

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Équipe de recherche : Physique des Hautes Energies Modélisation et Simulation
Discipline : Physique
Spécialité : Simulation des propriétés physiques des nanomatériaux

Présentée et soutenue le 08/12/2018 par :

Siham SADKI

*Contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques et mécaniques
du phosphorène et ses dérivées*

JURY

Jamal Eddine SEBBANI	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Président
Lalla Btissam DRISSI	PH, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Directeur de Thèse
Rachid AHL LAAMARA	PH, CRMEF de Fès-Meknès, Meknès	Rapporteur
Larbi LAANAB	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur
El Hassan SAIDI	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur
Stefan BLÜGEL	PES, Institut de Peter Grünberg, Jülich, Allemagne	Examineur
Sihem JAZIRI	PES, Faculté des Sciences de Bizerte, Tunisie	Examineur
Samir LOUNIS	PES, Forschungszentrum Juelich et RWTH Aachen, Allemagne	Examineur
Fatima Ezzahra RAMADAN	Dr, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Invitée

Année Universitaire : 2018/2019

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma très chère mère

A mon très cher père

A mon frère et à ma sœur

A mon grand père et à ma grand-mère

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

Remerciement

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Hautes Energies-Modélisation et Simulation (LPHE-MS), du Département de Physique de la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, sous la direction du Professeur Lalla Btissam DRISSI, Professeur habilitée à la Faculté des Sciences de Rabat.

Dans un premier temps, je tiens à remercier vivement ma directrice de thèse Madame Lalla Btissam DRISSI, pour m'avoir encadré et proposer ce sujet de thèse. Merci beaucoup pour sa confiance, son encouragement, et son aide précieuse. Je la remercie également pour ses conseils, sa patience, son soutien, et sa grande qualité humaine qui m'a été d'un grand soutien durant toutes ces années.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Jamal Eddine SEBBANI, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de présider le jury et me faire l'honneur de participer à cette soutenance.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur El Hassan SAIDI, le coordinateur du master de recherche physique mathématique, d'avoir partagé ses connaissances et ses expériences, aussi pour son enseignement, son soutien, son aide, sa disponibilité, et ses grandes qualités humaines. Merci beaucoup d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Rachid AHL LAAMARA, Professeur au centre régional des métiers de l'éducation et de la formation de Meknès, et membre du laboratoire LPHE-MS de la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir bien voulu être rapporteur de ce travail.

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à Monsieur Larbi LAANAB, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Ses commentaires et ses questions m'ont permis d'améliorer la qualité de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude envers le Professeur Samir LOUNIS de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche au sein du centre "Forschungszentrum Jülich" en Allemagne, dans le cadre du "Tandem Projet entre Professeur Lalla Btissam DRISSI et Professeur Samir LOUNIS" intitulé "Moroccan-German Partnership on Modelling and simulations of physical properties of nanomaterials", financé par "Arab-German Young academy of Sciences and Humanities (AGYA)" et "BMBF" Berlin, Allemagne. Ses conseils et ses remarques pertinentes ont su me guider et me permettre d'apprendre énormément durant ma période de stage. Je tiens à lui exprimer ma plus grande reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury en tant qu'examinateur.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Stefan BLÜGEL, Directeur de l'Institut de Peter Grünberg (PGI) et Institut of Advanced Simulation (IAS) Jülich, qui s'est déplacé d'Allemagne au Maroc pour juger mon travail de thèse. Je tiens à vous

remercie du fond du cœur d'avoir bien voulu être examinateur de ce travail.

J'exprime mon profond respect à Madame Sihem JAZIRI, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte, Tunisie, qui a accepté de se déplacer pour faire partie du jury de ma soutenance en tant qu'examinateur.

Je tiens également à remercier Docteur Fatima Ezzahra RAMADAN de la Faculté des Sciences de Rabat, qui a accepté d'être membre invité dans ma soutenance de thèse.

Je remercie vivement tous les membres du groupe de recherche "Funsilab" du centre "Forschungszentrum Jülich" à l'institut : Quantum Theory of Materials du Peter Grünberg Institut (PGI) et de l'institut for Advanced Simulation (IAS). Je tiens à remercier en particulier, Julen IBAÑEZ-AZPIROZ, Juba BOUAZIZ et Filipe GUIMARÃES, pour leur aide indispensable qui m'a permis de maîtriser le code KKR. Merci également à Imara LIMA FERNANDES, Flaviano JOSE DOS SANTOS, Jonathan CHICO et Manuel DOS SANTOS DIAS pour leurs aides, leurs encouragements, et leurs discussions scientifiques.

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans soutien et efforts concertés, des membres de ma famille, particulièrement de mes parents, ma sœur Kawtar et mon petit frère Ayoub de m'avoir supporté et aidé le long de ces années.

J'adresse enfin un grand merci à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail pendant ces années, pour tous leur effort et leur soutien continu.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire LPHE-MS pour leurs encouragements, et leurs soutiens.

Résumé

.....

Cette thèse est une contribution à l'étude des propriétés physiques d'une nouvelle classe des matériaux, notamment les matériaux à base de phosphorène et ses dérivées. À ce propos, nous avons commencé par détailler les outils de base des méthodes numériques, tel que la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter cruciale pour l'effet excitonique. Ensuite, nous avons exploré les caractéristiques physiques des matériaux 2D telles que la stabilité thermodynamique, les constantes élastiques, les propriétés optiques ainsi que le magnétisme et l'effet du couplage spin-orbite. Les méthodes de fabrication du phosphorène et ses dérivées ainsi que leurs domaines d'applications sont également présentés. Conscients de la dégradation du phosphorène aux conditions ambiantes lors de son exposition à l'air, ce qui constitue un obstacle pour la performance des dispositifs à base de ce matériau, nous avons étudié l'effet de l'oxydation sur les propriétés physiques du phosphorène. Les résultats obtenus ont montré que ces nouvelles dérivées sont adaptées pour des applications électroniques, optiques et photovoltaïques.

.....

Mots-clés : phosphorène, oxydation, stabilité thermodynamique, structure de bande électronique, transfert de charge, réponse piézoélectrique, propriétés mécaniques, fonction diélectrique, simulation numérique, propriétés optiques et excitoniques.

Author : **Siham SADKI**

Supervisor : **Prof. Lalla Btissam DRISSI**

Title : **Contributions to the study of optoelectronic and mechanical properties of phosphorene and its derivatives**

Abstract

.....

This thesis is a contribution to the study of the physical properties of a new class of materials, especially phosphorene-based materials and its derivatives. In this regard, we began by detailing the basic tools of numerical methods, such as solving the crucial Bethe-Salpeter equation for the excitonic effect. Then, we explored the physical characteristics of 2D materials such as thermodynamic stability, elastic constants, optical properties as well as magnetism and the effect of spin-orbit coupling. The fabrication methods of phosphorene and its derivatives as well as their fields of application are also presented. Conscious of the degradation of phosphorene at ambient conditions during its exposure to air, which constitutes an obstacle for the performance of devices based on this material, we have studied the effect of oxidation on the physical properties of phosphorene. The results obtained have shown that these new derivatives are suitable for electronic, optical and photovoltaic applications.

.....

Keywords : phosphorene, oxidation, thermodynamic stability, electronic band structure, charge transfer, piezoelectric response, mechanical properties, dielectric function, numerical simulation, optical and excitonic properties.

Table des matières

Remerciement	v
Introduction générale	1
1 Généralités sur les méthodes ab initio	7
1 Résolution de l'équation du Schrödinger	7
1.1 Interaction coulombienne	7
1.2 Équation de Schrödinger à N corps	8
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	9
1.4 Approximation de Hartree-Fock	9
2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	11
2.1 Théorie de Hohenberg-Kohn	12
2.2 Méthode de Kohn-Sham	13
2.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation	15
2.3.1 Approximation de la densité locale	15
2.3.2 Approximation du gradient généralisé	16
3 Structure électronique et périodicité	17
3.1 Approximation pseudopotentielle	17
3.1.1 Principe des pseudopotentiels	17
3.1.2 Méthode de Philips et Kleinman	18
3.1.3 Types de Pseudo-potentiels	19
3.2 Calcul d'ondes planes et périodicité	20
3.2.1 Théorème de Bloch	20
3.2.2 Bases d'ondes planes	21
3.2.3 Échantillonnage de la zone de Brillouin	21
4 Théorie des perturbations à N-corps	21
4.1 Théorie de la fonction de green	22
4.1.1 Fonctions de Green dépendantes du temps	22
4.1.2 Fonctions de Green dépendantes de l'énergie	23
4.1.3 Équation de Dyson	24
4.1.4 Équation de Lippmann-Schwinger	24
4.2 Approximation GW	25
4.2.1 Quasi-particules	25
4.2.2 Opérateur Self- Énergie Σ	27
4.2.3 Équations de Hedin	28
4.2.4 Approximation GW	30
4.3 Méthode de Korringa-Kohn-Rostocker	30
4.3.1 Matrice de diffusion	31
4.3.2 Diffusion par un seul site	32

	4.3.3	Diffusion multiple	33
	4.3.4	Méthode de Korringa-Kohn-Rostocker	36
2	Études des propriétés élastiques, optoélectroniques et magnétiques des matériaux		39
1	Modèle élastique linéaire		39
	1.1	Constantes élastiques	40
		1.1.1 Tenseur de déformation	40
		1.1.2 Tenseur des contraintes	42
		1.1.3 Loi de Hooke	43
	1.2	Propriétés élastiques	45
		1.2.1 Module de Young	45
		1.2.2 Coefficient de Poisson	46
		1.2.3 Modules de cisaillement et compressibilité	47
		1.2.4 Température de Debye	48
2	Etude théorique des propriétés optiques		49
	2.1	Effets excitoniques	49
		2.1.1 Transitions optiques	49
		2.1.2 Exciton	50
		2.1.3 Équation de Bethe-Salpeter	51
	2.2	Principe de l'électromagnétisme	53
		2.2.1 Milieu diélectrique	53
		2.2.2 Équations de Maxwell	54
		2.2.3 Onde électromagnétique	55
	2.3	Fonction de réponse	56
		2.3.1 Fonction diélectrique	56
		2.3.2 Constante diélectrique	57
		2.3.3 Coefficients optiques	57
3	Étude de stabilité magnétique		58
	3.1	Propriétés magnétiques intrinsèques	59
		3.1.1 Moment magnétique	59
		3.1.2 Interaction spin-orbite	60
		3.1.3 Énergie d'anisotropie magnétique (MAE)	62
	3.2	Dynamique de l'aimantation	63
		3.2.1 Susceptibilités dans le cadre de la TDDFT	63
		3.2.2 Susceptibilités dans le cadre du KKR	64
		3.2.3 Equation de Landau-Lifshitz-Gilbert	65
	3.3	Stabilité magnétique	67
		3.3.1 Spin fluctuations	67
		3.3.2 Théorie de Moriya	68
3	Étude théorique des différentes propriétés physiques du phosphorène		71
1	Matériaux à base de phosphore		71
	1.1	Phosphorène	73
		1.1.1 Structure cristallographique	73
		1.1.2 Structure électronique	73
		1.1.3 Allotrope du phosphorène	77
	1.2	Nanoruban de phosphorène	78

