rho] + \underbrace{E_C[\rho] + E_X[\rho]}_{E_{XC}} + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r \quad (2.25)$$

L'expression finale de l'énergie totale dans la méthode de Kohn-sham s'exprime par la forme suivante :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \underbrace{V_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ext}(\rho)}_{V_{KS}[\rho]} \quad (2.26)$$

Dans les équations précédentes, le terme $T_s[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons sans interaction et le terme $V_H[\rho]$ correspond à l'énergie potentielle de Hartree. Ce dernier exprime l'interaction coulombienne classique $V_s[\rho]$ entre les électrons. $E_{XC}[\rho]$ est le terme d'échange-corrélation, où le terme d'échange E_X est défini comme la différence entre la vraie énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$ et celle de Hartree et le terme de corrélation E_C s'exprime par la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction $T_s[\rho]$. Le terme $V_{ext}(\rho)$ représente l'énergie potentielle créée par les noyaux.

Par identification entre les équations 2.26 et 2.22 on obtient

$$V_{KS} = \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \quad (2.27)$$

Le développement du potentiel effectif de Kohn-Sham sous la forme intégrale peut s'écrire comme suit :

$$V_{KS} = \int \rho(\mathbf{r})v_H d^3r + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r + \int \rho(\mathbf{r})v_{XC}d^3r \quad (2.28)$$

Les équations de Schrödinger monoélectroniques dans l'approche de Kohn-sham s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left[\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

Les états propres de Kohn-Sham résultants de la résolution de ces équations permettent de construire la densité de l'état fondamentale par la formule suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.30)$$

L'interdépendance entre la densité et le potentiel effectif (potentiel de Hartree v_H et d'échange-corrélation v_{XC}) d'une part et entre la densité et la fonction d'onde $\psi_i(\mathbf{r})$ d'autre part forme un problème autocohérent (self-consistent). La résolution de l'équation précédente se fait d'une manière itérative sous la forme d'un cycle auto-cohérent. La procédure de calcul itératif commence, en général, par celui de la densité de départ $\rho_{in}^n(\mathbf{r})$ à partir le potentiel extérieur v_{ext} . Cette densité sert à calculer les potentiels de Hartree v_H et d'échange-corrélation v_{XC} . La résolution de l'équation de Kohn-Sham en utilisant cette densité $\rho_{in}^n(\mathbf{r})$ permet d'obtenir une nouvelle fonction d'onde à travers laquelle une densité de sortie $\rho_{out}(\mathbf{r})$ est obtenue à partir de l'équation 2.30. Un mixage entre la densité $\rho_{in}^n(\mathbf{r})$ et celle de sortie $\rho_{out}(\mathbf{r})$ donne naissance à une nouvelle densité $\rho_{in}^{n+1}(\mathbf{r})$ d'entrée qui sera utilisée pour calculer la deuxième itération. Ce processus auto-cohérent continue jusqu'à la satisfaction de la condition de convergence imposée qui s'exprime généralement par la différence entre deux densités de sortie pour deux itérations consécutives et

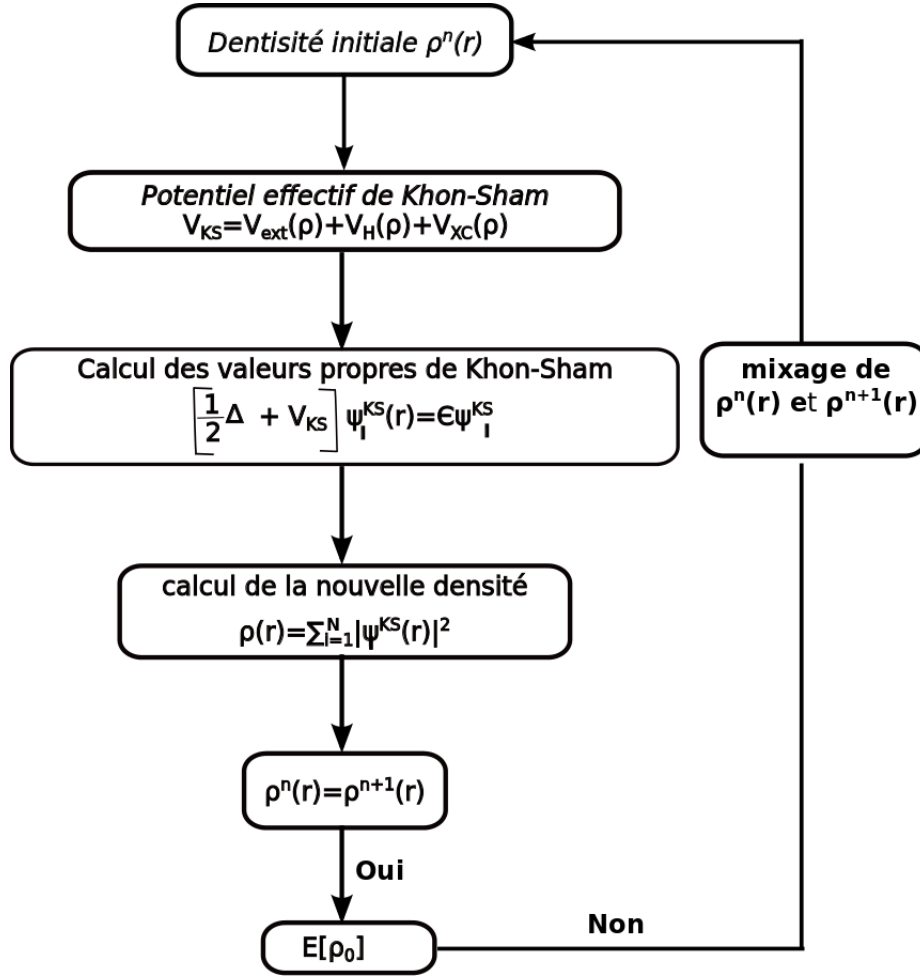


FIGURE 2.1 – Tracé schématise la résolution itérative des équations de Kohn-Sham.

elle est donnée par la relation suivante : $\left| \rho_{out}^{n+1} - \rho_{out}^n \right| \leq 10^{-3} \sim 10^{-6}$.

Il est important de noter plusieurs choix existent pour traiter le développement des orbitales atomiques en terme la base des fonctions d'ondes. Parmi les bases utilisées pour les calculs *ab-initio*, on cite la base des ondes planes (PW), les orbitales de Kohn-Sham et la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO).

2.2.2 Les fonctionnelles de la DFT

Comme nous avons noté précédemment le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation est cruciale en dépit de sa faible contribution à l'énergie totale par comparaison au terme d'énergie cinétique, car ceci nous permet d'estimer l'exactitude des résultats de l'état fondamentale. Par conséquent, plusieurs fonctionnelles ont été proposés pour obtenir les

meilleurs résultats.

L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est la première fonctionnelle adoptée pour traiter le terme d'échange-corrélation. Le principe de base de la LDA consiste à substituer un système d'électrons de densité de charges inhomogène par un autre localement homogène caractérisé par une densité qui varie lentement par rapport à sa position initiale. Cela se fait à travers la division du système en petits volumes (élémentaires) dr^3 , où chaque volume possède une densité locale uniforme. L'expression d'échange-corrélation est donnée comme suite :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (2.31)$$

Où $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ désigne l'énergie d'échange-corrélation d'un volume élémentaire d^3r pour un gaz d'électrons homogène de densité uniforme $\rho(\mathbf{r})$.

L'énergie $E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ peut s'exprimer par la forme suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.32)$$

Le premier terme $\varepsilon_x(\rho)$ correspond à l'énergie d'échange. Son expression exacte est calculée analytiquement en utilisant le modèle de Thomas-Fermi-Dirac :

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.33)$$

Le deuxième terme $\varepsilon_c(\rho)$ correspond à l'énergie de corrélation et il est calculé en utilisant la méthode Monte-Carlo de Ceperley-Alder [53].

Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'application de l'approximation LDA pour des systèmes manifestant une variation spatiale très lente de la densité de charges donne de bons résultats. Généralement, elle permet de calculer de manière précise les propriétés physiques des atomes libres et des molécules. L'application de cette approximation pour l'étude des matériaux solides est généralement limitée aux calculs des propriétés structurales (paramètre du réseau, distance interatomique, énergie de cohésion) et les propriétés mécaniques comme la constante de compressibilité et la constante élastique.

En outre, cette approximation n'a pas donné de bon résultat dans le traitement des propriétés électroniques (sous-estimation des largeurs des bandes interdites) des systèmes qui ne satisfont pas la condition de l'homogénéité de la densité de charge comme les

systèmes de type oxyde, les systèmes métalliques à base des métaux des transitions et les matériaux van der Waals. Par conséquent, plusieurs approximations ont été proposées pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation de la LDA. Parmi les approximations proposées on trouve l'approximation du gradient généralisé (GGA).

La GGA a été introduite pour tenir compte l'inhomogénéité de la densité des charges, l'expression de l'énergie d'échange-corrélation résultante s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) d^3r. \quad (2.34)$$

où l'énergie d'échange-corrélation ε_{XC} dépend de la densité de charges et de son gradient. Il existe différentes paramétrisations de l'énergie ε_{XC} qui dépendent généralement de la nature des atomes et des propriétés étudiées. Parmi les paramétrisations les plus utilisées on trouve celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [?] et celle de Perdew-Wang (PW) [54].

2.3 Méthode du pseudopotentiel

L'objectif de la méthode du pseudopotentiel est de réduire au maximum le nombre d'équations décrivant les orbitales atomiques dans l'équation de Schrödinger et donc alléger la mémoire de stockage dans les machines de calculs d'un côté et réduire le temps de calcul *ab-initio* de l'autre côté. Cette méthode consiste à diviser les électrons d'un atome isolé en deux groupes : les électrons de cœur qui sont chimiquement inertes et ne participent pas aux liaisons chimiques entre les atomes, les électrons de valence (couches périphériques) qui sont à l'origine de différentes interactions physiques et chimiques. A travers cette séparation des électrons, le potentiel atomique est remplacé par un autre fictif dit pseudopotentiel.

Méthode de Philips et Kleinman

L'approche du pseudopotentiel construit par Philips et Kleinman [55] a comme origine la méthode d'orthogonalisation des ondes planes (OPW). Dans cette méthode, la fonction d'onde d'un électron de valence ψ_v d'énergie ε_v s'exprime en terme de la fonction d'onde des électrons de cœur ψ_c et de la pseudo-fonction d'onde globale ψ_{ps} sous la forme suivante :

$$\psi_v = \psi_{ps} - \sum_i \langle \psi_c | \psi_{ps} \rangle \psi_c \quad (2.35)$$

la fonction d'onde de valence s'écrit comme suit :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r})\right) \psi_v = \varepsilon_v \psi_v \quad (2.36)$$

Par substitution de l'expression ψ_v de l'équation 2.35 dans l'équation 2.36 on obtient :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ps}^{PK}(\mathbf{r})\right)\psi_{ps} = \varepsilon_v \psi_{ps} \quad (2.37)$$

Le pseudopotentiel $V_{ps}^{PK}(\mathbf{r})$ est appelé pseudopotentiel de Philips et Kleinman et son expression est :

$$V_{ps}^{PK} = V_{eff} + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (2.38)$$

Où ε_c est l'énergie des électrons de cœur.

On note qu'à l'extérieur du rayon de coupure r_c qui entoure la région du cœur d'un atome donné, le pseudo potentiel V_{ps}^{PK} est égal au potentiel effective V_{eff} du fait que les fonctions d'onde de cœur s'annulent au voisinage de r_c .

Notes sur les pseudopotentiels

Selon la base utilisée pour traiter les pseudofonctions, on distingue deux catégories de pseudopotentiels : (i) pseudopotentiels à norme conservée, (ii) pseudopotentiels à norme relaxée (ultra-doux ou ultra-soft). La base de la construction pour les deux types des pseudopotentiels doit satisfaire les critères suivants :

- Il doit être lisse (soft) et ne contient pas de nœuds, .i.e ceci permet de réduire le nombre d'ondes planes décrivant le développement des pseudofonctions d'ondes de valence. -
- Il doit être additif, .i.e le potentiel effectif total doit être la somme des pseudopotentiels atomiques lorsque il y a plusieurs atomes.
- Il doit être transférable, .i.e le pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire le calcul tous électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré mais on voudrait qu'il reproduise aussi des calculs tous électrons dans différents environnements.

2.3.1 Pseudopotentiel à norme conservée

La méthode de la conservation de la norme est introduite par Hamann[56] et développés par Troullier-Martins [57]. Elle est basée sur la résolution de l'équation de Kohn-Sham pour la partie radiale de la fonction d'onde tous électrons $R_{n,l}^{AE}(\mathbf{r})$. La fonction d'onde tous électrons pour un atome donnée a la forme générale

$$\psi(n, l, m) = R_{n,l}^{AE}(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.39)$$

Avec n , l et m représentent, respectivement, le nombre quantique principal, le moment angulaire et le moment de spin. $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques.

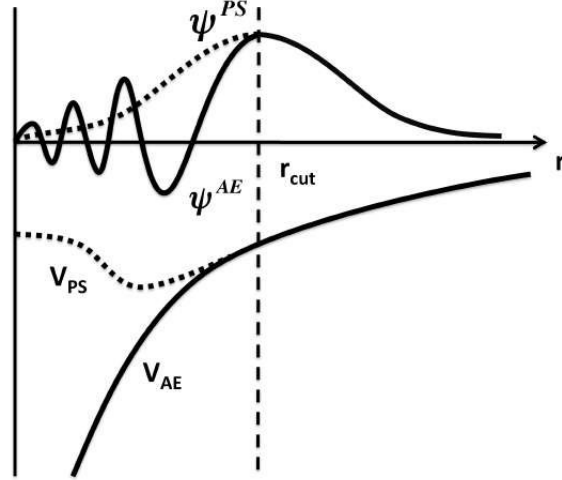


FIGURE 2.2 – Formes du potentiel tous électrons V_{AE} , le pseudopotentiel V_{PS} et leurs fonctions d'ondes ψ_{AE} et ψ_{PS} respectivement. r_{cut} est le rayon de coupure qui sépare la zone du cœur de la zone valence.

La construction de la pseudo-fonction d'onde $R_{n,l}^{ps}$ des électrons de valence à partir de la fonction d'onde $R_{n,l}^{AE}$ tous électrons doit satisfaire les conditions suivantes :

- La densité électronique réelle et celle obtenue avec le pseudopotentiel doivent être identiques à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c , i.e la norme doit être conservée.

$$\int_0^{r_c} |\psi_{n,l}^{AE}(\mathbf{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_{n,l}^{ps}(\mathbf{r})|^2 r^2 dr \quad (2.40)$$

- les fonctions $R_{n,l}^{ps}$ et $R_{n,l}^{AE}$ doivent coïncider à l'extérieur de la sphère r_c .

$$R_{n,l}^{AE} = R_{n,l}^{ps} \quad \text{pour} \quad r > r_c \quad (2.41)$$

- Les valeurs propres de $R_{n,l}^{AE}$ et $R_{n,l}^{ps}$ doivent être égales pour $r < r_c$:

$$\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l^{AE} \quad (2.42)$$

- Les dérivées premières et secondes de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde réelle doivent être égales à $r = r_c$. Cette condition est imposée afin assurer la continuité des pseudo-fonctions d'ondes, et par conséquent le pseudopotentiel sera transférable.

2.3.2 Pseudopotentiel à norme relaxée

Les pseudopotentiels à norme non conservée ont été introduit par Vanderbilt [58]. Dans cette approche, la méthode de la construction des pseudopotentiels ne respecte pas la condition de la conservation de norme. L'idée proposée par Vanderbilt consiste à construire des pseudo-fonctions d'onde très lisses dans la région du cœur (les fonctions ne contiennent pas des nœuds). Ceci a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en permettant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que ceux des pseudopotentiels à norme conservée. Malheureusement, les fonctions d'ondes obtenues dans ce cas ne captent pas toute la densité de charges du système, ce qui nécessite l'augmentation de la densité électronique autour des atomes afin de récupérer la partie manquante.

L'approche de Vanderbilt est très favorable pour les calculs *ab-initio*, en particulier, les métaux de transition. L'avantage des pseudopotentiels ultrasoft (USPP) est leur convergence rapide en fonction de l'énergie de coupure, ce qui est traduit par la réduction du temps de calcul et de la mémoire de stockage. L'inconvénient des pseudopotentiels ultrasoft réside dans le fait qu'ils sont difficiles à générer pour certaines gammes des matériaux à cause du fait qu'ils n'assurent pas une bonne transférabilité pour quelques systèmes comme c'est le cas des matériaux à fort moment magnétique.

2.4 Limites de la théorie de la fonctionnelle de la densité

En général, la précision des calculs *ab-initio* obtenus par le biais de la DFT sont gouvernés par le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation. La validité de cette dernière dépend de la nature des atomes et de leurs environnement immédiat qui constitue le système. L'approximation locale de la densité (LDA) s'applique généralement pour des systèmes manifestant une variation de la densité des électrons lente. Cette approximation prédit correctement les propriétés de l'état fondamentale pour quelques systèmes, mais elle a échoué à estimer l'énergie de cohésion et les longueurs des liaisons atomiques pour la plupart des systèmes. L'introduction de la GGA a permis d'obtenir de meilleurs résultats pour les paramètres structuraux comme la constante de réseau, les longueurs de liaisons et les angles de liaisons. L'inconvénient des approximations LDA et GGA réside dans le traitement des systèmes dont les corrélations sont importantes et non-locales comme c'est le cas des interactions de van Der Waals. En outre, plusieurs études montrent que la DFT sous-estime la bande interdite des matériaux isolants et semi-conducteurs d'environ 30 % à 50 %.

2.5 Problème de la bande interdite

Il est évident que la connaissance de la taille et de la nature de la bande interdite de n'importe quel matériau est nécessaire pour les applications optoélectroniques. La bande interdite est déterminée par la différence entre le niveau d'énergie le plus bas d'un électron arraché (ionisation) et le niveau d'énergie le plus haut d'un électron ajouté (affinité). Expérimentalement, l'ionisation $I(N)$ et l'affinité $A(N)$ électroniques sont obtenues par les techniques de la photo-émission et l'inverse de la photoémission respectivement[59, 60].

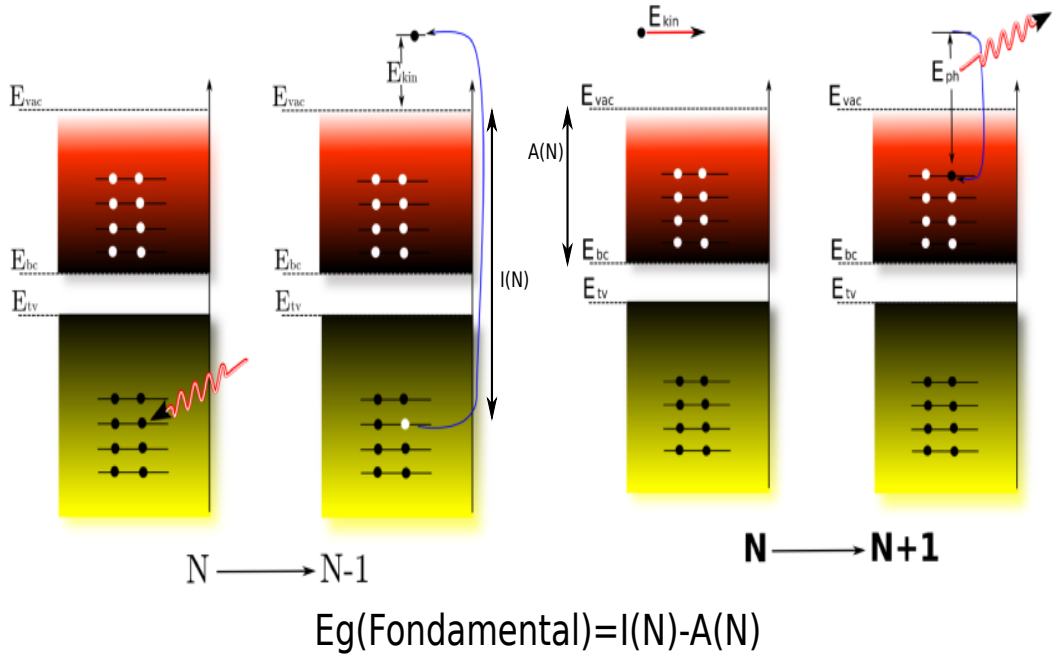


FIGURE 2.3 – Illustration de la relation entre le gap fondamental (le gap optique) et le processus de photo-émission directe $I(N-1)$ et l'inverse $A(N+1)$ [22].

$$\begin{aligned}
 E_{gap} &= I(N) - A(N) \\
 &\equiv [E(N-1) - E(N)] - [E(N) - E(N+1)] \\
 &= [-\epsilon_N(N)] - [-\epsilon_{N+1}(N+1)] \\
 &= [\epsilon_{N+1}(N) - \epsilon_N(N)] + [\epsilon_{N+1}(N+1) - \epsilon_{N+1}(N)] \\
 E_{gap} &= \epsilon_{gap}^{KS} + \Delta_{xc}
 \end{aligned}
 \tag{2.43}$$

$$\tag{2.44}$$

où la bande interdite E_{gap}^{KS} est définie comme la différence entre le niveau d'énergie $\epsilon_{N+1}(N)$ occupé le plus haut et le niveau d'énergie inoccupé le plus bas $\epsilon_N(N)$. Le deuxième terme Δ_{xc} montre la discontinuité de la fonctionnelle d'échange-corrélation dans l'approche de Kohn-Sham par rapport au nombre de particules. En général, les bandes interdites obtenues par les calculs DFT (LDA et GGA) sont inférieures aux valeurs expérimentales [2.4](#). Ce décalage est dû au mauvais traitement de l'interaction électron-électron. Pour remédier à cette limitation et ainsi obtenir un gap proche de la valeur expérimentale, un traitement approprié de l'interaction électron-électron s'impose. Ceci se fait au moyen des fonctions de Green dans le cadre de la théorie des perturbations à N-corps. Dans le cadre de cette théorie, le terme Δ_{xc} dans la dernière équation est substitué par l'opérateur self-énergie obtenu par l'approximation GW.

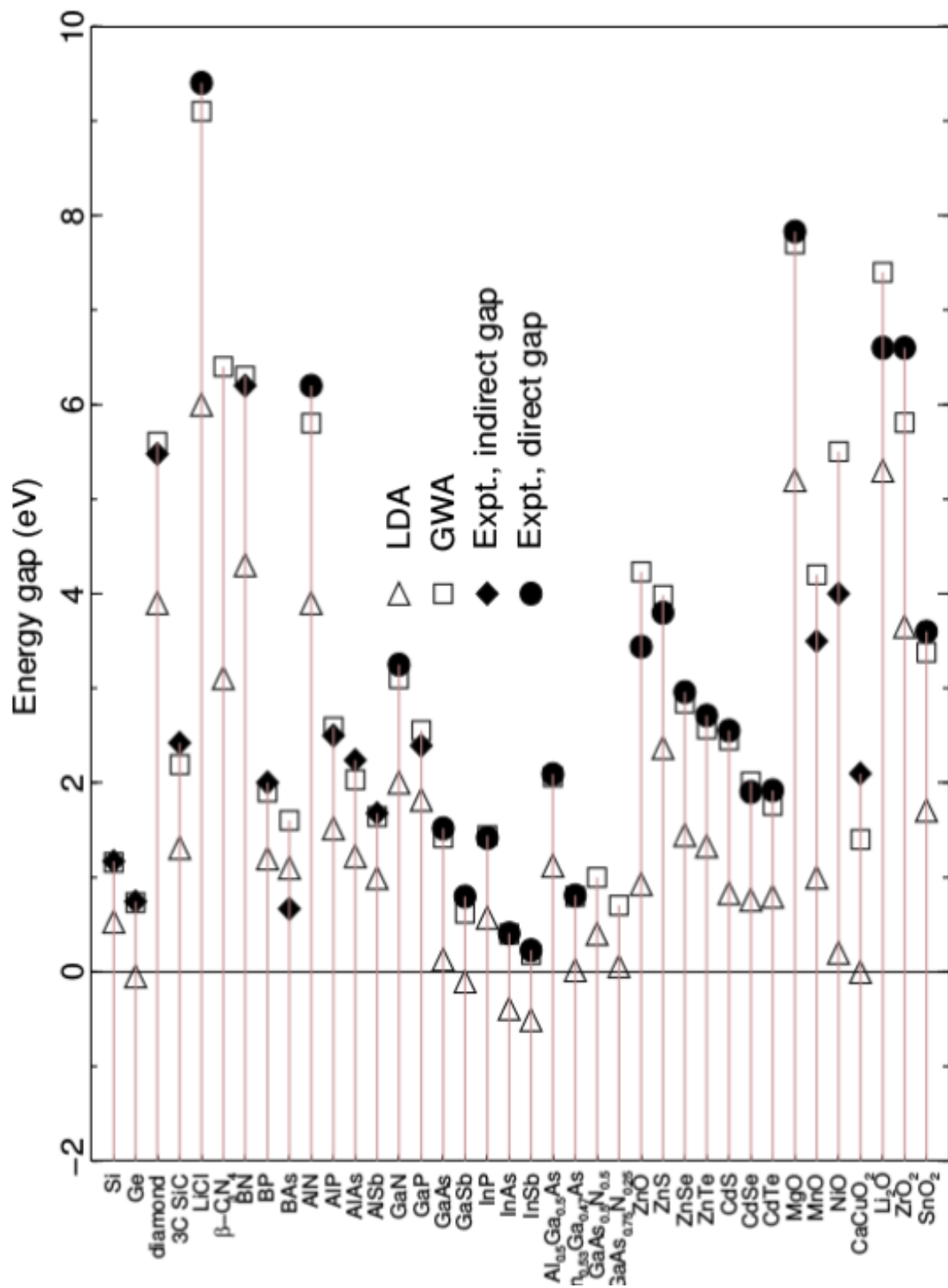


FIGURE 2.4 – Comparaison entre les bandes interdites expérimentales et calculées (LDA et GW). [23]

THÉORIE DES PERTURBATIONS À N-CORPS

3.1 Introduction

EN parallèle avec les travaux réalisés en 1964 par Hohenberg, Kohn et Sham sur la DFT, Lars Hedin reformula la théorie des perturbations à N-corps (MBPT) qui prend son origine de la théorie des champs en mécanique quantique [61, 62]. Cette théorie permet de décrire des systèmes polyélectroniques soumis à une perturbation extérieure tel que le champ électrique ou un gradient de température. Contrairement à la DFT qui traite les électrons comme des particules indépendantes plongées dans un potentiel fictif, la MBPT considère les électrons comme des quasi-particules, .i.e les particules ne sont pas indépendantes les unes des autres. La puissance de cette théorie réside dans son formalisme qui est basé sur la méthode de la fonction de Green à travers laquelle on peut accéder aux propriétés de l'état fondamental sans avoir recours au potentiel d'échange-corrélation et la possibilité de décrire les propriétés des états excités. Généralement, dans le cas des systèmes chargés, on utilise la fonction de Green à une particule pour décrire les deux processus direct et inverse de la photo-émission. Ceci nous permet d'accéder aux énergies des états excités des quasi-particules. Dans le cas des excitations neutres, .i.e l'interaction électrons-trous (comme le cas des excitons), on utilise la fonction de Green à deux particules pour décrire le processus de l'absorption optique. Nous verrons dans ce chapitre que la résolution de l'équation de mouvement de la fonction de Green à une particule et la fonction de Green à deux particules par l'équation de Dyson et les équations de Bethe-Salpeter respectivement donnent accès aux différentes propriétés comme la structure des bandes des quasi-particules, les spectres d'absorption optique, les énergies des liaisons des excitons et leurs fonctions d'onde... etc.

3.2 Fonction de Green à une particule

Contrairement à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, qui utilise la densité des charges comme un outil mathématiques de base dans l'équation de Schrödinger, la théorie de la perturbation à N-corps utilise la fonction de Green $G(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2)$ [63, 64, 22] pour accéder aux propriétés des états excités et illustrer le concept des quasi-particules par l'intermédiaire de l'opérateur de self-énergie Σ . La fonction de Green à une particule est définie comme suit :

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2) &= -i\langle N, 0 | T[\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)] | N, 0 \rangle \\ &= -i\langle N, 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2) | N, 0 \rangle \theta(t_1 - t_2) \\ &\quad + i\langle N, 0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) | N, 0 \rangle \theta(t_2 - t_1) \end{aligned} \quad (3.1)$$

où T , est l'opérateur d'ordonnancement en temps :

$$T[\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)] = \begin{cases} \hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2) & \text{si } t_1 > t_2 \\ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) & \text{si } t_2 > t_1 \end{cases} \quad (3.2)$$

Et $\theta(t)$, la fonction marche de Heaviside,

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{pour } t > 0 \\ 0 & \text{pour } t < 0 \end{cases}$$

Avec $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2, t_2)$ et $\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1)$ sont respectivement les opérateurs champs de création et d'annihilation dans la représentation de Heisenberg et $|N, 0\rangle$ est une fonction d'onde de l'état fondamental du système à N-corps.

3.2.1 Interprétation physique de la fonction de Green à une particule :

La fonction de Green à une particule $G(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2)$ décrit l'amplitude de probabilité pour la propagation d'un électron (trou) entre la position $\mathbf{r}_2(\mathbf{r}_1)$ à l'instant $t_2(t_1)$ et la position $\mathbf{r}_1(\mathbf{r}_2)$ à l'instant $t_1(t_2)$ pour $t_1 > t_2(t_1 < t_2)$ [65, 66]. En d'autres termes, elle décrit le processus de l'inverse de la photo-émission (la photo-émission directe). Cette propagation représente la probabilité de trouver un électron (trou) à la position $\mathbf{r}_1(\mathbf{r}_2)$ à l'instant $t_1(t_2)$ quand un électron est ajouté (retiré) à la position $\mathbf{r}_2(\mathbf{r}_1)$ et à l'instant $t_2(t_1)$ dans un système à plusieurs corps chargé $N + 1(N - 1)$.

3.2.2 Représentation de Lehmann

Dans la représentation de Heisenberg l'opérateur du champ s'écrit par la relation

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{iHt}\psi(\mathbf{r})e^{-iHt} \quad (3.3)$$

et avec la relation de Schrödinger

$$\hat{H}|N, 0\rangle = E_{N,0}|N, 0\rangle, \quad (3.4)$$

la fonction de Green de l'équation 3.1 est réécrite sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_1, t_1, \mathbf{r}_2, t_2) = & -ie^{iE_{N,0}(t_1-t_2)} \langle N, 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) e^{-i\hat{H}t_1} e^{i\hat{H}t_2} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | N, 0 \rangle \theta(t_1 - t_2) \\ & + ie^{iE_{N,0}(t_2-t_1)} \langle N, 0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) e^{-i\hat{H}t_2} e^{i\hat{H}t_1} \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | N, 0 \rangle \theta(t_2 - t_1) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Par substitution de $\tau = t_1 - t_2$, on obtient :

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau) = & -ie^{iE_{N,0}\tau} \langle N, 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) e^{-i\hat{H}\tau} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | N, 0 \rangle \theta(\tau) \\ & + ie^{-iE_{N,0}\tau} \langle N, 0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) e^{i\hat{H}\tau} \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | N, 0 \rangle \theta(-\tau) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Pour se débarrasser de l'opérateur du temps, nous introduisons l'ensemble complet de fonctions propres du système de particules chargées $|N \pm 1, n\rangle$, avec $N + 1$ pour $\tau > 0$ ou $N - 1$ pour $\tau < 0$ et l'indice n parcourt tous les états possibles du système à $N \pm 1$.

Utilisant la relation de fermeture de l'espace de Fock entre les deux opérateurs champs

$$\sum_{N \pm 1, n} |N \pm 1, n\rangle \langle N \pm 1, n| = 1 \quad (3.7)$$

et avec

$$\hat{H}|N \pm 1, n\rangle = E_{N \pm 1, n}|N \pm 1, n\rangle, \quad (3.8)$$

on obtient :

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau) = & -i \sum_n [e^{i(E_{N,0} - E_{N+1,n})\tau} \langle N, 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | N + 1, n \rangle \langle N + 1, n | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | N, 0 \rangle \theta(\tau) \\ & + ie^{-i(E_{N,0} - E_{N-1,n})\tau} \langle N, 0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | N - 1, n \rangle \langle N - 1, n | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | N, 0 \rangle \theta(-\tau)] \end{aligned} \quad (3.9)$$

La transformée de Fourier par rapport au temps (τ) de la fonction de Green est donnée par la relation suivante :

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (3.10)$$

La représentation de Lehmann [67] de la fonction de Green s'écrit dans le domaine fréquentiel comme suit :

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = & \sum_n \frac{\langle N, 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | N + 1, n \rangle \langle N + 1, n | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | N, 0 \rangle}{\omega - (E_{N+1,n} - E_{N,0}) + i\eta \text{sgn}(\varepsilon_n - \mu)} \\ & + \sum_n \frac{\langle N, 0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | N - 1, n \rangle \langle N - 1, n | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | N, 0 \rangle}{\omega + (E_{N+1,n} - E_{N,0}) - i\eta \text{sgn}(\varepsilon_n - \mu)} \end{aligned} \quad (3.11)$$

où $\pm\eta \text{sgn}(\varepsilon_n - \mu)$, est un terme positif infinitésimal. Il représente la signature de la position de l'énergie de Fermi en fonction de l'énergie d'excitation ε_n et du potentiel chimique

μ .