	1.2.1	Nanoruban de phosphorène type fauteuil	79
	1.2.2	Nanoruban de phosphorène type zigzag	82
2		Synthèse de phosphorène	85
	2.1	Exfoliation mécanique	85
	2.2	Exfoliation en phase liquide	87
3		Propriétés physiques et électroniques du phosphorène	88
	3.1	Propriétés électroniques	88
	3.1.1	Effet du nombre de couches	88
	3.1.2	Déformation élastique	89
	3.1.3	Champ électrique	91
	3.2	Propriétés mécaniques	91
	3.3	Propriétés optiques	93
	3.4	Propriétés thermiques	95
	3.4.1	Dispersion des phonons	95
	3.4.2	Conductivité thermique	95
4		Oxyde de phosphorène	98
	4.1	Dégradation du phosphorène	98
	4.1.1	Effet d'interaction avec O_2	99
	4.1.2	Effet d'interaction avec H_2O	99
	4.1.3	Stabilité du phosphorène en contact avec l'air	100
	4.2	Effet d'oxydation sur les propriétés physiques du phosphorène	101
	4.2.1	Propriétés structurales	101
	4.2.2	Propriétés électroniques	102
	4.2.3	Propriétés de stabilités	104
	4.2.4	Propriétés élastiques	105
5		Applications	106
	5.1	Transistors à effet de champ	106
	5.2	Application aux batteries	108
	5.3	Capteur	108
	5.4	Optoélectronique	108

Contributions

Contribution I : Half-oxidized phosphorene : band gap and elastic properties modulation	111
Résumé	111
Contenu	112
Contribution II : Phosphorene under strain :electronic, mechanical and piezoelectric responses	123
Résumé	123
Contenu	124
Contribution III : Tunable optical and excitonic properties of phosphorene via oxidation	131
Résumé	131
Contenu	132

Contribution VI : Phosphorene under strain :electronic, mechanical and piezoelectric responses	141
Résumé	141
Contenu	142
Contribution V : Strain engineering of electronic, elastic, and piezoelectric responses in oxygen decorated phosphorene	159
Résumé	159
Contenu	160
Conclusion générale	177
Bibliographie	179

Table des figures

1.1	Illustration schématique de la distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite).	15
1.2	Illustration schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le pseudopotentiel.	17
1.3	Illustration schématique de la spectroscopie de photoémission directe et inverse. Dans les deux processus, le nombre de particules change. La différence d'énergie mesurée $E_{kin} - \hbar\omega$ correspond à $E_0^N - E_i^{N-1}$ en spectroscopie de photoémission directe et à $E_0^{N+1} - E_i^N$ en spectroscopie de photoémission inverse [69].	26
1.4	Le trou de Coulomb se forme autour d'un électron et se comporte comme une seule particule, appelée quasi-particule (voir la figure droite). Les quasi-particules interagissent entre elles via une interaction écrantée W au lieu de la forte interaction de Coulomb v entre les électrons (voir la figure gauche) [69].	26
1.5	La formation du trou de Coulomb autour d'un électron en \mathbf{r} écran (screens) son potentiel de Coulomb v . Ceci conduit à la définition de l'interaction Coulombienne écrantée W qui prend en compte les potentiels combinés de l'électron nu et de son nuage. L'ensemble constitué de l'électron et de son nuage est appelé "quasi-particule" [69].	28
1.6	Schéma représentatif du pentagone de Hedin [64].	29
1.7	Mécanisme de la diffusion par un seul site.	31
1.8	Mécanisme de la diffusion multiple.	32
2.1	Schéma pour un réseau 2D dans (a) l'état initial, et (b) l'état déformé [78].	40
2.2	Types de déformation en fonction des forces appliquées : (a) traction, (b) compression, et (c) cisaillement [79].	41
2.3	Les composantes du tenseur des contraintes pour un cube de volume infinitésimal, et dont les vecteurs de référence sont orthogonaux [78].	42
2.4	Illustration des forces appliquées à la surface [78].	42
2.5	La relation entre la contrainte et la déformation [84].	43
2.6	Représentation schématique (a) matériau conventionnel (b) matériau auxétique.	47
2.7	Diagramme schématique du processus de la transition interbande dans un semi-conducteur à gap a) direct et b) indirect [92].	49
2.8	Représentation schématique des deux types d'excitons : a) excitons de Wannier-Mott, et b) excitons de Frenkel [92].	50

2.9	Représentation schématique du formalisme de Bethe-Salpeter : $L(1, 2, 1', 2')$ représente la propagation d'une paire électron-trou [71].	53
2.10	Représentation dans l'espace réel d'électrons et de trous liés en excitons pour les matériaux multicouches et monocouches. Les changements dans l'environnement diélectrique sont indiqués schématiquement par différentes constantes diélectriques ε_{3D} , ε_{2D} et ε_0 correspond à la constante diélectrique à $\omega = 0$ [101].	57
2.11	Moment magnétique orbital m_l [102].	59
2.12	Valeurs du paramètre spin-orbite pour des atomes dans leur état fondamental [103].	61
2.13	Illustration schématique de l'orientation des moments magnétiques dans des couches magnétiques pour a) un superréseau et b) une couche relativement épaisse. Dans la figure a), les moments magnétiques des atomes sont orientés perpendiculairement aux interfaces tandis que, dans la figure b) l'aimantation est dans le plan de la couche [104].	62
2.14	Précession de l'aimantation : a) sans amortissement et b) avec amortissement [115].	66
2.15	Illustration schématique de l'excitation de spin transversal $\text{Im} \chi_{\pm}(\omega)$. [voir l'éq. (2.112)]. La fréquence de résonance ω_{res} et la largeur du pic sont indiqués dans la figure [117].	68
2.16	Illustration schématique de la MAE renormalisation induite par les fluctuations de spin. K et K' représentent la constante d'anisotropie statique et renormalisée (voir l'éq. (2.132)), respectivement [116].	69
3.1	a) Allotropes du phosphore, b) pour quelques couches, et c) pour plusieurs couches [120].	72
3.2	Schéma représentant la structure cristallographique du phosphorène a) multi-couche et b) monocouche [123].	73
3.3	a) Structures de bandes du phosphorène monocouche calculées par la méthode GGA, b) la densité des états partielle [125].	74
3.4	Structure du phosphorène : (a) vue en perspective, (b) vue latérale, et (c) vue de dessus. Les atomes de la face inférieure du feuillet de phosphorène sont en rouge et ceux de la face supérieure en bleu [126].	74
3.5	La zone de Brillouin et le spectre d'énergie du modèle des liaisons fortes à quatre bandes et à deux bandes de phosphorène. (a) La zone de Brillouin est rectangulaire dans le modèle à quatre bandes, qui est construit à partir de deux copies de la zone de Brillouin hexagonale du modèle à deux bandes. (b) La zone de Brillouin est hexagonale dans le modèle à deux bandes. (c) La structure de bande du modèle à quatre bandes, qui est construit de deux copies de celui du modèle à deux bandes. (d) La structure de bande du modèle à deux bandes [126].	75
3.6	Structure cristalline de monocouche du (a) $\alpha - P$ (phosphorène noire), (b) $\beta - P$ (phosphorène bleu), (c) $\gamma - P$ et (d) $\delta - P$ dans les deux vues : vue de dessus et vue latérale. Le rectangle en tirets indique le nombre d'atomes dans la maille élémentaire [127].	77

3.7	Vue de dessus d'une feuille de phosphorène, mettant l'accent sur l'orientation du système et les quatre atomes de la base. Les sous-réseaux A et B (C et D) sont en bas (en haut) de la structure monocouche, sont représentés par des cercles noirs (gris), respectivement. $t_{1,2,3,4,5}$ représentent les cinq énergies de paramètre de sauts pour un modèle des liaisons fortes. (b) Nanoruban de phosphorène type fauteuil (acPNR) (en haut) et zigzag (zzPNR) (en bas). Les paramètres de réseau pour zzPNR et acPNR sont respectivement $l_1 = 3.31 \text{ \AA}$ et $l_2 = 4.19 \text{ \AA}$. [128]	79
3.8	Structures de bande des nanorubans de phosphorène type fauteuil (a, c) et zigzag (b, d) avec une largeur du ruban $W = 101 \text{ \AA}$. Ces structures sont calculées par la méthode des liaisons fortes (courbes solides bleues) et la méthode des fonctions d'onde longues "long-wavelength approximation" (courbes pointillées noires) comme indiqué dans (3.8-c) et (3.8-d). La courbe pointillée rouge représente le résultat calculé par l'approximation du second ordre de l'état du bord "the second order approximation of the edge state" [128].	82
3.9	Représentation schématique des méthodes d'exfoliation [129].	85
3.10	a) Étapes d'exfoliation de phosphorène avec PDMS : 1) l'exfoliation sur PDMS-1, 2) Exfoliation des couches du phosphorène qui est en PDMS-2 à l'aide d'un semi-sphérique, 3) le semi-sphérique est enroulé sur le substrat SiO_2/Si . b) Les étapes nécessaires dans la préparation et le transfert des couches. c-e) des Images correspondant à l'isolation de quelques couches [129].	86
3.11	Le schéma illustre les mécanismes d'exfoliation en phase liquide : a) Exfoliation par intercalation d'ions, les ions (sphères jaunes) sont intercalés entre les couches du cristal, augmentant ainsi la distance entre ces couches et diminuant la force d'attraction entre eux. b) Exfoliation par échange d'ions. c) Exfoliation assistée par sonication [129].	87
3.12	Structures de bandes de phosphore a) monocouche, b) bicouches, c) tricouches, et d) à $3D$ [129].	89
3.13	Modulation de la largeur du gap de phosphorène monocouche (ligne rouge) et bicouches (ligne noire), sous l'effet d'une déformation uniaxiale et biaxiale. a) - c) présentent la largeur du gap en fonction de la déformation uniaxiale suivant la direction fauteuil (ε_x), zigzag (ε_y), et aussi de la déformation biaxiale (ε_{xy}), respectivement. Ligne en pointillés rouge (noire) correspondant à la transition du gap direct/indirect pour la monocouche (bicouches) [125].	90
3.14	La largeur du gap de phosphorène pur et sous une déformation uniaxiale et biaxiale de 2%, calculée par (a) PBE et (b) HSE [131].	91
3.15	a) Le coefficient de Poisson $\nu(\theta)$, et b) Le module de Young $\Upsilon(\theta)$ de phosphorène, calculé en fonction de l'orientation θ [133].	92
3.16	Monocouche de phosphorène (avec une supercellule de taille 30×40) sous une compression ε à une température 300 K le long de la direction a) fauteuil et b) zigzag [135].	92

3.17	Absorption optique de (a) la monocouche, (b) bicouches, (c) tricouches, et à (d) 3D pour une lumière polarisée le long de la direction fauteuil (à gauche) et zigzag (à droite), la figure (e) présente la partie imaginaire de la fonction diélectrique du phosphore noir 3D. L'absorption optique à une seule particule est présentée par les lignes pointillées tandis que l'absorption optique en présence d'interactions électron-trou ($e-h$) est présentée par des lignes solides [32].	93
3.18	a) et b) vue de dessus de la probabilité de présence de l'électron pour le premier et le deuxième exciton dans le cas du phosphorène monocouche. c) vue de dessus de la probabilité de présence du premier exciton dans le cas du phosphorène tricouches. d) et e) vue latérale de la distribution de probabilité d'électron dans a) et c), respectivement. Le trou est représenté par un point noir, est fixé à l'origine. L'échelle est en angströms [32].	94
3.19	Dispersion des phonons du phosphorène isolé [136].	95
3.20	Conductivité thermique en fonction de la température pour le phosphorène noir et le phosphorène bleu. Les conductivités thermiques sont obtenues en utilisant une solution itérative de l'équation (BTE) [137].	96
3.21	Contribution des branches acoustiques du phonon (acoustique longitudinale (LA), acoustique transversale (TA) et acoustique hors-plan (ZA)) dans la conductivité thermique du phosphorène noir le long de la direction a) fauteuil et b) zigzag [137].	97
3.22	Variation des vitesses sonores dans le phosphorène noir sous une extension le long de la direction a) fauteuil et b) zigzag [137].	98
3.23	Dissociation de O ₂ sur phosphorène. P(2O) représente le phosphorène avec deux adatoms d'oxygène [143].	98
3.24	Configurations dépendant du temps pour l'interaction de l'oxygène avec le phosphorène calculé par simulation de dynamique moléculaire (MD) [143].	99
3.25	Processus de relaxation d'une molécule H ₂ O se situe initialement dans le réseau de phosphorène. Le H ₂ O se déplace hors du réseau après la relaxation structurelle [143].	100
3.26	L'énergie relative durant le processus d'interactions du phosphorène avec la molécule O ₂ et H ₂ O. P _{div} (O) représente le phosphorène avec deux postes vacants et un adatome d'oxygène [143].	100
3.27	Structure géométrique : a) phosphorène pur, et b) l'oxyde de phosphorène [150].	101
3.28	a) Structure géométrique, b) dispersion des phonons, et c) structure de band de l'oxyde du phosphorène avec des différentes concentrations de 12.5%, 25% et 50%, respectivement [150].	102
3.29	L'oxyde de phosphorène : (a) Structure de bande, et (b) la densité d'états [150].	103
3.30	Variation du gap pour l'oxyde de phosphorène (eV) : a) en fonction de la déformation uniaxiale, et b) en fonction du champ électrique appliqué perpendiculairement au réseau 2D [150].	103
3.31	L'oxyde de phosphorène : (a) les courbes de dispersion des phonons, et (b) la densité d'états [150].	104

3.32	Variation de la contrainte (GPa) en fonction de la déformation uniaxiale du phosphorène pur et avec oxydation de 12.5% [37].	105
3.33	Variation de (a) la résistance et (b) le module de Young du phosphorène avec des différentes concentrations d'oxygène [37].	106
3.34	a) Schéma d'un phosphorène FET sur substrat de Si/SiO_2 . b) Schéma des transistors à base de phosphorène sur substrat flexible (polyimide) en utilisant Al_2O_3 comme diélectrique de grille. c) Évolution du courant du phosphorène en fonction de la tension de grille mesurée après 500 et 5000 cycles de flexion.	107

Introduction générale

La compréhension des propriétés physiques de la matière au niveau des atomes et des molécules été durant ces dernières décennies la clé essentielle pour les progrès scientifiques et technologiques [1].

Pour ce fait, les physiciens ont développé de nombreuses méthodes basées sur la mécanique quantique. Ces méthodes sont utilisées dans les simulations numériques pour décrire le comportement de la matière ayant un très grand nombre d'électrons et de noyaux en interaction [2]. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes *ab initio* qui dérivent directement de l'équation de Schrödinger associée à un système physique à N corps [3–5]. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche proposée pour le traitement des systèmes à plusieurs corps. [6]. L'idée principale de cette théorie est de considérer les systèmes à plusieurs atomes comme des systèmes à N corps composés d'électrons et de noyaux, et d'étudier ces systèmes en se basant sur les premiers principes de la mécanique quantique [7]. Cette méthode permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental des matériaux entre autres. La DFT est une théorie de l'état fondamental qui ne traite pas les propriétés liées à l'état excité des matériaux [8]. En général, dans un système à N corps les propriétés des états excités sont liées à sa réponse à une perturbation extérieure. De plus, l'énergie d'excitation est l'une des propriétés dynamiques les plus importantes dans l'étude des propriétés optiques des matériaux, et dans tous les processus de diffusion [9]. Par conséquent, aller au-delà de la théorie de la fonctionnelle de la densité s'impose, afin de pouvoir étudier d'autres propriétés liées à l'état excité du système.

La théorie des perturbations à N -corps permet l'étude des états excités d'un système dans le cadre de la théorie de la fonction de Green, et par l'utilisation des formalisme de l'approximation GW (G et W correspondent à la fonction de Green à une particule et à l'interaction dynamiquement écrantée, respectivement) [10]. En principe, la fonction de Green conduit directement aux énergies du système et aussi à la durée de vie d'exciton. De plus, à partir de cette fonction on peut obtenir directement la densité électronique, les valeurs moyennes des opérateurs à une particule, et l'énergie totale du système. La connaissance de la fonction de Green permet d'accéder aux mêmes observables que la densité électronique de l'état fondamental.

Dans les années 1951, les physiciens Hans Bethe et Edwin Salpeter ont établi l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) qui décrit l'interaction de Coulomb entre les électrons excités et les trous. Cette approche a été utilisée en physique du solide pour calculer les transitions optiques, y compris les interactions électrons-trous (e-h) [10, 11], les largeurs du gap optique et électronique. Combinée à l'approximation GW, les gaps obtenu par cette approche sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux [12].

Par ailleurs, la stabilité mécanique des structures cristallines est une exigence nécessaire pour la science et l'industrie de l'état solide actuel. En particulier, cette stabilité à haute pression et température sont importantes pour le développement des technologies modernes [3]. Pour cette raison, les constantes élastiques sont des paramètres matériels très importants, ils fournissent des informations sur la stabilité, l'élasticité, la solidité,

la ductilité, et l'anisotropie d'un matériau. Ainsi, les constantes élastiques fournissent également des informations importantes concernant la nature des forces agissant dans les solides. Pour cela, la connaissance des constantes élastiques est cruciale pour une bonne compréhension des propriétés mécaniques des matériaux [13, 14]. Il est surtout important de noter que, la déformation est un mécanisme efficace pour contrôler les propriétés électroniques, mécaniques, optiques, et de transport des semi-conducteurs. Cet outil est particulièrement utile lors de l'ingénierie de cristaux unidimensionnels (1D) et bidimensionnels (2D) parce que ces structures de dimensions réduites peuvent soutenir des déformations beaucoup plus grandes que les cristaux massifs [15].

Au cours des deux dernières décennies, une large classe de nouveaux matériaux a été explorés théoriquement grâce à ces méthodes avancées de la simulation numérique [12, 16, 17]. En particulier, la découverte du graphène a stimulé beaucoup d'intérêt, pour exploiter ces matériaux pour des applications à l'échelle nanométrique [18]. Le graphène a été isolé expérimentalement pour la première fois en 2004 [19–21]. Le graphène montre des propriétés électroniques exceptionnelles, notamment la mobilité élevée des porteurs ($200.000 \text{ cm}^2/\text{V}^1.\text{s}^1$) [22] et les grands potentiels d'application [23]. Depuis, le graphène est considéré comme l'un des matériaux les plus prometteurs dans le domaine de l'électronique, optoélectronique, photovoltaïque et du stockage d'énergie [12, 16, 17, 24]. Cependant, l'absence de la bande interdite dans la structure électronique du graphène limite pratiquement ses applications aux transistors à effet de champ et aux dispositifs logiques. Ceci a permis de penser à d'autres matériaux 2D tels que les disulfures de métaux de transition (TMD), le silicène, le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de bore (BN) [16, 25].