Les énergies aux dénominateurs peuvent se récrire comme suit :

$$E_{N+1,n} - E_{N,0} = (E_{N+1,n} - E_{N+1,0}) + (E_{N+1,0} - E_{N,0}) \quad (3.12)$$

$$E_{N,0} - E_{N-1,n} = (E_{N,0} - E_{N-1,0}) + (E_{N-1,0} - E_{N-1,n}) \quad (3.13)$$

La différence $E_{N+1,0} - E_{N,0}$ représente le minimum d'énergie nécessaire pour ajouter un électron dans un système à N électrons. Elle est définie comme l'affinité électronique (EA).

$$EA = E_{N+1,0} - E_{N,0} \quad (3.14)$$

La différence $E_{N,0} - E_{N-1,0}$ représente le minimum d'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système à N électrons. Elle est définie comme l'énergie d'ionisation (IE).

$$IE = E_{N,0} - E_{N-1,0} \quad (3.15)$$

Dans le cas où $IE \leq EA$, on définit la bande interdite ε_g par

$$\begin{aligned} \varepsilon_g &= EA - IE \\ &= E_{N+1,0} + E_{N-1,0} - 2E_{N,0} \end{aligned} \quad (3.16)$$

avec : $\varepsilon_g > 0$

Pour un solide, on définit le potentiel chimique $\mu(N)$ par

$$\mu(N) = \left\{ \begin{array}{l} E_{N+1,0} - E_{N,0} \\ E_{N,0} - E_{N-1,0} \end{array} \right\} \quad (3.17)$$

A la limite thermodynamique où $(N, V \rightarrow \infty, \text{ avec } \rho = \frac{N}{V} \rightarrow \text{cste})$ et si le potentiel vérifie la relation $IE \leq \mu \leq EA$, on distingue deux cas :

- Un système métallique si $\varepsilon_g = 0$ pour $(IE \simeq \mu \simeq EA)$
- Un système isolant si $\varepsilon_g > 0$ pour $(IE < \mu < EA)$

Finalement, on peut introduire la notation suivante pour désigner les énergies d'excitation chargées du système à N particules :

$$\varepsilon_n = \left\{ \begin{array}{ll} E_{N,0} - E_{N-1,n} & \varepsilon_n < \mu \\ E_{N+1,n} - E_{N,0} & \varepsilon_n > \mu \end{array} \right\} \quad (3.18)$$

On définit aussi les amplitudes de Lehmann dans la fonction de Green à une particule par

$$\phi_n(\mathbf{r}_1) = \left\{ \begin{array}{ll} \langle N-1, n | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | N, 0 \rangle & \varepsilon_n < \mu \\ \langle N, 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) | N+1, n \rangle & \varepsilon_n > \mu \end{array} \right\} \quad (3.19)$$

et

$$\phi_n^*(\mathbf{r}_2) = \left\{ \begin{array}{ll} \langle N, 0 | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | N-1, n \rangle & \varepsilon_n < \mu \\ \langle N+1, n | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_2) | N, 0 \rangle & \varepsilon_n > \mu \end{array} \right\} \quad (3.20)$$

La fonction de Green à une particule dans la représentation de Lehmann prend la forme suivante :

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}_1)\phi_n^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - \varepsilon_n \pm i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon_n - \mu)} \quad (3.21)$$

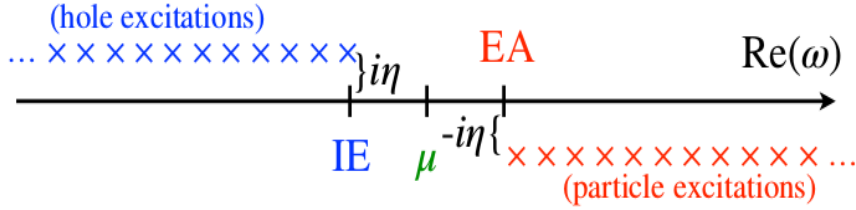


FIGURE 3.1 – Position des pôles (suivant l'axe réel) de la fonction de Green dans le plan des fréquences complexe.

Cette fonction de Green admet des pôles qui correspondent exactement aux énergies d'excitations du système à $N \pm 1$ particules.

Pour $\varepsilon_n > \mu$, $\omega = \varepsilon_n - i\eta$, les pôles sont situés juste au-dessus de l'axe réel. Ces pôles correspondent aux énergies d'excitation du système à $N + 1$ électrons mesurées par rapport à l'état fondamental du système à N électrons.

Pour $\varepsilon_n < \mu$, $\omega = \varepsilon_n + i\eta$, les pôles sont situés au-dessous de l'axe réel. Ces pôles sont associés aux états inoccupés et ils correspondent aux énergies d'excitation du système à $N - 1$ électrons mesurées par rapport à l'état fondamental du système à N électrons.

3.3 Equation de mouvement pour la fonction de Green à une particule :

Dans cette section nous allons étudier la variation de la fonction de Green par rapport à une perturbation extérieure non-locale et dépendante du temps $\Phi(r_1, r_2; t)$, .i.e., le passage d'un système de l'état fondamental à l'état excité. Cette méthode est basée sur la méthode de la dérivation de la fonctionnelle (functional-derivative method), Nous allons suivre l'idée de Baym et Kadanoff [68], Schwinger [69], Martin [70] et Strinati [71].

L'Hamiltonien totale de notre système est donné par

$$\hat{H}_{tot}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.22)$$

$$\hat{H}_{tot}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\int d^3r_1 \int d^3r_2 \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_1)\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\hat{\psi}(\mathbf{r}_2)}_{\hat{H}'} \quad (3.23)$$

En se limitant au cas classique, *i.e.*, on néglige la perturbation extérieure, l'équation de mouvement pour la fonction de Green dans la représentation d'Heisenberg est donnée comme suit :

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1)\right]G(1,2) + i \int d^3v(1^+,3)G_2(1,3;2,3^+) = \delta(1,2) \quad (3.24)$$

où, $v(1,3)$ est le potentiel classique (colombien). Son expression est donnée par

$$v(1,2) = \frac{1}{|r_1 - r_2|} \delta(t_1 - t_2) \quad (3.25)$$

et $G_2(1,3;2,3^+)$ représente la fonction de Green à deux particules [72]. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$G_2(1,3;2,3^+) = (i)^2 \langle N,0 | T[\hat{\psi}(\mathbf{r}_1, t_1) \hat{\psi}(\mathbf{r}_2, t_2) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_3, t_3) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}_4, t_4)] | N,0 \rangle \quad (3.26)$$

Il est à noter que la notation de Hedin est adoptée dans la suite de ce document et ce dans le but de rendre la lecture plus aisée.

$$1 \rightarrow (\mathbf{r}_1, t_1)$$

$$1^+ \rightarrow (\mathbf{r}_1, t_1 + \eta)$$

$$d(1) \rightarrow d^3r_1 dt_1$$

$$\delta(1,2) \rightarrow \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(t_1 - t_2)$$

3.3.1 Approximation des particules indépendantes

La relation 3.24 montre que l'équation de mouvement de la fonction de Green à une particule contient la fonction de Green à deux particules et celle de deux particules dépendant de trois particules ...etc. Si on s'intéresse à la structure de cette équation, on peut distinguer deux termes. Le premier terme représente le cas des particules non interagissantes (indépendantes) et le deuxième terme correspond aux particules en interaction :

$$\underbrace{\left[i\frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1)\right]G(1,2)}_{\text{sans-interaction}} + \underbrace{i \int d^3v(1^+,3)G_2(1,3;2,3^+)}_{\text{avec-interaction}} = \delta(1,2) \quad (3.27)$$

Si on néglige l'effet de l'interaction dans l'équation de mouvement on obtient l'équation des particules indépendantes :

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1)\right]G_0(1,2) = \delta(1,2) \quad (3.28)$$

où, $G_0(1,2)$ est la fonction de Green d'une particule indépendante.

3.3.2 Approximations de Hartree

On s'intéresse au deuxième terme (avec interaction) dans l'équation de mouvement de départ 3.24, la fonction de Green à deux particules donnée par la méthode de Strinati [68, 71] peut s'écrire comme suit :

$$G_2(1, 3; 2, 3^+) \delta(t_1^+ - t_3) = \underbrace{[G(1, 2)G(3, 3^+)]}_{\text{terme-directe}} + \underbrace{[G(1, 3^+)G(3, 2)]}_{\text{terme-d'echange}} \delta(t_1^+ - t_3) \quad (3.29)$$

Cette équation contient deux termes. Un terme direct qui correspond au potentiel d'interaction de Hartree et un second terme décrivant l'interaction d'échange de Hartree-Fock. On considère que la fonction de Green à deux particules ne contient que le terme direct.

$$G_2(1, 3; 2, 3^+) \delta(t_1^+ - t_3) = [G(1, 2)G(3, 3^+)] \delta(t_1^+ - t_3) \quad (3.30)$$

L'équation de mouvement résultant prend la forme suivante :

$$\{[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1)] + i \int d3 v(1^+, 3) G(3, 3^+)\} G(1, 2) = \delta(1, 2) \quad (3.31)$$

On définit le potentiel de Hartree comme

$$V_H(1) = -i \int d3 v(1^+, 3) G(3, 3^+) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_3, t_1)}{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3} d\mathbf{r}_3 \quad (3.32)$$

On obtient :

$$[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) - V_H(1)] G(1, 2) = \delta(1, 2) \quad (3.33)$$

La dernière équation décrit le cas des particules indépendantes plongées dans le potentiel de Hartree.

3.3.3 Approximation de Hartree-Fock

Par l'introduction de la formule complète de la fonction de Green à deux particules 3.29 *i.e.*, le terme direct de Hartree et le terme d'échange, dans l'équation de mouvement de départ 3.27, l'équation de mouvement précédente s'écrit dans l'approximation de Hartree-Fock comme suit :

$$[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) - V_H(1)] G(1, 2) + i \int d3 v(1^+, 3) G(1, 3^+) G(3, 2) = \delta(1, 2) \quad (3.34)$$

On note que l'opérateur de l'interaction d'échange est non local en terme de la fonction de Green et sa formule représente l'interaction d'échange de Hartree-Fock dans le cas classique. Cette équation est incomplète et ne contient pas les interactions de corrélations et l'effet de la perturbation extérieure sur les quasiparticules. Pour inclure toutes les interactions, on introduit l'opérateur self-énergie par l'intermédiaire de l'équation de Dyson.

3.4 Équation de Dayson et évaluation de l'opérateur self-énergie

La forme complète de l'équation de mouvement qui contient l'interaction électron-électron (échange et corrélation) et l'effet de la perturbation extérieure [63] est donnée par :

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) - V(1)\right]G(1,2) - i \int d3 \Sigma(1,3)G(3,2) = \delta(1,2) \quad (3.35)$$

où $V(1) = \Phi(1) + V_H(1)$, avec $\Phi(1)$ est le potentiel extérieur.

$\Sigma(1,3)$, est l'opérateur self-énergie qui est un opérateur non local et contenant toute les interactions multi-corps

Dans le cas où $\Sigma = 0$, on obtient l'équation qui décrit le mouvement d'une particule indépendante dans le cas de Hartree comme suit :

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) - V_H(1)\right]G_0(1,2) = \delta(1,2) \quad (3.36)$$

avec $G_0(1,2)$ est la fonction de Green d'une particule indépendante. Par l'introduction de cette équation dans l'équation de mouvement 3.35, on obtient l'équation de Dyson sous forme intégrale comme suit :

$$G(1,2) = G_0(1,2) + \int d3d4 G_0(1,3) \Sigma(3,4)G(4,2) \quad (3.37)$$

En utilisant la représentation de Lehman de la fonction de Green, l'équation de Schrödinger des quasi-particules s'écrit comme

$$[\hat{H}_0(\mathbf{r}_1) - V_H(r_1)]\phi_n^{QP}(\mathbf{r}_1) + \int \Sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \epsilon_n^{QP})\phi_n^{QP}(\mathbf{r}_2)dr_2 = \epsilon_n^{QP}\phi_n^{QP}(\mathbf{r}_1) \quad (3.38)$$

où ϵ_n^{QP} et ϕ_n^{QP} sont, respectivement, les énergies propres et les fonctions d'onde propres des quasi-particules. Cette équation est analogue à celle de Kohn-Sham et se diffère uniquement par le terme d'échange et corrélation v_{XC} , ce dernier est substitué par l'opérateur self énergie qui inclut l'interaction v_{XC} . Dans la section qui suit nous allons présenter brièvement les équations de Hedin pour décrire l'opérateur Σ dans l'approximation G_0W_0 .

3.4.1 Equations de Hedin

Afin d'évaluer l'opérateur Σ , il est nécessaire d'introduire quatre autres opérateurs, appelés fonction vertex Γ , potentiel écranté W , polarisabilité P et fonction diélectrique inverse ϵ^{-1} [61, 73, 71].

On définit la fonction diélectrique inverse ϵ^{-1} comme la variation de potentiel total V par rapport au potentiel extérieur Φ comme suit :

$$\epsilon^{-1}(1,2) = \frac{\delta V(1)}{\delta \Phi(2)} \quad (3.39)$$

Où

$$V(1) = \Phi(1) + \int v(1,3)\rho(3)d3 \quad (3.40)$$

$$\Phi(1) = V(1) - \int v(1,3)\rho(3)d3 \quad (3.41)$$

$$\epsilon^{-1}(1,2) = \delta(1,2) + \int v(1,3) \underbrace{\frac{\delta \rho(3)}{\delta \Phi(2)}}_{P^{red}(3,2)} d3 \quad (3.42)$$

$$\epsilon(1,2) = \delta(1,2) - \int v(1,3) \underbrace{\frac{\delta \rho(3)}{\delta V(2)}}_{P(3,2)} d3 \quad (3.43)$$

Avec $P^{red} = \frac{\delta \rho}{\delta \Phi}$ est la polarisabilité réductible et $P = \frac{\delta \rho}{\delta V}$ est la polarisabilité irréductible.

On définit aussi le potentiel écrané W par :

$$W(1,2) = \int \epsilon^{-1}(1,3)v(3,2)d3 \quad (3.44)$$

On obtient la formule de W en fonction de la polarisabilité irréductible P et réductible P^{red} comme suit :

$$W(1,2) = v(1,2) + \int v(1,3)P^{red}(3,4)v(4,2)d(3,4) \quad (3.45)$$

$$W(1,2) = v(1,2) + \int v(1,3)P(3,4)W(4,2)d(3,4) \quad (3.46)$$

Finalement, on décrit la variation de la fonction de Green par rapport au potentiel total par l'opérateur fonction vertex Γ :

$$\Gamma(1,2,3) = -\frac{\delta G^{-1}(1,2)}{\delta V(3)} \equiv -\frac{\delta G_0^{-1}(1,2)}{\delta V(3)} + -\frac{\Sigma(1,2)}{\delta V(3)} \quad (3.47)$$

Pour établir les relations entre la self-énergie Σ , la polarisabilité P , le potentiel coulombien écrané W et la fonction vertex Γ , on utilise l'équation de Dyson et les 4 équations de Hedin :

$$G(1,2) = G_0(1,2) + \int d(3,4)G_0(1,3)\Sigma(3,4)G(4,2) \quad (3.48)$$

$$\Sigma(1,2) = i \int d(3,4)G(1,4)W(1^+,3)\Gamma(4,2;3) \quad (3.49)$$

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int d(3, 4) v(1, 3) P(3, 4) W(4, 2) \quad (3.50)$$

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2) \delta(1, 3) + \int d(4, 5, 6, 7) \frac{\delta \Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)} G(4, 6) G(7, 5) \Gamma(6, 7; 3) \quad (3.51)$$

$$P(1, 2) = -i \int d(3, 4) G(1, 3) G(4, 1) \Gamma(3, 4; 2) \quad (3.52)$$

L'interdépendance entre les différentes variables dans les équations précédentes forme un problème auto-cohérent, ce qui nécessite une résolution itérative. Généralement, pour effectuer la première itération, on utilise la fonction de Green non-interagissante (indépendante) G_0 comme variable de départ *i.e.*, $G_0 = G$ pour calculer Γ , P , W et Σ dans cet ordre. Finalement, à partir de Σ , une nouvelle valeur de G est obtenue à travers laquelle on initie l'itération qui suit. En pratique, en terme de temps de calcul ou de la mémoire de stockage, ce calcul est difficile à réaliser même sur des machines puissantes et, par conséquent, le recours à des approximations pour faciliter cette tâche est inévitable. Dans la section qui suit, nous allons décrire l'approximation GW, une méthode adéquate pour résoudre et simplifier les équations précédentes.

3.4.2 Approximation GW

L'approximation GW permet d'approcher la solution des équations de Hedin à un coût numérique raisonnable. Elle consiste à approximer la fonction de vertex Γ en unité *i.e.*, $\Gamma \approx \delta(1, 3) \delta(1, 2)$ [61].

Dans cette approximation l'opérateur self-energy Σ se réduit à

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(1, 2) \quad (3.53)$$

Selon le type d'autocohérence effectué sur l'opérateur self-énergie, on peut distinguer quatre schémas possibles[74, 75, 76] : Le premier, appelé *scGW*, effectue l'autocohérence sur les énergies et sur les fonctions d'ondes de la fonction de Green G et du potentiel écranté W . Le second, appelé *GW*, effectue une autocohérence seulement sur les énergies de la fonction et du potentiel écranté. Le troisième schéma possible appelé GW_0 , effectue l'autocohérence sur les énergies de la fonction de Green uniquement. Enfin, le dernier schéma appelé G_0W_0 , n'effectue aucune autocohérence. Dans ce cas on a la fonction de Green $G = G_0$ et le potentiel coulombien écranté $W = W_0$ calculés à partir de la densité de départ. Les équations de Hedin résultantes de l'approximation G_0W_0 s'écrivent comme suit :

$$\Sigma(1, 2) = iG_0(1, 2)W_0(1^+, 2) \quad (3.54)$$

$$W_0(1,2) = v(1,2) + \int d(3,4)v(1,3)P_0(3,4)W_0(4,2) \quad (3.55)$$

$$P_0(1,2) = -iG_0(1,2)G_0(2,1) \quad (3.56)$$

En pratique, la fonction de Green G_0 est construite à partir des fonctions d'ondes ψ_n^{KS} et des énergies de Kohn-Sham ϵ_n^{KS} obtenues par la DFT. On suppose que les fonctions de Kohn-Sham sont proches des fonctions d'ondes des quasi-particules $\psi_n^{KS} \approx \phi_n^{QP}$. A travers la résolution itérative des équations de Hedin dans l'approximation G_0W_0 [76, 77], les énergies propres des quasiparticules ϵ_n^{QP} sont obtenues par l'équation suivante :

$$\epsilon_n^{QP} = \epsilon_n^{KS} + \langle \psi_n^{KS} | \Sigma(\epsilon_n^{QP}) - v_{XC}^{KS} | \psi_n^{KS} \rangle \quad (3.57)$$

v_{XC}^{KS} est le potentiel d'échange-corrélation dans l'approche de Kohn-Sham. La dépendance de l'opérateur self-énergie Σ des énergies des quasiparticules ϵ_n^{QP} est obtenue par le développement du premier ordre de la self-énergie autour l'énergie de Kohn-Sham ϵ_n^{KS} comme suit :

$$\Sigma(\epsilon_n^{QP}) = \Sigma(\epsilon_n^{KS}) + (\epsilon_n^{QP} - \epsilon_n^{KS}) \frac{\delta \Sigma(\omega)}{\delta \omega} \Big|_{\omega=\epsilon_n^{KS}} \quad (3.58)$$

Comme nous l'avons expliqué dans la section précédente, le concept des quasiparticules et les corrections G_0W_0 obtenus à travers le formalisme de la théorie de la perturbation à N corps permet de corriger les niveaux d'énergies et d'obtenir des gaps et des largeurs de bandes cohérents avec les mesures expérimentales et d'accéder aux propriétés des états excités via la méthode de la fonction de Green, ce qui fait de l'approximation G_0W_0 l'une des méthodes les plus puissantes pour le calcul *ab-initio* des propriétés électroniques des matériaux.

3.5 Fonction de Green à deux particules

Nous avons vu dans la section précédente que la fonction de Green à une particule est le paramètre clé qui permet d'accéder aux propriétés des états excités comme la photoémission, les énergies d'excitations et l'absorption optique. Il est intéressant aussi de savoir que les spectres d'absorption optique obtenus par cette méthode décrit la propagation des quasiparticules mais en les considérant indépendantes, en négligeant l'attraction mutuelle entre l'électron et le trou. Pour y remédier, nous allons considérer la méthode de la fonction de Green à deux particules G_2 en tenant compte de l'interaction entre électron-trou. Ceci permet de décrire le processus d'absorption optique dans le cas où les électrons excités interagissent avec les trous pour créer des excitons.

Pour décrire l'interaction électron-trou, on introduit la fonction de corrélation $L(1, 2; 1', 2')$ qui exprime la différence entre les mouvements d'un électron-trou en interaction et sans interaction [68].

$$iL(1, 2; 1', 2') = -G_2((1, 2; 1', 2') - G(1, 1')G(1, 2')) \quad (3.59)$$

$G_2(1, 1', 2, 2')$ est la fonction de Green à deux particules. $G(1', 2')G(1, 2)$ est la polarisabilité indépendante de la paire électron-trou. Elle décrit leurs mouvements décorrélés. On définit la fonction de corrélation en terme de la fonction de Green et de la perturbation extérieure $\Phi(1', 2')$ comme suit :

$$L(1, 2; 1', 2') = -i \frac{\delta G(1, 1')}{\delta \Phi_1(2', 2)} \quad (3.60)$$

En utilisant les propriétés de fonctionnelle pour la fonction de corrélation L comme celles des équations d'Hedin (pour plus des détails voir l'article de Strinati) [71], on obtient l'équation de mouvement pour la fonction de Green à deux particules sous sa forme integrale :

$$L(1, 2; 1', 2') = L_0(1, 2; 1', 2') + \int d(3456) L_0(1, 4; 1', 3) \frac{\delta}{\delta G(5, 6)} [v_h(3)\delta(3, 4) + \sum(3, 4)] \frac{\delta G(5, 6)}{\delta \Phi(2', 2)} \quad (3.61)$$

$L_0(1, 2; 1', 2')$ représente la polarisabilité non interagissante de la paire électron-trou. Cette équation est dite équation de Bethe-Salpeter [78] et elle est analogue à celle de Dyson pour la fonction de Green à une particule. Sa forme finale s'écrit

$$L(1, 2; 1', 2') = L_0(1, 2; 1', 2') + \int d3456 L_0(1, 4; 1', 3) \Xi(3, 6; 4, 5) L(5, 2; 6, 2') \quad (3.62)$$

Cette équation décrit la propagation des paires électron-trou dans un système à N-corps. La quantité Ξ est appelée kernel et contient toutes les interactions électron-trou dans le système. Par identification avec l'équation de Dyson, le kernel Ξ joue le rôle de l'opérateur self-énergie Σ . Il lie la partie non interagissante L_0 et L dans l'équation de Bethe-Salpeter et la self-énergie Σ lie G_0 et G dans l'équation de Dyson.

Avec :

$$\Xi(3, 6; 4, 5) = \frac{\delta[v_h(3)\delta(3, 4) + \Sigma(3, 4)]}{\delta G(5, 6)} \quad (3.63)$$

$$\Xi(3, 6; 4, 5) = \underbrace{\delta(3, 4)\delta(5, 6)v(3, 5)}_{\text{terme d'echange (repulsive)}} + \underbrace{\frac{\delta \Sigma(3, 4)}{\delta G(5, 6)}}_{\text{terme de correlation (attractive)}} \quad (3.64)$$

Où v_h et v représentent, respectivement, le potentiel de Hartree et l'interaction coulombienne classique. Le terme d'échange correspond à l'interaction répulsive résultant du potentiel coulombien entre les paires électron-trou (il exprime le mouvement indépendant des quasi-particules dans un potentiel effectif). Le terme de corrélation dans l'approximation GW de la self-énergie Σ correspond à l'interaction attractive entre les électrons et les trous à travers le potentiel coulombien écranté W qui est responsable de la formation des paires électron-trou (excitons).

3.5.1 Approximations de l'équation de Bethe-Salpeter

Les spectres d'absorption optiques obtenus par la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter dans sa forme complète nous permet d'obtenir des résultats très satisfaisants par comparaison avec ceux obtenus expérimentalement. Théoriquement, Selon les types de Kernel et de la self-énergie utilisés dans l'équation de Bethe-Salpeter, on peut distinguer quatre approximations possibles [64] : la première, appelée approximation des particules indépendantes *IP*, obtenue dans le cas $\Xi = 0$. L'équation résultante s'écrit comme suit :

$$L(1, 2; 1', 2') = L_0(1, 2; 1', 2') \quad (3.65)$$

La seconde, appelée RPA (Random Phase Approximation) ou approximation de Hartree dépendante du temps, obtenue dans le cas $\Sigma = 0$. L'équation résultante s'écrit comme suit :

$$L(1, 2; 1', 2') = L_0(1, 2; 1', 2') + \int d3456 L_0(1, 4; 1', 3) \delta(3, 4) \delta(5, 6) v(3, 5) L(5, 2; 6, 2') \quad (3.66)$$

La troisième approximation possible, appelée approximation de Hartree-Fock dépendante du temps, obtenue dans le cas, $\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)v(1, 2)$. L'équation résultante s'écrit comme suit :

$$L(1, 2; 1', 2') = L_0(1, 2; 1', 2') + \int d3456 L_0(1, 4; 1', 3) [\delta(3, 4) \delta(5, 6) v(3, 5) - \delta(3, 5) \delta(4, 6) v(3, 4)] L(5, 2; 6, 2') \quad (3.67)$$

On note que cette approximation ne s'applique pas aux cas des semiconducteurs due à la forte interaction entre les paires électron-trou dans le deuxième terme du kernel Ξ .

Enfin, la dernière approximation possible, nommée approximation de Hartree-Fock écrantée ou équation de Bethe Salpeter standard, obtenue dans le cadre de l'approximation GW pour la self-énergie :

$$L(1, 2; 1', 2') = L_0(1, 2; 1', 2') + \int d3456 L_0(1, 4; 1', 3) [\delta(3, 4) \delta(5, 6) v(3, 5) - \delta(3, 5) \delta(4, 6) W(3, 4)] L(5, 2; 6, 2') \quad (3.68)$$

3.5.2 Résolution de l'équation de Bethe Salpeter

Dans cette section nous allons exposer brièvement l'essentiel de la solution de l'équation de Bethe-Salpeter [71, 79, 80, 74, 64]. L'équation de Bethe Selpeter s'écrit comme suit :

$$\sum_{v'c'k'} H_{vck,v'c'k'}^{e-h} A_{v'c'k'}^\lambda = E^\lambda A_{vck}^\lambda \quad (3.69)$$

Où c et v sont les bandes de conduction et de valence respectivement. E^λ sont les énergies propres des excitons (paire e-h) et λ décrit l'ordre d'énergie d'excitation. H^{e-h} est l'Hamiltonienne effectif de système électron-trou (exciton). Sa forme générale est donnée par :

$$H^{e-h} = H^{diag} + \gamma_c H^c + \gamma_x H^x \quad (3.70)$$

Où :

$$\begin{aligned} H^{diag} &= (\epsilon_{ck}^{QP} - \epsilon_{vk}^{QP}) \delta_{vv'} \delta_{cc'} \delta_{kk'} \\ H^c &= - \int dr dr' \psi_{vk}(\mathbf{r}) \psi_{ck}^*(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{v'k'}^*(\mathbf{r}) \psi_{c'k'}(\mathbf{r}) \\ H^x &= \int dr dr' \psi_{vk}(\mathbf{r}) \psi_{ck}^*(\mathbf{r}') \bar{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{v'k'}^*(\mathbf{r}) \psi_{c'k'}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.71)$$

L'Hamiltonien diagonalisé H^{dia} exprime les transitions verticales entre les énergies des quasiparticules des états de valence et de conduction. Ce terme correspond à l'approximation des particules indépendantes (IP). Le deuxième terme, H^c , correspond aux corrélations. Il est également nommé Hamiltonien direct H^{dir} . Il contient l'interaction attractive entre les électrons et leurs trous. Le terme H^x correspond au terme d'échange de la paire électron-trou et est donné par la bar de l'interaction coulombienne $\bar{v}$. Les facteurs γ_c et γ_x nous permettent de choisir les différentes approximations qu'on a cité dans la section précédente (IP, RPA et BSE). On note que l'Hamiltonien total de la BSE qui tient en compte des effets électron-trou est obtenu dans le cas où ces facteurs possèdent des valeurs égales à l'unité ($\gamma_c = \gamma_x = 1$). Le spectre d'absorption optique en terme des valeurs propres et des énergies propres des excitons est donné par la partie imaginaire de la fonction diélectrique macroscopique $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Son expression est donnée par :

$$\epsilon_2(\omega) \propto \sum_{\lambda} \left| \sum_{vck} A_{vck}^\lambda \langle ck | \vec{D} | vk \rangle \right|^2 \delta(E^\lambda - \hbar\omega) \quad (3.72)$$

La force d'oscillateur t_λ (oscillator strength) en fonction la matrice dipolaire $\vec{D}$ est exprimée par :

$$t_\lambda = \left| \sum_{vck} A_{vck}^\lambda \langle ck | \vec{D} | vk \rangle \right| \quad (3.73)$$

A^λ représentent les valeurs propres des excitons. elles offrent les informations sur l'intensité des excitations. On définit aussi le poids (weight) de chaque transition entre les

bandes de valence et de conduction comme suit :

$$w_{vk}^\lambda = \sum_c |A_{vck}^\lambda|^2 \quad w_{ck}^\lambda = \sum_v |A_{vck}^\lambda|^2 \quad (3.74)$$

On définit aussi l'intensité ou l'amplitude ($Amp_\lambda(\omega)$) de pic excitonique comme :

$$Amp_\lambda(\omega) = \sum_{cv} |A_{cv}^\lambda|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (3.75)$$

3.6 Méthodes numériques et codes de calculs

Tous les calculs réalisés dans cette thèse ont été effectués en utilisant deux codes : Quantum Espresso [81] et Yambo[82]. Le premier code est basé sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité et a servi pour calculer les propriétés de l'état fondamental. Le code 'Yambo' est basé sur le formalisme de la théorie de la perturbation à N-corps (MBPT) et il a été utilisé pour calculer les propriétés optiques ou les propriétés des états excités. Ce code permet de corriger les structures des bandes DFT par le biais de l'approximation GW et de calculer les spectres d'absorption optiques (IP, RPA et BSE).

3.6.1 Description du code de calcul Quantum Espresso

Quantum Espresso (open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) est un code gratuit fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Il utilise la base des ondes planes en conjonction avec la méthode des pseudopotentiels. Ce code permet d'effectuer plusieurs types des calculs entre autres on peut citer :

Pwneb : il permet de calculer les énergies barrières et les chemins des réactions en utilisant la méthode de Nudged Elastic Band (NEB).

Phonon : il permet de calculer les propriétés vibrationnelles en utilisant la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT).

Pwcond : il est utilisé pour le calcul de la conductance balistique.

PostProc : des utilitaires pour les traitements graphiques et numériques des données de sortie (densité des états, structures de bandes, STM ...etc).

Xspectra : il permet de calculer les spectres des rayons X.

Atomic : code pour générer les pseudopotentiels.

QHA : approximation quasiharmonique.

Ils existent d'autres utilitaires inclus dans ce code permettant d'effectuer d'autres types de calculs (WANNIER90, Wann, GWA, TDDFT...etc).

3.6.2 Principaux paramètres et techniques du Quantum Espresso

L'équation de départ 2.29 pour tout calcul d'un système électronique est celle de Kohn et Sham :

$$\left[\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{nuc}(\mathbf{r}) + V_H[(\rho(\mathbf{r}))] + V_{XC}[(\rho(\mathbf{r}))] \right] \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (3.76)$$

Comme nous avons mentionné dans la section précédente, la résolution de l'Hamiltonien du système est obtenue d'une manière itérative en raison de l'interdépendance entre la densité $\rho(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde système $\psi_i(\mathbf{r})$.

La résolution numérique de l'équation de Kohn-Sham par le biais du code quantum espresso est réalisée en utilisant les paramètres suivants :

- **Base d'ondes planes** : Elle est utilisée pour décrire d'une part les fonctions d'ondes des états mono-électroniques de Kohn-Sham et d'autre part la périodicité du système cristallin. Les fonctions d'ondes résultantes possèdent la forme suivante :

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_G C_{k,G} e^{i(k+G) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.77)$$

Ω est le volume de la cellule élémentaire du réseau.

k est un vecteur appartenant à la zone de Brillouin (ZB).

G est un vecteur du réseau réciproque.

$C_{k,G}$ est la constante de normalisation.

Il est important de savoir que cette base forme une base simple et complète de fait qu'elle donne une bonne précision des résultats en augmentant le nombre d'ondes planes. En outre, pour réduire le coût de calcul (le temps et la capacité du stockage), on limite d'un part, le nombre d'ondes planes en variant l'énergie de coupure des ondes planes (cutoff energy), et d'autre part, on réduit le nombre de points K utilisés dans la ZB en évitant la sommation sur les points qui possèdent la même symétrie. Cette technique est appelée échantillonnage des points K . Généralement, la méthode la plus utilisée souvent est celle de Monkhorst et Pack.[83]

- **Méthode des pseudopotentiels** : Elle est utilisée pour traiter l'effet des électrons du cœur sur ceux du valence. Quantum espresso code offre la possibilité d'utiliser différents types des pseudopotentiels comme les pseudopotentiels à norme conservé, les pseudopotentiels lisses (ultrasoft) ..etc.

- **Fonctionnelles d'échange-corrélation** : Quantum espresso offre aussi la possibilité d'utiliser plusieurs fonctionnelles avec différentes paramétrisations pour le traitement du terme d'échange-corrélation (GGA, LDA, HSE, ...)

- **Systèmes non périodiques** : Quantum espresso offre la possibilité de traiter des systèmes périodiques mais aussi des systèmes non-périodiques comme les matériaux bidimensionnelles, les clusters, les molécules ou les atomes isolés par l'utilisation de la technique de la supercellule.

- **Optimisation de la structure** : Elle s'effectue par le calcul des forces. En effet, le code utilise le théorème de Hellmann-Feynman[84] pour calculer les forces agissant sur chaque ion.

$$F_i = - \langle \phi | \frac{\partial H}{\partial R_i} | \phi \rangle \quad (3.78)$$

où R_i représente les vecteurs positions des ions.

L'algorithme de BFGS (Brayden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) est utilisé pour la relaxation des ions, où le critère de convergence est obtenu par le gradient des forces $\frac{\partial F_i}{\partial R_i} \leq 0.003 \text{ eV} / \text{\AA}$.

3.6.3 Description du code de calcul Yambo

Yambo est un code de calcul gratuit basé sur le formalisme de la théorie de la perturbation à N corps. Il sert à calculer les propriétés optiques des états excités et les spectres d'absorptions optiques en utilisant la méthode de la fonction de Green (GWA) décrite dans la section précédente. Contrairement aux autres codes *ab-initio* qui sont basés sur la méthode DFT, ce code utilise les états propres et les énergies propres calculés par la méthode de Kohn et Sham comme point de départ. Par conséquent, on peut le classer comme un code complémentaire du fait qu'il dépend des données de base obtenues par les deux codes Quantum Espresso et Abinit. Il offre la possibilité d'effectuer plusieurs types de calculs, nous citons par exemple :

- La réponse optiques linéaire et non linéaire.
- Les corrections des quasi-particules (les structures des bandes électroniques dans l'approximation GW).
- L'absorption optique à plusieurs niveaux IP, RPA et BSE.
- Les fonctions d'ondes des excitons dans l'espace directe.
- L'interaction électron-phonon.