Comme le graphène, le phosphorène a été obtenu expérimentalement par la méthode d'exfoliation mécanique du phosphore noir [26, 27]. Le phosphore se présente sous une forme cubique (phosphore blanc), monoclinique (phosphore violet), amorphe (phosphore rouge), et orthorhombiques (phosphore noir). Le phosphore noir synthétisé pour la première fois en 1914, par l'application d'une pression plus élevée de 1.2 GPa et à une température de 200 °C sur le phosphore blanc [26, 28]. En dépit de la fabrication réussie du phosphore noir, il a fallu attendre 100 ans pour que le phosphorène voit le jour. Le phosphorène est un semi-conducteur de type p [29], avec une structure ondulée le long de la direction fauteuil et apparaît sous forme de deux couches le long de la direction zigzag [30]. Ce matériau présente une bande interdite finie et directe ce qui lui attribue un avantage par rapport au graphène. Il possède aussi une mobilité élevée des porteurs de charges (environ $1000 \text{ cm}^2/\text{V}$) [31]. De plus, l'énergie de liaison de son premier exciton (0.8 meV) le long de la direction fauteuil [32] dépasse 0.5 meV qui est obtenu pour le graphène [33]. Dans le phosphorène, les transporteurs de charge peuvent être facilement conduit dans la direction fauteuil dû au grand spectre d'énergie de dispersion.

Une autre caractéristique typique du phosphorène est l'anisotropie de ses propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques, et thermiques ce qui rend ce matériau très prometteur et convenable pour remplacer les matériaux à base de silicium dans les dispositifs nanoélectroniques, optoélectronique et photovoltaïque [27]. En outre, le phosphorène conserve sa stabilité structurale même avec une traction de 27% et 30% appliquée le long de la direction zigzag et fauteuil, respectivement [29, 34, 35]. La masse effective, la mobilité de charge, la conductance électrique et l'énergie de liaison d'exciton du phosphorène peuvent être aussi modifiées par l'application d'une

déformation élastique [15, 36]. De plus, la déformation a un effet significatif sur les propriétés optiques du phosphorène : le pic d'absorption peut être étendue pour inclure la plus grande partie du spectre infrarouge (par compression) ou toute la gamme du spectre visible (par traction) [36]. Par conséquent, l'utilisation de la déformation est une technique efficace pour contrôler l'anisotropie des propriétés physiques de phosphorène [15].

Lorsqu'il est exposé à l'air, le phosphorène s'oxyde facilement à cause de sa forte réactivité chimique. Ce fait, entraîne une dégradation de sa structure et ses propriétés électroniques [37]. A une concentration élevée d'oxygène, phosphorène s'oxyde en deux classes très distinctes : les formes planes (2D) et tubulaires (1D), avec une transition d'état semi-conducteur à l'état isolant [38]. Par ailleurs, les études théoriques et expérimentales ont montré que l'oxydation du phosphorène avec une concentration de 50% est la concentration maximale pour construire un matériau qui se stabilise après deux jours dans les conditions ambiantes [39–41].

Compte tenu de l'importance de tous les points déjà soulevés, cette thèse vise l'étude des propriétés électroniques, mécaniques et optiques du phosphorène semi-oxydé. Cette étude utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et la théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT) basée sur le formalisme de la fonction de Green. Ce travail de thèse est donc structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente l'ensemble des outils théoriques et des approximations nécessaires dans la méthode *ab initio*. Nous commençons par décrire brièvement les différentes méthodes de la chimie quantique, l'approximation de Born Oppenheimer, et la théorie de Hartree-Fock. Par la suite nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, et les différentes approximations utilisées pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation qui sont la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA). À la fin de ce chapitre, nous introduisons la théorie des perturbations à N-corps qui décrit les propriétés liées à l'état excité des systèmes à N-corps.

Le deuxième chapitre explore le comportement physique des matériaux semi-conducteurs. Les propriétés élastiques des matériaux, tels que les constantes élastiques, la loi de Hooke, le module de Young, le coefficient de Poisson, le module de cisaillement, le module de compressibilité, et la température de Debye sont tous détaillés. Ce chapitre traite également les propriétés optiques liées à l'interaction électron-trou et le principe des transitions optiques dans un semi-conducteur. L'équation de Bethe-Salpeter (BSE) décrivant les excitations électron-trou d'un système à deux corps et la fonction diélectrique sont aussi discutées. Par la suite, nous donnons les notions de base du magnétisme, en particulier le couplage spin - orbite, l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE), et la stabilité magnétique.

Le troisième chapitre, définit les propriétés structurales et électroniques du phosphorène et quelques dérivées notamment, les nanorubans du phosphorène et les allotropes du phosphorène. Puis, nous présentons les propriétés électroniques, élastiques, optiques et thermiques de ces matériaux. Les différentes méthodes de fabrication du phosphorène sont aussi citées. A la fin de ce chapitre, nous étudions l'effet de l'oxydation et des concentrations sur les propriétés physique du phosphorène.

Le quatrième chapitre, présente les résultats de nos contributions dans le domaine.

La première publication traite l'effet de la semi-oxydation sur les propriétés électroniques par l'usage de deux méthodes : GGA et GW.

Introduction générale

La deuxième publication détaille l'effet de la déformation élastique sur la largeur du gap, les coefficients élastiques, la température de Debye le long des direction zigzag et fauteuil.

Dans la troisième publication, nous avons étudié les propriétés optiques et excitoniques du phosphorène semi-oxydé. Nous avons montré que la semi-oxydation est un moyen d'étendre le spectre d'absorption optique sur le spectre lumineux et que l'oxydation à un seul côté est une technique pour protéger toutes les propriétés optiques du phosphorène pur.

Dans la quatrième contribution, nous avons rapporté les propriétés élastiques, mécaniques et thermodynamiques du phosphorène oxydé à 50% sous contrainte mécanique.

Dans la cinquième contribution, nous avons présenté l'effet de la déformation uniaxiale sur les propriétés électroniques, élastiques et piézoélectriques du phosphorène via oxydation.

Le dernier chapitre résume les idées principale de ce manuscrit et présente nos perspectives dans le domaine.

Liste de contributions et communications

Ce travail de thèse est le résultat de plusieurs contributions dans l'étude des propriétés physiques des matériaux 2D à base de phosphorène et ses dérivées. Au cours de ces années, j'ai effectué cinq travaux publiés, ainsi que des activités scientifiques nationales et internationale. La liste des travaux est la suivante :

Publications

- S. Sadki, L. B. Drissi, Tunable optical and excitonic properties of phosphorene via oxidation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 30(25), 255703 (2018).
- L. B. Drissi, S. Sadki, K. Sadki, Phosphorene under strain : electronic, mechanical and piezoelectric responses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 112, 137-142, (2018).
- K. Sadki, S. Sadki, L. B. Drissi, Oxidation effect on elastic behavior of phosphorene. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2018).
- S. Sadki, K. Sadki, L. B. Drissi, Strain Engineering of electronic, elastic, and piezoelectric responses in oxygen-decorated phosphorene, Superlattices and Microstructures (2018).
- L. B. Drissi, S. Sadki, K. Sadki, Half-oxidized phosphorene : band gap and elastic properties modulation. *J. Phys : Condens. Matter*. 28 145501, (2016).

Communications Orales

- Étude électronique, optique et excitonique du phosphorène via oxydation, Journées nationales des doctorants et des jeunes chercheurs-2018, organisé à la Faculté des Sciences de Rabat, le 18-19 Juillet 2018.
- Phosphorène : Effet de l'oxydation sur ses propriétés électroniques et mécaniques, Journées nationales des doctorants et des jeunes chercheurs-2017, organisé à l'ENSET de Rabat, le 18-19 Juillet 2017.

- Participation à European-Japanese Workshop on Computational Materials Design and Realization for Spintronics, Moltronics, Quatronics, Superconductivity and Topotronics, organisé au centre de recherche (Forschungszentrum Jülich) en Allemagne, du 18 Novembre 2016 jusqu'au le 30 Novembre 2016.
- Phosphorene : Band gap and elastic properties, présenté le 7 Novembre 2016 devant le groupe de recherche "Funsilab" au centre de recherche (Forschungszentrum Jülich) en Allemagne.
- Modulation des propriétés électroniques et élastiques du phosphorène, Journées Doctoral CPM 2016, organisé à la Faculté des Sciences de Rabat, le 26-28 Mai 2016.
- Champ électrique et couplage spin-orbite dans les systèmes à base de graphène et silicène, Journées Doctoral CPM 2015, organisé à la Faculté des Sciences de Rabat, le 11-13 Juin 2015.
- Effet du champ électrique et couplage spin orbite sur les propriétés des systèmes Hexagonaux 2D, Colloque Franco-Marocaine sur les propriétés des nouveaux matériaux, organisé à la Faculté des Sciences de Rabat, le 04-05 Décembre 2014.

Chapitre 1

Généralités sur les méthodes ab initio

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie proposée pour le traitement des systèmes physiques à plusieurs corps. Elle fournit une meilleure façon d'exprimer les corrélations électroniques, au moins pour les propriétés de l'état fondamental. On distingue deux parties majeures de la théorie fonctionnelle de la densité. La première partie, sur laquelle toute la théorie est basée, dérive de la théorie fondamentale de P. Hohenberg et W. Kohn. Cette partie réduit la solution de l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps à la solution d'une équation à une particule déterminée à l'aide de la densité électronique. La deuxième partie par contre consiste à construire des approximations pour déterminer la fonctionnelle d'échange et corrélation. Malgré le grand succès de la DFT, elle affronte quelques obstacles en raison du fait qu'elle est une théorie de l'état fondamental. À titre d'exemple, cette théorie sous-estime les gaps d'énergie des matériaux semi-conducteurs en comparaison avec les résultats expérimentaux. Pour à ce fait, il est nécessaire d'utiliser la théorie des fonctions de Green qui permet de décrire les énergies d'excitation.

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les outils théoriques nécessaires dans l'étude des propriétés physiques des semi-conducteurs. Nous allons commencer par l'étude des équations de Born-Oppenheimer et Hartree-Fock qui sont utilisées pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. Nous allons aussi décrire les deux théorèmes de Hohenberg. Ensuite, nous allons définir le principe de la méthode de Kohn et Sham et présenter quelques approximations qui traitent l'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation. Par la suite, nous allons donner les notions de base pour étudier la structure électronique et déterminer le principe et les types des pseudopotentiels. À la fin, nous allons présenter une étude détaillée sur la théorie de perturbation à N corps (MBPT), tout en étalant l'équation de Dyson qui relie la fonction du Green du système en interaction avec celle du système sans interaction à travers la matrice de diffusion T .