3.6.4 Principaux paramètres d'un calcul Yambo

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la fonction de Green de l'équation 3.1 est le paramètre clé qui nous permet d'accéder aux autres variables. Il existe plusieurs paramètres impliqués dans le calcul, ce qui rend difficile leur description détaillée. Le schéma global montrant les différentes étapes principales d'un calcul Yambo est montré sur la figure 3.2.

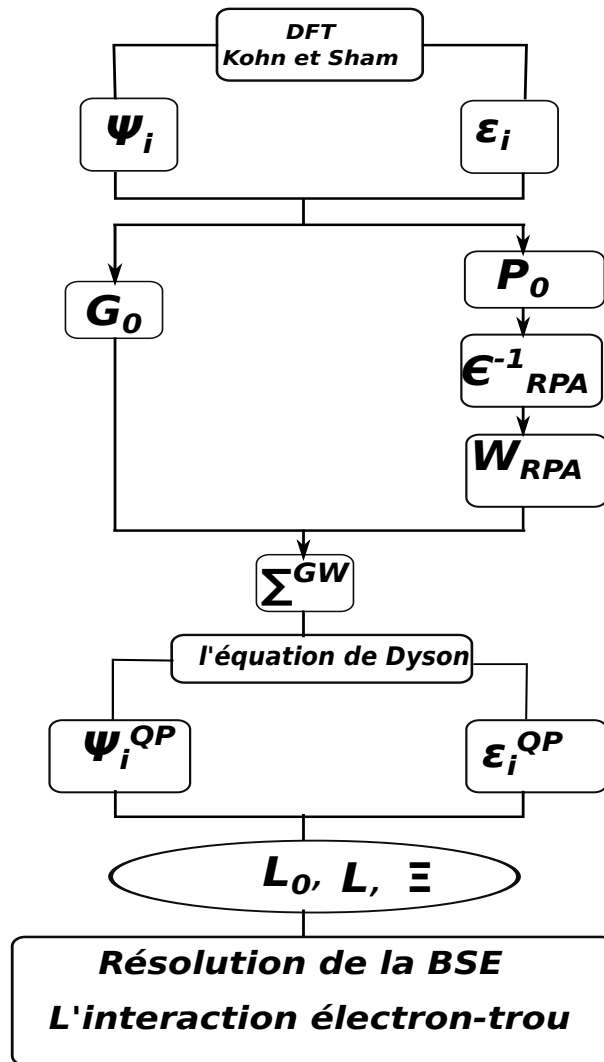


FIGURE 3.2 – Schéma représentatif de la méthode de calcul Yambo.

- Construction de la fonction de Green

L'expression détaillée de la fonction de Green à une seule particule est donnée par l'équation 3.1. La génération de cette quantité est obtenue en utilisant les énergies propres

et les fonctions propres de Kohn-Sham. On note que la fonction Green résultante G_0 représente le cas des particules indépendantes.

- Calcul du potentiel d'écrantage W

Comme W dépend du p_0 et ϵ , la première étape à faire nécessite le calcul de la matrice de polarisabilité. Cette quantité est calculée en utilisant l'équation de Hedin donnée par 3.56. Le calcul de la polarisabilité permet par la suite de calculer la matrice diélectrique et son inverse ϵ^{-1} , en employant l'approximation de la phase aléatoire (RPA) en employant les équations 3.43 et 3.42 respectivement. Finalement, le calcul du potentiel d'écrantage est obtenu par l'introduction des paramètres précédents dans l'équation 3.46.

- Calcul de l'opérateur self-énergie et de l'énergie des quasi-particules

À partir G et W obtenus précédemment, l'expression de la matrice de l'opérateur self-énergie Σ est construite dans le cadre de l'approximation GW en utilisant l'équation 3.53. L'inclusion de cette quantité, avec la supposition que les fonctions d'onde de Kohn-Sham sont très proches des fonctions d'ondes des quasi-particules $\psi_n^{KS} \approx \phi_n^{QP}$, dans l'équation de Dyson 3.58 permet de calculer les énergies ϵ_i^{QP} des quasi-particules.

Résolution de l'équation de Bethe Salpeter (BSE)

Cette étape vise à calculer les spectres d'absorption optiques des excitons *i.e.*, la position, l'intensité, les fonctions d'ondes et les énergies de liaisons des excitons. Le code utilise comme point départ les énergies et les fonctions d'onde des quasi-particules résultants de l'approximation GW pour construire les parties essentielles telle que $L0$, L , le kernel Ξ , ...etc. Les équations de la BSE permettant d'effectuer cette tâche sont données par 3.68 et 3.69

3.7 Détails de calculs

Afin d'étudier les propriétés ciblées, il est crucial d'effectuer des tests de convergence sur plusieurs paramètres de calculs. Ces calculs effectués en amont de ceux proprement dits permettent d'ajuster les paramètres de calculs en leur imposant la condition de reproduire certaines quantités physiques disponibles dans la littérature. Dans notre cas, nous avons organisé ces calculs en deux catégories. La première partie représente les calculs des propriétés de l'état fondamental (calculs DFT). Dans la deuxième catégorie nous avons abordé les détails de calculs des états excités (GWA et BSE).

3.7.1 Calculs DFT

Il évident que le calcul des propriétés de l'état fondamental d'un système électronique nécessite l'optimisation du réseau cristallin et la relaxation de la structure atomique et électronique. Pour réaliser cette tâche, nous avons effectué des calculs DFT en utilisant une base d'ondes planes et la méthode des pseudopotentiels. Les potentiels ioniques des atomes Ge, Si et H ont été modulés en utilisant les pseudopotentiels optimisés à norme conservée de Vanderbilt (ONCV) dans le cas scalaire relativiste. Nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec la paramétrisation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin d'isoler et ainsi éviter l'interaction entre les monocouches, nous avons utilisé la technique de la supercellule avec une distance de $20\text{\AA}$ dans la direction perpendiculaire (Z) aux monocouches. Nous avons employé une énergie de coupure de 80 Rydberg pour limiter le développement électronique des ondes planes et un maillage de $9 \times 9 \times 1$ pour échantillonner la zone de Brillouin. L'optimisation de la géométrie a été faite en utilisant 10^{-10} eV comme critère de convergence entre deux cycles autocohérents consécutifs. Les positions atomiques et la cellule unité sont optimisées jusqu'à ce que le critère de convergence des forces interatomiques atteigne 10^{-2} eV/Å. Les critères de convergence précédents assurent une pression inférieure à 0.01 kbar. Tous ces calculs ont été réalisés en utilisant le code Quantum Espresso.

3.7.2 Calculs G0W0

Les énergies ϵ_n^{KS} et les fonctions propres des quasiparticules ϕ_n^{QP} dans le cadre de l'approximation GW ont été obtenues par la résolution de l'équation de Dyson [3.58](#). Les énergies propres et les fonctions propres résultantes des calculs DFT ont été utilisées comme point de départ pour construire la fonction de Green et le potentiel d'écrantage W . L'opérateur self-énergie est évalué en utilisant le modèle du plasmon pole généralisé. Pour assurer les critères de convergence des quantités précédentes nous avons utilisé un maillage de $30 \times 30 \times 1$ pour l'échantillonnage des points k , une énergie de coupure de 4 Ha et 100 bandes inoccupées pour construire la self-énergie et le potentiel dynamique inclus dans la fonction diélectrique.

3.7.3 Calculs BSE

Pour tenir en compte de l'effet électron-électron (obtenus par l'approximation G0W0) et l'interaction électron-trou (exciton) dans les spectres d'absorption optiques, nous avons résolu les équations de Bethe-Salpeter (BSE) en utilisant les résultats de calculs G0W0

comme point de départ. [80, 85]

$$(E_{ck} - E_{vk})A_{vck}^S + \sum_{k',v',c'} \langle vck | K_{eh} | v'c'k' \rangle A_{v'c'k'}^S = \Omega^S A_{vck}^S \quad (3.79)$$

Où E_{ck} et E_{vk} décrivent les énergies des quasiparticules des bandes de valence et de conduction. A_{vck}^S et Ω^S sont les amplitudes et les énergies d'excitation des excitons, respectivement. K_{eh} représente l'interaction kernel qui contient l'interaction répulsive du potentiel non écranté (V) et le terme attractif de l'interaction coulombien écranté (W) entre les états électron-trou, ces calculs ont été performés en utilisant $90 \times 90 \times 1$ pour l'échantillonnage des points k , Cinq bandes de conduction et quatre bandes de valence. La visualisation des spectres d'absorption a été faite par un élargissement de Lorentz de 0,15 eV. Dans les deux niveaux des calculs GW et BSE, une distance de 18Å est utilisée pour éviter l'interaction entre les monocouches adjacentes. Ces calculs sont effectués en utilisant le code du calcul Yambo.

Tests de convergence

Les calculs tests pour la convergence des paramètres cités précédemment sont regroupés en annexes. Dans l'annexe A, nous avons présenté les tests de convergence des calculs DFT. L'annexe B est réservée au tests de convergence pour les calculs GW et les spectres d'absorption optiques BSE.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Introduction

L'une des idées qui attire actuellement l'attention de la communauté scientifique dans le domaine des matériaux bidimensionnels (monocouches, bicouches, tricouches et quelques couches) est la recherche des techniques physiques et chimiques qui permettent de contrôler et d'améliorer les différentes propriétés de cette catégorie de matériaux dans le but de les exploiter dans diverses applications technologiques. Plusieurs méthodes ont été découvertes conduisant à la fabrication de matériaux multifonctionnels et efficaces. Parmi ces techniques on trouve, l'adsorption, le dopage, la fonctionnalisation chimique, l'application d'un champ électrique extérieur ou une contrainte mécanique et empilements de couches dans les matériaux multicouches et les hétérostructures de van der Waals. Motivé par cette idée, nous avons choisi le germanane et le silicane comme des échantillons d'étude. L'objectif principal de notre travail est double : La première étude concerne l'impact de la fonctionnalisation chimique réalisée par l'hydrogénation complète des monocouches de germanene et du silicene sur leurs propriétés structurales et électroniques. La deuxième étude concerne l'effet du champ électrique sur les propriétés opto-électroniques de leurs dérivées, c'est à dire le le germanane et le silicane. Cette étude a été réalisée dans le cadre des calculs *ab-initio* basés sur la DFT en conjonction avec la théorie de la perturbation à plusieurs corps (MBDT). Pour effectuer cette étude, nous avons structuré notre travail en trois parties. La première partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques de germanene et de silicene. La deuxième partie concerne l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de germanane et de silicane. Dans cette partie nous allons voir l'importance de l'hydrogénation chimique et son choix comme un moyen pour contrôler les différentes propriétés physiques. Dans la troisième partie, nous avons étudié l'effet d'un champ électrique appliqué verticalement $\vec{E}$ sur les monocouches de germanane et de silicane. Dans cette partie nous allons montrer en premier lieu l'évolution des propriétés électroniques à savoir les struc-

tures des bandes et les densités des états électroniques en fonction le champ électrique. Finalement, nous allons voir l'effet du champ $\vec{E}$ sur les spectres d'absorption optiques obtenus par l'approximation RPA et la méthode BSE.

4.2 Propriétés structurales et électroniques de germanene et silicene

Il est clair qu'il existe une relation forte entre la structure d'un matériau et ses propriétés physiques. Cette relation résulte de l'interdépendance des lois qui gouvernent les propriétés physiques telles que les propriétés électroniques, optiques, magnétiques, mécaniques et thermiques et les paramètres structuraux comme la constante du réseau, les distances interatomiques, les positions atomiques et le volume de la maille. Ainsi, la réalisation d'une structure stable et valable expérimentalement est une étape sensible. Pour effectuer celle-ci dans un calcul DFT, la première étape à faire est l'optimisation de la structure.

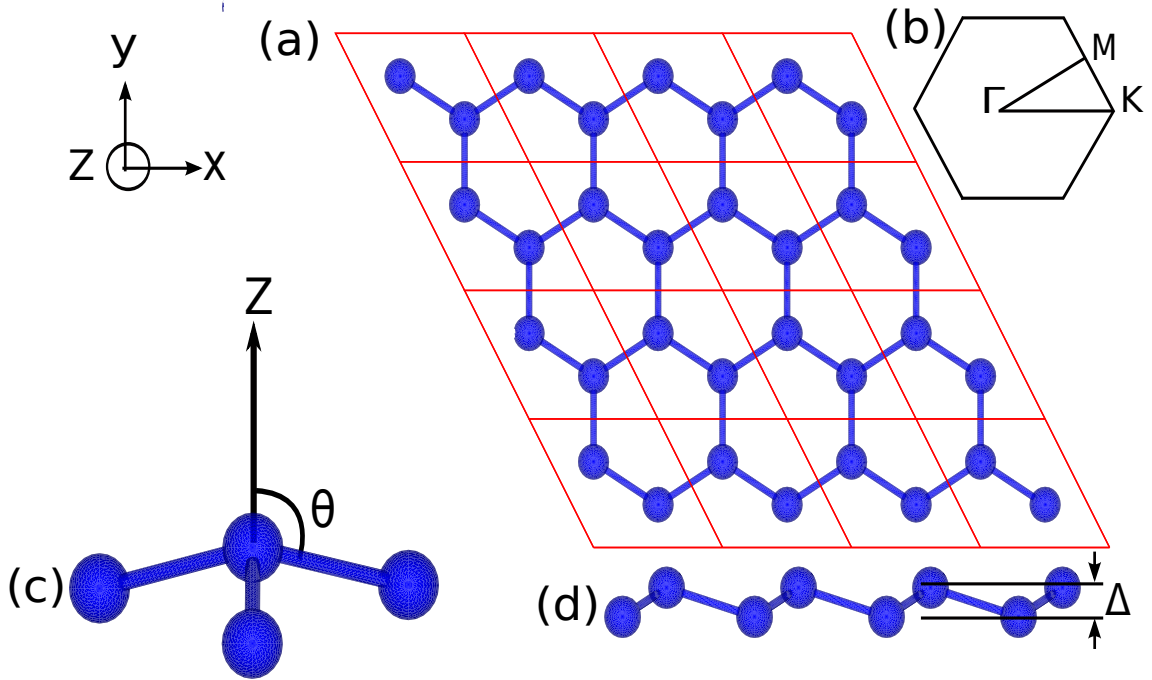


FIGURE 4.1 – (a) Structure cristalline du silicene et du germanene dans une supercellule $4 \times 4 \times 1$ (b) Première zone de Brillouin (c) Angle d'hybridation θ et (d) hauteur de flambement (buckling) Δ .

Afin d'obtenir les structures stables des monocouches de germanene et silicene, nous

avons optimisé les structures étudiées en utilisant les paramètres et les critères de convergence cités dans la section réservée aux détails des calculs. La figure 4.1, montre la structure optimisée du germanene et du silicene dans une supercellule $4 \times 4 \times 1$ où la cellule unité contient 2 atomes de Ge (Si). La constante du réseau a , la distance interatomique d_{X-X} , et la distance verticale entre deux atomes adjacents (flambement) Δ (appelé en anglais buckling) dans le germanene et le silicene sont présentées dans le tableau 4.1 et comparées avec celles du graphene [16].

	a (Å)	d_{X-X} (Å)	Δ (Å)	θ (degrés)
Germanene	4.04	2.42	0.67	97.3
Silicene	3.87	2.27	0.46	97.2
Graphene	2.46	1.42	0.0	—

TABLE 4.1 – Paramètres structuraux de germanene, silicene et graphene[16] : la constante du réseau a , la distance interatomique d_{X-X} ($X = \text{Ge, Si et C}$), la distance vertical Δ et l'angle d'hybridation θ .

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature [16, 32, 13, 32]. A première vue, nous pouvons voir que les valeurs des paramètres structuraux diminuent avec la diminution de la taille des rayons atomiques. Contrairement au graphene qui possède une structure plate caractérisée par un $\Delta = 0$ Å qui résulte de l'hybridation sp^2 , le germanene et le silicene montrent des structures plissées caractérisées par les distances verticales entre les atomes de la maille. Les valeurs calculées de Δ sont d'environ 0.67 Å et 0.46 Å pour le germanene le silicene respectivement.

Dans notre cas, le flambement est une indication directe de l'hybridation mixte sp^2-sp^3 qui stabilise la structure en nid d'abeilles. On rappelle que l'hybridation sp^2 est caractérisée par un angle de 90° , l'hybridation mixte sp^2-sp^3 est caractérisée par un angle comprise entre $90^\circ < \theta < 109^\circ$ et l'hybridation sp^3 avec $\theta = 109^\circ$. L'angle θ dans Fig 4.1 est défini comme étant l'angle entre la liaison interatomique X-X et l'axe perpendiculaire au plan de la monocouche (axe Z).

Nous avons effectué les calculs des structures de bandes le long du chemin des points k de hautes symétries $\Gamma-K-M-\Gamma$ de la première zone de Brillouin Fig 4.1. Les structures de bandes électroniques et les densités des états électroniques partielles (PDOS) du ger-

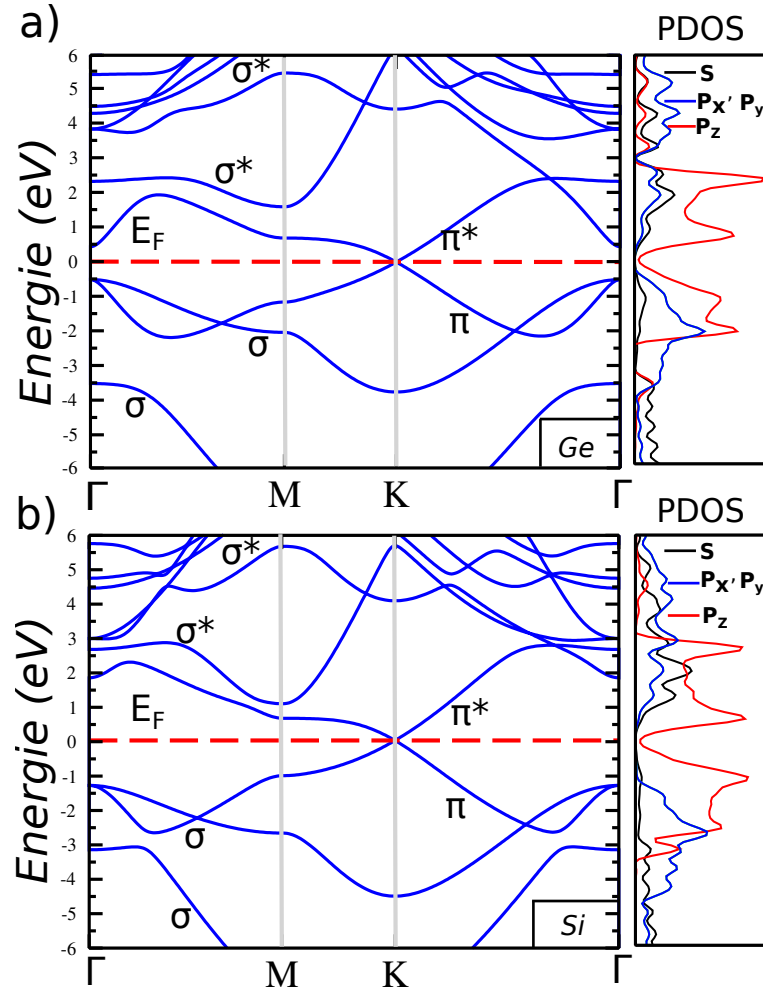


FIGURE 4.2 – Structures de bandes et les densités des états électroniques de (a) germanene et (B) silicene.

manene et du silicene sont représentées sur la figure 4.1. On mentionne que ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment [16, 32, 13, 32]. Les deux monocouches présentent des structures de bandes similaires et ceci s'explique par le fait qu'ils possèdent la même symétrie cristalline C_{3v} . De manière similaire au graphène, les bandes de conduction et de valence de germanene et de silicene se croisent au points non équivalents K et K' et coïncident au niveau de Fermi formant ce qu'on appelle le cône de Dirac. La bande de valence est complètement remplie et contient $2N$ électrons et la bande de conduction est vide, ce qui confère à ces deux matériaux un caractère semimétallique. Les bandes de valence et de conduction possèdent une forme linéaire au point K . Elles vérifient $E(k) = ak$, où k le module de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et a représente la vitesse de Fermi multiplié par la constante du Planck $\hbar$. Les vitesses de Fermi dans le silicene et le

germanene rapportées dans la littérature sont de l'ordre 10^6 [3].

Les porteurs de charges électron-trou aux points K et K' sont symétriques, ce qui implique que $E(q) = E_F \pm \epsilon$. Par conséquent, le silicene et le germanene sont ambipolaires. La projection des densités des états partiels de la figure 4.2 sur leurs structures des bandes respectives montre que les trois branches au dessous de la valeur 2.1 Ha sont constituées des orbitales atomiques s , p_x et p_y . En raison du faible décalage énergétique en elles, ces orbitales s'hybrident pour former des bandes liantes de type σ . Ces dernières sont à l'origine de la nature des liaisons covalentes dans le silicene et le germanene. A l'opposé, les bandes de valence et de conduction au voisinage du niveau de Fermi sont constituées principalement d'orbitales p_z , et partiellement d'orbitales s , l'hybridation entre elles mène à la formation des liaisons liantes π et antiliantes π^* .

4.3 Propriétés structurales et électroniques de germanane et de silicane

4.3.1 Propriétés structurales

Contrairement aux germanene et silicene qui possèdent une seule configuration cristalline, leurs dérivées obtenues par la fonctionnalisation chimique peuvent avoir plusieurs conformations structurales. Il existe deux types de décoration possibles par les atomes d'hydrogène : hydrogénation partielle et hydrogénation complète. Dans la première, les atomes d'hydrogènes sont disposés sur l'une des facettes de la monocouche et dans la deuxième les atomes d'hydrogènes sont disposés sur les deux côtés de la monocouche. En outre, la position d'un atome H par rapport à son proche voisin dans la même maille donne lieu à quatre configurations structurales : conformation chair, armchair, boat et zigzag. Les structures correspondantes sont montrées sur la figure 1.4.

Afin d'étudier l'influence d'un champ électrique extérieur sur les propriétés électroniques et optiques, la première étape est de chercher une configuration réalisable et fonctionnelle expérimentalement. Dans ce contexte, plusieurs résultats publiés précédemment [41, 21] montrent que le silicane et le germanane en configuration chair avec la symétrie C_{3v} sont thermodynamiquement les plus stables comparée aux autres configurations. Pour étudier les propriétés de l'état fondamental du germanane et du silicane nous avons construit les structures du germanane (Ge_2H_2) et silicane (Si_2H_2) à partir du silicene et germanene. La maille élémentaire possède, dans ce cas, deux atomes d'hydrogène supplémentaires. Ces atomes sont placés alternativement au dessus et au dessous des

atomes Ge (Si) donnant lieu à la configuration chair 4.3. L'optimisation de cette structure a été effectuée avec les mêmes paramètres et critères de convergence utilisés dans le cas du germanene et du silicene.

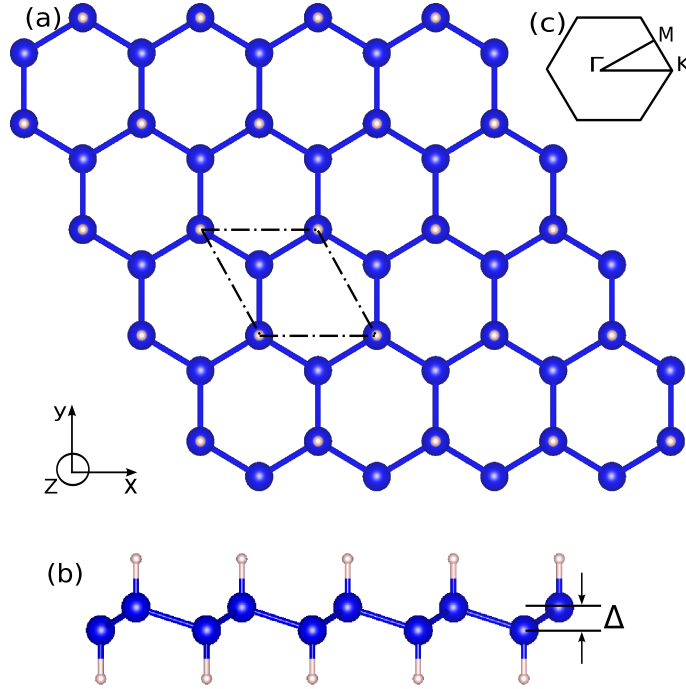


FIGURE 4.3 – (a) Structure atomique (conformation chair) de germanane et silicane dans une supercellule $4 \times 4 \times 1$ (b) distance verticale de buckling Δ . Les atomes Ge (Si) et H sont représentés par des sphères bleues et des sphères blanches, respectivement. (c) La première zone de Brillouin .

Paramètres	a (Å)	d_{X-X} (Å)	d_{X-H} (Å)	Δ (Å)	θ (degrés)	E^{form} eV/atome
Germanane	4.07	2.46	1.55	0.73	107.02	-0.13
Silicane	3.88	2.35	1.50	0.71	107.02	-0.28

TABLE 4.2 – Paramètres structuraux de germanane et de silicane avec a est la constante du réseau, d_{X-X} et d_{X-H} ($X = \text{Ge, Si et C}$) sont les longueurs de liaisons, Δ est la hauteur de flambement et θ est l'angle d'hybridation .

La figure 4.3, montre la structure chair de germanane et de silicane dans une supercellule de dimension $4 \times 4 \times 1$. Les paramètres structuraux obtenus après optimisation de la géométrie sont rassemblés dans le tableau 4.2. Ces valeurs sont en très bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [16, 41, 86]. Par comparaison aux cas du germanene et du silicene, le flambement devient plus prononcé après la fonctionnalisation. Ces struc-

tures illustrent leurs grandes similitudes avec la géométrie plissée du graphane mais avec la légère différence des hauteurs de flambement Δ . Comme on peut le voir, les structures plissées du germanene et du silicene (voir Fig. 4.1) subissent des reconstructions après la décoration avec H . Pour évaluer la stabilité des structures obtenues, nous avons comparé leurs énergies de formation respectives données par la relation $E^{form} = E^1 - E^2 - E^{H_2}$. E^1 et E^2 sont les énergies totales du germanane (silicane) et germanene(silicene) respectivement. E^{H_2} représente l'énergie de la molécule H_2 . Les valeurs obtenues sont -0.13 et -0.28 eV/atome pour le germanane et le silicane, respectivement. La comparaison de ces valeurs montre clairement que le silicane est thermodynamiquement plus stable que le germanane. En outre, l'angle d'hybridation défini par les deux axes portant les liaisons interatomiques d_{x-x} ($x = \text{Ge}$ ou Si) et d_{x-H} est de 107.02° indiquant que l'hybridation du silicane et germanane est de type sp^3 . Dans ce qui suit nous allons voir que cette hybridation a un impact majeur sur les propriétés optoélectroniques.

4.3.2 Propriétés électroniques du silicane et germanane

Les structures des bandes calculées par les deux méthodes DFT et l'approximation GW sont représentées dans la figure 4.4. On peut clairement voir que l'hybridation sp^3

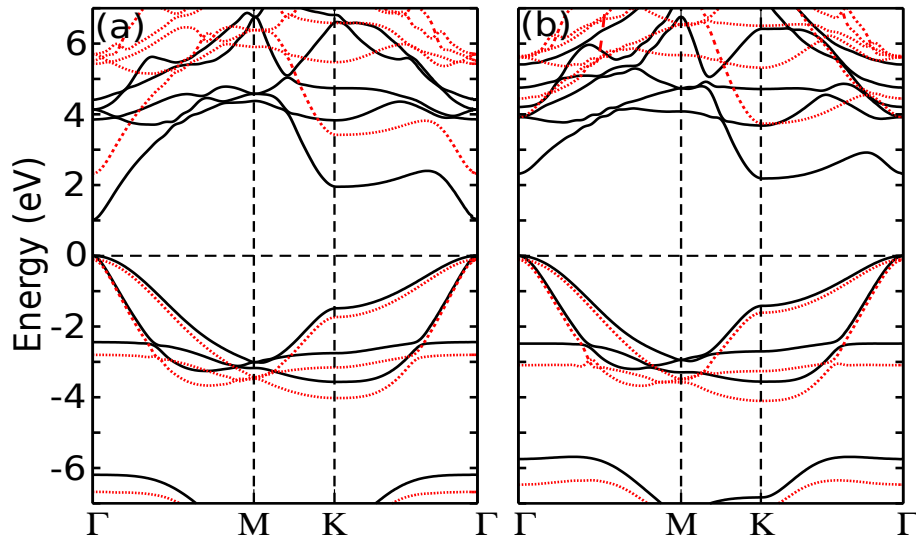


FIGURE 4.4 – Les structures des bandes calculées DFT (lignes noires pleines) et G_0W_0 (lignes rouges discontinues) pour (a) germanane et (b) silicane. Le niveau de Fermi (ligne horizontale discontinue) coïncide avec zéro

des orbitales atomiques de Ge et Si induit l'ouverture de la bande interdite (gap) dans le germanene et le silicene. À l'échelle de la DFT, les dispersion de leurs structures de bandes correspondantes semble être similaires pour des raisons de symétrie C_{3v} . Germa-

nane possède un gap direct de 1.01 eV au point Γ , avec une bande de valence doublement dégénérée. Le silicane se caractérise par une bande interdite indirecte de 2.19 eV au point K et une autre bande interdite directe de 2.32 eV au point Γ avec une bande de valence doublement dégénérée. On note que la faible différence entre le gap direct et le gap indirecte dans le silicane indique que ce matériaux peut être important pour des applications en optoélectronique du fait qu'il est un bon émetteur de la lumière.

Pour explorer d'avantage les propriétés électroniques des deux matériaux, nous avons

Paramètres (eV)	E_{g-GGA}	E_{g-GW}	E_e	E_b
Germanane	1.01	2.42	1.87	0.56
Silicane	2.32	4.01	3.21	0.80

TABLE 4.3 – Paramètres électroniques et optiques du germanane et du silicane. E_{g-GGA} et E_{g-GW} représentent le gap DFT-GGA et GWA, respectivement. E_e et E_b indiquent la position et l'énergie de liaison du premier exciton lié A .

calculé les densités des états électronique (PDOS) montrées à la figure 4.5. Les courbes PDOS montrent que le maximum de la bande valence (VBM) est formé par les orbitales p_x+p_y des états atomiques de Ge(Si). Le minimum de la bande du conduction (CBM) est issu d'une hybridation des orbitales s et p antiliantes des atomes de Ge(Si) avec une contribution négligeable des orbitales s antiliants des atomes H. La VBM est succédée dans la direction des basses énergies par un pic fin localisé à -2,5 eV au dessous le niveau de Fermi. Ce pic est contribué par les orbitales p_z des atomes Ge(Si) et les orbitales H_{1s} avec une faible contribution des orbitales s et p_x+p_y des atomes Ge (Si). La région énergétique au dessus de la CBM est caractérisée par un pic localisé à 4.3 eV. Ce pic est issu principalement de l'hybridation de H_{1s} et des orbitales p antiliantes de Ge(Si). On peut conclure que les bandes de valence et de conduction sont formées par les orbitales atomiques de Ge(Si) et que les atomes H contribuent aux états électroniques loin de la bande interdite. Il est convenable de mentionner le bon accord entre nos résultats et les données théoriques disponibles dans la littérature [87, 88].

Les structures des bandes électroniques GW sont représentées sur la figure 4.4 par des lignes rouges discontinues. Elles montrent que l'inclusion de l'effet de l'interaction électron-électron à travers l'opérateur self-énergie $\Sigma(GW)$, modifie fortement (plus de 80 %) les structures de bandes. Sachant que, la valeur de la bande interdite direct du germa-

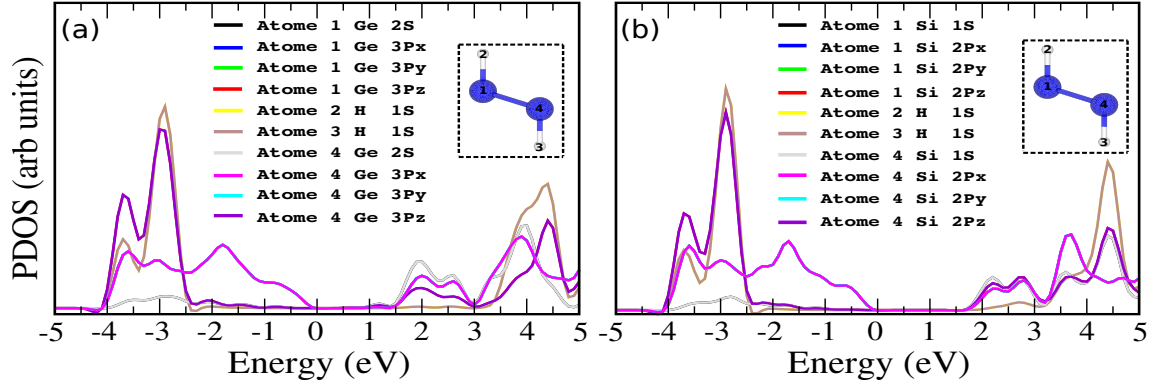


FIGURE 4.5 – Densités des états partielles PDOS pour (a) germanane et (b) silicane.

germanane augmente de 1.01 à 2.32 eV alors que celui du silicane varie de 2.42 à 4.01 eV. Cette caractéristique est en accord étroit avec les précédentes études théoriques[86, 88, 17]. Les fortes corrections des quasi-particules (QP) sur les bandes des énergies obtenues par PBE viennent principalement de la forte interaction électron-électron. Ces interactions qui sont de nature répulsive, i.e signe positive (voir l'équation 3.57), résultent principalement du faible écrantage de la fonction diélectrique dans les matériaux bidimensionnels. ce dernier donne lieu aussi à l'apparition des excitons liés.

4.3.3 Effet du champ électrique sur les structures de bandes du germanane et silicane

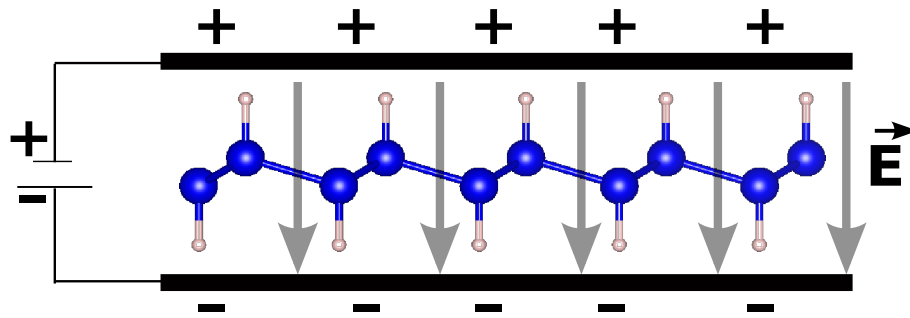


FIGURE 4.6 – Schéma représentatif dumodèle du champ électrique (sawtooth potential) appliqué perpendiculairement à la monocouche du germanane (silicane).

L'effet du champ électrique a été introduit dans nos calculs en utilisant le modèle du capacité électrique (sawtooth potential). Ce modèle (illustré à la figure 4.6) imite l'application d'une différence de potentiel sur les facettes d'un matériau en employant deux électrodes, l'une chargée positivement (cathode) et l'autre chargée négativement (anode)

et entre les deux est placé le matériau qui va subir l'intensité du champ électrique. On note que dans le cadre de ce modèle, le champ électrique sera systématiquement appliqué dans la direction perpendiculaire aux surfaces du germanane et du silicane. En outre, les conditions aux limites fixes dans la direction perpendiculaire aux feuillets donne lieu l'apparition d'un champ électrique induit sur la surface de la monocouche. Pour éliminer cet effet indésirable, nous avons ajouté des corrections dipolaires dans le calcul du potentiel ionique [89]. On mentionne que les calculs en présence du champ électrique ont été introduits après l'optimisation de la géométrie.

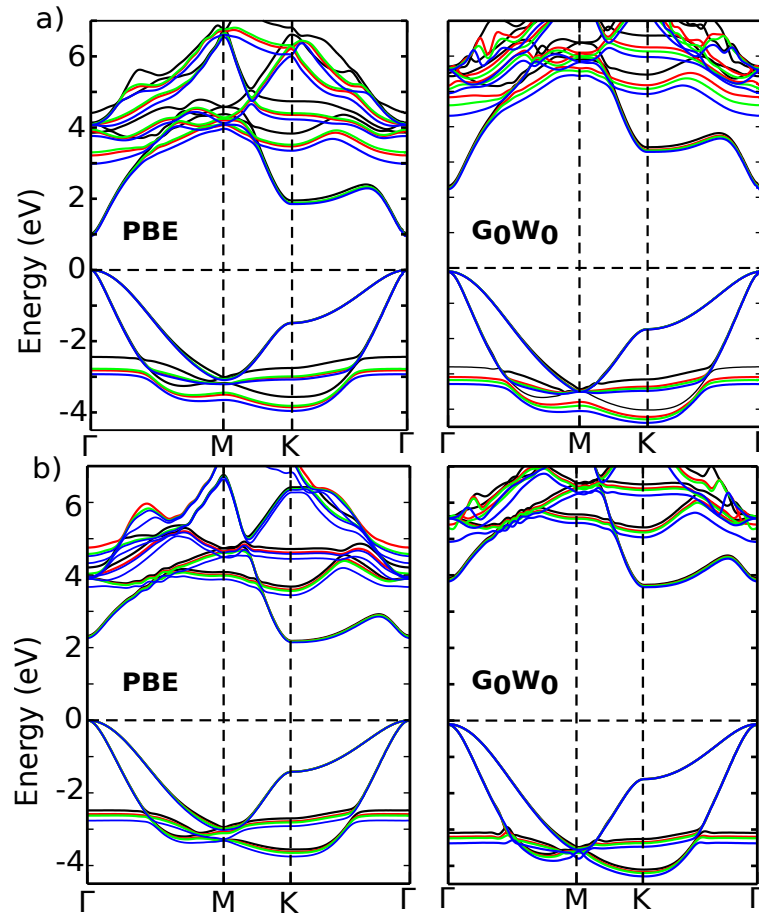


FIGURE 4.7 – Structures de bandes PBE et G_0W_0 calculées sous l'effet du champ électrique pour (a) germanane et (b) silicane. $E=0.0\text{V}/\text{\AA}$ (lignes noires), $E=0.1\text{V}/\text{\AA}$ (lignes rouges), $E=0.5\text{V}/\text{\AA}$ (lignes vertes) et $E=1.0\text{V}/\text{\AA}$ (lignes bleues).

Les figures 4.7, (a) et (b) représentent les structures de bandes des monocouches calculées par la DFT (PBE) et la GWA pour les valeurs des intensités du champ électrique suivantes 0.0, 0.1, 0.5 et 1.0 $\text{V}/\text{\AA}$. Les résultats obtenus montrent que les bandes d'éner-

gies possèdent qualitativement des réponses similaires au champ électrique. On peut voir clairement que le champ électrique fait pousser l'ensemble des bandes de conduction et de valence vers les basses énergies. Cette effet est très remarquable pour les bandes de valence et de conduction situées loin du gap. Le décalage de la deuxième bande de valence (VBM-1) et de la deuxième bande du conduction (CBM+1) est estimée entre 0.3 et 1.0 eV, approximativement. En outre, La CBM s'avère peut sensible alors que la VBM reste presque inchangée. En fait, le décalage des bandes d'énergie sous l'effet du champ électrique est attribué à l'effet de Stark découvert en 1930 par le physicien allemand Johannes Stark lors son expérience sur l'atome d'hydrogène. Il trouva que l'application d'un champ électrique intense sur un tube contenant des atomes d'hydrogènes conduit au déplacement des raies spectrales émises par les atomes H. En effet, ce phénomène est analogue à l'effet Zeeman dans le magnétisme. Cet effet s'explique par le fait que le moment cinétique totale $\vec{J}$ d'un atome donné cesse de se conserver, alors que les états obtenus par la projection de $\vec{J}$ dans la direction du champ $\vec{E}$ (M_J) se conservent. Ceci conduit à la levée de la dégénérescence partielle et par conséquence à l'apparition des états M_J distincts dans la direction de $\vec{J}$. On note que cet effet est remarquable dans les matériaux semiconducteurs tels que les nanotubes de boron de nitrure (BNNTs) et les monocouches des métaux de transitions déchalco-gène (TMDCs) [24].

Pour examiner l'évolution des bandes d'énergies en fonction le champ électrique, nous avons calculé les densités des états partielles pour les mêmes valeurs du champs électrique, les PDOS obtenues sont représentées sur la figure 4.8. Ces courbes montrent que le champ électrique a un impact négligeable sur les bandes de valence et de conduction. Cependant, l'application d'un champ électrique induit des changements significatifs dans les liaisons Ge-H (Si-H) sur l'une des facettes de la monocouche (côté ou le potentiel est élevé) conduisant à la levée de la dégénérescence des orbitales P_z des atomes Ge(Si). Les liaisons Ge-H (Si-H) sur l'autre facette de la monocouche (faible potentiel) reste presque inchangées. La cause de ce comportement est les atomes H chargés négativement qui écrantent largement le champ E , et donc sa faible influence sur les autres atomes.

La figure 4.9 montre l'évolution de la largeur du gap en fonction du champ électrique $\Delta E_g(E)$. La variation du gap en présence du champ électrique E est donnée par l'expression $\Delta E_g(E) = E_g(E) - E_g(0)$. $E_g(0)$ représente la largeur du gap en l'absence du champ électrique et $E_g(E)$ désigne la valeur du gap en présence du champ électrique. Pour les deux matériaux, nous avons trouvé que le gap diminue légèrement (quelques meV) avec l'augmentation de l'intensité du champ électrique. La reponse du germanane à l'application du champ électrique est plus sensible que celle du silicane. Ce comportement peut

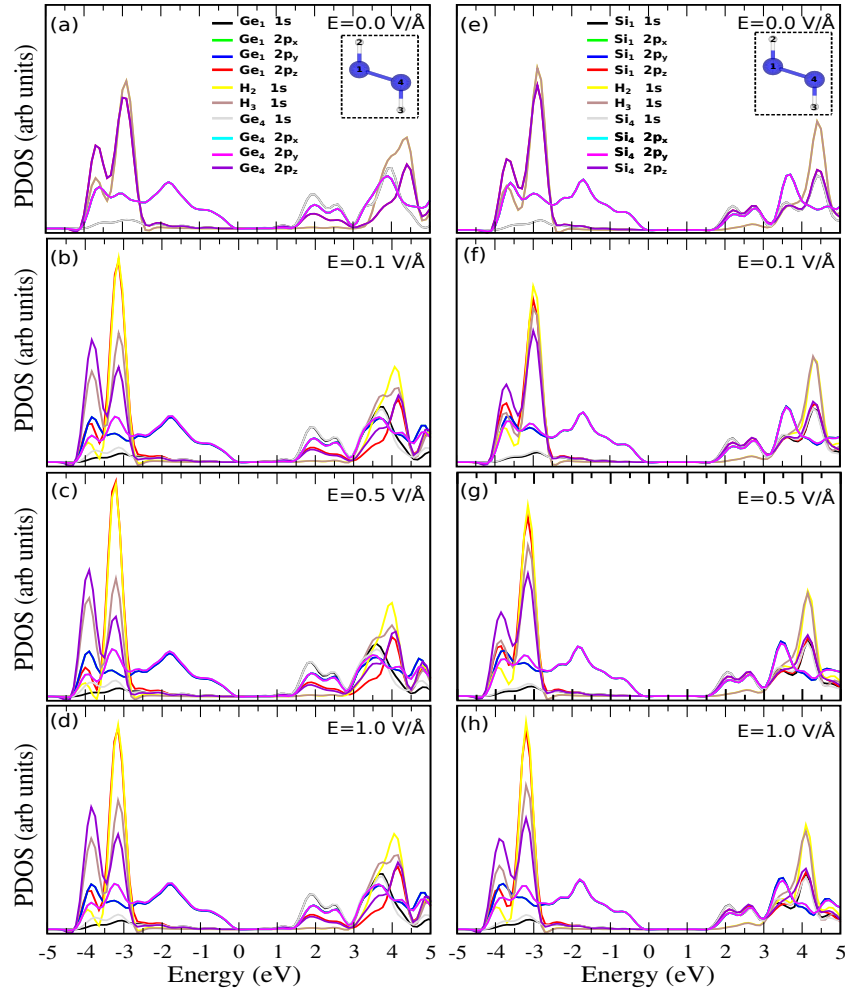


FIGURE 4.8 – Les densités des états partielles (PDOS) sous différents intensités du champ électrique. Germanane est représenté par les figures à gauche (a, b, c et d). Silicane représenté par les figures à droite (e, f, g et h).

être dû au fait que l'atome du germanium est un atom lourd, et par conséquent ses électrons se comportent d'une manière différente en présence du champ électrique comparé à ceux de l'atome de silicium (atome léger) due l'effet relativiste. Nous observons aussi que les gaps des monocouches ne diminuent pas significativement même à des intensité très élevées du champ ($\approx 1 \text{ V}/\text{\AA}$) Ce qui reflète la robustesse des propriétés électroniques du le germanane et du silicane. L'inclusion de l'effet électron-électron ne change pas cette tendance. Pour comparer la variation des gaps GW et DFT en fonction de l'intensité du champ électrique, nous avons calculé la différence $\Delta E_g(\text{GW})$ et $\Delta E_g(\text{DFT})$ entre la valeur minimale $E = 0 \text{ V}/\text{\AA}$ et la valeur maximale $E = 1 \text{ V}/\text{\AA}$ du champ électrique. Les résultats obtenus montrent que cette variation est d'environ 29 meV et 20 meV pour le germanane et le silicane, respectivement. Ces valeurs montrent bien qu'elles sont très faibles et in-

comparables aux largeurs des gaps. Par conséquent, il est difficile de réduire le gap à 0 eV pour avoir un caractère métallique dans le germanane et le silicane.

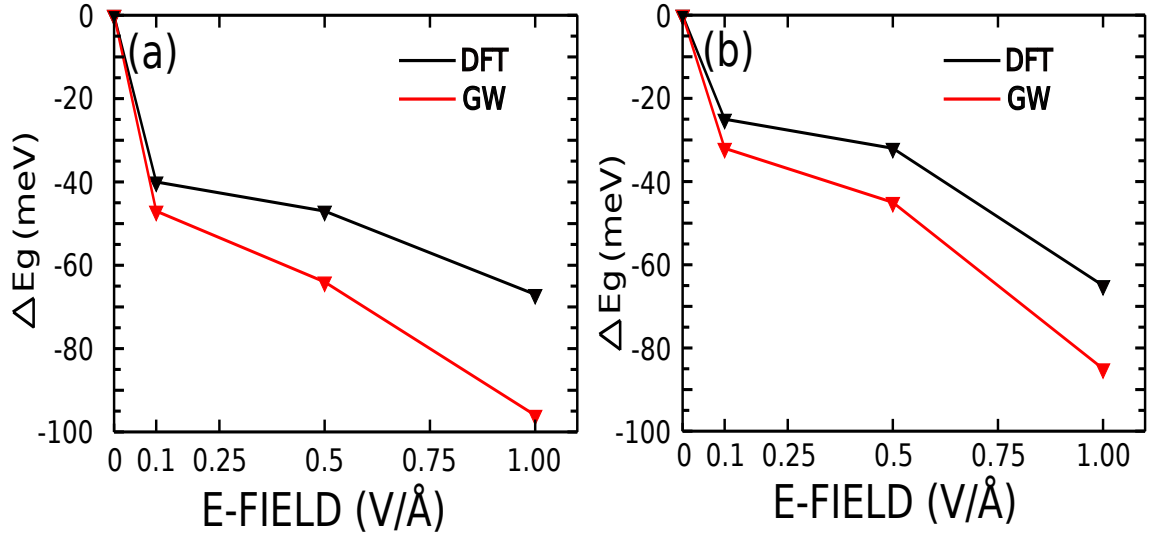


FIGURE 4.9 – Variation de la bande interdite ΔE_g (meV) sous l'effet du champ électrique aux niveaux de la DFT et G_0W_0 pour (a) germanane et (b) silicane. $\Delta E_g = E_g(E) - E_g(0)$.

4.4 Propriétés optiques de germanane et de silicane

4.4.1 Spectres d'absorption optique du germanane et silicane

Dans la figure 4.10, les spectres d'absorption optiques sont obtenus à partir des calculs des parties imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ des fonctions diélectriques par le biais de deux approches théoriques différentes. La première approche est l'approche GW+RPA (lignes rouges) où les spectres résultants sont calculés dans le cadre de l'approximation de la phase aléatoire (RPA) à partir des énergies des QP ϵ^{QP} . Cette approximation décrit les transitions optiques permises (les transitions verticales) entre les énergies des QP des bandes de valence et de conduction en utilisant la règle d'or de Fermi. Son expression est donnée par :

$$\epsilon_2(\omega) \propto \int_{1BZ} dk \sum_{v,c} |D_{vk,ck}|^2 \delta(\epsilon_{ck}^{QP} - \epsilon_{vk}^{QP} - \omega) \quad (4.1)$$

Où l'intégrale est effectuée sur la première zone du Brillouin, v et c représentent, respectivement, les bandes de valence et de conduction. $D_{vk,ck}$ représente les éléments de la matrice dipolaire entre deux états d'énergie ϵ_{vk}^{QP} et ϵ_{ck}^{QP} , respectivement.

Due au large effet de la dépolarisation dans la direction perpendiculaire (Z) au plan des matériaux 2D, nous avons calculé la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ seulement pour la polarisation de la lumière parallèle au plan de la monocouche (X). On note, qu'en raison de la symétrie plane (les directions X et Y) les propriétés optiques sont isotropes. Les spectres RPA obtenues montrent l'absorption optique dans les deux matériaux survient au voisinage du gap QP (la ligne bleu en discontinu dans la figure 4.10). Les pics majeurs situés au voisinage 5.4 et 5.7 eV pour le germanane et le silicane respectivement, correspondent aux maximums des densités jointes au point Γ . En général, les spectres obtenus dans ce cas ne montrent aucune caractéristique significative au voisinage du gap QP indiquant un faible chevauchement entre les fonctions d'ondes des états électroniques des bandes de valence et de conduction. La deuxième approche est l'approche GW+BSE dans laquelle l'interaction coulombienne entre les paires électron-trous est incluse dans le calcul du spectre d'absorption (cette interaction est négligée dans le cadre de l'approximation RPA). Les spectres d'absorption optiques BSE du germanane et du silicane montrent un décalage vers le rouge du profil spectral par rapport au spectre RPA (qui ignore les effets excitoniques). Notre calcul montre une redistribution de la force de l'oscillateur et un décalage rigide du spectre vers les basses énergies avec apparition des résonances excitoniques au dessous de «l'onset» du continuum de transition à une seule particule.

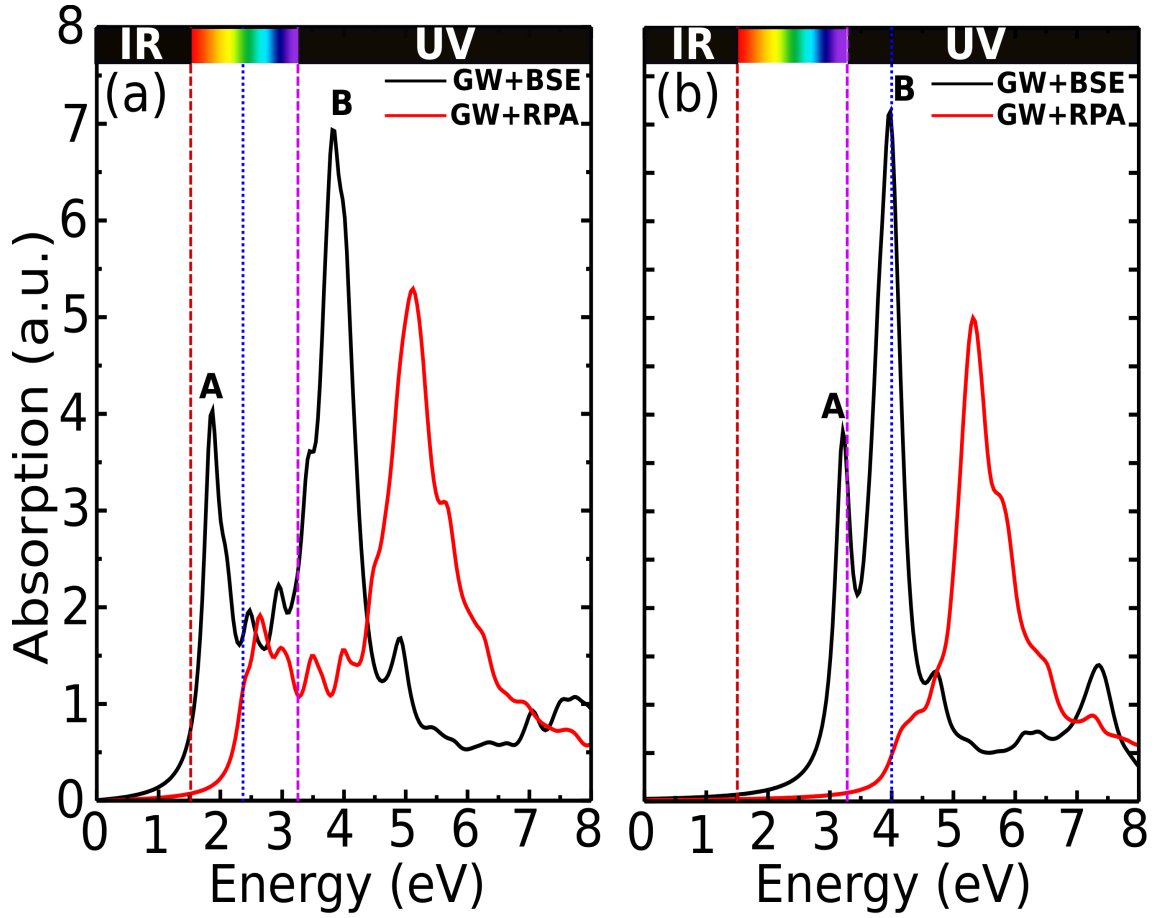


FIGURE 4.10 – Spectres d’absorption optiques de (a) germanane et (b) silicane calculés par dans le cadre des approximations GW+RPA et GW+BSE. La ligne bleue discontinue indique le gap GW, les labels A et B représentent le premier pic excitonique lié et le pic excitonique majeur, respectivement.

Le spectre d’absorption du silicane montre un pic majeur autour 4 eV (indiqué par B dans figure 4.10). Ce pic provient des transitions électroniques entre les états VBM et CBM+1 au point Γ . Les états VBM et VBM+1 sont doublement dégénérés avec un caractère prédominant $p_x + p_y$ (voir la figure 4.5 (b)). Comme résultat, cet exciton lié est doublement dégénéré avec une énergie de liaison E_b de 100 meV. A basses énergies loin du gap QP, l’exciton optiquement actif (brillant) situé à 3.21 eV indiqué par A dans la figure 4.10 a une énergie de liaison E_b de 0.8 eV. Cet exciton est dégénéré avec un exciton inactif (sombre) qui possède une force d’oscillateur faible résultante des transitions verticales entre les deux bandes de valence les plus élevée (VBM et VBM+1) et la CBM aux voisinage Γ . L’exciton sombre résulte des transitions entre la VBM et la CBM. Il est important de noter que la force de l’oscillateur de l’exciton A et celle de l’exciton sombre

s'inversent quand la direction de la propagation de la lumière change. Ce comportement provient de la symétrie des états électroniques qui contribuent à la formation des liaisons excitoniques[15].

Le spectre d'absorption optique BSE du germanane montre aussi un pic majeur (indiqué par B) situé autour de 4 eV. Ces excitations sont originaires de plusieurs transitions de la VBM et la troisième bande de conduction (CBM+2), où l'état CBM+2 est doublement dégénéré avec un caractère prédominant $p_x + p_y$ (voir la figure 4.5 (a)). Le premier exciton optiquement actif A à 1.87 eV est aussi dégénéré avec un autre exciton sombre. Son énergie de liaison est $E_b = 0.56$ eV. Dans les deux monocouches, l'énergie de liaison forte de l'exciton reflète le faible écrantage de la fonction diélectrique. Il est à noter que nos résultats sont en bon accord avec ceux rapportés précédemment [88, 17].

Comme nous l'avons montré dans la section précédente, la CBM du germanane (silicane) est formée principalement par les orbitale p (voir la figure 4.10). Cette caractéristique donne lieu aux excitons dits de première classe due à la contribution intra-atomique forte qui renforce les éléments de la matrice dipolaire. On note que ce type d'excitons ne peuvent pas émerger dans le graphane (dipôle interdit) due au caractère H_s de la CBM de ce dernier donnant lieu aux excitons dits de deuxième classe.

4.4.2 Effet du champ électrique sur les spectres d'absorption optique du germanane et silicane

Dans cette partie de notre travail, nous allons présenter l'essentiel des résultats obtenus de l'étude de l'évolution des spectres d'absorption optique BSE sous l'effet du champ électrique appliqué. Les spectres BSE du germanane et silicane sont montrés à la figure 4.11 (a) et (b). Les structures sont soumises à des champs électriques appliqués parallèlement au vecteur surface $\mathbf{z}$. Pour chaque monocouche, des intensités du champ électrique de 0, 0.1, 0.5 et 1.0 V/Å sont considérées et indiquées par des lignes noire, rouge, verte et bleue, respectivement.

L'énergie de liaison de l'exciton lié A augmente avec l'intensité du champ électrique $\mathbf{E}$ due à l'effet de Stark. La valeur du décalage de Stark dépend de l'énergie de liaison à $\mathbf{E} = 0$ $\delta E_b = E_b(\mathbf{E}) - E_b(\mathbf{E}(0))$. Pour la valeur maximale de 1.0 V/Å, nous avons trouvé que les décalages de Stark sont de 20 et 10 meV pour le germanane et silicane, respectivement, ce qui traduit le faible écrantage de la fonction diélectrique, principalement par les électrons de valence. La force de l'oscillateur de son pic présente de petites variations avec l'augmentation du champ électrique, reflétant le faible effet du champ électrique sur les paires électron-trou.

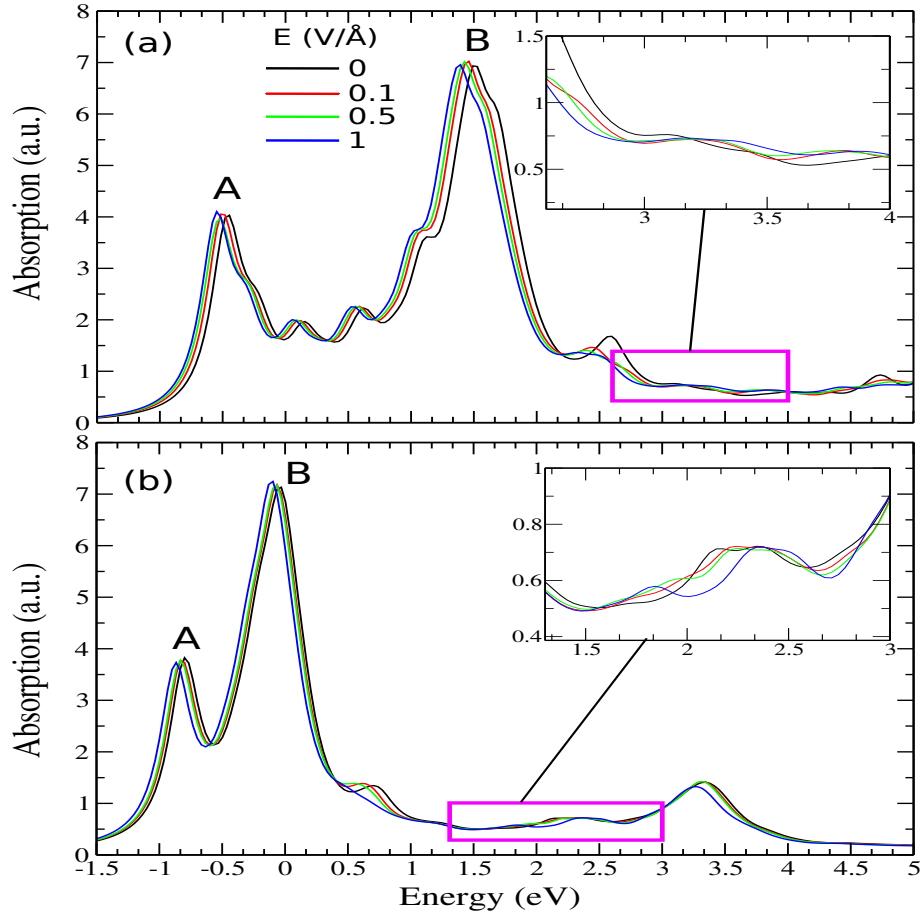


FIGURE 4.11 – Spectres d’absorption optiques BSE (a) germanane et (b) silicane. La position du gap QP coïncide avec zéro. La partie encadrée montre des oscillations induites par l’effet de Franz-Keldysh au dessus du gap QP.

La cause de ce comportement est les atomes d’hydrogène chargés négativement qui font que le champ électrique n’interagit que faiblement avec les atomes de Ge (Si) à partir desquels cet exciton de première classe est créé. En conséquence, l’amplitude de la fonction d’onde de l’exciton lié A est peu réduite. Le mécanisme décrivant l’interaction entre les excitons et le champ électrique est très complexe. Malgré que l’exciton est électriquement neutre, il peut être polarisé par un champ électrique en éloignant l’électron de son trou, créant un champ dipolaire. Ce dernier peut interagir avec le champ électrique extérieur en exerçant une force sur l’exciton. Il est important de noter que le premier exciton lié A peut être observé même pour une intensité du champ électrique très forte de $1.0 \text{ V}/\text{\AA}$. On conclut dans ce cas que la dissociation de cet exciton en paires d’électron-trou libres nécessite des intensités extrêmement fortes. Cela suggère que l’on devrait pouvoir observer expérimentalement l’effet Stark excitonique dans le germanane et le silicane.

L'effet de Franz-Keldysh [90] dans les spectres d'absorption BSE pour les deux monocouhes a été également observé. On note que l'apparition de ce dernier a été confirmée précédemment dans les matériaux semiconducteurs massifs [91, 92, 93]. En résumé, cet effet s'exprime par l'apparition d'une absorption dans le gap et des oscillations caractéristiques dans le spectre d'absorption au dessus du gap. Dans la figure 4.11, cet effet est observé autour de 3 eV et 1.5 eV au dessus du gap pour le germanane et silicane, respectivement. Nous pouvons voir qu'il n'y a pas d'absorption supplémentaire induite par le champ au dessous du gap. Dans le continuum au-dessus du gap, cependant, les caractéristiques spectrales oscillatoires sont clairement observées. Un tel effet de Franz-Keldysh « tronqué » n'a pas été rapporté auparavant. Il ne se manifeste que par des oscillations caractéristiques induites dans le spectre d'absorption au-dessus du gap. Ce comportement unique de l'effet Franz-Keldysh est une conséquence de l'effet d'écrantage qui empêche le champ électrique d'induire des absorptions supplémentaires au dessous du gap. En d'autres termes, l'absence de cette composante d'absorption est due aux atomes H négativement chargés qui rendent cette région spectrale non susceptible à l'effet du champ électrique externe. En conséquence, l'absorption est non affectée près du bord de la bande rendant ainsi l'effet dominant du champ électrique est le décalage de Stark. Par conséquent, on peut bénéficier de cette caractéristique d'autant plus que ces matériaux ont pics excitoniques dans la partie visible du spectre optique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail de thèse, nous avons eu comme objectif d'étudier l'impact du champ électrique sur les structures électroniques des monocouches du germanane et silicane obtenus par hydrogénation complète de germanene et de silicene, respectivement. Premièrement, nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques du germanene et du silicene. Nous avons trouvé à partir d'un calcul de structures de bandes que ces deux matériaux sont des métaux avec des structures de bandes présentant une dispersion similaire à celle du graphène.

Les calculs des structures des bandes et les corrections quasiparticules indiquent que l'hybridation sp^3 des orbitales du germanium et du silicium ont causé l'ouverture d'un gap du germanene et du silicene. Le germanane est trouvé être un semiconducteur à gap direct de 1.01 eV au centre de la première zone de Brillouin Γ . Le silicane est caractérisé par un gap direct de 2.19 eV au point Γ et un gap indirect de 2.42 eV au point K. Il est bien connu que la DFT sous-estime les valeurs du gap à cause du mauvais traitement de l'interaction électron-électron. Pour y remédier, les effets de la self-énergie électron-électron ont été inclus en utilisant l'approximation GW. Nos calculs ont montré que l'inclusion de cette interaction modifie fortement (plus 80%) les largeurs des gaps. Les valeurs des gaps directs sont évaluées à 2.42 et 4.01 eV pour le germanane et le silicane respectivement. Les spectres d'absorption optiques de germanane et de silicane ont été obtenus par le calcul des parties imaginaires des fonctions diélectriques via deux approches différentes. La première approche est l'approximation de la phase aléatoire de Hartree (RPA) basée sur la règle d'or de Fermi. Les spectres RPA obtenus ne montrent aucune singularité caractéristique, à l'exception de la description de différentes transitions électroniques entre les états de conduction et les états de valence des quasiparticules. La deuxième approche consiste à résoudre les équations de Bethe Salpeter BSE basées sur la fonction de Green à deux particules. Les spectres BSE obtenus montrent que la réponse optique du germanane et du silicane est dominée par les effets excitoniques. Les premiers excitons liés sont

caractérisés par des énergies de liaison de 0.56 et 0.80 eV pour le germanane et le silicane, respectivement.

L'effet du champ électrique sur les propriétés électroniques et l'absorption optique du germanane et du silicane a été effectué. Le champ électrique a été introduit après optimisation de la géométrie via le modèle capacité électrique et appliqué perpendiculairement aux surfaces des monocouches. Nos calculs ont montré que les structures de bandes électroniques du germanane et du silicane sont difficilement modulables par un champ électrique extérieur. De plus la bande interdite des deux matériaux ne peut pas atteindre zéro même à des intensités de champ extrêmement élevées. Nous avons également étudié les excitons et les spectres d'absorption du germanane et du silicane en présence d'un champ électrique. Nos calculs prédisent un décalage de Stark pour le pic de l'exciton fondamental, qui est de l'ordre de 20 meV (10 meV) pour le germanane (silicane) pour des champs de 1 V/Å. De plus, une perte négligeable de son intensité avec le champ a été révélée indiquant que des champs électriques très forts sont nécessaires pour que cet exciton se dissocie en paires électron-trou libres. Nos résultats suggèrent que l'effet Stark excitonique peut encore être observé même à des champs électriques plus importants. Enfin, nous avons constaté que l'effet d'écran empêche le champ d'induire une absorption au dessous du gap quasiparticule et par conséquent, l'effet Franz-Keldysh ne se manifeste que par des oscillations au-dessus du gap.

Les résultats exposés dans ce travail de thèse sont obtenus par voie *ab-initio*. Les calculs des propriétés de l'état fondamentale ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et ceux des états excités sont calculés par la méthode de la fonction de Green (GWA) dans le cadre de la théorie des perturbation à plusieurs corps.