1 Résolution de l'équation du Schrödinger

1.1 Interaction coulombienne

Le point de départ pour explorer les propriétés des matériaux à l'échelle atomique revient à les considérer comme des collections compliquées des électrons et des noyaux [42]. Les matériaux se maintiennent ensemble en raison d'un équilibre entre, d'une part, l'interaction répulsive de Coulomb entre les paires d'électrons et les paires de noyaux, et d'autre part, les interactions attractives de Coulomb entre électrons et noyaux. Pour

un système qui contient 2 électrons séparés d'une distance d_{ee} , l'énergie associée à leur répulsion coulombienne est [43] :

$$E_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{ee}}, \quad (1.1)$$

où e est la charge électronique et ϵ_0 est la permittivité du vide. L'énergie de répulsion entre deux noyaux séparés à une distance d_{nn} est définie par :

$$E_{nn} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{nn}}, \quad (1.2)$$

où Z est le numéro atomique.

Finalement, l'énergie associée à l'interaction coulombienne entre un électron et un noyau à une distance d_{en} est :

$$E_{en} = -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{en}}. \quad (1.3)$$

1.2 Équation de Schrödinger à N corps

Pour décrire l'interaction dans un système d'ions et d'électrons il faut résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps qui s'exprime de la forme suivante :

$$E\Psi(r, R) = \hat{H}\Psi(r, R), \quad (1.4)$$

où E et Ψ sont l'énergie et la fonction d'onde du système, \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, r et R définissent les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

Pour un système composé de N électrons de masse m_e et M noyaux de masse M_n , l'opérateur hamiltonien \hat{H} s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \Delta_i}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_n^M \frac{\hbar^2}{2M_n} \Delta_n}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\sum_i^N \sum_n^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|}}_{\hat{V}_{en}} \\ & + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{n \neq m}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}}_{\hat{V}_{nn}} \end{aligned} \quad (1.5)$$

avec r_i et R_n sont les positions des électrons et des noyaux, respectivement. L'opérateur hamiltonien \hat{H} est souvent décrit sous la forme condensée suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (1.6)$$

avec \hat{T}_e et \hat{T}_n les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, respectivement, \hat{V}_{en} représente le potentiel externe agissant sur les électrons, \hat{V}_{ee} représente l'opérateur d'interaction électron-électron et \hat{V}_{nn} représente l'opérateur d'interaction noyau-noyau. Sachant que la taille de l'espace de phase (électrons, noyaux, spins ...) augmente linéairement avec la taille du système, ceci rend l'équation de Schrödinger impossible à résoudre analytiquement à l'exception de quelques systèmes qui sont très

simples, comme le cas de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, le fait de trouver des solutions approchées de cette équation s'impose.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [44] ont proposé une nouvelle approximation, pour simplifier la résolution de l'équation (1.4). Cette approximation se base sur le fait que les noyaux se déplacent lentement dans l'espace, donc ils peuvent être considérés fixes par rapport aux électrons en raison de la grande différence entre leur masse et celle des électrons (la masse du noyau est 1836 fois plus grande que la masse des électrons). Il s'ensuit que la fonction d'onde du système peut s'écrire sous la forme d'un produit de fonction d'onde nucléaire et de fonction d'onde électronique :

$$\Psi(r, R) = \psi_e(r)\psi_n(R), \quad (1.7)$$

où $\psi_n(R)$ et $\psi_e(r)$ représentent les fonctions d'onde des noyaux et des électrons, respectivement, et r et R sont les positions des électrons et des noyaux, respectivement. Dans ce cas, l'opérateur hamiltonien \hat{H} du système est défini par :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n, \quad (1.8)$$

avec \hat{H}_e est l'opérateur Hamiltonien électronique de la forme suivante :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (1.9)$$

et \hat{H}_n est l'opérateur Hamiltonien du noyau qui s'exprime par :

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn}. \quad (1.10)$$

Le fait que la masse des électrons est plus faible que celle du noyau, revient à considérer que l'interaction noyau-noyau est constante ($\hat{V}_{nn} \approx \text{constante}$) et à négliger le terme cinétique des noyaux ($\hat{T}_n = 0$), ce qui correspond à l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans cette approximation, la fonction d'onde électronique sera alors une solution de l'équation de Schrödinger :

$$(\hat{H}_e + \hat{V}_{nn})\psi_e(r) = E(R)\psi_e(r). \quad (1.11)$$

Malgré le fait que cette approximation réduise le problème à plusieurs corps, il reste encore très difficile de résoudre l'équation de Schrödinger à N -électrons en interaction. Par conséquent, d'autres approximations sont nécessaires pour résoudre cette équation.

1.4 Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree [45] a postulé une méthode qui permet de remplacer la fonction d'onde exacte ψ_e d'un système à N électrons par une fonction d'onde qui s'écrit comme un produit de fonction d'onde à un électron :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots \dots\psi_n(r_n). \quad (1.12)$$

En 1930, Fock [46] a montré que cette fonction d'onde ψ_e ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état

électronique. En effet, le principe d'exclusion de Pauli stipule que la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques et satisfaire la condition d'antisymétrie suivante :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = -\psi(r_2, r_1, \dots, r_n). \quad (1.13)$$

La fonction mathématique la plus utilisée qui respecte les règles précédentes s'écrit sous la forme du déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_n) \end{vmatrix}, \quad (1.14)$$

où $\varphi_i(r_i)$ présente la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons. Le facteur de normalisation vient du fait qu'il y a $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ termes dans le déterminant correspondant à toutes les permutations possibles de deux états électroniques. Le déterminant de Slater satisfait bien au principe d'antisymétrie, puisqu'il change de signe en permutant deux lignes ou deux colonnes. Ce déterminant de Slater s'exprime sous la forme :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} P_q \{ \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) \dots \varphi_k(r_n) \}, \quad (1.15)$$

où : P_q est un opérateur de permutation, p_q est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Les spin-orbitales $\varphi_i(r_i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{F}\varphi_i(r_i) = \varepsilon_i \varphi_i(r_i), \quad (1.16)$$

où \hat{F} est l'opérateur de Hartree-Fock mono-électroniques. On a :

$$\hat{F}(1) = \hat{T}_e(1) + \hat{V}_{en}(1) + \sum_i (\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)), \quad (1.17)$$

où \hat{J}_i et \hat{K}_i sont les opérateurs de Coulomb et d'échange.

Pour N électron, l'opérateur devient alors :

$$\hat{F} = \sum_i^N \hat{F}(i). \quad (1.18)$$

La fonction d'onde étant normalisée, l'énergie Hartree-Fock du système s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \psi_e | H | \psi_e \rangle \\ &= \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}), \end{aligned} \quad (1.19)$$

où h_i l'opérateur mono-électronique de Fock associé à l'électron i est donné par :

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{d_{ik}}. \quad (1.20)$$

J_{il} et K_{il} sont les opérateurs de Coulomb et d'échange, qui s'expriment par :

$$J_{il} = \langle \varphi_i(r_1)\varphi_j(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(r_1)\varphi_j(r_2) \rangle. \quad (1.21)$$

$$K_{il} = \langle \varphi_i(r_1)\varphi_j(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(r_2)\varphi_j(r_1) \rangle. \quad (1.22)$$

L'approximation de Hartree-Fock permet donc de réduire le problème à N corps vers un problème à un seul corps, où chaque électron est soumis à un potentiel effectif créé par les autres électrons. En revanche, cette approximation ne considère pas la corrélation électronique qui correspond à l'interaction instantanée entre les électrons. Aussi, dans l'approximation Hartree-Fock, les corrélations électroniques ne sont pas rigoureusement traitées.

2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a été introduite pour le traitement des systèmes à plusieurs corps tout en tenant compte de la corrélation électronique du système dans son état fondamental [6]. L'idée principale de cette théorie est basée sur le fait que toutes les propriétés électriques d'un système physique à plusieurs corps peuvent être représentées uniquement par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ au lieu de la fonction d'onde Ψ . Ainsi $\rho(\vec{r})$ est une fonction définie dans un espace physique à 3 variables, qui remplace donc l'espace à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde. La DFT est basée sur deux parties. La première partie concerne la théorie de Hohenberg-Kohn, qui permet de remplacer la solution de l'équation de Schrödinger d'un système à N particules dans son état fondamental par un système d'une seule particule déterminée à l'aide de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. La densité électronique contient toutes les informations nécessaires. En principe, cette équation contient le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation. D'un point de vue pratique, il est nécessaire d'utiliser un certain nombre d'approximations pour trouver l'expression de potentiel d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'expression exacte, et ça c'est l'objet de la deuxième partie de la DFT.

Dans la seconde partie, les approximations les plus connues sont : l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à traiter le potentiel effectif en un point en fonction de la densité électronique, et l'approximation du gradient généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité en chaque point mais aussi de ses dérivées.

La DFT a montré un succès considérable concernant les calculs des énergies de liaison et des paramètres du réseau des métaux et d'autres systèmes tels que, les atomes, les molécules, les semi-conducteurs, les isolants, les surfaces. La DFT a également été utilisée dans l'étude des propriétés magnétiques de certains matériaux.

2.1 Théorie de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [6] ont postulé que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est suffisante pour décrire les propriétés du système dans son état fondamental, cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux.

Le premier établit que l'énergie totale du système à N corps en présence d'un potentiel externe $V(\vec{r})$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Pour vérifier ceci, soit Ψ_1 la fonction d'onde de l'état fondamental associée à H_1 , et à un potentiel externe $V_1(\vec{r})$ et Ψ_2 est la fonction d'onde de l'état fondamental de H_2 , associée à un potentiel externe $V_2(\vec{r})$.

D'après le principe variationnel on a :

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int \rho(\vec{r})(V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r}))dr. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Et

$$\begin{aligned} E_2 &= \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle \\ &= \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | H_2 - H_1 | \Psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int \rho(\vec{r})(V_2(\vec{r}) - V_1(\vec{r}))dr. \end{aligned} \quad (1.24)$$

En sommant les deux équations (1.23) et (1.24), on obtient :

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 + \int \rho(\vec{r})(V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r}))dr - \int \rho(\vec{r})(V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r}))dr,$$

Notons que, la somme des deux derniers termes est nulle. Donc, on trouve :

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \quad (1.25)$$

D'où, l'hypothèse qui postule que deux potentiels différents ($V_1(\vec{r}) \neq V_2(\vec{r})$) conduisant à la même densité électronique de l'état fondamental est donc faux. En d'autres termes, la densité électronique associée à l'état fondamental détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.