ANNEXES

ANNEXE A

TESTS DE CONVERGENCE DFT

Tests de convergence de l'énergie de coupure

Comme nous avons vu dans la section relatives aux détails des calculs, les propriétés physiques de l'état fondamental des matériaux étudiés ont été obtenus par des calculs DFT. Pour obtenir des résultats fiables tout en réduisant le temps de calcul et les ressources des calculs allouées (capacité de stockage des CPU), le passage par des tests de convergence est intuitif. En premier lieu, nous avons effectué des tests de convergence

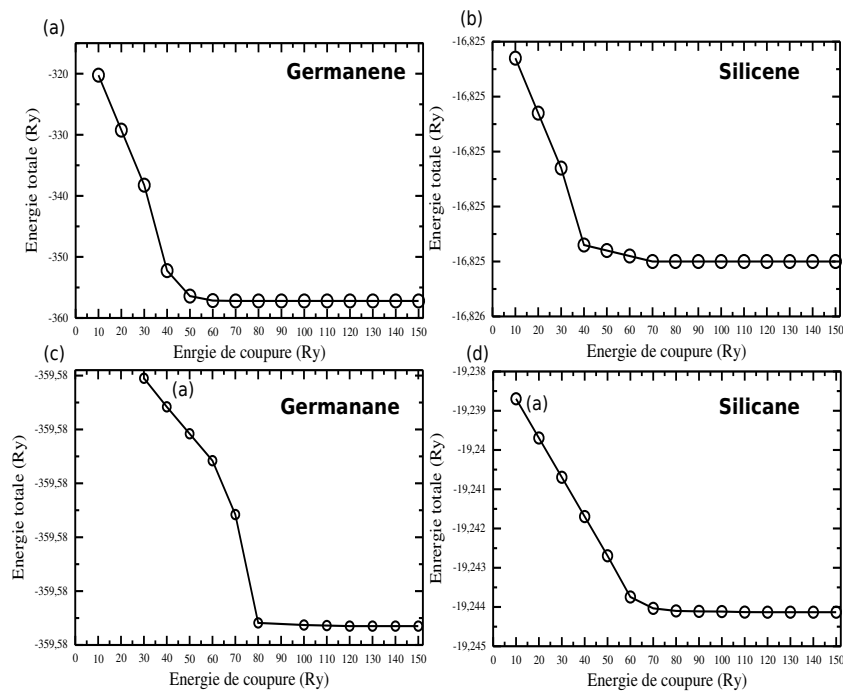


FIGURE 4.12 – Tests de convergence de l'énergie totale en fonction l'énergie de coupure maillage de Monkhorst-Packour (a) germanene, (b) silicene, (c) germanene et (d) silicane.

de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure. Les figures 4.12 [a-d] présentent les courbes obtenues pour le germanene (a) silicene (b), germanane (c) et silicane (d). Les résultats montrent que le minimum de l'énergie totale correspond à l'énergie de coupure de 80 Ry pour tous les matériaux.

Tests de convergence des points-K

Afin de réduire le temps de calcul et alléger la mémoire de stockage, en gardant l'exactitude dans nos calculs, nous avons aussi utilisé la technique de Monkhorst-Pack pour réduire le nombre des points K inclus dans la sommation de la fonction d'onde dans la première zone de Brillouin. Dans ce cas, les points qui possèdent la même symétrie sont réduits en un seul point. Les courbes 4.13 (a-d) présentent les résultats des tests

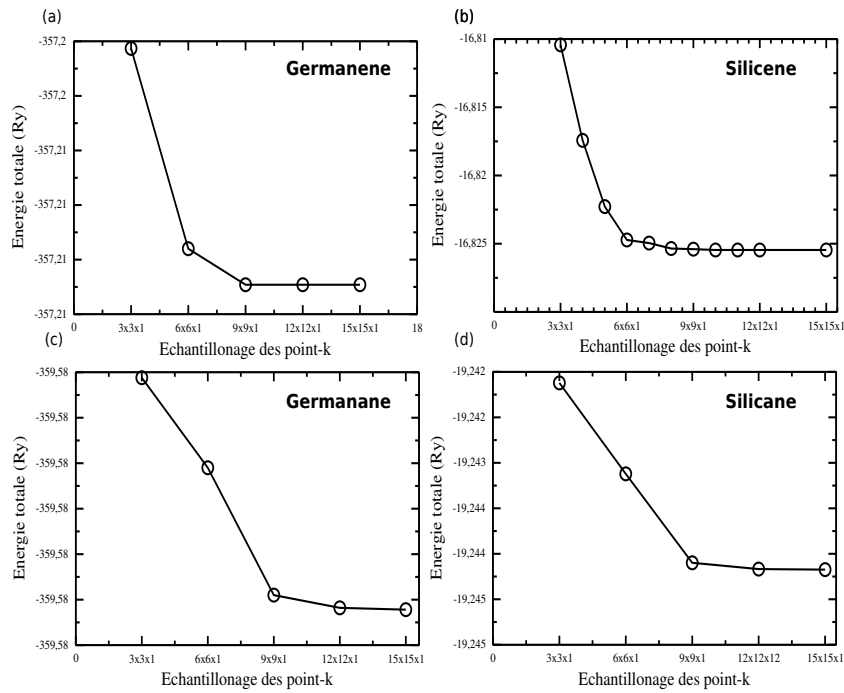


FIGURE 4.13 – Tests de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points-K pour (a) germanene, (b) silicene, (c) germanane et (d) silicane.

de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de de points K (N_{Kx} , N_{Ky} , N_{Kz}) pour germanene (a) silicene (a), germanane (c) et silicane (d). Les résultats obtenus montre que l'échantillonnage ($9 \times 9 \times 1$) correspond au minimum de l'énergie totale pour tous les matériaux.

Testes de convergence de vide (vacuum)

Afin de réaliser une structure bidimensionnelle, il est nécessaire de générer une supercellule compatible avec la structure atomique demandée. Dans le cas des monocouches, nous avons utilisé une supercellule hexagonale ou les conditions aux limites périodiques ont été maintenues dans la direction perpendiculaire au plan de la monocouche par l'introduction d'un vide. Ce vide doit être suffisamment grand pour éliminer les interactions coulombiennes des orbitales atomiques entre deux cellules adjacentes. Pour ce faire, nous avons calculé l'énergie totale de système en fonction de la distance intercouches c . Quatre valeurs de c ont été utilisées dans ce test qui sont 10, 15, 20 et 25 Å. Les résultats (tableau 4.4) montrent que la distance intercouche $c=20$ Å est suffisante pour assurer l'isolation des monocouches.

La distance c (Å)	Énergie totale (Ry) germanene	Énergie totale (Ry) silicene	Énergie totale (Ry) germanane	Énergie totale (Ry) silicane
10	-357.198	-16.819	-359.574	-19.234
15	-357.211	-16.825	-359.587	-19.245
20	-357.212	-16.826	-359.589	-19.246
25	-357.212	-16.826	-359.589	-19.246

TABLE 4.4 – Variation de l'énergie totale en fonction la distance intercouche c pour le germanene, le silicene, le germanane et le silicane.

ANNEXE B

TESTS DE CONVERGENCE DE LA GW ET DE LA BSE

Tests de convergence GWA

Généralement, les équations et les quantités impliquées dans le calcul des propriétés optiques sont très difficiles à résoudre en raison de leur interdépendance d'une part et à cause de la nature du formalisme mathématiques de la théorie de la perturbation à plusieurs corps-N (MBPT) d'autre part. Ceci rend les calculs très coûteux en termes du temps de calcul et de la capacité de stockage des processeurs (CPU). Pour alléger ces calculs tout en préservant la précision des résultats, il est nécessaire d'effectuer des tests de convergence à plusieurs niveaux. Dans notre cas avec le code de calcul Yambo, la première étape consiste à s'assurer la convergence de la fonction diélectrique. Son expression est la suivante :

$$\epsilon_{GG'}^{-1}(q, \omega) = \delta_{GG'} + v(q + G)\chi_{GG'}(q, \omega) \quad (4.2)$$

où : $v(q + G)$ représente le potentiel coulombien et $\chi_{GG'}$ décrit la susceptibilité calculée dans l'approche de Hartree (RPA). Son expression s'écrit comme suit :

$$\chi_{GG'}(q, \omega) = [\delta_{GG'' - v(q+G'')}\chi_{GG'}^0(q, \omega)]^{-1}\chi_{G''G'}^0(q, \omega). \quad (4.3)$$

χ_0 est la susceptibilité calculée dans l'approximation des particules indépendantes (IP). On note que χ_0 possède la forme d'un produit de deux fonctions de Green non perturbées $G_0.G_0$, où G_0 est construite à partir des valeurs propres et des fonctions propres de Kahn-Sham. L'expression de la susceptibilité dans l'approximation IP est donnée par :

$$\chi_{GG'}^0(q, \omega) = 2 \sum_{nn'} \int_{BZ} \frac{dk}{(2\pi)^3} \rho_{n'nk}^*(q, G) \rho_{n'nk}(q, G') f_{nk-q} (1 - f_{n'k}) \times \left[\frac{1}{\omega + \epsilon_{nk-q} - \epsilon_{n'k} + i0^+} - \frac{1}{\omega + \epsilon_{n'k} - \epsilon_{nk-q} - i0^+} \right] \quad (4.4)$$

avec

$$\rho_{nn'}(k, q, G) = \langle nk | e^{i(q+G).r} | n'k - q \rangle. \quad (4.5)$$

Cette équation contient une sommation sur les vecteurs de réseau réciproque $\vec{G}$ qui décrivent le nombre d'ondes planes incluses dans la fonction de Green G_0 . Comme elle contient aussi une sommation sur les bandes de conduction inoccupées, le premier test de convergence s'effectue sur le nombre d'ondes planes (les vecteurs $\vec{G}$) et le deuxième test se fait sur le nombre de bandes de conduction inoccupées. Le troisième test concerne le nombre de vecteurs $\vec{G}$ inclus dans la fonction diélectrique $\epsilon(q, \omega)$ dans l'approximation de Hartree (RPA).

Les résultats des tests de convergence obtenus pour le germanane et le silicane sont regroupés dans les figures 4.14 et 4.15.

Test de convergence de ϵ dans l'approximation des particules indépendantes (IP)

À ce niveau, nous avons effectué deux calculs. Le premier concerne la variation de la partie réelle (ϵ_1) et de la partie imaginaire (ϵ_2) en fonction du nombre d'ondes planes (énergie de coupure). Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 4.14 (a) et (d) et 4.15 (a) et (d). Nous avons trouvé que ϵ converge pour la valeur 27 Ha et 28.8 Ha dans le cas du germanane et du silicane respectivement. On note que les valeurs obtenues représentent approximativement 10000 ondes planes incluses dans le calcul.

Le deuxième test de convergence correspond à la variation de ϵ en fonction du nombre des bandes de conduction inoccupées incluses dans la fonction χ_0 . Les résultats obtenus sont représentés par (b) et (e) dans les figures 4.14 et 4.15. Nous avons trouvé que ϵ converge pour 50 bandes dans le germanane et le silicane.

Test de convergence de $\epsilon(q, \omega)$ dans l'approximation de Hartree (RPA)

L'objectif de ce test est de réduire l'extension spatiale de la fonction diélectrique en limitant le nombre de vecteurs $\vec{G}$ inclus dans le calcul $\epsilon(q, \omega)$ de l'équation 4.2. Les résultats obtenus sont représentés par (c) et (f) dans les figures 4.14 et 4.15. Nous avons trouvé dans ce cas que la valeur de 4 Ha est suffisante pour assurer la convergence de ϵ dans le germanane et le silicane.

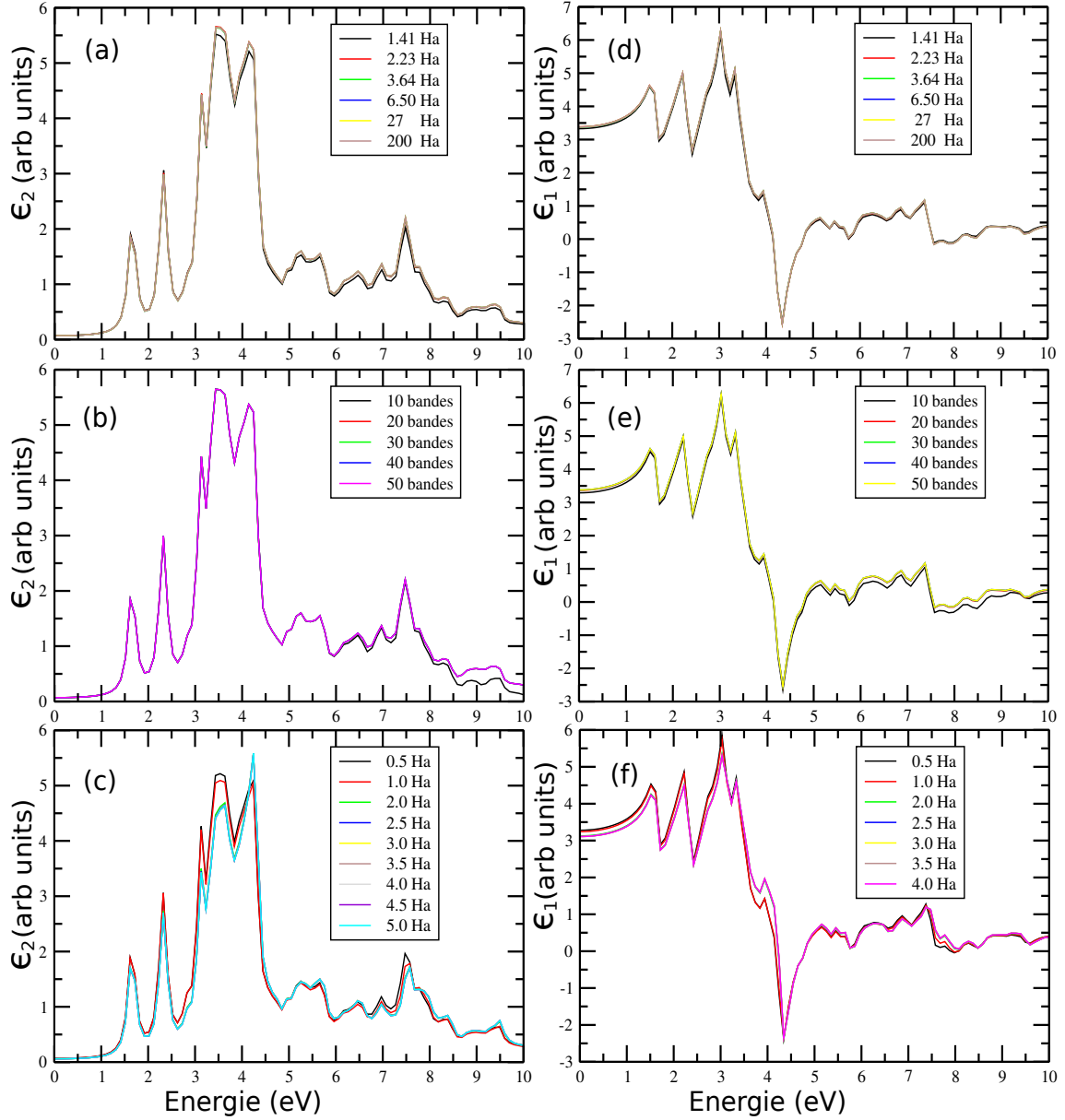


FIGURE 4.14 – Convergence de la partie réelle ϵ_1 et de la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique dans le germanane. Les figures (a) et (d) représentent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction l'énergie de coupure. Les figures (b) et (e) représentent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction nombre des bandes de conduction inoccupées et les figures (c) et (f) montrent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction des vecteurs de réseau réciproque $\vec{G}$.

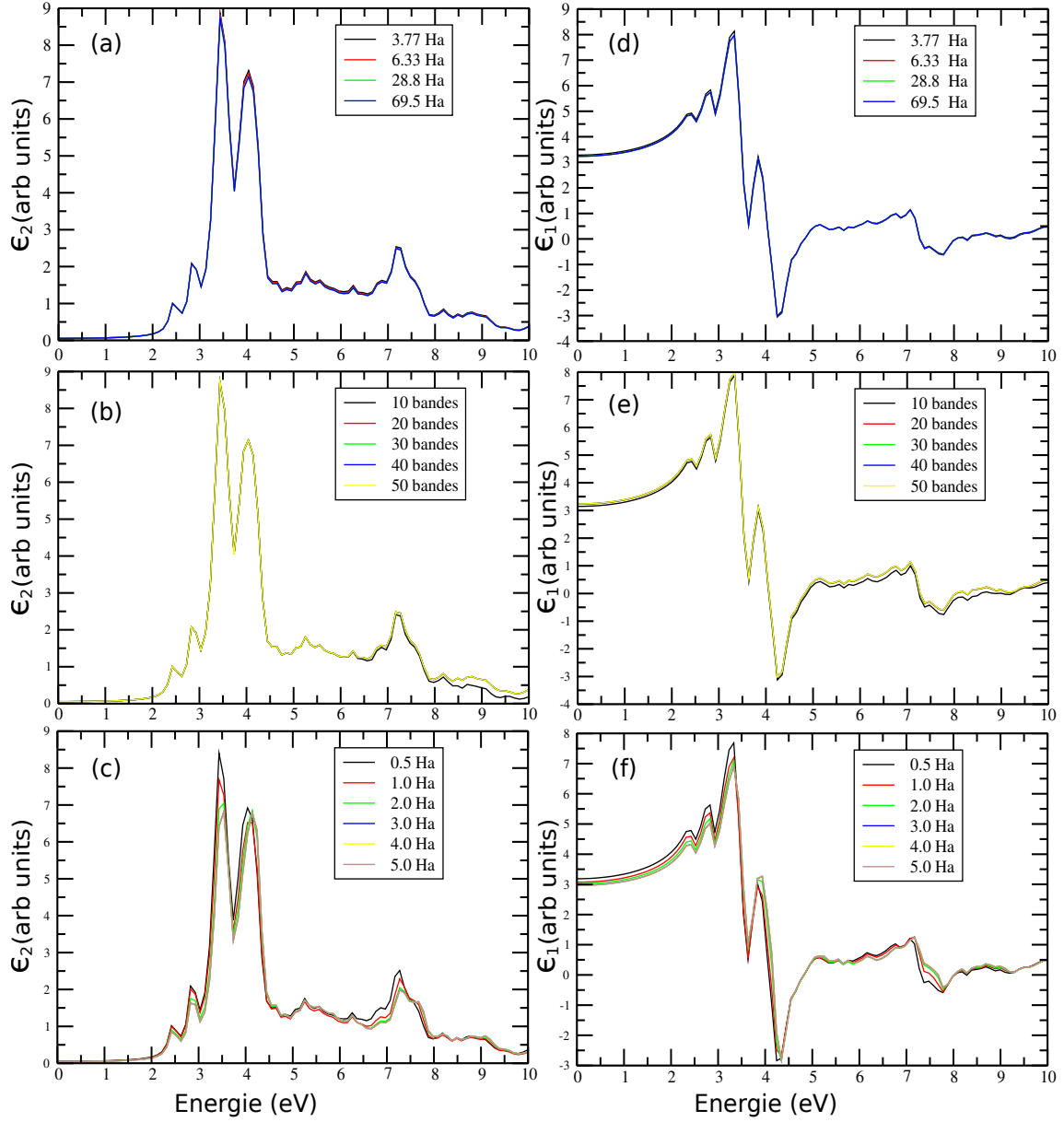


FIGURE 4.15 – Convergence de la partie réelle ϵ_1 et de la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique dans le silicane. Les figures (a) et (d) représentent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction l'énergie de coupure, les figures (b) et (e) représentent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction nombre des bandes de conduction inoccupées et les figures (c) et (f) montrent la variation de ϵ_1 et ϵ_2 en fonction des vecteurs de réseau réciproque $\vec{G}$.

Test de convergence de de la fonction de Green G

Comme dans le cas précédent, la fonction de Green G introduite dans la construction de l'opérateur self-energie contient aussi une sommation sur les bandes de conduction inoccupées. Généralement, le nombre de bandes dans ce cas est plus grand que celui utilisé dans la fonction diélectrique à travers G_0 . Pour contrôler l'extention de G , nous avons effectué un test de convergence de la bande interdite au point Γ en fonction du nombre des bandes vides. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 4.5 suivant : Nous avons trouvé que la valeur de 100 bandes de conduction inoccupées pour les

Nombre de bandes de conduction inoccupées	Énergie du gap (eV) du germanane	Énergie du gap (eV) du silicane
50	3.12	4.32
75	3.01	4.25
100	2.76	4.22
125	2.76	4.22

TABLE 4.5 – Variation de l'énergie de la bande interdite (gap) des quasiparticules en fonction du nombre des bandes de conduction inoccupées.

monocouches de germanane et silicane est sufisante pour limiter l'extension spatiale de la fonction G .

Test de convergence du maillage des point-k

Due à l'extension spatiale large de la fonction de Green en terme les orbitales de conduction vides, le nombre des points k impliqués dans le calcul de G augmente aussi pour contenir la dimension de G dans la première zone de Brillouin. Afin d'assurer des bons résultats, nous avons vérifié la variation de la structure de bandes en fonction le maillage des point-k pour le germanane et le silicane et les résultats obtenus sont montrés à la figure 4.16. Nous avons trouvé que les structures de bandes des deux matériaux convergent pour l'échantillonnage $30 \times 30 \times 1$.

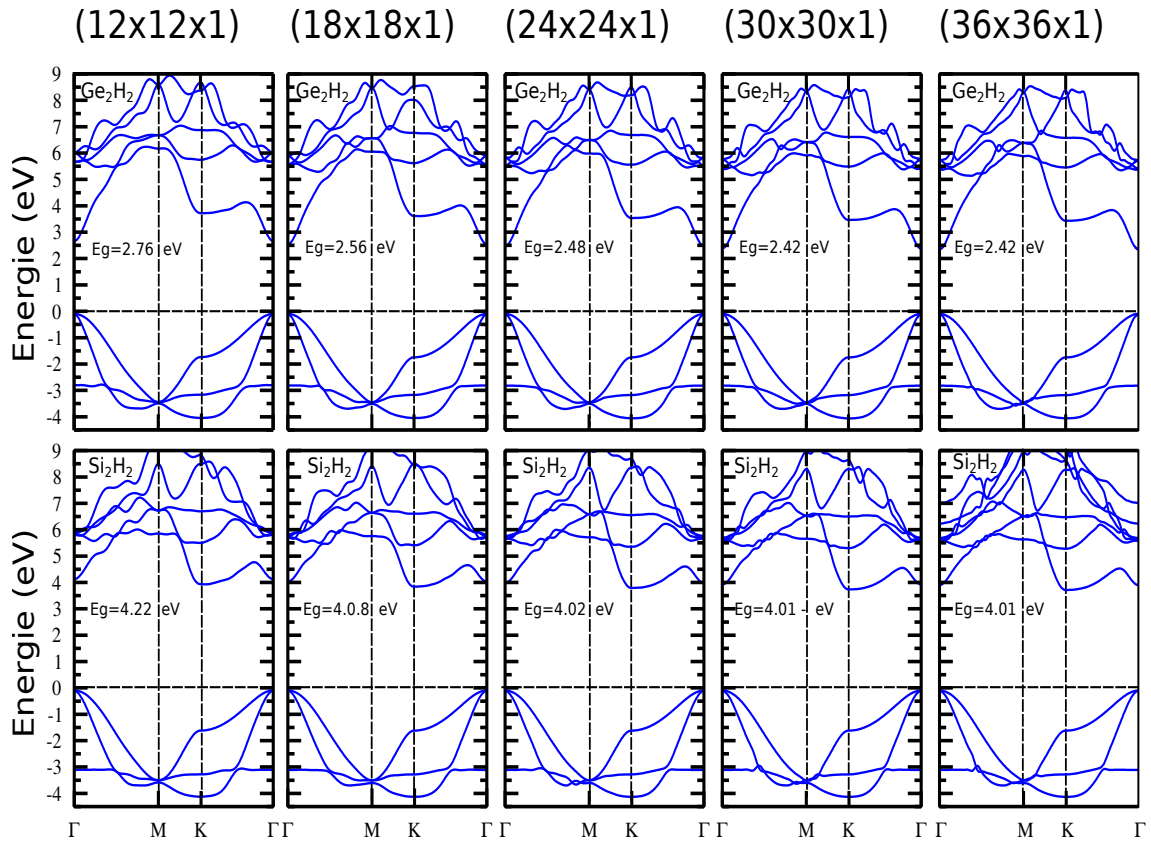


FIGURE 4.16 – Convergence de la structure de bandes en fonction l'échantillonnage des points k (N_{Kx} , N_{Ky} , N_{Kz}).

Test de convergence des spectres d'absorption optiques BSE

Dans les calculs des spectres d'absorption optiques BSE, plusieurs paramètres doivent être testés. Parmi eux, le nombre des points k (maillage des points k) et le nombre de

bandes de conduction et de valence. Ces dernières sont essentielles pour la construction de l'Hamiltonien. Les résultats des tests de convergence obtenus sont montrés à la figure 4.17. En commençant par le nombre de bandes de valence (VB) et de conduction (CB) qui décrivent les transitions électroniques verticales entre les différentes bandes de valence et de conduction. Les figures 4.17(a) et (c) montrent clairement que l'insertion de quatre bandes de valence et de quatre bandes de conduction est suffisant, d'un côté, pour capter toutes les caractéristiques optiques dans la région du spectre qui nous intéresse et d'un autre côté pour garantir la convergence des spectres BSE de germanane et silicane. En outre, les résultats représentés dans les figures 4.17(b) et (d) pour le germanane et le silicane, respectivement, montrent que le choix du maillage $30 \times 30 \times 1$ obtenu par la convergence des gaps QP n'assure pas la convergence des spectres BSE. En utilisant la technique d'interpolation, le nombre des points k est multiplié n fois dans les directions X et Y . Nous avons trouvé que qu'un maillage de $90 \times 90 \times 1$ est suffisant pour construire l'Hamiltonien du système électron-trous et contenir l'extension spatiale pour toutes les fonctions de Bloch des excitons.

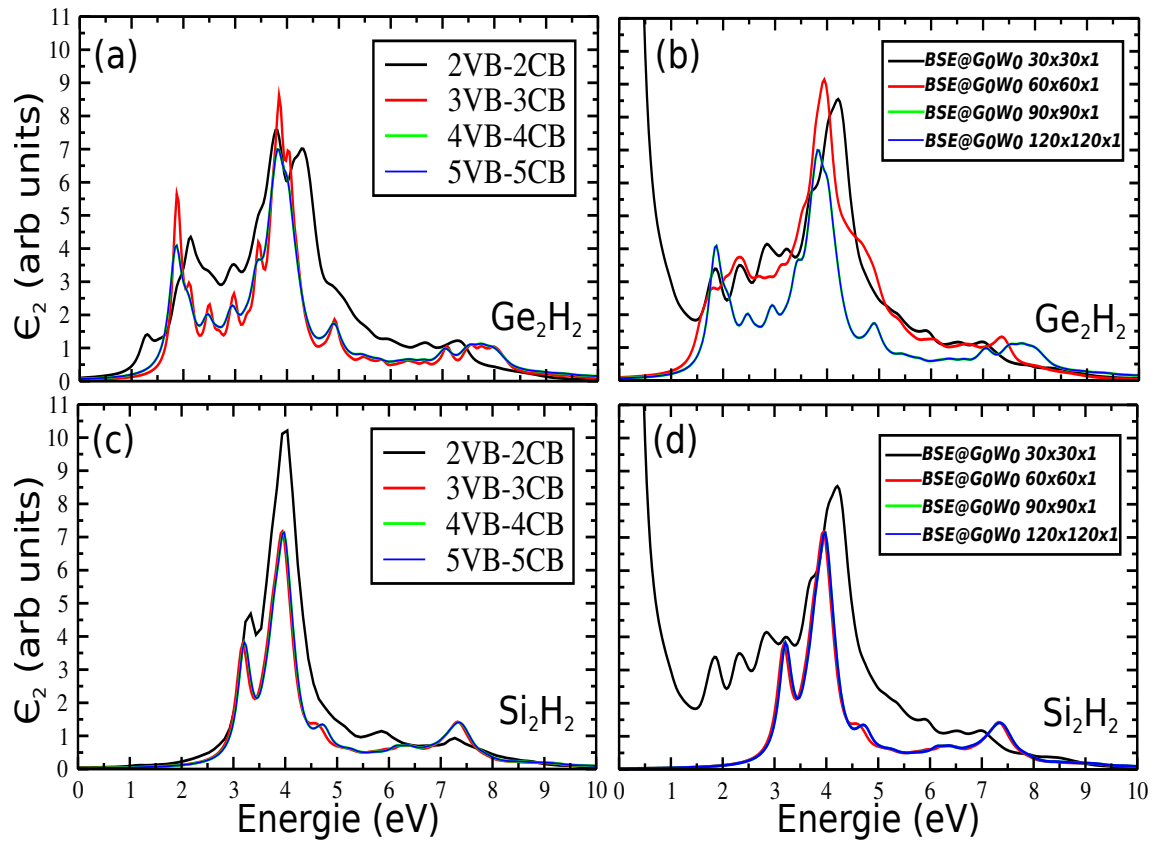


FIGURE 4.17 – Convergence de la structure de bandes en fonction l'échantillonnage des points k (N_{Kx}, N_{Ky}, N_{Kz}).

ANNEXE C

COMMUNICATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES

- **Spin-orbit effect on the electronic structure of MoSe₂/WSe₂ hétéro-bilayer**, F. Zaabar, K. Rezouali and S. Mahtout
International Conference on Materials Science 2018 (ICMS2018), December 12 – 14 (2018) Sétif-Algeria.
- **Ab-initio calculation of structural, electronic and optical properties of layered transition metal dichalcogenide (LTMDs)**, F. Zaabar, K. Rezouali, M. Boumaza, S. Mahtout, F. Mahrouche and F. Rabilloud
Second International Workshop on Magnetic Materials and Nanomaterials October 01-04, 2018, Boumerdes, Algeria.
- **Structural, electronic and optical properties of MoSe₂/WSe₂ heterobilayer**, F. Zaabar, K. Rezouali, S. Mahtout and F. Mahrouche
International Conference on Nanomaterials and Renewable Energies (ICNRE), Octobre 15 – 17 (2018), Skikda, Algeria.
- **First principles study of the electronic structures of two dimensional transition metal dichalcogenide bilayers**, F. Mahrouche, K. Rezouali, S. Mahtout and F. Zaabar
12ème Congrès National de la Physique et de ses Applications (CNPA) , Novembre 13 – 14 (2018),Alger.
- **Optoelectronic properties of layered transition metal dichalcogenides**, F. Zaabar, K. Rezouali and S. Mahtout
3ème Congrès International de Physique et Chimie Quantique CIPCQ 2019, Workshop sur le Data Mining dans les Sciences des Matériaux Béjaia, du 04 au 06 novembre 2019.
- **A comparative study of lattice dynamics of heterobilayer MoSe₂/WSe₂ and its isolated MoSe₂ and WSe₂ monolayers**, F. Mahrouche, K. Rezouali, M. Boumaza, S. Mahtout,

F.Zaabar and F. Rabilloud

Second International Workshop on Magnetic Materials and Nanomaterials October 01-04, 2018, Boumerdes, Algeria.

- **Structural and electronic properties of WSe₂/MoS₂ Van Der Waals heterostructures**, Louafi Widad, Zaabar Foudil and Rezouali Karim

First International Conference on Materials Science and Applications (ISMSA), held in february 08th to 09th, 2023 at Khenchela University (Algeria).

Effects of an external electric field on the electronic properties and optical excitations of germanane and silicane monolayers

F Zaabar¹, F Mahrouche¹, S Mahtout¹, F Rabilloud^{2,*}  and K Rezouali^{1,*} 

¹ Laboratoire de Physique Théorique, Faculté des sciences exactes, Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algérie

² Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon1-CNRS, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne Cedex, France

E-mail: franck.rabilloud@univ-lyon1.fr and karim.rezouali@univ-bejaia.dz

Received 14 March 2022, revised 10 February 2023

Accepted for publication 22 February 2023

Published 6 March 2023



Abstract

Using density functional theory in conjunction with many-body perturbation theory, we theoretically investigated the electronic structures of monolayers germanane and silicane in an applied out-of-plane uniform electric field. Our results show that although the band structures of both monolayers are affected by the electric field, the band gap width cannot be reduced to zero even for high field-strengths. Moreover, excitons are shown to be robust under electric fields, so that Stark shifts for the fundamental exciton peak is only of the order of a few meV for fields of $1 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$. The electric field has also no significant effect on electron probability distribution, as the exciton dissociation into free electron–hole pairs is not observed even at high electric field strengths. Franz-Keldysh effect is also studied in monolayers germanane and silicane. We found that, due to the shielding effect, the external field is prevented to induce absorption in the spectral region below the gap and only above-gap oscillatory spectral features are allowed. One can benefit from such a characteristic where the absorption near the band edge is not altered by the presence of an electric field, especially since these materials have excitonic peaks in the visible range.

Keywords: first-principle calculation, electronic structure, absorption spectra, exciton, 2D materials, silicane, germanane

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Due to their rich and dense spectrum of unusual physical and chemical properties, atomically thin 2D materials (2D) are considered as the materials of the 21st century. Besides their fascinating properties, they provide a route to sharply reduce the characteristic lengths of electronic devices thus

opening a large avenue for a wealth of low-power applications such as ultra-thin-channel field-effect transistors (FETs), optoelectronic devices, and solar cells. This family of materials includes a broad range of components such as graphene, transition metal dichalcogenides and hexagonal boron nitride just to cite a few [1–3].

Germanene [4–6] and silicene [7–9] are the kind of 2D materials that share similar characteristics with graphene. This includes the geometry, the shape of the band structure, the high carrier mobility [10, 11], as well as the quantum spin

* Authors to whom any correspondence should be addressed.

Hall effect [12, 13]. These novel silicon and germanium 2D allotropes are promising for the next generation of the electronic devices due to their reduced dimensionality.

However, both monolayers suffer from the absence of a band gap, which strongly limits their applications in the electronic devices such as FETs, and optoelectronic devices. To remedy this limitation, silicene and germanene would need to acquire a semiconducting behavior, which is the key to the on-off switching operations performed by electronic components. Several strategies have been elaborated to open band gaps in these materials, such as doping, adsorption, and chemical functionalization [14–16]. Similar to the fully hydrogenated graphene (named graphane) [17], the so-called, germanane and silicane obtained by fully hydrogenation of germanene and silicene, exhibit semiconducting characters with band gap of about 1.4 eV and 2.2 eV respectively [18–21].

The natural next step is to try to build optoelectronic devices with germanane and silicane monolayers. The controllable band gap engineering of semiconductors is highly desirable for a wide range of energy and sensing applications. In this respect, it is interesting to know if the optical properties can be tuned in a controlled way. External electric field is a powerful tool for tailoring and tuning electronic and optical properties in nanosized materials due to the Stark effect [22–26].

Several theoretical studies have shown the possibility of employing a similar strategy to reduce the band gap in germanane monolayer and bilayer, and silicane monolayer, even trigger a complete semiconductor-metal transition [24, 25]. These calculations have been performed on the level of density functional theory (DFT) [27, 28], neglecting the effects of electron-electron self-energy effects. These effects, however, have been shown to be strongly large in reduced-dimensional semiconducting materials due to the quantum confinement effect as well as the reduced Coulomb screening [29, 30]. Furthermore, to our knowledge, there have been no studies on the effects of electric field on the optical spectra of germanane nor silicane so far.

In light of the foregoing, there are critical few questions that remain unanswered: (a) How the electric field affects electron correlations in the band-structure? (b) how the transverse electric field changes the nature of optical excitations, the spatial extension of excitons, and the spatial separation of the electron-hole pairs? (c) What is the effect of an electric field on the optical absorption spectra of germanane and silicane; is it as less pronounced as for boron nitride nanotubes [22] or strong as for bulk parents [31, 32].

The present paper addresses those issues by means of first-principles calculations based on many-body perturbation theory. Our results indicate that the electronic band structure of germanane and silicane exhibit similar behavior, where both are found to be very robust to respond to the application of an external electric field. We show how the latter impact the absorption onset, keeping the excitonic binding energy almost unaffected. The paper is organized as follows. Descriptions of the computational methods are given in section 2. In section 3, we report and discuss our results, and finally we summarize our main conclusions.

2. Method

All the calculations are carried out using Quantum espresso [33] and YAMBO [34] codes. We calculate the ground-state properties using DFT with norm-conserving pseudopotentials and plane wave basis sets [33].

The most stable chair conformation has been simulated using a two dimensional triangular lattice with a basis of two SiH (GeH) units where the ionic potential has been modeled using the Optimized Norm-Conserving Vanderbilt scalar relativistic pseudopotentials [35].

We adopted the generalized gradient approximation with Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange correlation functional [36]. The calculations were done in the super-cell arrangement using a 80 Rydberg plane-wave cutoff for the electronic wave function expansion and a $9 \times 9 \times 1$ k Monkhorst-Pack [37] mesh for Brillouin zone (BZ) integration.

To prevent the unphysical interlayer interaction between the periodic images, a large vacuum of 20 Å is used in the out-of plane direction. The convergence criterion of self-consistent calculations for ionic relaxations is 10^{-10} eV between two consecutive steps. All atomic positions and unit cells are optimized until the atomic force convergence of 10^{-2} eV Å⁻¹ were reached. The above criteria ensure the absolute value of stress is less than 0.01 kbar.

DFT underestimates the band gap of semiconductors due to the poor treatment of the electron-electron effects by the local and semi-local exchange correlation functional. To overcome this limitation and thus capture the physics of electronic correlations, we performed GW calculations. This method corrects the Kohn–Sham eigenvalues, thereby re-normalizing the band gaps to values close to their experimental counterparts.

The quasiparticle energies (single-particle excitation energies) were computed within the G_0W_0 by solving the Dyson equation [38, 39] using the following equation:

$$E_{nk}^{\text{QP}} = \epsilon_{nk} + Z_{nk} \langle \phi_{nk}^{\text{KS}} | \Sigma(\epsilon_{nk}) - V_{xc} | \phi_{nk}^{\text{KS}} \rangle, \quad (1)$$

where ϵ_{nk} , ϕ_{nk}^{KS} and V_{xc} describe the Kohn–Sham eigenvalues, orbitals, and exchange-correlation potential. The normalization factor Z is defined as: $Z_{nk}^{-1} = [1 - \frac{d\Sigma_{nk}}{d\omega}]^{-1}$.

We used DFT eigenvalues and eigenfunctions to construct G_0 and the dynamical screening effects in the self-energy are evaluated using the generalized plasmon-pole model [40]. The sampling of the BZ is performed with a $30 \times 30 \times 1$ uniform k -point mesh. We included 100 empty states for both self energy and dynamical dielectric screening. We used a cutoff energy of 4 Ha to evaluate the dielectric function included in the self energy operator.

In the calculation of the absorption spectra, two schemes were considered: the random-phase approximation (RPA) and the Bethe–Salpeter equation (BSE) formalism. In the RPA scheme, the coulomb interaction between the photo-excited electron (in the conduction band) and the hole that it leaves behind in the valence band (excitonic effects) is neglected. This shortcoming of the RPA can cause significant errors when considering systems that exhibit strong excitonic effects,

such as for germanane and silicane. To capture the physics of excitonic effects one should resort to an appropriate formalism by solving the equation of motion of the two particles Green's function, known as the BSE. This method gives a reliable and accurate description of the optical excitations thus giving results very close to the experimental data.

To account for electron-electron effects in the calculation of excitonic spectra, we solved the BSE on top of the G_0W_0 quasiparticle spectrum [38, 39]:

$$(E_{ck} - E_{vk})A_{vck}^S + \sum_{k', v', c'} \langle vck | K_{eh} | v' c' k' \rangle A_{v' c' k'}^S = \Omega^S A_{vck}^S \quad (2)$$

where E_{ck} and E_{vk} describe the quasi-particles energies of valence and conduction bands. Ω^S and A_{vck}^S are amplitudes and excitation energies of excitonic states, respectively. K_{eh} is the interaction kernel that contains the repulsive unscreened exchange interaction (V) and attractive screened coulomb interaction (W) between electron-hole states. The BSE calculations were performed using a denser $90 \times 90 \times 1$ k -point grid. Five conduction bands and four valence bands were used to construct the kernel interaction in BSE and a Lorentzian broadening of 0.15 eV is adopted to visualize absorption spectra. In both GW and BSE calculations, the coulomb interaction was truncated at 18 Å to avoid unphysical interaction between the adjacent layers [41] as implemented in YAMBO code [34].

An electric field along the out-of-plane direction is accounted for by using a model capacitor (sawtooth potential). This model mimics gated germanane and silicane sheets. The limit boundary conditions in the out-of plane direction are imposed on the electrostatic potential, which gives rise to an artificial electric field across the surface of the sheets. A dipole correction is added to the bare ionic potential to cancel this spurious effect [42]. We mention that the electric field is introduced in the ground state at the optimized geometry with unstrained symmetry. Then, the GW and BSE calculations are carried out on top of that, using the Kohn-Sham eigenvalues and eigenfunctions obtained under the effect of the electric field.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Before investigating the effect of an external electric field on the electronic structures of germanane and silicane it is worth to check the consistency of our results obtained for free structures with previous findings.

Figure 1 displays the optimized structures of germanane and silicane for the most energetically favorable like-chair configuration with c_{3v} symmetry [18, 43]. We note that both pristine germanene and silicene exhibit buckled structures. Such a buckling becomes more pronounced upon the decoration with H atoms. These structures illustrate their great similarities with the puckered geometry of graphane but with the slight difference of buckling heights Δ . As it can be seen, the puckered structures of germanene and silicene (not shown here) undergo reconstructions after the decoration with H

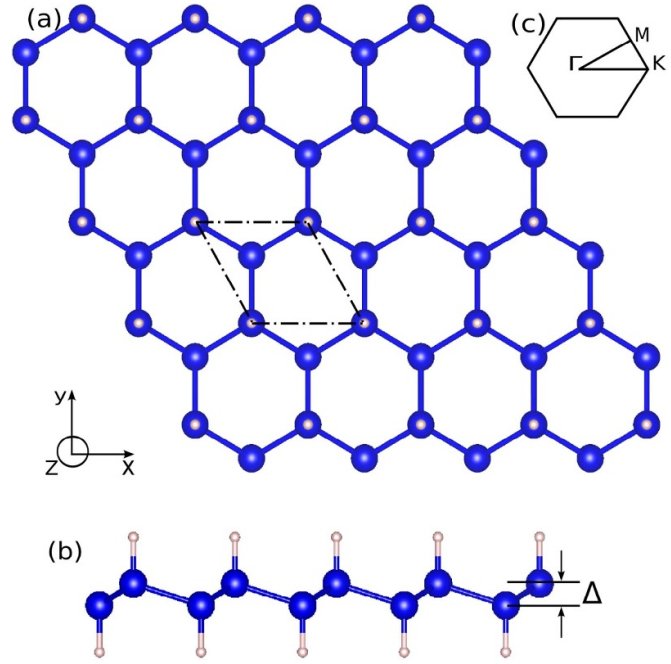


Figure 1. (a) Top and (b) side views atomic structure of germanane and silicane. The Ge (Si) and H atoms are represented by large blue and small white spheres respectively. (c) First Brillouin zone.

Table 1. Structural parameters of germanane and silicane: lattice constants a , bond lengths d_{X-X} and d_{X-H} ($X = \text{Ge}$ and Si), buckling height Δ , and bond angles $\angle \text{HXX}$.

	a (Å)	d_{X-X} (Å)	d_{X-H} (Å)	Δ (Å)	$\angle \text{HXX}$ (degrees)
Germanane	4.07	2.46	1.55	0.73	82.19
Silicane	3.88	2.35	1.50	0.71	82.19

atoms. The Si (Ge) atoms move upward and downward leading to a buckling of about 0.71 Å (0.73 Å), being comparable with that of graphane (0.45 Å) [44]. It is worth to notice that this structural parameter is higher in germanane than in silicane due to the large ionic radii of germanium atom. This structural change can be guessed as a transition from an sp^2 - sp^3 bonding towards sp^3 bonding.

The calculated lattice constants, bond lengths and bond angles are summarized in table 1. These values are in good agreement with previous theoretical works [18, 45].

3.2. Effects of an external electric field on the band structures

To illustrate the effect of an electric field, we have calculated the projected density of states (PDOSs) of germanane and silicane with and without the presence of the field and the results are displayed in figure 2. In the absence of the electric field, the main features of the PDOS curves are quite similar for both materials (see figures 2(a) and (e)). The valence band maximum (VBM) is dominated by $p_x + p_y$ states of Ge (Si) while the conduction band minimum (CBM) arises from s and p anti-bonding states of Ge (Si) with negligible contribution of H s anti-bonding states.

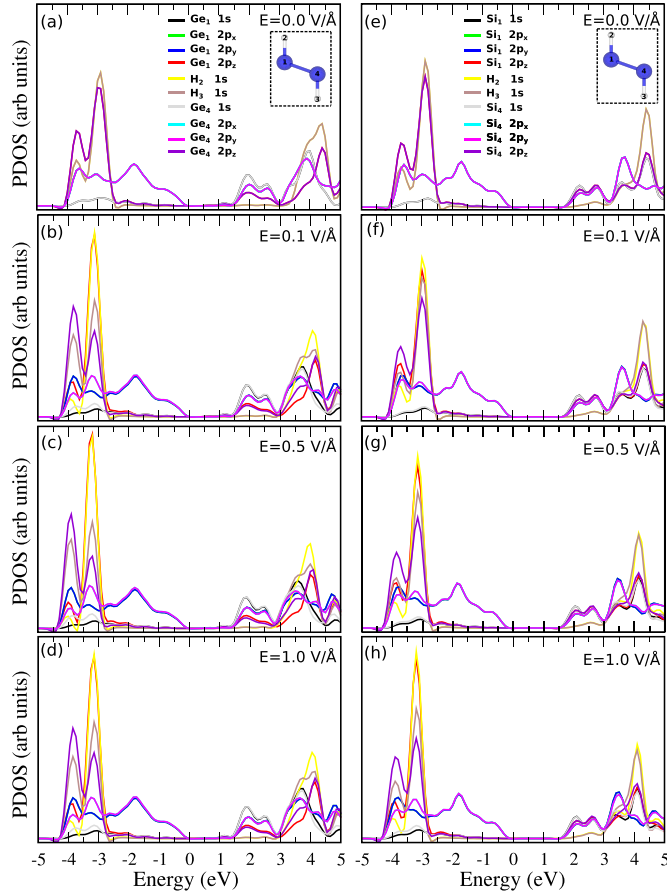


Figure 2. Projected electronic density of states at different values of the electric field for (a)–(d) germanane and (e)–(h) silicane.

The VBM is followed at lower energies by a sharp peak around -2.5 eV below the Fermi level which is made up of a heavily mixture of p_z states of Ge(Si) atoms and H s with a small contribution from the Ge(Si) s and $p_x + p_y$ states. The CBM is followed at higher energy by a peak at around 4.3 eV above the Fermi level essentially formed by hybridization of H s and Ge(Si) p anti-bonding states of Ge (Si). One can conclude that the valence band is formed by the orbitals of Ge (Si) atoms while H atoms give rise to states far way from the band edges in the energy gap. It is worth mentioning the good agreement of our results with the recent theoretical data [46, 47].

The calculated PBE and G_0W_0 band structures without including the field are depicted in figures 3(a) and (b). We clearly see that the sp^3 hybridization of Ge and Si orbitals causes the opening of a band gap in germanene and silicene. At the DFT level of theory, their corresponding band structure dispersions look quite similar due to the same symmetry. Germanene is predicted to have a direct band gap of 1.01 eV at the Γ -point, with doubly degenerated valence bands predominantly of $p_x + p_y$ character. Silicene has an indirect band gap of 2.19 eV at K-point and a direct gap of 2.32 eV at Γ -point. Its valence band is also twofold degenerate with $p_x + p_y$ character. It is noteworthy that a very small difference between the direct and the indirect gap of silicene indicates that the material may

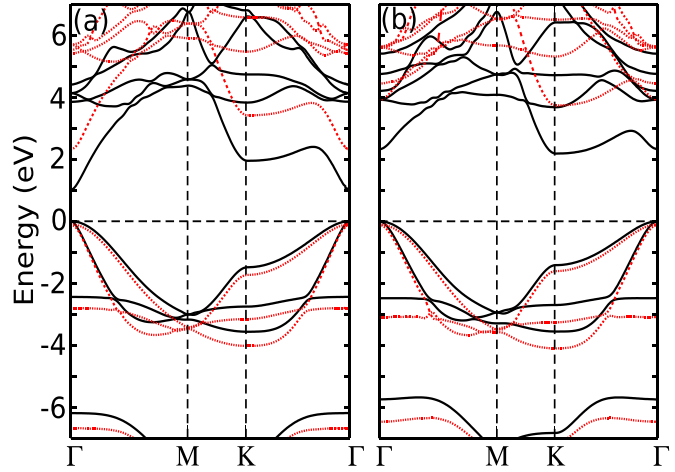


Figure 3. PBE (black full line) and G_0W_0 (red dashed line) band structures of (a) germanane and (b) silicane.

be of importance for optoelectronic applications as it is still a good emitter of light.

The inclusion of the electron-electron self-energy effects strongly modifies (more than 80%) the band structures. The direct bandgap of germanane increases from 1.01 to 2.32 eV while the indirect band gap of silicene increases from 2.42 to 4.01 eV. This feature is in close agreement with previous theoretical studies [45, 47, 48]. The large quasiparticle corrections to the PBE band gap originates from the increase of the electron-electron interaction and the weakening of the screening response within two-dimensional materials. Such a low screening gives rise to bound excitons with large binding energies.

As mentioned above, the external electric field is a powerful tool for tuning and controlling the electronic properties of 2D materials. The band structure variations with perpendicular electric field come from the well-known Stark effect which causes the shifting of the valence band and conduction bands.

In figure 4, we depict the band structures of both monolayers calculated at different value of the field. As it can be seen, the band structures of germanane and silicene have qualitatively similar responses to the external field. Both valence and conduction bands are pushed down towards lower energies. The effect is more pronounced for lower valence bands and higher conduction bands starting from the second valence band (VBM-1) and the second conduction band (CBM+1) where energies downshift are in the range of 0.3 to 1.0 eV. The CBM is shown to be less sensitive while the VBM remains almost unchanged.

To further explore these features, we examine the PDOS for three different finite values of the field displayed in figure 2. The PDOS curves show that the electric field has a negligible impact on the valence and conduction band edges. The application of the electric field, however, induces significant changes in the Ge-H (Si-H) bonding states on one side of the monolayer (the high potential side) leading to the lifting of the degeneracy of p_z orbitals of Ge (Si) atoms (see figure 2). The bonding states on the other side (low

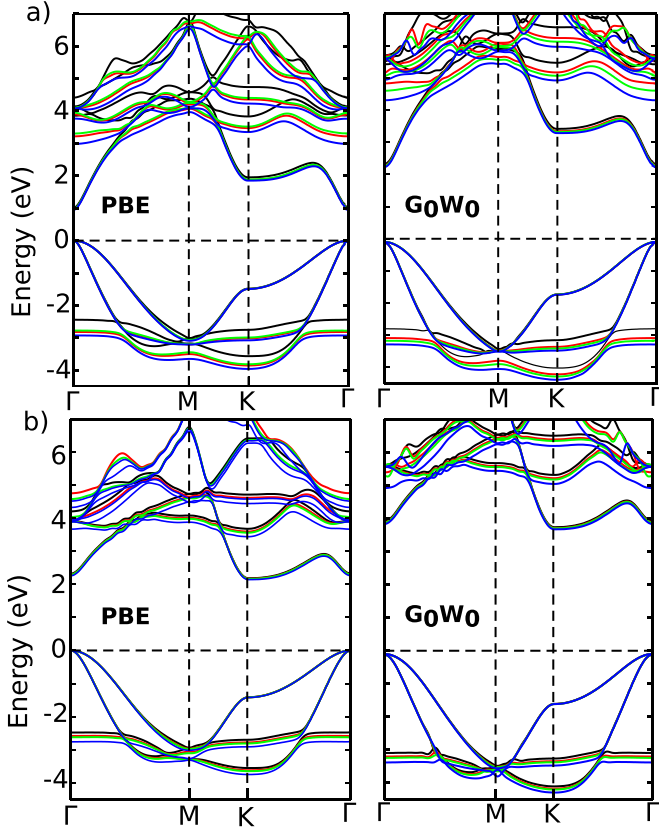


Figure 4. PBE and G_0W_0 band structures under external field for (a) germanane and (b) silicane respectively, $E = 0.0 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$ (black), $E = 0.1 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$ (red), $E = 0.5 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$ (green) and $E = 1.0 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$ (blue).

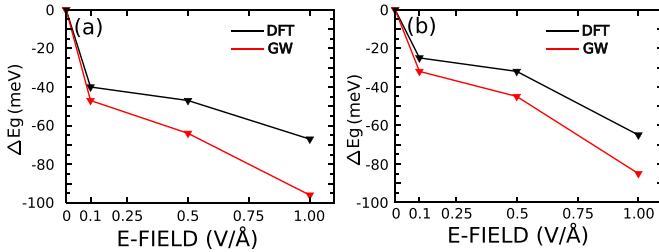


Figure 5. Variation of the band gap ΔE_g in the DFT and GW levels under electric field for (a) germanane and (b) silicane. $\Delta E_g = E_g(E) - E_g(0)$.

potential side) remain almost unaffected. The cause of this trend is the negatively charged H atoms that screen largely the electric field, and therefore its weak influence on other atoms.

In figure 5, we show the evolution of the band gap width of germanane and silicane as a function of applied external field estimated at both DFT and GW levels. Because of the inversion symmetry of the layers, we have carried out the calculations by increasing the strength of the field from 0 up to a higher value of $1.0 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$. At first glance, the band gap in all cases decreases with increasing field strength. The response of germanane band structure to the field is more sensitive than that of the silicane. The cause for this trend may be the

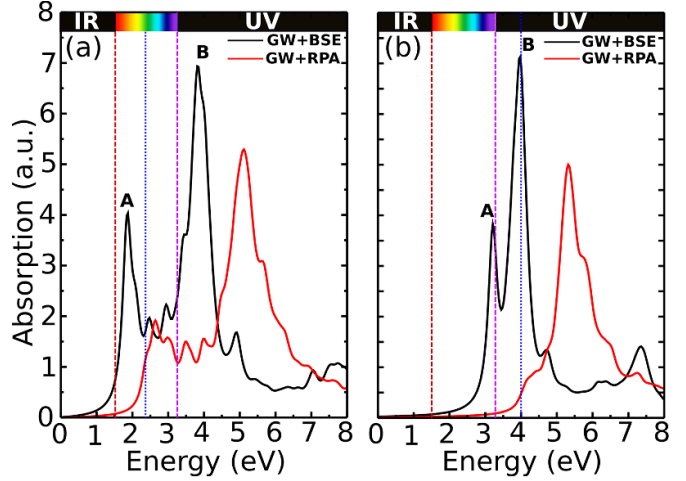


Figure 6. Optical absorption spectra of (a) germanane and (b) silicane computed on the top of GW approximation with (GW+BSE) and without (GW+RPA) including electron-hole interaction. The blue dashed line indicate the GW gap and A indicates the first bounded exciton.

heavy mass of germanium atoms, and therefore their electrons behave differently in the presence of an electric field than those of silicon which is a light atom due to relativistic effect.

Overall, figure 5 shows that the band gaps of both monolayers do not significantly reduce even at high field values (up to $1 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$), indicating their robust electronic properties. The inclusion of electron-electron self-energy effects does change this trend; it only increases the threshold value of field for gap closure. Moreover, for a field strength of $1.0 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$, the difference between $\Delta E_g(\text{GW})$ and $\Delta E_g(\text{DFT})$ is about 29 meV and 20 meV for germanane and silicane, respectively, which values are much smaller compared to their respective band gaps. Thus, one can speculate that the band gaps of both germanane and silicane monolayers are difficult to be reduced to zero by applying an external electronic field. We conclude that the electronic properties of germanane and silicane monolayers can not be efficiently tuned from semiconducting to metallic under practical external electric field.

3.3. Effects of an external electric field on the optical absorption spectra

In figure 6, we depicted the absorption spectra of both monolayers computed at GW+BSE and GW+RPA. The optical absorption spectra of germanane and silicane including electron-hole interaction reveal a more pronounced red-shift of the spectral profile with respect to the RPA spectrum (which ignores excitonic effects). Our calculation shows a redistribution of the oscillator strength and a global shift of the spectrum towards lower energies, with the rise of excitonic resonances well below the onset of single-particle transition continuum.

In the absorption spectrum of silicane, the major peak around 4 eV (labeled with B in figure 6) originates from electronic transitions between VBM and CBM+1 at the Γ -point. Both VBM and VBM+1 states are twofold degenerate with predominantly $p_x + p_y$ character (see figures 2(e) and 3). This

bound exciton is double degenerate with a binding energy E_b of 100 meV.

At lower energies well below the onset of the single-particle transition continuum, the optically active (bright) bound exciton at 3.21 eV marked with A in figure 6 has a E_b of 0.8 eV. This exciton which is degenerated with a dark exciton with much smaller oscillator strength is related to the vertical transitions from the top two valence bands to the bottom of the conduction band close to the Γ -point. The dark exciton arises from transitions from the highest valence band to the first out-of-plane band. It is important to point out that the oscillator strengths of the exciton A and the dark exciton reverse when the light propagating direction changes. This behavior is due to the symmetry of the states that contribute to the formation of the bound excitons [49].

As for germanane, the optical absorption spectrum also shows a major peak B around 4 eV. This excitation is originated from a large number of transitions from VBM band to the third conduction band (CBM+2). CBM+2 states are twofold degenerate with predominantly $p_x + p_y$ character (see figures 2(a) and 3). The first bright exciton A, which is degenerate with a dark exciton, locates at 1.87 eV with a E_b of 0.56 eV. In both monolayers, the strong excitonic binding energy reflects the weak dielectric screening. It is noteworthy that our findings agree well with results reported in the previous works [47, 48].

The bottom of the conduction band of both germanane (silicane) has predominantly p character (see figure 2). This feature gives rise to first-class excitons in these materials due to the strong intra-atomic contributions that increase the dipole matrix elements. This kind of excitons cannot emerge (dipole forbidden) in graphane, due to the $H s$ character of the bottom of its conduction band, hence giving rise to second-class excitons [48].

Let us now move to the next part of this work that consists to study the evolution of the optical spectra of germanane and silicane with the external electric field. The BSE optical absorption spectra of germanane and silicane are shown in the top and bottom of figure 7, respectively. The structures are subjected to external out-of-plane electric fields applied parallel to the vector surface. For each monolayer, field strengths of 0, 0.1, 0.5 and 1.0 $\text{V \AA}^{-1}$ are considered, and represented by the black, red, green, and blue lines, respectively.

The binding energy of the bound exciton A increases with the field E due to the Stark effect and its value depends on the binding energy at zero field $\delta E_b = E_b(E) - E_b(0)$. For a field of 1.0 $\text{V \AA}^{-1}$, we found Stark shifts of about 20 meV and 10 meV for germanane and silicane, respectively, reflecting the reduction of screening, predominantly by the valence electrons. The oscillator strength of its absorption peak shows small variations with increasing electric field, thus reflecting the weak effect of the electric field on the electron-hole pairs. The cause for this trend is the negatively charged H atoms on the high potential side that shields the electric field so that it interacts only weakly with Ge (Si) atoms from which this first-class exciton is originated. As a consequence, the magnitude of the wave function of the bound exciton A is little reduced. The mechanism driving the interaction between excitons and

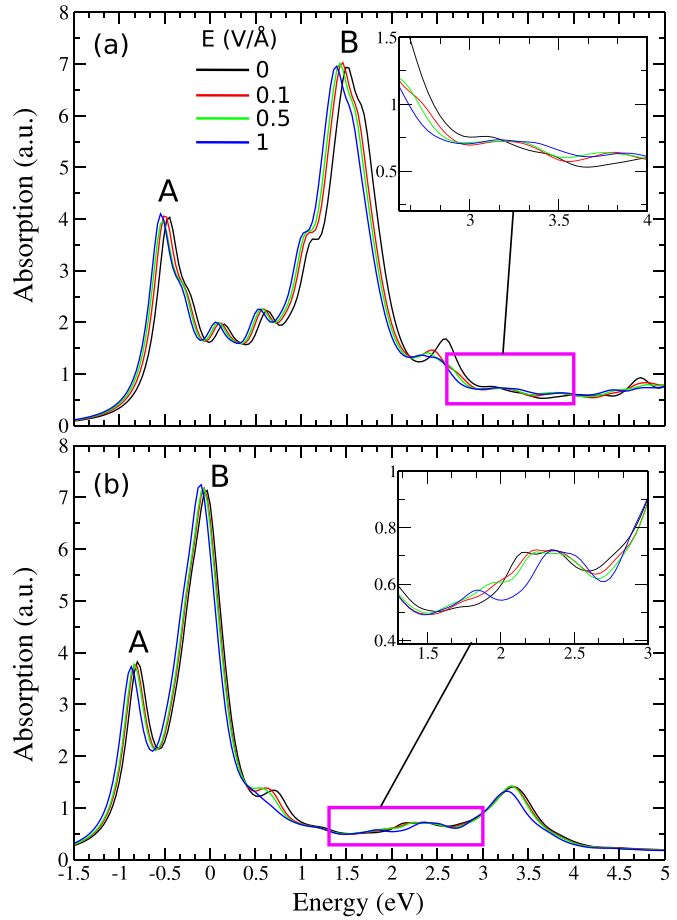


Figure 7. BSE optical spectra of germanane (a) and silicane (b) under external electric field. The onset of the single-particle transition continuum is shifted to zero. The inset is a zoom of the field-induced above-gap (Franz-Keldysh) oscillations.

external field is not straightforward. Although the exciton is electrically neutral, it can be polarized by the electric field by pulling the electron and the hole farther apart, creating an electric dipole field. The electric dipole field interacts with the electric field, and thus exerts a force on the exciton. It is important to notice that the bound exciton peak A can still be observed even for a larger electric field of 1.0 $\text{V \AA}^{-1}$, suggesting that the dissociation of this exciton into free electron-hole pairs requires extremely large fields. This in turn suggests that one should be able to observe an excitonic Stark effect in germanane and silicane experimentally.

Exciton Franz-Keldysh effect [50] is observed in the optical absorption of germanane and silicane. This effect has been previously investigated in bulk [51], and low-dimensional semiconductors [52, 53]. Its fingerprints is the appearance of the field-induced absorption below the band gap and characteristic oscillations in the absorption spectrum above it [54]. The Stark shift of excitonic states leads to a shift of absorption peaks towards lower energies in contrast to oscillations above the band gap, which exhibit shifts towards higher energies with increased electric field [52].

Interestingly, from figure 7, we can see that there is no additional field-induced absorption below the gap. In the

continuum above the gap, however, the oscillatory spectral features are clearly observed. Such a ‘truncated’ Franz-Keldysh effect has not been reported elsewhere. It manifests itself only in induced characteristic oscillations in the absorption spectrum above the gap. This unique behavior of Franz-Keldysh effect is a consequence of the shielding effect that prevent the electric field to induce additional absorption below the band gap. In other words, the absence of the absorption component is due to the negatively H atoms on the high-potential side that makes this spectral region not susceptible to the external electric field effect. As a result, the absorption is unaffected close to the band edge, making the dominant effect of the electric field is the Stark Shift. Therefore, one can benefit from such characteristic, especially as these materials have excitonic peaks in the visible range.

4. Conclusion

In summary, based on *ab-initio* calculations, we have shown that the electronic band structures of germanane and silicane are difficult to modulate by an external electric field. Moreover the band gap of both materials can not reach zero even at high field strengths. We have also investigated excitons and the absorption spectra of germanane and silicane in the presence of an applied out-of-plane electric field. Our calculations predict Stark shift for the fundamental exciton peak, which is of the order of 20 meV (10 meV) for germanane (silicane) for fields of $1 \text{ V } \text{\AA}^{-1}$. Furthermore, negligible loss of its absorption intensity with the field has been revealed indicating that very strong fields are required for this exciton to dissociate into free electron-hole pairs. Our findings suggest that exciton Stark effect can still be observed even at larger electric fields. Finally, we have found that the screening effect prevent the field to induce absorption below the gap and consequently, the Franz-Keldysh effect manifests itself only in field-induced above-gap oscillations.

Data availability statement

All data that support the findings of this study are included within the article (and any supplementary files).

Acknowledgments

This work has been supported by the Algerian Ministry of High Education and Scientific Research. The authors are grateful to W Aggoune for his help and valuable advice. *Ab-initio* simulations were performed on the plateforme de Calcul intensif-HPC Ibnkhaldoun of the University of Biskra and the High Performance Computing Center (HPCC) at constantine university. This work was supported by the open research fund of the General Direction of Research and Technological Development (DGRSDT) of the Ministry of Higher Education and Scientific Research, Algeria.

ORCID iDs

F Rabilloud  <https://orcid.org/0000-0002-5011-3949>

K Rezouali  <https://orcid.org/0000-0002-4383-4158>

References

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A 2004 Electric field effect in atomically thin carbon films *Science* **306** 666–9
- [2] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V and Geim A K 2005 Two-dimensional atomic crystals *Proc. Natl Acad. Sci.* **102** 10451–3
- [3] Coleman J N *et al* 2011 Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials *Science* **331** 568–71
- [4] Derivaz M, Dentel D, Stephan Regis, Hanf M-C, Mehdaoui A, Sonnet P and Pirri C 2015 Continuous germanene layer on al(111) *Nano Lett.* **15** 2510–6
- [5] Zhang L, Bampoulis P, van Houselt A and Zandvliet H J W 2015 Two-dimensional dirac signature of germanene *Appl. Phys. Lett.* **107** 111605
- [6] Zhang L, Bampoulis P, Rudenko A N, Yao Q, van Houselt A, Poelsema B, Katsnelson M I and Zandvliet H J W 2016 Structural and electronic properties of germanene on mos_2 *Phys. Rev. Lett.* **116** 256804
- [7] Wei W and Jacob T 2013 Strong many-body effects in silicene-based structures *Phys. Rev. B* **88** 045203
- [8] Vogt P, De Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Carmen Asensio M, Resta A, Ealet Benédicte and Le Lay G 2012 Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [9] Lalmi B, Oughaddou H, Enriquez H, Kara A, Vizzini Sebastien, Ealet Benidicte and Aufray B 2010 Epitaxial growth of a silicene sheet *Appl. Phys. Lett.* **97** 223109
- [10] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Şahin H and Ciraci S 2009 Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [11] Shao Z-G, Ye X-S, Yang L and Wang C-L 2013 First-principles calculation of intrinsic carrier mobility of silicene *J. Appl. Phys.* **114** 093712
- [12] Ezawa M 2012 Valley-polarized metals and quantum anomalous hall effect in silicene *Phys. Rev. Lett.* **109** 055502
- [13] Liu C-C, Feng W and Yao Y 2011 Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
- [14] Sun M, Ren Q, Wang S, Zhang Y, Du Y, Yu J and Tang W 2016 Magnetism in transition-metal-doped germanene: a first-principles study *Comput. Mater. Sci.* **118** 112–6
- [15] Ding Y and Wang Y 2015 Structural, electronic and magnetic properties of adatom adsorptions on black and blue phosphorene: a first-principles study *J. Phys. Chem. C* **119** 10610–22
- [16] Sun M, Wang S, Yu J and Tang W 2017 Hydrogenated and halogenated blue phosphorene as dirac materials: a first principles study *Appl. Surf. Sci.* **392** 46–50
- [17] Elias D C *et al* 2009 Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane *Science* **323** 610–3

- [18] Ding Y and Wang Y 2012 Electronic structures of silicene fluoride and hydride *Appl. Phys. Lett.* **100** 083102
- [19] Lew Yan Voon L C, Sandberg E, Aga R S and Farajian A A 2010 Hydrogen compounds of group-IV nanosheets *Appl. Phys. Lett.* **97** 163114
- [20] Houssa M, Scalise E, Sankaran K, Pourtois G, Afanas'ev V V and Andre S 2011 Electronic properties of hydrogenated silicene and germanene *Appl. Phys. Lett.* **98** 223107
- [21] Bianco E, Butler S, Jiang S, Restrepo O D, Windl W and Goldberger J E 2013 Stability and exfoliation of germanane: a germanium graphane analogue *ACS Nano* **7** 4414–21
- [22] Attacalite C, Wirtz L, Marini A and Rubio A 2007 Absorption of BN nanotubes under the influence of a perpendicular electric field *Phys. Status Solidi b* **244** 4288–92
- [23] Khoo K H, Mazzoni M S C and Louie S G 2004 Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields: a giant dc stark effect *Phys. Rev. B* **69** 201401
- [24] Li Y and Chen Z 2014 Tuning electronic properties of germanane layers by external electric field and biaxial tensile strain: a computational study *J. Phys. Chem. C* **118** 1148–54
- [25] Wang S and Yu J 2018 Tuning electronic properties of silicene layers by tensile strain and external electric field: a first-principles study *Thin Solid Films* **654** 107–15
- [26] Ishigami M, Deep Sau J, Aloni S, Cohen M L and Zettl A 2005 Observation of the giant stark effect in boron-nitride nanotubes *Phys. Rev. Lett.* **94** 056804
- [27] Hohenberg P and Kohn W 1964 Inhomogeneous electron gas *Phys. Rev.* **136** B864–71
- [28] Kohn W and Sham L J 1965 Self-consistent equations including exchange and correlation effects *Phys. Rev.* **140** A1133–8
- [29] Wirtz L, Marini A and Rubio A 2006 Excitons in boron nitride nanotubes: dimensionality effects *Phys. Rev. Lett.* **96** 126104
- [30] Park C-H, Spataru C D and Louie S G 2006 Excitons and many-electron effects in the optical response of single-walled boron nitride nanotubes *Phys. Rev. Lett.* **96** 126105
- [31] Muoi D, Hieu N N, Nguyen C V, Hoi B D, Nguyen H V, Hien N D, Poklonski N A, Kubakaddi S S and Phuc H V 2020 Magneto-optical absorption in silicene and germanene induced by electric and zeeman fields *Phys. Rev. B* **101** 205408
- [32] Chegel R and Behzad S 2020 Tunable electronic, optical and thermal properties of two-dimensional germanene via an external electric field *Sci. Rep.* **10** 704
- [33] Giannozzi P et al 2009 Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [34] Marini A, Hogan C, Grüning M and Varsano D 2009 Yambo: an *ab initio* tool for excited state calculations *Comput. Phys. Commun.* **180** 1392–403
- [35] Hamann D R 2013 Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials *Phys. Rev. B* **88** 085117
- [36] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–8
- [37] Monkhorst H J and Pack J D 1976 Special points for brillouin-zone integrations *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [38] Rohlfing M and Steven G L 2000 Electron-hole excitations and optical spectra from first principles *Phys. Rev. B* **62** 4927–44
- [39] Onida G, Reining L and Rubio A 2002 Electronic excitations: density-functional versus many-body green's-function approaches *Rev. Mod. Phys.* **74** 601
- [40] Godby R W and Needs R J 1989 Metal-insulator transition in kohn-sham theory and quasiparticle theory *Phys. Rev. Lett.* **62** 1169
- [41] Rozzi C A, Varsano D, Marini A, Gross E K U and Rubio A 2006 Exact coulomb cutoff technique for supercell calculations *Phys. Rev. B* **73** 205119
- [42] Bengtsson L 1999 Dipole correction for surface supercell calculations *Phys. Rev. B* **59** 12301
- [43] Shu H, Li Y, Wang S and Wang J 2015 Quasi-particle energies and optical excitations of hydrogenated and fluorinated germanene *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 4542–50
- [44] Klintonberg M, Lebègue S, Katsnelson M I and Eriksson O 2010 Theoretical analysis of the chemical bonding and electronic structure of graphene interacting with Group IA and Group VIIA elements *Phys. Rev. B* **81** 085433
- [45] Wei W, Dai Y, Huang B and Jacob T 2013 Many-body effects in silicene, silicane, germanene and germanane *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 8789–94
- [46] Mahmood A and Rahman G 2020 Structural and electronic properties of two-dimensional hydrogenated xenes *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 205501
- [47] Nguyen-Truong H T, Vo Van O and Lin M-F 2021 Optical absorption spectra of xene and xane (x = silic, german, stan) *J. Phys.: Condens. Matter* **33** 355701
- [48] Pulci O, Gori P, Marsili M, Garbuio V, Del Sole R and Bechstedt F 2012 Strong excitons in novel two-dimensional crystals: silicane and germanane *Europhys. Lett.* **98** 37004
- [49] Cudazzo P, Attacalite C, Tokatly I V and Rubio A 2010 Strong charge-transfer excitonic effects and the bose-einstein exciton condensate in graphane *Phys. Rev. Lett.* **104** 226804
- [50] Franz W 1958 Einfluß eines elektrischen feldes auf eine optische absorptionskante *Z. Nat. A* **13** 484–9
- [51] Dow J D and Redfield D 1970 Electroabsorption in semiconductors: the excitonic absorption edge *Phys. Rev. B* **1** 3358–71
- [52] Scharf B, Frank T, Gmitra M, Fabian J, Igor Ž and Perebeinos V 2016 Excitonic stark effect in mos₂ monolayers *Phys. Rev. B* **94** 245434
- [53] Garm Pedersen T 2016 Exciton stark shift and electroabsorption in monolayer transition-metal dichalcogenides *Phys. Rev. B* **94** 125424
- [54] D E Aspnes 1966 Electric-field effects on optical absorption near thresholds in solids *Phys. Rev.* **147** 554–66

Phonons in WSe₂/MoSe₂ van der Waals Heterobilayers

Fayssal Mahrouche,* Karim Rezouali, Sofane Mahtout, Foudil Zaabar,
and Alejandro Molina-Sánchez

The first-principles calculations of the structural and vibrational properties of the synthesized 2D van der Waals (vdW) heterobilayers (HBLs) formed by single-layer dichalcogenides MoSe₂ and WSe₂ are reported. When combining these systems in periodic 2D heterostructures, the intrinsic phonon characteristics of the free-standing constituents are to a large extent preserved but, furthermore, exhibit shear and breathing phonon modes that are not present in the individual building blocks. These unusual modes, which are extremely sensitive to weak vdW forces, could be a useful tool for the characterization of the optical properties of vdW heterostructures. In addition to these features, the departure of flexural modes of the HBL from the ones of its monolayer parents is also found.