Il en découle alors que l'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ donnée par :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho], \quad (1.26)$$

où : $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique, $E_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle représentant l'interaction électron-électron, $E_{Ne}[\rho]$ est la fonctionnelle représentant l'interaction électron-noyau. Cette expression de l'énergie peut être séparée en deux parties, une partie notée $F_{HK}[\rho]$ qu'est composée des termes dont les fonctionnelles sont inconnues :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho], \quad (1.27)$$

2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

avec : $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. La deuxième partie dont le terme d'interaction électron noyau est connu, et s'exprime comme suit :

$$E_{Ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}') V_{Ne}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (1.28)$$

Le premier théorème stipule que toutes les propriétés d'un système électronique sont déterminées à partir de la densité de l'état fondamental. Cependant, la question qui se pose à ce niveau est comment savoir si la densité obtenue est celle de l'état fondamental ou pas.

La réponse à cette question nous parvient dans le deuxième théorème qui dérive du principe variationnel. Dans ce théorème l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue de manière variationnelle, ce qui revient à dire que la densité qui minimise l'énergie totale est la densité exacte de l'état fondamental. D'après le premier théorème, l'énergie totale du système est donnée par :

$$E[\rho_0(r)] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = F[\rho_0(r)] + \int V(r) \rho_0(r) dr. \quad (1.29)$$

En considérant une autre densité $\rho'(r)$, qui est différente de la fonction d'onde Ψ_0 , cela entraîne que :

$$E[\rho'(r)] = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = F[\rho'(r)] + \int V(r) \rho'(r) dr \geq E[\rho_0(r)] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (1.30)$$

L'énergie associée à la densité $\rho'(r)$ doit vérifier les conditions $\rho'(r) \geq 0$ et $\int \rho'(r) dr = N$ et associée à un potentiel extérieur $V(r)$, est supérieur ou égal à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E[\rho_0(r)]$.

Cette fonctionnalité atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité d'un système électronique est celle de l'état fondamental, c'est-à-dire lorsque l'utilisation du principe variationnel est limitée à l'état fondamental. Par conséquent, qui n'apporte aucune information concernant les états excités. De plus, la forme exacte de cette fonctionnalité universelle $F_{HK}[\rho]$ demeure inconnue.

2.2 Méthode de Kohn-Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg postulent que l'énergie totale du système à N électrons dans son état fondamental est déterminée à partir de sa densité électronique. Cependant, ce théorème ne donne aucune information sur la façon de construire la fonctionnelle. Ainsi, la forme exacte de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ reste inconnue.

Pour remédier à ce fait, Kohn et Sham (KS) [47] ont eu l'idée de traiter le terme cinétique de la manière la plus précise possible. Ils ont introduit une méthode qui remplace le système d'électron en interaction par un autre système fictif sans interaction et soumis à un potentiel effectif V_{eff} de telle sorte que la densité électronique soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction. L'hamiltonien total du système est donné par :

$$\hat{H}_{KS} = -\sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i^N \hat{V}_{eff}(\vec{r}_i'), \quad (1.31)$$

L'énergie cinétique de ce système sans interaction s'exprime en terme des spin-orbitales ϕ_i par :

$$\hat{T}_{KS} = \langle \Psi_{KS} | \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_{KS} \rangle \quad (1.32)$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \phi_i \rangle. \quad (1.33)$$

Dans ce cas, la densité électronique prend la forme :

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2. \quad (1.34)$$

La connexion entre ce système fictif et le système réel se font donc à partir du choix de potential effectif V_{eff} dans lequel la densité électronique est égale à celle du système réel :

$$\rho_s(r) = \rho_0(r). \quad (1.35)$$

L'énergie totale est obtenue à partir de :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + \int V_s(r)\rho(r)dr. \quad (1.36)$$

Ici T_s ne représente pas la fonctionnelle d'énergie cinétique exacte. Pour cela, Kohn et Sham ont introduit la fonctionnelle d'échange-corrélation qui contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte et qui s'écrit comme suit :

$$E_{xc}(\rho) = (T[(\rho)] - T_s[(\rho)]) + (E_{ee}[(\rho)] - J[(\rho)]), \quad (1.37)$$

où E_{xc} est le terme de l'énergie d'échange-corrélation et $J[(\rho)]$ est le terme classique de répulsion coulombienne. Ainsi, l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho]$ devient la somme de trois termes :

$$F_{HK}[\rho] = T_s[(\rho)] + J[(\rho)] + E_{xc}[(\rho)]. \quad (1.38)$$

À partir de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$, l'énergie réelle du système s'exprime de la façon suivante :

$$\hat{E}[(\rho)] = \hat{T}_s[(\rho)] + \hat{J}[(\rho)] + \hat{E}_{xc}[(\rho)] + \int \rho(r)\hat{V}_s(r)dr. \quad (1.39)$$

Dans l'expression de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$, la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_s[(\rho)]$ et $J[(\rho)]$ est connue. En revanche, l'expression exacte de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[(\rho)]$ n'est pas connue. Ce qui implique d'introduire des approximations utiles pour $E_{xc}[(\rho)]$. En principe, plus l'expression exacte de $E_{xc}[(\rho)]$ sera précise, plus la densité $\rho(r)$ et l'énergie totale $E(\rho)$ seront exactes. Cela signifie qu'il est nécessaire de trouver une expression pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de la solution exacte du problème à N corps.

2.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation

En principe, la solution des équations de Kohn et Sham avec le potentiel exact d'échange-corrélation donnerait un ensemble de particules fictif indépendant, se déplaçant dans un potentiel effectif où la densité du système fictif est la même que la densité associée à l'état fondamental du problème réel. Malheureusement, le terme exact de potentiel d'échange-corrélation n'est pas encore connu. Pour cela, il est nécessaire de faire des approximations pour ce terme.

2.3.1 Approximation de la densité locale

Afin de trouver l'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation, Kohn et Sham ont proposé dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [48], qui est basée sur la formulation d'un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\vec{r})$. Dans cette approximation la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (1.40)$$

où : $\rho(r)$ est la densité électronique et $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$. Cette approximation repose sur l'hypothèse que le système apparaît localement comme un gaz électronique homogène en fonction de la densité $\rho(\vec{r})$ (voir la figure (1.1)). Les énergies d'échange-corrélation par particule $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ peuvent être séparées en contributions d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})], \quad (1.41)$$

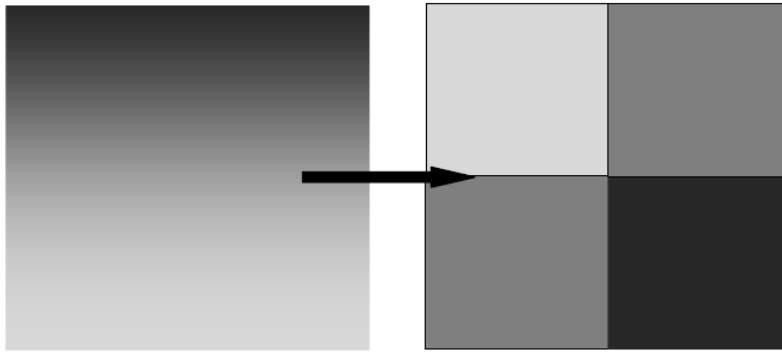


FIGURE 1.1 – Illustration schématique de la distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite).

La contribution d'échange $\varepsilon_X[\rho(\vec{r})]$ est déterminée analytiquement pour le gaz homogène :

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}}. \quad (1.42)$$

Ce résultat est très important car il constitue la base de l'approximation de la densité locale de (DFT). Contrairement à l'énergie d'échange, l'énergie de corrélation pour un

gaz d'électrons n'admet pas une expression analytique simple comme dans l'équation (1.42). Cependant, il a été possible de calculer l'énergie de corrélation en utilisant des calculs Monte-Carlo basés sur les modèles stochastiques et les méthodes numériques de Ceperley et Alder [49], permettant d'obtenir des valeurs précises de $\varepsilon_C(\rho)$.

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner l'approximation de la densité Locale à Spin polarisé (Local Spin polarized Density approximation, LSDA) :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.43)$$

Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à la sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. Cependant, la précision pour des systèmes possédant une importante inhomogénéité de la densité électronique, comme les systèmes moléculaires s'est révélée insuffisante.

2.3.2 Approximation du gradient généralisé

La méthode la plus simple pour améliorer la LDA et de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Pour tenir compte de cette inhomogénéité de la densité, l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [50] consiste à considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r , où les fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Grâce à ce principe, la GGA peut fournir des résultats améliorés. De manière générale, la fonctionnelle d'échange-corrélation est définie dans la GGA comme :

$$E_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.44)$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})). \quad (1.45)$$

En général, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale ou l'énergie de cohésion qui a donné de meilleurs résultats que la LDA. Par ailleurs, plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. Par exemple, la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [51] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [52] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [51]. L'une des fonctionnelles utilisées dans ce manuscrit est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [50].

Cependant, le domaine d'application de la LDA et de la GGA reste restreint aux états fondamentaux. Autrement dit, la DFT est une théorie de l'état fondamental où elle ne traite pas les états excités, donc elle ne donne pas toujours de bons résultats. Par conséquent, les gaps obtenus sont sous-estimés de 50% par rapport aux résultats expérimentaux.

3 Structure électronique et périodicité

3.1 Approximation pseudopotentielle

3.1.1 Principe des pseudopotentiels

La méthode du pseudopotentiel est basée sur le fait que toutes les propriétés des systèmes électroniques ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Cette approximation permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. Elle consiste à séparer les électrons de l'atome en deux types d'électrons tels que : les électrons de cœur qui sont les électrons des couches internes, plus proches du noyau (fortement liés au noyau) et donc ne participent pas aux liaisons chimiques ; ils peuvent être considérés comme "gelés". Et les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes qui interviennent dans la liaison chimique. Cette séparation entre les électrons de cœur et les électrons de valence dépend du type d'atome étudié, de son environnement, et du type d'approximation utilisée.