1. Introduction

Comprised of one or several covalently bound sheets of atoms held together by van der Waals (vdW) forces, 2D systems and layered weakly bound structures thereof^[1–3] have interesting properties that make them highly desirable in many fields. In addition to their fascinating properties, they have the potential to sharply reduce the characteristic lengths of electronic devices thus opening up unprecedented perspectives in view of designing low-power devices such as ultra-thin-channel field-effect transistors (FETs) and solar cells. The family of transition metal dichalcogenides (TMDs) is one of these engaging materials, consisting of atomically thin semiconductors of the type MX₂ where M is a transition metal atom (Mo or W, etc.) and X is a chalcogen atom (S, Se, or Te). They exhibit small direct bandgaps lying in visible and near-IR ranges^[4,5] making them attractive shortly after they were isolated due to their unique physicochemical properties and potential applications in electronic and

optoelectronic devices. For example, WSe₂ is used as FETs,^[6] logic-circuit integrations, and optoelectronic devices,^[7] while MoSe₂ is used in FETs,^[8] solar cells, and photoelectrochemical devices.^[9–11]

Beyond 2D materials considered individually, composite systems stack of different layers, called vdW heterostructures^[12] are particularly attractive. They allow not only to modulate the properties of materials but also to further improve their performance.

Recently, many efforts are devoted to investigating the different properties of a plethora of vdW hybrid heterostructures (vertical and lateral), such as WSe₂/MoSe₂,^[13] WSe₂/MoS₂,^[14] and MoS₂/h-BN/graphene.^[15]

In particular, many experimental and theoretical studies of the physical properties of WSe₂/MoSe₂ heterostructures have been done because of their potential for optoelectronic and electronic technologies and light-harvesting applications.^[16–23] While most exploratory research has been devoted to the novel electronic and optical properties of 2D vdW heterostructures, the investigation of their vibrational properties is still at the embryonic stage. The phonon structures are of the foremost importance for the improvement of device performance as they can affect electrons through electron–phonon interactions.

In this work, we investigate the structural and vibrational properties of WSe₂/MoSe₂ vdW heterostructures with a special focus on the observed interlayer phonon modes in the studied systems. The phonon characteristics of the heterobilayer (HBL) are calculated in the framework of lattice dynamics theory using appropriate ab-initio methods. These present-day theories can compute phonons in many systems without any adjustable parameters making them complementary tools to the measurements. We explore emergent properties in the composite system that are absent in the individual layers. Our calculations reveal the existence of interlayer shear and breathing phonon modes in the HBLs. These peculiar phonons exist only in bilayer areas and are paramount to understanding the different scattering mechanisms in layered 2D material.

The manuscript is organized as follows. Descriptions of the computational methods are given in Section 2. In Section 3, we report and discuss our results, and finally, we summarize our main conclusions.

2. Methods

XSe₂ (X = Mo or W) are transition metal dichalcogenides consisting of covalently bound X–Se sheets held together by

F. Mahrouche, K. Rezouali, S. Mahtout, F. Zaabar
Laboratoire de Physique Théorique
Faculté des Sciences Exactes
Université de Bejaia
06000 Bejaia, Algérie
E-mail: fayssal.mahrouche@univ-bejaia.dz, mahrouche_fayssal@yahoo.fr

F. Mahrouche
Departamento de Física Aplicada
Universidad de Alicante
03690 San Vicente del Raspeig, Spain

A. Molina-Sánchez
Institute of Materials Science (ICMUV)
University of Valencia
Catedrático Beltrán 2, E-46980 Valencia, Spain

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssb.202100321>.

DOI: 10.1002/pssb.202100321

vdW forces as shown in **Figure 1**. Each one of these single layers consists of a hexagonal plane of metallic X atoms sandwiched between two hexagonal planes of Se atoms bound with the metallic atoms in a trigonal-prism arrangement.

Before constructing WSe₂/MoSe₂ HBLs, it is natural for us to pay special attention to the experimental and theoretical considerations.^[13,19,22–24] With these references, we consider model systems, labeled AA, AA', and AB, where the unit cell of each configuration is constructed by combining a 1 × 1 unit cell of monolayer MoSe₂ and 1 × 1 unit cell of WSe₂ sheet. The primitive lattice vectors spanning the HBL supercells are chosen in commensuration with those of the isolated layers. Notice that all the structures generated this way have the advantage of preserving the hexagonal symmetry of their monolayer parents. The supercells of 6 atoms are shown in Figure 1. These three stackings were synthesized by the chemical vapor deposition (CVD) method.^[13,22,24]

The AA stacking is constructed by positioning Mo atoms over W atoms and Se atoms in one layer over Se atoms in the layer beneath with zero degree rotation of WSe₂ with respect to the MoSe₂ layer. According to the nomenclature of the previous study,^[25] AA is an eclipsed stacking. The other stackings can be obtained by simple transformations from AA configuration by horizontal layer sliding and/or by rotation around the vertical axis. The AA' which is a fully eclipsed stacking with Mo (W) atoms over (below) Se atoms can be done by a 180° relative rotation. AB is staggered with W atoms aligned with Se atoms of the other layer and can be obtained by shifting the MoSe₂ layer with respect to WSe₂ layers by $a/\sqrt{3}$, where a is the lattice parameter. Both AA and AB stacking orders are of R-type whereas AA' stacking is of H-type.

The determination of the equilibrium geometry of any structure constitutes the pivotal step before investigating phonons or any other related physical properties. The calculations are carried out using density functional theory (DFT)^[26,27] as implemented in the open-source code Quantum Espresso.^[28] We adopted the

Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional.^[29] The ionic potential has been modeled using optimized norm-conserving Vanderbilt scalar-relativistic pseudopotentials.^[30] We choose to neglect the spin-orbit coupling due to the small impact on the phonon frequencies.^[31] We have employed the Tkatchenko–Scheffler dispersion corrections method^[32] to give a reliable prediction of both interlayer distances and binding energies of vdW systems. The calculations were done in the supercell arrangement using an 80 Rydberg (Ry) plane-wave cutoff for the electronic wave function expansion.

To maintain the periodicity along the direction perpendicular to the sheet, we used a vacuum of 18 Å. The first Brillouin zone is sampled with a 12 × 12 × 1 Monkhorst–Pack grid.^[33] The equilibrium atomic coordinates have been obtained by fully minimizing unit cells using the calculated forces and stress on the atoms. The convergence criterion of self-consistent calculations for ionic relaxations is 10^{−10} eV between two consecutive steps. All atomic positions and unit cells are optimized until the atomic force convergence of 10^{−3} eV Å^{−1} were reached. The aforementioned criteria ensure that the absolute value of stress is less than 0.01 kbar.

To benchmark our structural calculations, the lattice parameters, bond lengths, and bond angles of monolayers WSe₂ and MoSe₂ are determined beforehand and gathered in **Table 1**.

The calculated lattice constants are evaluated to be $a = 3.31$ Å for both monolayers MoSe₂ and WSe₂. The Mo–Se and W–Se bond lengths are calculated to be about 2.54 and 2.55 Å, respectively. The out-of-plane Se–Se bond lengths are evaluated to be 3.34 and 3.39 Å for MoSe₂ and WSe₂, respectively. The out-of-plane ∠ SeMoSe and ∠ SeWSe bond angles are calculated to be about 82.19 and 83.07, respectively. Our results are in accordance with available theoretical and experimental data.^[34–36]

For HBLs, the lattice constant a is smaller when compared with that of isolated layers by about 0.6%. For AA' stacking, the calculated Mo–Se and W–Se bond lengths are calculated to be about 2.53 Å which decreases by less than 0.8% as compared to those of its parent individual layers reflecting the weak interlayer interaction. For the other stackings, the resulting values are 2.53 and 2.54 Å, respectively. The interlayer distance d between MoSe₂ and WSe₂ monolayers is 3.22 Å (AA'), 3.82 Å

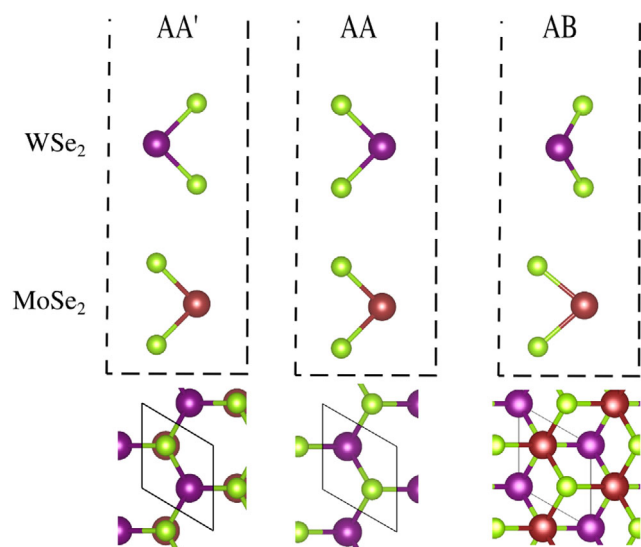


Figure 1. Side view and top view of atomic structures of van der Waals heterobilayers WSe₂/MoSe₂.

Table 1. Optimized structural parameters of monolayers WSe₂ and MoSe₂, and heterobilayers with AA, AA', and AB stacking configurations, lattice constants, a , bond lengths, $d_{\text{Mo–Se}}$, $d_{\text{W–Se}}$, distance, $d_{\text{Se–Se}}$ in angstrom (Å), and bond angles in degree.

Materials	WSe ₂	MoSe ₂	Heterobilayers		
			AA	AA'	AB
a	3.31	3.31	3.29	3.29	3.29
$d_{\text{W–Se}}$	2.55		2.54	2.53	2.54
$d_{\text{Mo–Se}}$		2.54	2.53	2.53	2.53
$d_{\text{Se–Se}}^{\text{W}}$	3.39		3.37	3.37	3.36
$d_{\text{Se–Se}}^{\text{Mo}}$		3.34	3.37	3.35	3.34
d			3.82	3.22	3.36
∠ SeMoSe		82.19	82.77	82.55	82.67
∠ SeWSe	83.07		83.09	82.84	83.00

(AA), and 3.36 Å (AB'). It should be noted that our structural forecasts are in good agreement with the theoretical data available in the literature.^[37]

The phonon characteristics of a given material are often described in the context of lattice dynamics theory using appropriate first-principles methods. The inputs are the second interatomic force constants (IFCs). IFCs were calculated using density functional perturbation theory (DFPT).^[38] Non-analytical terms due to the Coulomb forces, Born charges, and dielectric constants are all gathered in the dynamical matrices for both the subunits and their descending HBL. Phonon group velocity is calculated based on the phonon dispersion relation for every single mode.

For the calculation of the harmonic IFCs, a Wigner–Seitz (primitive) equilibrium cell of each structure of interest is used. The harmonic IFCs were performed on $12 \times 12 \times 1$ k-point meshes for phonon calculations of single-layers and HBL, with simple Gaussian smearing in the electronic occupations of 0.02 Ry. The aforementioned samplings are sufficient to map out all the possible instabilities and offer well-converged phonon eigenvalues for all of the structures treated here.

Because MoSe₂ and WSe₂ are polar materials, the nonanalytic part of the dynamical matrix which contains the effective charges and the dielectric tensor are taken into account to obtain the correct frequencies at the zone center.

3. Phonon Dispersion

Phonons play a key role in a wide range of phenomena in condensed matter physics. For instance, the major contributions of lattice thermal conductivity^[39] and electron–phonon coupling depend on phonons.^[40,41] Recently several studies have been devoted to studying the vibrational properties of graphene,^[42–44] graphene/TMDs heterostructures,^[45,46] TMDs,^[31,34,41,47–52] and their stacked heterostructures.^[41,51] The observation of arising interlayer phonon modes^[41,44,50,51] in vdW heterostructures is relevant because they describe the interaction between layers. Here, we explore WSe₂/MoSe₂ vdW HBL, focusing on the way the intrinsic vibrational properties of the building blocks are modified upon stacking.

3.1. Individual Layers

The phonon dispersions at zero stress along with the main symmetry directions and their corresponding partial phonon density of states (PDOS) are shown in **Figure 2a,b**. The concept of PDOS, which gives one the contribution of each atom to the total phonon DOS and involves phonons in the entire Brillouin zone, is a useful tool to understand the nature of various branches in the phonon spectrum. Overall, MoSe₂ and WSe₂ phonon dispersions share a resemblance. Unlike their bulk counterparts, the phonon dispersion curves of monolayers do not contain low-frequency interlayer optical modes. It is worth noting the absence of degeneracies at the high-symmetry points M and K and the crossing of the longitudinal acoustic (LA) and ZA branches just before the M point. The high-frequency optical modes for monolayer MoSe₂ are separated from the intermediate frequency optical modes by a gap of 42.6 cm^{−1}. The PDOS shows that the

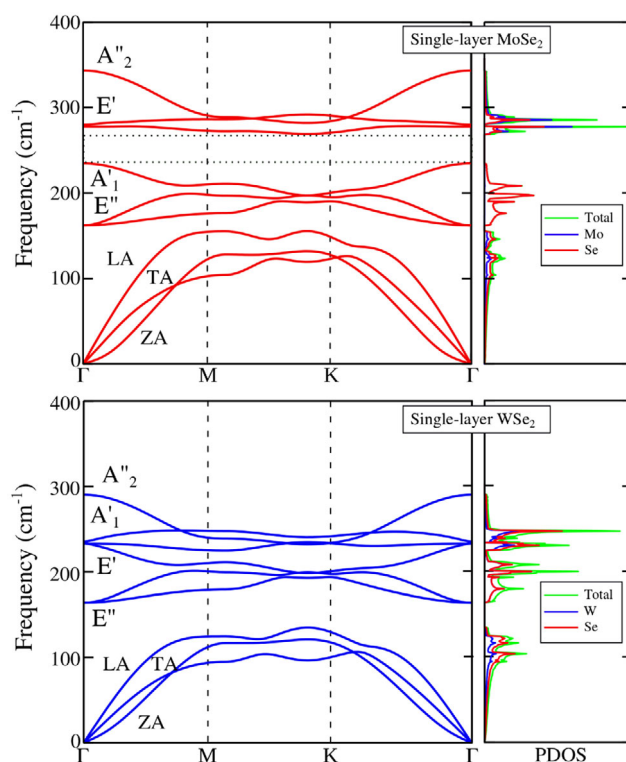


Figure 2. Phonon dispersion and partial phonon DOS for monolayer MoSe₂ and WSe₂.

intermediate optical frequency modes are related to the vibrations of Se atoms while the high-optical- and acoustic-frequency modes are contributed by the vibrations of Mo and Se atoms.

As compared to MoSe₂, the phonon bands of WSe₂ are shifted down to lower frequencies with respect to the MoSe₂ frequencies. The only exceptions from this trend are the branches associated to the E'' at 164.9 cm^{−1} and to the A'₁ at 236.6 cm^{−1}. The highest acoustic branch is pushed down leading to a larger frequency gap between the optical- and acoustic-frequency modes. The PDOS shows that the optical frequency modes below 236.6 cm^{−1} are related to the vibrations of Se atoms while the high-optical- and acoustic-frequency modes are related to the vibrations of W and Se atoms.

The most relevant phonon frequencies at Γ with their character, involved atoms, and displacement direction are summarized in **Table 2**. We shall emphasize the good agreement between our calculated phonon dispersions and those available in the literature.^[55,56]

At the Γ point both MoSe₂ and WSe₂ possess the factor group $P\bar{6}m2$ (D_{3h} in Schönflies notation) with no center of inversion. The zone-center vibrational modes can be decomposed according to the following equation,^[52,57]

$$\Gamma = A''_2 \oplus 2E' \oplus 2E'' \oplus A'_1 \oplus 2E' \oplus A''_2 \quad (1)$$

The superscripts ' and '' represent modes that are symmetric or anti-symmetric with respect to the horizontal plane σ_h . The subscripts 1 and 2 refer to modes that are symmetric or

Table 2. Zone-center phonon modes of monolayers WSe₂ and MoSe₂.

Mode	Activity	WSe ₂				MoSe ₂			
		Cal.	Ref. [53]	Ref. [34]	Exp. [48]	Cal.	Ref. [53]	Ref. [34]	Exp. [54]
E'	R	164.9	168.11	166	—	161.8	161.77	160	—
A' ₁	R	236.6	241.50	241	248	234.2	236.16	233	241
E'	I + R	234.7	238.49	238	249	276.9	277.85	277	287
A'' ₂	I	293.5	298.53	298	—	342.5	342.90	343	—

anti-symmetric to C₂ perpendicular to the principal axis C_n or vertical plane σ_v or σ_d. Furthermore, the symbol E represents the doubly degenerate vibratory modes while the symbol A stands for the non-degenerate vibratory modes.

The three acoustic modes are either IR-active or Raman active and can be decomposed into irreducible representations

$$\Gamma^{\text{acoustic}} = A''_2 \oplus 2E' \quad (2)$$

A degenerate E' mode which is divided into in-plane transversal E' TA and longitudinal E' LA mode that is both Raman and IR-active involves in-plane motions of atoms. Both LA and TA modes show linear dispersion in the long-wavelength limit. The calculated LA and TA sound velocities are extracted from the slope of the acoustic branches. We obtain 4.71 (4.33) and 2.91 (2.77) km s⁻¹ for the LA and the in-plane TA branches, respectively in the Γ – M direction. The values between round brackets stand for WSe₂. In the direction, Γ – K both values are slightly lower by about 1.4% (0.7%) for the TA phonon branch and 7% (1.9%) for the LA phonon branch than the ones obtained in the direction Γ – M. Such a direct dependence of the phonon propagation velocity has not been reported elsewhere. It may have a big impact on physical properties that are related to the sound velocity such as the elastic constants, in-plane stiffness, and shear modulus. Our results are comparable to the values available in the literature.^[58,59]

The mode A''₂ that is IR-active belongs to the out-of-plane mode ZA where the atoms move out of the plane. ZA phonons are nonlinear with respect to the wave vector with an approximate quadratic q² dependence as a consequence of the group symmetry. These flexural modes are particularly important for low-dimensional layered systems^[60,61] as they have a huge contribution to the phonon DOS and are responsible for the large thermal conductance. It was also reported that the transport due to the flexural excitations is almost ballistic.^[41] Fitting the frequencies below 40 cm⁻¹ to a parabolic function ω = δq², a value of δ ≈ 5.667 × 10⁻⁷ m² s⁻¹ (5.648 × 10⁻⁷ m² s⁻¹) is obtained for MoSe₂ (WSe₂), which values are comparable to that of graphene (≈ 6 × 10⁻⁷).^[62,63]

The optical zone-center modes are decomposed into

$$\Gamma^{\text{optical}} = 2E'' \oplus A'_1 \oplus 2E' \oplus A''_2 \quad (3)$$

The eigenvectors and frequencies for the optically allowed Γ-point vibrations are shown in **Figure 3**. The doubly degenerate E'' Raman-active modes LO₁ and TO₁ at 161.8 cm⁻¹ (164.9 cm⁻¹) involve rigid shear displacements between two

neighboring Se layers in the primitive cell while the metallic atoms remain frozen. The nondegenerate out-of-plane A''₁ mode ZO₂ at 234.2 cm⁻¹ (236.6 cm⁻¹) that is Raman active consists of an out-of-plane stretching for MoSe₂ and of a rigid plane compression for WSe₂.

The doubly degenerate vibratory E' modes LO₂ and TO₂ at 276.9 cm⁻¹ (234.7 cm⁻¹) that are both Raman and IR-infrared active involve rigid-plane shear displacements between the metallic layer and the chalcogenide layers in the primitive cell.

The nondegenerate out-of-plane A''₂ mode ZO₁ at 342.5 and 293.5 cm⁻¹ for MoSe₂ and WSe₂, respectively, that is IR-active consists of an out-of-plane stretching of the metallic atoms and chalcogenide atoms. It is worth mentioning the good agreement between the calculated phonon frequencies of single-layer

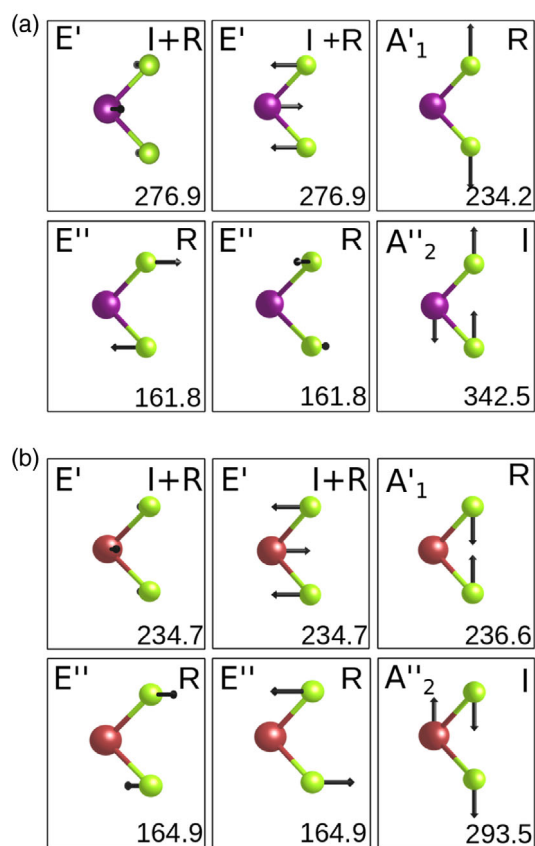


Figure 3. Atomic displacements for optical phonon modes of monolayers a) MoSe₂ and b) WSe₂.

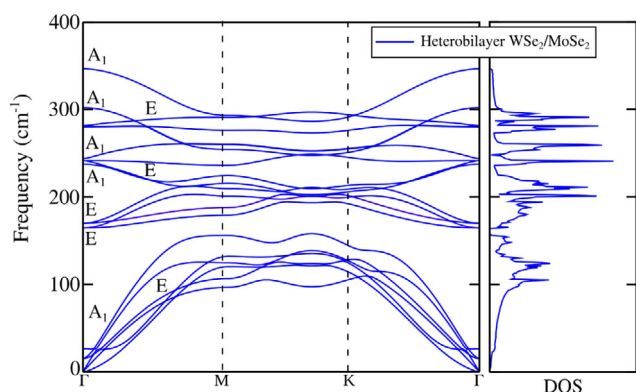


Figure 4. Phonon dispersion and phonon DOS of heterobilayer WSe₂/MoSe₂.

MoSe₂ and WSe₂ and the experimental and theoretical results (see Table 2).

3.2. WSe₂/MoSe₂ Heterobilayers

In the following, we are going to present the phonon structures of HBLs and compare them to their monolayer parents. To do so, we take the AA' stacking configuration as a prototype. This comparison allows one to understand the influence of interlayer coupling on the phonon modes of HBLs.

Figure 4 displays the phonon dispersions along with the main symmetry directions in the Brillouin zone and the phonon DOS for AA' HBL. Although that the phonon dispersion curve looks similar to those of the subunits, indicating the low effect of vertical stacking on phonon structures, the phonon structure of the HBLs is not a simple superposition of those of isolated layers. Moreover, the phonon dispersion curve contains low-frequency optical modes being similar to the situation in bulk. The unit cell of the heterostructure considered here contains six atoms, resulting in eighteen phonon branches.

To have an insight into the origin of these branches in the phonon spectrum we have calculated the total DOS along with the PDOS of constituent atoms as displayed in **Figure 5**. As it can be seen, there are two regions in the phonon density of states for the total DOS. The major peaks with the frequency of 105.0 and 122.2 (cm⁻¹) are predominantly Se character with a small hybridization of Mo and W modes. We have observed three more peaks in the same frequency region. The frequencies of these peaks are found to be 130.5, 147.8, and 155.3 (cm⁻¹). The first peak at 130.5 (cm⁻¹) is due to the vibrations of atoms of the MoSe₂ layer and those of W atoms. The other peaks at 147.8 and 155.3 (cm⁻¹) arise from the vibrations of Se atoms that belong to the WSe₂ layer and the vibrations of Mo atoms. The peaks in the frequency region between 164.2 and 236.2 (cm⁻¹) are predominantly Se character with hybridization of Mo modes. The peaks in the region between 236.2 and 273.0 (cm⁻¹) are due to the vibrations of Se atoms of both layers. All peaks in the final region arise from the vibrations of W atoms with hybridization of other atoms.

At the Γ point, the HBLs considered here possess the factor group C_{3v} (3 m). According to the group theory, the zone-center

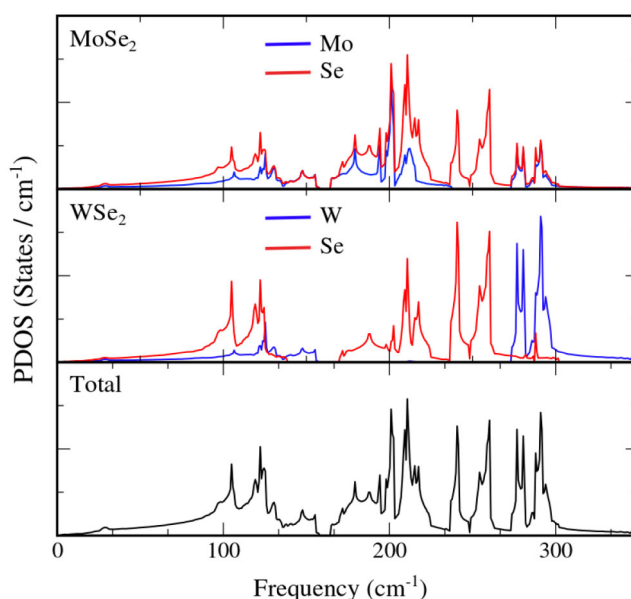


Figure 5. Partial phonon density of states of heterobilayer WSe₂/MoSe₂ in its AA' stacking arrangement.

vibrational modes can be decomposed into the following irreducible representations

$$\Gamma^{\text{HBL}} = 6A_1 \oplus 12E \quad (4)$$

All the zone-center phonons modes are both Raman and infrared active. The three acoustic modes can be decomposed into $\Gamma^{\text{acoustic}} = A_1 \oplus 2E$ irreducible representations. In a similar way, these three branches constitute the acoustic modes ZA, TA and LA as it is quoted before in the monolayers acoustic branches.

From **Figure 4**, we can see that similar to other 2D hexagonal materials,^[64–66] the LA and TA branches show linear dependence in the vicinity of the Γ point. Notice that no imaginary frequencies occur along with Γ -M and Γ -K line directions for out-of-plane acoustic ZA branch indicating that the lattice is thermodynamically stable even for long-wavelength transverse thermal vibrations. The speed of sound is calculated to be about 4.79 and 4.74 km s⁻¹ for the LA branch in the Γ -M direction and Γ -K direction, respectively. For in-plane TA branches, the value for the sound velocity is 3.02 km s⁻¹ for both Γ -M and Γ -K directions.

The examination of the dispersion curve shows that the flexural modes have departed from the quadratic wave vector dispersion and the frequency is $\omega = \delta q^x$, where $x = 1.44$. This value is comparable to that of graphene/MoSe₂ HBL (1.45).⁴¹ The deviation from the q^2 behavior is an indication that the HBL is less elastic than the free-standing layers.⁴⁴ Fitting the frequencies to a function $\omega = \delta q^{1.44}$, a value of $\delta \approx 1.977 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ is obtained for WSe₂/MoSe₂ HBL, which value is lower than those of isolated layers confirming again the transition from elastic systems to a less elastic system.

In addition to the three acoustic modes, there are 15 optical zone-center modes that are decomposed into

Table 3. Zone-center phonon frequencies and relevant phonon symmetry representations of heterobilayer WSe₂/MoSe₂ (point group C_{3v}). Direction || (⊥) is parallel (perpendicular) to the *c* vector of the unit cell, respectively.

C _{3v}	Character	Type	Direction	Atoms	ω [cm ⁻¹]
<i>E</i>	R + I	Interlayer		Mo + W + Se	15
<i>A</i> ₁	R + I	Interlayer	⊥	Mo + W + Se	27
<i>E</i>	R + I	MoSe ₂ -like		Se	164.3
<i>E</i>	R + I	WSe ₂ -like		Se	170.4
<i>A</i> ₁	R + I	Interlayer	⊥	Se	237.4
<i>E</i>	R + I	WSe ₂ -like		W + Se	241.8
<i>A</i> ₁	R + I	Interlayer		Se	244.2
<i>E</i>	R + I	MoSe ₂ -like	⊥	Mo + Se	280.4
<i>A</i> ₁	R + I	WSe ₂ -like		W + Se	302.3
<i>A</i> ₁	R + I	MoSe ₂ -like	⊥	Mo + Se	346.6

$$\Gamma^{\text{optical}} = 5A_1 \oplus 10E \quad (5)$$

The optical phonon frequencies at Γ point are summarized in **Table 3**. As it can be seen, the intrinsic phonon features characteristic of isolated constituents are almost preserved after combining a WSe₂ layer with a MoSe₂ layer in a periodic vdW hybrid HBL but, furthermore, exhibits unusual phonon modes that are not typical of individual building blocks. In other words, the stacking arrangements give rise to two types of optical phonons modes: ten subunits-like phonons and five hybrid-like phonons (see **Table 3**).

The subunits-like phonons are either MoSe₂-like phonons (five modes) or WSe₂-like phonons (five modes). The doubly degenerate *E* modes at 164.3 cm⁻¹ (170.4 cm⁻¹) involve rigid shear displacements between two neighboring Se layers in the primitive cell while Mo (W) atoms remain motionless. The doubly degenerate vibratory *E* modes at 280.4 cm⁻¹ (241.8 cm⁻¹) involve rigid plane shear displacements between the metallic layer and the chalcogenide layers in the primitive cell. The non-degenerate out-of-plane *A*₁ at 346.6 and 302.3 cm⁻¹ for MoSe₂ and WSe₂, respectively, consists of an out-of-plane stretching of the metallic atoms and chalcogenide atoms.