L'approximation des pseudopotentiels consiste alors à considérer que les électrons de cœur et le noyau forment un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence. La région de cœur, est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure r_c . En dehors de cette région de cœur, le pseudopotentiel agit comme un potentiel réel sur les électrons de valence (voir la figure 1.2). Cette approximation réduit le nombre d'électrons dans le système, réduisant ainsi la taille de la base nécessaire et donc le temps de calcul.

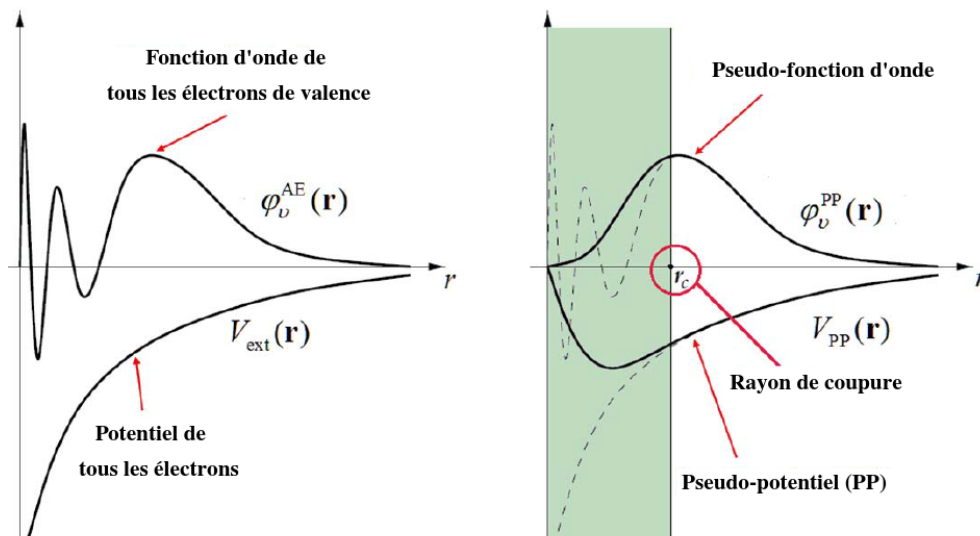


FIGURE 1.2 – Illustration schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le pseudopotentiel.

Il existe plusieurs méthodes de construction du pseudopotentiel, où la construction du pseudopotentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés : (1) Il doit être additif, c'est-à-dire le potentiel effectif doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. (2) Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. (3) La charge du cœur produite par les pseudo-fonctions d'onde doit être la même que

celle produite par les fonctions d'onde atomiques (pour les pseudo-potentiels conservant la norme).

3.1.2 Méthode de Philips et Kleinman

La méthode pseudo-potentielle est liée à la méthode d'onde plane orthogonale (*OPW*) [53], dans laquelle les fonctions d'ondes de valence ont été développées en utilisant des ondes planes qui ont été orthogonalisées avec les états du cœur φ_c .

$$\phi_{OPW}(K + G) = \phi_{PW}(K + G) - \sum_{\alpha,c} \langle \varphi_c | \phi_{PW}(K + G) \rangle \varphi_{\alpha,c}, \quad (1.46)$$

où ϕ_{PW} est une onde plane, ϕ_{OPW} est l'onde plane orthogonale correspondante. La sommation est sur tous les états du cœur et les atomes α . Philips et Kleinman [54] ont montré qu'on peut construire une fonction d'onde de valence lisse (pseudo-fonction d'onde) $\varphi_v^{PS(PP)}$ en combinant les fonctions d'ondes du cœur φ_c et les fonctions d'onde de tous les électrons de valence φ_v de la façon suivante :

$$\varphi_v^{PS(PP)} = \varphi_v + \sum_{\alpha,c} a_{vc} \varphi_{\alpha,c}, \quad (1.47)$$

avec :

$$a_{vc} = \langle \varphi_{\alpha,c} | \varphi_v^{PS(PP)} \rangle. \quad (1.48)$$

En, appliquant l'Hamiltonien H , on trouve :

$$\begin{aligned} H \left| \varphi_v^{PS(PP)} \right\rangle &= \varepsilon_v \left| \varphi_v \right\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} \varepsilon_c \left| \varphi_{\alpha,c} \right\rangle \\ &= \varepsilon_v \left| \varphi_v^{PS(PP)} \right\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} (\varepsilon_{\alpha,c} - \varepsilon_v) \left| \varphi_{\alpha,c} \right\rangle, \end{aligned} \quad (1.49)$$

où $\varepsilon_{\alpha,c}$ et ε_v sont les valeurs propres de cœur et de valence, respectivement. En, utilisant la définition de a_{vc} ,

$$\left[H + \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) \left| \varphi_{\alpha,c} \right\rangle \left\langle \varphi_{\alpha,c} \right| \right] \varphi_v^{PS(PP)} = \varepsilon_v^{PS(PP)} \varphi_v^{PS(PP)}. \quad (1.50)$$

Par conséquent, les pseudo-états satisfont une équation de type Schrödinger, avec V^R une contribution supplémentaire à l'hamiltonien.

$$V^R = \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) \left| \varphi_{\alpha,c} \right\rangle \left\langle \varphi_{\alpha,c} \right|, \quad (1.51)$$

où V^P diffère du terme d'un potentiel normal. En ajoutant V^R au potentiel original V contenu dans l'hamiltonien, et par conséquent le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman V^{PK} est donné par:

$$V^{PK} = V + V^R. \quad (1.52)$$

En dehors de la région de cœur, le potentiel V^{PK} devient égal à V lorsque les fonctions d'onde de cœur s'annulent. Plus important, en raison d'un potentiel de répulsion ajouté dans le noyau, le pseudopotentiel est généralement beaucoup plus faible que le potentiel

réel, ce qui implique que les pseudo-fonctions d'onde seront lisses et n'oscilleront pas dans la région du cœur.

3.1.3 Types de Pseudo-potentiels

Les pseudo-potentiels sont un élément important dans les calculs en physique du solide, grâce à la grande simplification qu'ils apportent, leur transférabilité, leur lissage et aussi les bons résultats qu'ils donnent. De plus, le pseudo-potential doit être lisse le plus possible, ce qui signifie qu'il permet d'utiliser le moins possible d'ondes planes pour décrire la pseudo-fonction d'onde. Le pseudo-potential doit être aussi transférable le plus possible, où la transférabilité d'un pseudo-potential est très influencée par le choix du rayon de coupure r_c . En général, plus le rayon de coupure r_c est grand plus la pseudo fonction est lisse, cela signifie que la pseudo fonction d'onde est décrite par peu d'ondes planes. En revanche, l'augmentation de rayon entraîne la diminution de la transférabilité. Par contre, plus le rayon de coupure sera petit plus la pseudo fonction d'onde devra être décrite par une grande dimension de la base d'ondes planes, ce qui entraîne l'augmentation de la transférabilité.

Le pseudo-potential n'est pas unique, où il existe trois types de PP disponibles, à savoir : les pseudopotentiels norme conservée NCPP (Norm Conserving) [55] les pseudopotentiels *ultra – doux* USPP (Ultra soft) [56] et les pseudopotentiels PAW (Projector augmented wave) [57]. Les pseudopotentiels NCPP peuvent être très précis, où les pseudo-fonctions d'onde sont conçus pour être égales aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un rayon de coupure r_c . De plus, à l'intérieur de r_c , les pseudo-fonctions d'onde diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais la norme est contrainte d'être la même. Les pseudopotentiels *ultra – doux* ont été proposer par Vanderbilt en 1990, ce sont les pseudopotentiels appelés USPP. Leurs grand avantage est la rapidité de leur convergence en fonction de l'énergie de coupure. Et donc les temps de calcul et la taille de la base nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits. Ce type de potentiel prend une approche différente par rapport à ceux qui conservent la norme. Pourtant en dehors d'un rayon de coupure r_c les pseudo-fonctions d'onde sont égales aux fonctions d'ondes réelles comme dans le concept de conservation de la norme, mais à l'intérieur du r_c les pseudopotentiels ne conservent pas la norme, et de plus ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudo fonctions d'onde lisses dans les régions du cœur, on parlera alors de pseudopotential doux. D'autre part, le pseudopotential *ultra – doux* donne des résultats faibles pour la plupart des éléments p et la plupart des métaux de transition non-magnétiques. Pour contourner ces inconvénients, Blöchl [57] a proposé la méthode PAW (Projector Augmented wave) pour bien décrire la densité électronique à l'intérieur du rayon de coupure et aussi une meilleure transférabilité que les pseudopotentiels USPP. Plus important, les pseudopotentiels de type PAW sont plus performants, en particulier pour les systèmes magnétiques.

Dans ce travaille on a utilisé les pseudopotentiels qui conservent la norme. En effet, la construction des pseudopotentiels qui conservent la norme doit respecter les caractéristiques suivantes :

Les valeurs propres de la pseudo-fonction d'onde doivent être les mêmes que la fonction d'onde réelle.

$$\varepsilon_i^{PS} = \varepsilon_i^{AE}. \quad (1.53)$$

En dehors du rayon de coupure r_c , la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel de valence doivent coïncider avec la vraie fonction d'onde et au vrai potentiel de valence (voir la figure 1.2).

$$\psi^{PS}(r > r_c) = \psi^{AE}(r > r_c). \quad (1.54)$$

$$V^{PS}(r > r_c) = V^{ext}(r > r_c), \quad (1.55)$$

avec ψ^{AE} la partie radiale de la fonction d'onde et ψ^{PS} désigne la pseudo-fonction d'onde de valence.

De plus, la norme de la pseudo fonction d'onde et celle de la fonction d'onde du système réel, doivent être les mêmes.

$$\int_0^{r_c} dr |\psi^{PS}(r)|^2 r^2 = \int_0^{r_c} dr |\psi^{AE}(r)|^2 r^2. \quad (1.56)$$

Les dérivées logarithmiques et les premières dérivées par rapport à l'énergie doivent coïncider au-delà du rayon de coupure choisi r_c .

La charge de cœur produite par les pseudo-fonctions d'onde doit être la même que celle produite par les fonctions d'onde atomiques.