The hybrid modes also called interlayer modes contain the interlayer shear phonon mode and the breathing phonon mode (LBM). These two vibrational modes describe the relative displacement of WSe₂ monolayer with respect to the MoSe₂ monolayer in in-plane and out-of-plane directions as illustrated in **Figure 6**. These peculiar phonon modes do not exist in monolayers. They emerge only in layered weakly bound (vdW) structures and arise directly from the interlayer coupling.^[51] They are expected to play an important role in the formation of indirect interlayer excitons in vdW heterostructures.^[19,67]

The rigid-layer shear modes (doubly degenerate) start at 15 cm⁻¹ at Γ point in good agreement with recent experimental results.^[68] It is worth noticing that this mode of vibration cannot be generated in the HBLs with incommensurate lattices because the lateral displacement of the two layers is not capable of producing any overall restoring force.^[51,68] The frequencies of the

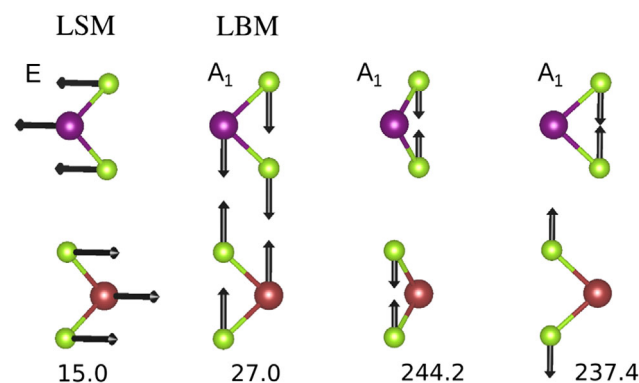


Figure 6. Atomic displacements for optical phonon modes of heterobilayer MoSe₂/WSe₂.

breathing phonon mode at the zone-center are evaluated to be about 27 cm⁻¹. The two other modes at 237.4 and 244.2 cm⁻¹ are the high interlayer frequency modes. It is worth mentioning that our results are in close agreement with the experimental and theoretical data.^[24,68,69] Note that when the wave number *q* increases, the acoustic and low-frequency interlayer mode branches almost match being analogous with the low-frequency optical modes of bulk MoSe₂ and WSe₂ structures.

To demonstrate how the vibrational properties are driven by layer stacking orders, we calculated the phonon modes at the zone-center for AA and AB stackings and the results are compared to the value of AA' as shown in **Table 4**. As it can be seen, the phonon frequency modes are dependent upon stacking arrangement. In particular, the low-frequency interlayer modes are more sensitive to the stacking arrangement than the high optical frequency modes. The rigid-layer shear modes for AA, AA', and AB stackings are calculated to be about 8.2, 15, and 24.6 cm⁻¹, respectively. The calculated LBM values are evaluated to be 25.2, 27, and 32.2 cm⁻¹ for AA, AA', and AB stackings, respectively. These values also agree well with the experimental (34.3 cm⁻¹) and theoretical values.^[24,68–70] It is worth noting that the frequency of the LBM mode evolves with the relative orientation between the two layers reflecting its dependence upon stacking arrangement. Therefore, the understanding of this kind of phonon mode will provide access to the interlayer interaction

Table 4. Zone-center phonon frequencies of AA, AA', and AB stackings.

Mode	AA'	AA	AB
<i>E</i>	15	8.2	24.6
<i>A</i> ₁	27	25.2	32.2
<i>E</i>	164.3	164.3	166.7
<i>E</i>	170.4	169.8	171.8
<i>A</i> ₁	237.4	237.2	239.2
<i>E</i>	241.8	242.0	242.7
<i>A</i> ₁	244.2	244.2	245.6
<i>E</i>	280.4	280.8	281.3
<i>A</i> ₁	302.3	302.7	303.5
<i>A</i> ₁	346.6	347.0	347.7

and to the type of the stacking arrangement as well. Note that the frequencies of the breathing phonon modes are larger than those of the shear phonon modes. The calculated phonon dispersion (see Figures 2 and 4) shows that the energy of acoustic modes of the isolated constituents did not change mostly upon stacking indicating that the WSe₂/MoSe₂ HBL exhibits a thermal transport comparable to the ones of free-standing constituents.

4. Conclusions

In conclusion, we have studied the structural and vibrational properties of vdW HBLs WSe₂/MoSe₂ and their constituents monolayers MoSe₂ and WSe₂ using density functional theory and density functional perturbation theory. We find that the flexural modes deviate from the quadratic wave vector characteristic of the isolated constituents. Furthermore, our calculations demonstrate the existence of interlayer shear and breathing modes which are useful in characterizing optically the HBLs. We have also found that sound waves have a larger speed in HBLs than in the constituent monolayers. Therefore, our results may constitute a useful reference for the optical characterization of HBLs using techniques like Raman spectroscopy.

Acknowledgements

This work has been supported by the Algerian Ministry of High Education and Scientific Research under the PNE programme. The authors are grateful to J. Fernández-Rossier for his outstanding help and valuable advice. F.M. thanks the hospitality of the Departamento de Física Aplicada at the Universidad de Alicante. A.M.-S. acknowledges the Ramón y Cajal programme (grant RYC2018-024024-I; MINECO, Spain) and the Marie-Curie-COFUND program Nano TRAIN For Growth II (Grant Agreement 713640) and the University of Valencia (Acción Especial UV-INV-AE19-1205369). *Ab initio* simulations were performed on the Tirant III cluster of the Servei d'Informàtica of the University of Valencia and on the plateforme de Calcul intensif-HPC Ibnkhaldoun of the University of Biskra. This work was supported by the open research fund of the General Direction of Research and Technological Development (DGRSDT) of the Ministry of Higher Education and Scientific Research, Algeria.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

2D materials, density functional perturbation theory, DFT, first-principles calculations, interlayer phonons, transition metal dichalcogenides, van der Waals heterostructures

Received: July 6, 2021
Revised: September 30, 2021
Published online:

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- [2] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10451.
- [3] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**, 331, 568.
- [4] M. Palummo, M. Bernardi, J. C. Grossman, *Nano Lett.* **2015**, 15, 2794.
- [5] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, A. Ramasubramaniam, *Nat. Photonics* **2014**, 8, 899.
- [6] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, A. Javey, *Nano Lett.* **2012**, 12, 3788.
- [7] J.-K. Huang, J. Pu, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, Z.-Y. Juang, Y.-H. Chang, W.-H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu, L.-J. Li, *ACS Nano* **2014**, 8, 923.
- [8] S. Larentis, B. Fallahzad, E. Tutuc, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 223104.
- [9] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, C. Grossman, J. Wu, *Nano Lett.* **2012**, 8.
- [10] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *ACS Nano* **2014**, 8, 1102.
- [11] A. Krasnok, S. Lepeshov, A. Alú, *Opt. Express* **2018**, 26, 15972.
- [12] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Nature* **2013**, 499, 419.
- [13] Y. Gong, S. Lei, G. Ye, B. Li, Y. He, K. Keyshar, X. Zhang, Q. Wang, J. Lou, Z. Liu, R. Vajtai, W. Zhou, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2015**, 15, 6135.
- [14] C. H. Lee, G. H. Lee, A. M. Van Der Zande, W. Chen, Y. Li, M. Han, X. Cui, G. Arefe, C. Nuckolls, T. F. Heinz, J. Guo, J. Hone, P. Kim, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, 9, 676.
- [15] G. H. Lee, Y. J. Yu, X. Cui, N. Petrone, C. H. Lee, M. S. Choi, D. Y. Lee, C. Lee, W. J. Yoo, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Kim, J. Hone, *ACS Nano* **2013**, 7, 7931.
- [16] A. T. Hanbicki, H.-j. Chuang, M. R. Rosenberger, C. S. Hellberg, S. V. Sivaram, K. M. McCreary, I. I. Mazin, B. T. Jonker, *ACS Nano* **2018**, 12, 4719.
- [17] A. F. Rigosi, H. M. Hill, Y. Li, A. Chernikov, T. F. Heinz, *Nano Lett.* **2015**, 15, 5033.
- [18] B. Miller, A. Steinhoff, B. Pano, J. Klein, F. Jahnke, A. Holleitner, U. Wurstbauer, *Nano Lett.* **2017**, 17, 5229.
- [19] R. Gillen, J. Maultzsch, *Phys. Rev. B* **2018**, 97, 165306.
- [20] E. Torun, H. P. C. Miranda, A. Molina-Sánchez, L. Wirtz, *Phys. Rev. B* **2018**, 97, 245427.
- [21] H. Zhou, C. Zhou, Y. Wu, W. Lin, W. Yang, Z. Cheng, X. Cai, *Surf. Sci.* **2017**, 661, 1.
- [22] Y. He, Y. Yang, Z. Zhang, Y. Gong, W. Zhou, Z. Hu, G. Ye, X. Zhang, E. Bianco, S. Lei, Z. Jin, X. Zou, Y. Yang, Y. Zhang, E. Xie, J. Lou, B. Yakobson, R. Vajtai, B. Li, P. Ajayan, *Nano Lett.* **2016**, 16, 3314.
- [23] D. Huang, E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **2016**, 94, 241303.
- [24] P. K. Nayak, Y. Horbatenko, S. Ahn, G. Kim, J.-U. Lee, K. Y. Ma, A.-R. Jang, H. Lim, D. Kim, S. Ryu, H. Cheong, N. Park, H. S. Shin, *ACS Nano* **2017**, 11, 4041.
- [25] G. Constantinescu, A. Kuc, T. Heine, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 111, 036104.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [27] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [28] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann,

- C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 395502.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [30] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 085117.
- [31] X. Luo, Y. Zhao, J. Zhang, Q. Xiong, S. Y. Quek, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 075320.
- [32] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 6.
- [33] J. D. Pack, H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. B* **1977**, 16, 1748.
- [34] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, W. Tang, *Physica B* **2011**, 406, 2254.
- [35] C.-H. Chang, X. Fan, S.-H. Lin, J.-L. Kuo, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 195420.
- [36] A. Ramasubramaniam, *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 115409.
- [37] L. Debbichi, O. Eriksson, S. Lebégue, *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 205311.
- [38] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73, 515.
- [39] X. Liu, Y.-W. Zhang, *Chin. Phys. B* **2018**, 27, 034402.
- [40] C. Jin, J. Kim, J. Suh, Z. Shi, B. Chen, X. Fan, M. Kam, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, J. Wu, F. Wang, *Nat. Phys.* **2017**, 13, 127.
- [41] N. B. Le, T. D. Huan, L. M. Woods, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 6286.
- [42] J.-A. Yan, W. Y. Ruan, M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 125401.
- [43] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng, G. Lan, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, 40, 1791.
- [44] C. H. Lui, T. F. Heinz, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 121404.
- [45] S. Singh, C. Espejo, A. H. Romero, *Phys. Rev. B* **2018**, 98, 155309.
- [46] X. Chen, R. Meng, J. Jiang, Q. Liang, Q. Yang, C. Tan, X. Sun, S. Zhang, T. Ren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 16302.
- [47] A. Molina-Sánchez, L. Wirtz, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 155413.
- [48] W. Zhao, Z. Ghorannevis, K. K. Amara, J. R. Pang, M. Toh, X. Zhang, C. Kloc, P. H. Tan, G. Eda, *Nanoscale* **2013**, 5, 9677.
- [49] H. Tornatzky, R. Gillen, H. Uchiyama, J. Maultzsch, *Phys. Rev. B* **2019**, 99, 144309.
- [50] Y. Zhao, X. Luo, H. Li, J. Zhang, P. T. Araujo, C. K. Gan, J. Wu, H. Zhang, S. Y. Quek, M. S. Dresselhaus, Q. Xiong, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1007.
- [51] C. H. Lui, Z. Ye, C. Ji, K.-C. Chiu, C.-T. Chou, T. I. Andersen, C. Means-Shively, H. Anderson, J.-M. Wu, T. Kidd, Y.-H. Lee, R. He, *Phys. Rev. B* **2015**, 91, 165403.
- [52] S. Jiménez Sandoval, D. Yang, R. F. Frindt, J. C. Irwin, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 3955.
- [53] Y. Li, Y. L. Li, W. Sun, R. Ahuja, *Comput. Mater. Sci.* **2014**, 92, 206.
- [54] S. Tongay, W. Fan, J. Kang, J. Park, U. Koldemir, J. Suh, D. S. Narang, K. Liu, J. Ji, J. Li, R. Sinclair, J. Wu, *Nano Lett.* **2014**, 14, 1.
- [55] P. Johari, V. B. Shenoy, *ACS Nano* **2012**, 6, 5449.
- [56] X. Hu, L. Kou, L. Sun, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 31122.
- [57] J. Ribeiro-Soares, R. M. Almeida, E. B. Barros, P. T. Araujo, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, *Phys. Rev. B* **2014**, 90, 115438.
- [58] Z. Jin, X. Li, J. T. Mullen, K. W. Kim, *Phys. Rev. B* **2014**, 90, 045422.
- [59] W. Zhang, Z. Huang, W. Zhang, Y. Li, *Nano Res.* **2014**, 7, 1731.
- [60] A. J. Samuels, J. D. Carey, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 22246.
- [61] J.-W. Jiang, B.-S. Wang, J.-S. Wang, H. S. Park, *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, 27, 083001.
- [62] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 12678.
- [63] A. Lucas, P. Lambin, R. Smalley, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54, 587.
- [64] B. Peng, H. Zhang, H. Shao, Y. Xu, X. Zhang, H. Zhu, *RSC Adv.* **2016**, 6, 5767.
- [65] D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, A. A. Balandin, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 155413.
- [66] T.-H. Liu, C.-C. Chang, *Nanoscale* **2015**, 7, 10648.
- [67] J. Kunstmann, F. Mooshammer, P. Nagler, A. Chaves, F. Stein, N. Paradiso, G. Plechinger, C. Strunk, C. Schüller, G. Seifert, D. R. Reichman, T. Korn, *Nature Physics* **2018**, 14, 801.
- [68] J. Holler, S. Meier, M. Kempf, P. Nagler, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Korn, C. Schüller, *Appl. Phys. Lett.* **2020**, 117, 013104.
- [69] V. V. Enaldiev, V. Zólyomi, C. Yelgel, S. J. Magorrian, V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. Lett.* **2020**, 124, 206101.
- [70] S.-Y. Chen, C. Zheng, M. S. Fuhrer, J. Yan, *Nano Lett.* **2015**, 15, 2526.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, and A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [2] A. Ramasubramaniam, D. Naveh, and E. Towe, "Tunable band gaps in bilayer transition-metal dichalcogenides," *Physical Review B*, vol. 84, no. 20, p. 205325, 2011.
- [3] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, "Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium," *Physical review letters*, vol. 102, no. 23, p. 236804, 2009.
- [4] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, "Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal," *Nature materials*, vol. 3, no. 6, pp. 404–409, 2004.
- [5] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, "Van der waals heterostructures," *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013.
- [6] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'Ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, *et al.*, "Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems," *Nanoscale*, vol. 7, no. 11, pp. 4598–4810, 2015.
- [7] W. Zhang, Q. Wang, Y. Chen, Z. Wang, and A. T. Wee, "Van der waals stacked 2d layered materials for optoelectronics," *2D Materials*, vol. 3, no. 2, p. 022001, 2016.
- [8] M. Ezawa, "Valley-polarized metals and quantum anomalous hall effect in silicene," *Physical review letters*, vol. 109, no. 5, p. 055502, 2012.
- [9] C.-C. Liu, W. Feng, and Y. Yao, "Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium," *Physical review letters*, vol. 107, no. 7, p. 076802, 2011.
- [10] M. Sun, Q. Ren, S. Wang, Y. Zhang, Y. Du, J. Yu, and W. Tang, "Magnetism in transition-metal-doped germanene : a first-principles study," *Computational Materials Science*, vol. 118, pp. 112–116, 2016.

- [11] Y. Ding and Y. Wang, "Structural, electronic, and magnetic properties of adatom adsorptions on black and blue phosphorene : a first-principles study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 19, pp. 10610–10622, 2015.
- [12] M. Sun, S. Wang, J. Yu, and W. Tang, "Hydrogenated and halogenated blue phosphorene as dirac materials : A first principles study," *Applied Surface Science*, vol. 392, pp. 46–50, 2017.
- [13] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O. D. Restrepo, W. Windl, and J. E. Goldberger, "Stability and exfoliation of germanane : a germanium graphane analogue," *ACS nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4414–4421, 2013.
- [14] D. C. Elias, R. R. Nair, T. Mohiuddin, S. Morozov, P. Blake, M. Halsall, A. C. Ferrari, D. Boukhvalov, M. Katsnelson, A. Geim, *et al.*, "Control of graphene's properties by reversible hydrogenation : evidence for graphane," *Science*, vol. 323, no. 5914, pp. 610–613, 2009.
- [15] P. Cudazzo, C. Attaccalite, I. V. Tokatly, and A. Rubio, "Strong charge-transfer excitonic effects and the bose-einstein exciton condensate in graphane," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 226804, Jun 2010.
- [16] W. Wei, Y. Dai, B. Huang, and T. Jacob, "Many-body effects in silicene, silicane, germanene and germanane," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 22, pp. 8789–8794, 2013.
- [17] O. Pulci, P. Gori, M. Marsili, V. Garbuio, R. Del Sole, and F. Bechstedt, "Strong excitons in novel two-dimensional crystals : Silicane and germanane," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 98, no. 3, p. 37004, 2012.
- [18] M. R.-E. Tanjil, Y. Jeong, Z. Yin, W. Panaccione, and M. C. Wang, "Ångström-scale, atomically thin 2d materials for corrosion mitigation and passivation," *Coatings*, vol. 9, no. 2, 2019.
- [19] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, and J. Lu, "Tunable bandgap in silicene and germanene," *Nano letters*, vol. 12, no. 1, pp. 113–118, 2012.
- [20] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, and T. F. Heinz, "Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer ws 2," *Physical review letters*, vol. 113, no. 7, p. 076802, 2014.
- [21] H. Shu, Y. Li, S. Wang, and J. Wang, "Quasi-particle energies and optical excitations of hydrogenated and fluorinated germanene," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 6, pp. 4542–4550, 2015.

- [22] F. Bruneval, "Exchange and correlation in the electronic structure of solids, from silicon to cuprous oxide : Gw approximation and beyond," *PhD Thesis*, 2005.
- [23] W. G. Aulbur, L. Jönsson, and J. W. Wilkins, "Quasiparticle calculations in solids," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 54, pp. 1–218, 2000.
- [24] C. Attaccalite, L. Wirtz, A. Marini, and A. Rubio, "Absorption of bn nanotubes under the influence of a perpendicular electric field," *physica status solidi (b)*, vol. 244, no. 11, pp. 4288–4292, 2007.
- [25] K. Khoo, S. G. Louie, *et al.*, "Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields : A giant dc stark effect," *Physical Review B*, vol. 69, no. 20, p. 201401, 2004.
- [26] Y. Li and Z. Chen, "Tuning electronic properties of germanane layers by external electric field and biaxial tensile strain : A computational study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, p. 1148–1154, 01 2014.
- [27] S. Wang and J. Yu, "Tuning electronic properties of silicane layers by tensile strain and external electric field : A first-principles study," *Thin Solid Films*, vol. 654, pp. 107–115, 2018.
- [28] M. Ishigami, J. D. Sau, S. Aloni, M. L. Cohen, and A. Zettl, "Observation of the giant stark effect in boron-nitride nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 056804, Feb 2005.
- [29] F. Herman, "The electronic energy band structure of silicon and germanium," *Proceedings of the IRE*, vol. 43, no. 12, pp. 1703–1732, 1955.
- [30] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, "Epitaxial growth of a silicene sheet," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 22, p. 223109, 2010.
- [31] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, "Silicene : compelling experimental evidence for graphene-like two-dimensional silicon," *Physical review letters*, vol. 108, no. 15, p. 155501, 2012.
- [32] M. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, and G. Le Lay, "Germanene : a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene," *New Journal of Physics*, vol. 16, no. 9, p. 095002, 2014.
- [33] M. Derivaz, D. Dentel, R. Stephan, M.-C. Hanf, A. Mehdaoui, P. Sonnet, and C. Pirri, "Continuous germanene layer on al(111)," *Nano Letters*, vol. 15, no. 4, pp. 2510–2516, 2015.

- [34] D. Jose and A. Datta, "Structures and chemical properties of silicene : unlike graphene," *Accounts of chemical research*, vol. 47, no. 2, pp. 593–602, 2014.
- [35] X.-S. Ye, Z.-G. Shao, H. Zhao, L. Yang, and C.-L. Wang, "Intrinsic carrier mobility of germanene is larger than graphene's : first-principle calculations," *Rsc Advances*, vol. 4, no. 41, pp. 21216–21220, 2014.
- [36] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle, and D. Akinwande, "Silicene field-effect transistors operating at room temperature," *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 3, pp. 227–231, 2015.
- [37] Y. Katayama, R. Yamauchi, Y. Yasutake, S. Fukatsu, and K. Ueno, "Ambipolar transistor action of germanene electric double layer transistor," *Applied Physics Letters*, vol. 115, no. 12, p. 122101, 2019.
- [38] B. Zaslow and M. E. Zandler, "Two-dimensional analog to the hydrogen atom," *American Journal of Physics*, vol. 35, no. 12, pp. 1118–1119, 1967.
- [39] P. A. Denis, "Stacked functionalized silicene : a powerful system to adjust the electronic structure of silicene," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 7, pp. 5393–5402, 2015.
- [40] A. Molle, C. Grazianetti, L. Tao, D. Taneja, M. H. Alam, and D. Akinwande, "Silicene, silicene derivatives, and their device applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 16, pp. 6370–6387, 2018.
- [41] Y. Ding and Y. Wang, "Electronic structures of silicene fluoride and hydride," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 8, p. 083102, 2012.
- [42] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc, 2005.
- [43] H. Fidler, J. Terpstra, and D. A. Wiersma, "Dynamics of frenkel excitons in disordered molecular aggregates," *The Journal of chemical physics*, vol. 94, no. 10, pp. 6895–6907, 1991.
- [44] R. L. Greene and K. K. Bajaj, "Binding energies of wannier excitons in gaas-ga 1- x al x as quantum-well structures in a magnetic field," *Physical Review B*, vol. 31, no. 10, p. 6498, 1985.
- [45] L. Sham and T. Rice, "Many-particle derivation of the effective-mass equation for the wannier exciton," *Physical Review*, vol. 144, no. 2, p. 708, 1966.
- [46] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [47] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, pp. 89–110, Cambridge university press, 1928.

- [48] V. Fock, "Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1-2, pp. 126–148, 1930.
- [49] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, vol. 23, pp. 542–548, Cambridge University Press, 1927.
- [50] E. Fermi, "Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, no. 1-2, pp. 73–79, 1928.
- [51] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [52] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [53] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical review letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [54] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical review B*, vol. 45, no. 23, p. 13244, 1992.
- [55] J. C. Phillips and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," *Physical Review*, vol. 116, no. 2, p. 287, 1959.
- [56] D. Hamann, "Generalized norm-conserving pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 40, no. 5, p. 2980, 1989.
- [57] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Physical review B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991.
- [58] D. Vanderbilt, "Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 32, no. 12, p. 8412, 1985.
- [59] J. F. Janak, "Proof that in density-functional theory," *Physical Review B*, vol. 18, no. 12, p. 7165, 1978.
- [60] C.-O. Almbladh and U. von Barth, "Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues," *Physical Review B*, vol. 31, no. 6, p. 3231, 1985.
- [61] L. Hedin, "New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem," *Physical Review*, vol. 139, no. 3A, p. A796, 1965.
- [62] L. Hedin and S. Lundqvist, "Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids," in *Solid state physics*, vol. 23, pp. 1–181, Elsevier, 1970.

- [63] A. Fetter and J. Walecka, "Quantum theory of many particle systems new york," 1971.
- [64] S. Sagmeister, *Excitonic effects in solids : time-dependent density functional theory versus the bethe-salpeter equation*. na, 2009.
- [65] J. A. Wheeler and R. P. Feynman, "Classical electrodynamics in terms of direct inter-particle action," *Reviews of modern physics*, vol. 21, no. 3, p. 425, 1949.
- [66] R. P. Feynman, N. Metropolis, and E. Teller, "Equations of state of elements based on the generalized fermi-thomas theory," *Physical Review*, vol. 75, no. 10, p. 1561, 1949.
- [67] H. Lehmann, "Über eigenschaften von ausbreitungsfunktionen und renormierungskonstanten quantisierter felder," *Il Nuovo Cimento (1943-1954)*, vol. 11, no. 4, pp. 342–357, 1954.
- [68] G. Baym and L. P. Kadanoff, "Conservation laws and correlation functions," *Physical Review*, vol. 124, no. 2, p. 287, 1961.
- [69] J. Schwinger, "On the green's functions of quantized fields. i," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 37, no. 7, pp. 452–455, 1951.
- [70] P. C. Martin and J. Schwinger, "Theory of many-particle systems. i," *Physical Review*, vol. 115, no. 6, p. 1342, 1959.
- [71] G. Strinati, "Application of the green's functions method to the study of the optical properties of semiconductors," *La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999)*, vol. 11, no. 12, pp. 1–86, 1988.
- [72] A. M. Zagorskin, *Quantum theory of many-body systems*, vol. 174. Springer, 1998.
- [73] L. Hedin and B. Lundquist, "L. and lundqvist. s," *Solid State Physics (Edited by)*, 1969.
- [74] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, "Electron correlation in semiconductors and insulators : Band gaps and quasiparticle energies," *Physical Review B*, vol. 34, no. 8, p. 5390, 1986.
- [75] M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. Faleev, "Quasiparticle self-consistent g w theory," *Physical review letters*, vol. 96, no. 22, p. 226402, 2006.
- [76] D. Nabok, A. Gulans, and C. Draxl, "Accurate all-electron g 0 w 0 quasiparticle energies employing the full-potential augmented plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 94, no. 3, p. 035118, 2016.
- [77] H. Jiang, R. I. Gómez-Abal, X.-Z. Li, C. Meisenbichler, C. Ambrosch-Draxl, and M. Scheffler, "Fhi-gap : A gw code based on the all-electron augmented plane wave method," *Computer Physics Communications*, vol. 184, no. 2, pp. 348–366, 2013.

- [78] E. E. Salpeter and H. A. Bethe, "A relativistic equation for bound-state problems," *Physical Review*, vol. 84, no. 6, p. 1232, 1951.
- [79] S. Albrecht, L. Reining, R. Del Sole, and G. Onida, "Ab initio calculation of excitonic effects in the optical spectra of semiconductors," *Physical review letters*, vol. 80, no. 20, p. 4510, 1998.
- [80] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, "Electronic excitations : density-functional versus many-body green's-function approaches," *Reviews of modern physics*, vol. 74, no. 2, p. 601, 2002.
- [81] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, "Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Journal of physics : Condensed matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [82] A. Marini, C. Hogan, M. Grüning, and D. Varsano, "Yambo : an ab initio tool for excited state calculations," *Computer Physics Communications*, vol. 180, no. 8, pp. 1392–1403, 2009.
- [83] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for brillouin-zone integrations," *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [84] R. P. Feynman, "Forces in molecules," *Physical review*, vol. 56, no. 4, p. 340, 1939.
- [85] M. Rohlfing and S. G. Louie, "Electron-hole excitations and optical spectra from first principles," *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 4927–4944, Aug 2000.
- [86] W. Wei, Y. Dai, B. Huang, and T. Jacob, "Many-body effects in silicene, silicane, germanene and germanane," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 8789–8794, 2013.
- [87] A. Mahmood and G. Rahman, "Structural and electronic properties of two-dimensional hydrogenated xenes," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 32, p. 205501, feb 2020.
- [88] H. T. Nguyen-Truong, V. V. On, and M.-F. Lin, "Optical absorption spectra of xene and xane (x = silic, german, stan)," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 33, p. 355701, jul 2021.
- [89] L. Bengtsson, "Dipole correction for surface supercell calculations," *Physical Review B*, vol. 59, no. 19, p. 12301, 1999.
- [90] W. Franz, "Einfluß eines elektrischen feldes auf eine optische absorptionskante," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 13, no. 6, pp. 484–489, 1958.
- [91] J. D. Dow and D. Redfield, "Electroabsorption in semiconductors : The excitonic absorption edge," *Phys. Rev. B*, vol. 1, pp. 3358–3371, Apr 1970.

- [92] B. Scharf, T. Frank, M. Gmitra, J. Fabian, Igor, and V. Perebeinos, "Excitonic stark effect in mos2 monolayers," *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 245434, Dec 2016.
- [93] T. G. Pedersen, "Exciton stark shift and electroabsorption in monolayer transition-metal dichalcogenides," *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 125424, Sep 2016.

Résumé

Depuis la célèbre découverte du graphène en 2004, une large gamme de matériaux bidimensionnels (2D) a été découverte par la suite. Cette catégorie des matériaux possède des propriétés physiques et chimiques n'existant pas dans l'état massif due à l'anisotropie cristalline et à l'effet de confinement quantique. Parmi les matériaux 2D ayant attiré l'attention de la communauté scientifique on trouve les monocouches du germanène et silicène. Ces derniers sont similaires au graphène à cause de la similitude de plusieurs de leurs propriétés physiques et chimiques. Cependant, ces matériaux souffrent de l'absence de gap, ce qui limite leurs applications en optoélectronique et incite à la recherche d'autres alternatives. Dans le cadre de notre thèse, nous avons étudié théoriquement, par voie *ab-initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT), les structures électroniques des monocouches de germanène et de silicène dans un champ électrique uniforme hors plan. Nos résultats montrent que même si les structures de bande des deux monocouches soient affectées par le champ électrique, la largeur de la bande interdite ne peut pas être réduite à zéro. De plus, les excitons se révèlent robustes sous l'effet de champs électriques, de sorte que les décalages de Stark pour le pic fondamental de l'exciton ne sont que de l'ordre de quelques meV pour des champs de $1 \text{ V/\AA}$. Le champ électrique n'a pas non plus d'effet significatif sur la distribution de probabilité des électrons, car la dissociation de l'exciton en paires électron-trou libres n'est pas été observée même à des champs électriques élevés. L'effet Franz-Keldysh est également étudié dans les monocouches de germanène et de silicène. Nous avons constaté qu'en raison de l'effet d'écrantage, le champ externe est empêché d'induire une absorption dans la région spectrale au dessous du gap et seules les caractéristiques spectrales oscillatoires au-dessus du gap sont autorisées. On peut bénéficier d'une telle caractéristique où l'absorption près du bord de la bande n'est pas altérée par la présence d'un champ électrique, d'autant plus que ces matériaux présentent des pics excitoniques dans la région du visible.

Abstract

Since the discovery of graphene in 2004, a wide range of two-dimensional (2D) materials have subsequently been discovered. This category of materials has physical and chemical properties that do not exist in the bulk due to crystalline anisotropy and quantum confinement effect. Among the 2D materials that have attracted the attention of the scientific community are the monolayers of germanene and silicene. These are similar to graphene because of the similarity in many of their physical and chemical properties. However, these materials suffer from the absence of a gap, which limits their applications in optoelectronics and encourages the search for other alternatives. As part of our thesis, we theoretically studied, by means of *ab-initio* calculation using the density functional theory (DFT) and the many-body perturbation theory (MBPT), the electronic structures of monolayers of germanene and silicene in a uniform out-of-plane electric field. Our results show that even if the band structures of the two monolayers are affected by the electric field, the bandgaps width cannot be reduced to zero. Moreover, excitons are found to be robust under electric fields, so that the Stark shifts for the fundamental peak of the exciton are only of the order of a few meV for fields of $1 \text{ V/\AA}$. The electric field also does not have a significant effect on the probability distribution of electrons since the dissociation of the exciton into single electron-hole pairs is not observed even at high electric fields. The Franz-Keldysh effect is also studied in germanene and silicene monolayers. We found that due to the shielding effect, the external field is prevented from inducing absorption in the spectral region below the gap and only oscillatory spectral features above the gap are allowed. One can benefit from such a characteristic where the absorption close to the edge of the gap is not altered by the presence of an electric field since these materials exhibit excitonic peaks in the visible region.

ملخص

منذ الاكتشاف الشهير الجرافين سنة 2004 , مجموعة واسعة من المواد ثنائية الابعاد اكتشفت لاحقا , هذا الصنف من المواد تمتاز بخصائص فيزيائية وكيميائية مختلفة عن تلك الموجودة في الحالة السائبة المكتلة وذلك بسبب تباين الابعاد البلورية وتأثير الحبس اوالكبت الكمومي . من بين المواد ثنائية الأبعاد ؛ التي جذبت اهتمام المجتمع العلمي حاليا هي الطبقات الأحادية من الجرمين والسيلسين ، هذه الأخيرة صنف مع عائلة الجرافين ، بحيث تتقاسم العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية ، من سلبيات هذه المواد غياب الفجوة الإلكترونية، والتي تحد من استعمالها في التطبيقات الإلكترونية الضوئية مما يجعل البحث عن بديل آخر بديهيًا . في إطار هذه الأطروحة ،سنوضح عن طريق حسابات المبادئ الأولى باستعمال نظرية الدالة الوظيفية المكثفة (DFT) ونظرية الاضطرابات المتعددة الأجسام (MBPT) ان الهدرجة الكيميائية للجرمانيين والسيلسين ، بواسطة ذرات الهيدروجين H تؤدي الى الغاء الناقلة وتحولها الى اشباه نواقل ،المواد الناتجة في هذه الحالة والتي تسمى الجرمنان والسيليكان تظهر ميزة إضافية تتمثل في امتلاكها أطيااف امتصاص ضوئية تحتوي على اكسيتونات ذات روابط طااقوية تتموقع في المجال المرئي والتي تفتح الباب لمعظم التطبيقات الالكترونية الضوئية ،من ناحية أخرى البحث عن طريقة ما لتحسين وتعديل هذه الخصائص ، في هذا السياق ،قمنا أيضا بتطبيق مجال كهربائي خارجي E عمودي على مستوى هذه الطبقات .لقد وجدنا ان عصابات الطاقة الالكترونية تاتثر كلها بفعل ستارك ماعدا عصابة النقل وعصابة التكافؤ الذي أدى الى تقليص قيمة الفجوة الالكترونية .كما بينا من جهة أخرى ان الإكسيتونات على العموم تاتثر قليلا بالحقل الكهربائي مما يعكس استقرارها، الجدير بالذكر هنا هو تجلي ظاهرة Franz-Keldysh في أطيااف الامتصاص لهذه المواد ، تمنحنا هذه الدراسة معلومات تكملية يمكن للجوء اليها مستقبلا.