Cette condition nécessaire à la construction des pseudopotentiels a une importance sur la précision des calculs. Il existe différentes approches pour générer des pseudopotentiels qui satisfont aux conditions précédentes. Ils ont été développés par Troullier et Martins [58], Hamann [59] et Harwigzen Geodecker Hutter [60]. Les pseudopotentiels qu'on a utilisés dans cette thèse sont celles développées par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [50].

3.2 Calcul d'ondes planes et périodicité

3.2.1 Théorème de Bloch

En général, les matériaux contiennent un nombre infini d'atomes et d'électrons, ce qui entraîne un grand nombre de degré de liberté. Pour une structure cristalline les électrons sont soumis à un potentiel périodique ayant la symétrie de translation des atomes constituant le cristal. En effet, dans les systèmes périodiques, le théorème de Bloch, est un moyen naturel qui permet d'exprimer les fonctions d'onde d'un seul électron comme le produit d'une onde plane $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$ et d'une fonction périodique $u_{n,k}$ de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = u_{n,k}(\vec{r}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (1.57)$$

avec :

$$u_{n,k}(\vec{R} + \vec{r}) = u_{n,k}(\vec{r}). \quad (1.58)$$

Où ψ est la fonction d'ondes du système périodique, \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique et $u_{i(\vec{r})}$ est une fonction radiale ayant la même périodicité que le réseau cristallin.

Le théorème de Bloch nous montre simplement que, si le cristal est parfaitement périodique, la fonction d'onde doit vérifier l'équation (1.58). Autrement dit, quelque soit le vecteur d'onde \vec{k} du réseau réciproque, les fonctions $u_{n,k}(\vec{r})$ et $u_{n,k}(\vec{R} + \vec{r})$ sont

équivalentes. Le théorème de Bloch permet donc de limiter l'étude des fonctions d'onde à la cellule unitaire du cristal c'est-à-dire à une partie finie du réseau réciproque.

3.2.2 Bases d'ondes planes

Pour déterminer la fonction d'onde dans un réseau réciproque, on décompose la fonction d'onde par une transformation de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes \vec{g} tel que :

$$u_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n,k}(\vec{g}) \exp(i \vec{g} \cdot \vec{r}). \quad (1.59)$$

D'où l'expression de la fonction d'onde totale s'écrit comme une somme d'ondes planes :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{k,g} C_{g+k} \exp i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r}. \quad (1.60)$$

Pour décrire une fonction d'onde monoélectronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. Cependant, en ne s'intéressant seulement qu'aux fonctions d'ondes plane de telle sorte que l'énergie cinétique $E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{g} + \vec{k})^2$ soit inférieure à une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2$ c'est-à-dire toutes fonction d'ondes planes telle que $|\vec{g} + \vec{k}| < G_{cut}$ sont incluses dans la fonction (1.60). La valeur de l'énergie de coupure E_{cut} dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudo-potentiel qui décrit l'interaction électron de cœur-électron de valence.

3.2.3 Échantillonnage de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch permet de simplifier un système d'équations infinies en un système fini par un nombre fini mais grand de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB). L'une des méthodes d'échantillonnage de la ZB les plus performantes est celle de Monkhorst et Pack [61], qui se sert du point Γ comme centre de symétrie pour les points k . L'étude des matériaux impose l'utilisation d'un nombre important du points k pour bien décrire la structure des bandes et la surface de Fermi.

En pratique, le choix des points k dépend de type de propriété et aussi de la taille du réseau étudié. Donc, plus le réseau réel est de petites dimensions, plus le réseau réciproque sera grand et le nombre de points k nécessaire pour un bon échantillonnage devra donc être plus important pour intégrer la ZB correctement. Cependant, le nombre de points k dans le réseau réciproque doit être inversement proportionnel au réseau réel.

4 Théorie des perturbations à N-corps

Tout d'abord, nous avons vu dans la section précédente que la DFT a montré un succès considérable dans l'étude des propriétés structurales et d'autres propriétés des états fondamentaux du système. Cependant, elle possède une certaine limitation lorsqu'il s'agit d'étudier la photoémission, la spectroscopie, et d'autres propriétés liées à

l'état excité du système. Par conséquent, la théorie de perturbation à N corps (MBPT), est une approche plus appropriée dont l'étude d'état excité du système est obtenue en tant que perturbation par rapport à un système de référence connue (généralement l'état fondamental du système) [62–64].

4.1 Théorie de la fonction de green

4.1.1 Fonctions de Green dépendantes du temps

L'hamiltonien pour un système contenant un électron sous l'influence d'un potentiel $V(\vec{r})$ est décrit par [63] :

$$H = -\nabla^2 + V(\vec{r}) = H_{free} + V(\vec{r}). \quad (1.61)$$

L'évolution temporelle de la fonction d'onde électronique $\psi(t)$ est donnée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = H\psi(t). \quad (1.62)$$

Sa solution peut s'écrire formellement à l'aide de l'exponentielle de l'opérateur hamiltonien :

$$\psi(t) = e^{-iHt}\psi(0), \quad (1.63)$$

avec, $\psi(0)$ la fonction d'onde initiale, elle prendra la forme d'un paquet d'ondes en tant que condition initiale. La fonction de green dépendante du temps, associée à l'équation de Schrödinger est définie comme :

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t} - H\right)G^{R,A}(t) = \delta(t), \quad (1.64)$$

où $G^R(t)$ et $G^A(t)$ représentent les fonctions de Green retardées et avancées, respectivement. En utilisant les conditions aux limites :

$$G^R(t) = 0 \quad t < 0 \quad (1.65)$$

$$G^A(t) = 0 \quad t > 0. \quad (1.66)$$

La solution formelle de ces équations est donnée par :

$$G^R(t) = \begin{cases} -ie^{-iHt} & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (1.67)$$

$$G^A(t) = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ -ie^{-iHt} & t < 0 \end{cases} \quad (1.68)$$

$G^R(t)$ est utilisée pour la propagation de la fonction d'onde dans le temps vers l'avant, et $G^A(t)$ pour la propagation de la fonction d'onde dans le temps vers l'arrière :

$$\psi(t) = iG^R(t-t')\psi(t') \quad t' < t \quad (1.69)$$

$$\psi(t) = -iG^A(t-t')\psi(t') \quad t < t'. \quad (1.70)$$

Dans la suite, nous allons limiter la discussion à la fonction de Green retardée G^R , sans utiliser l'indice R .

4.1.2 Fonctions de Green dépendantes de l'énergie

La transformée de Fourier pour la fonction de Green est définie comme :

$$G(E) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{i(E+i\varepsilon)t} dt. \quad (1.71)$$

Dans ce cas la solution formelle de la fonction de Green est donnée par :

$$G(E) = (E + i\varepsilon - H)^{-1}. \quad (1.72)$$

avec $\varepsilon \rightarrow 0^+$ est un nombre réel positif ajouté pour assurer la convergence de l'intégrale lorsque $t \rightarrow \pm\infty$. En termes d'ensemble des fonctions propres $|\psi_i\rangle$ de H , associé aux valeurs propres ϵ_i , on peut obtenir l'expression de la représentation spectrale suivante :

$$G(E) = \sum_i \frac{|\psi_i\rangle \langle \psi_i|}{E - \epsilon_i + i\varepsilon}. \quad (1.73)$$

Dans l'espace réel, l'équation (1.73) devient :

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_i \frac{\psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}')}{E - \epsilon_i + i\varepsilon}.$$

L'expression pour la densité spectrale est exprimée en terme de la fonction de Green par :

$$n(\vec{r}; E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\vec{r}, \vec{r}'; E). \quad (1.74)$$

En utilisant l'identité de Dirac,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x - x_0 \pm i\varepsilon} dx = P \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x - x_0} dx \right) \pm i\pi f(x_0), \quad (1.75)$$

où P représente la partie principale de l'intégrale de Cauchy. À partir de l'équation (1.74) on peut déduire l'expression de la densité d'états :

$$\begin{aligned} n(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int G(\vec{r}, \vec{r}'; E) d^3r \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr} G(E), \end{aligned} \quad (1.76)$$

La densité de charge est l'intégration de $n(\vec{r}; E)$ sur les énergies jusqu'au niveau de Fermi :

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} G(\vec{r}, \vec{r}'; E) dE = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr}(\hat{r}G(E)) dE \quad (1.77)$$

avec : $\hat{r} = |\vec{r}\rangle \delta(\vec{r} - \vec{r}') \langle \vec{r}'|$ l'opérateur de position.

En général, toute grandeur physique, représentée par un opérateur \hat{A} , peut être calculée

à partir la relation.

$$\langle A \rangle = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr} [\hat{A}G(E)] dE. \quad (1.78)$$

Par conséquent, la fonction de Green contient toutes les informations qui sont données par les fonctions propres. Lorsque la fonction de Green est calculée, toutes les propriétés physiques du système peuvent être trouvées.

4.1.3 Équation de Dyson

L'idée principale de la méthode (MBPT) est de relier la fonction de Green dans l'espace libre à l'équation de Dyson. On supposera ici que l'hamiltonien H est divisé en deux parties :

$$H = H_0 + V, \quad (1.79)$$

telles que H_0 est l'hamiltonien non perturbé, et V est la perturbation. On définit l'opérateur de Green associé à l'hamiltonien H et H_0 comme [65] :

$$G(E) = (E - H)^{-1}, \quad G_0(E) = (E - H_0)^{-1} \quad (1.80)$$

L'équation (1.79) est couplée en termes d'une équation de Dyson sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} G(E) &= G_0(E) + G(E)V G_0(E) \\ &= G_0(E) + G_0(E)V G(E) \end{aligned} \quad (1.81)$$

Cette dernière peut être résolue, en utilisant la série de Born :

$$G(E) = G_0(E) + G_0(E)V G_0(E) + G_0(E)V G_0(E)V G_0(E) + \dots \quad (1.82)$$

En reformulant (1.82) comme suit :

$$G(E) = G_0(E) + G_0(E)(V + V G_0(E)V + \dots)G_0(E), \quad (1.83)$$

Ici, on définit la matrice T qui relie la fonction de Green G perturbée à la fonction de Green non perturbée G_0 par la relation :

$$T(E) = V + V G_0(E)V + V G_0(E)V G_0(E)V + \dots, \quad (1.84)$$

Donc, on obtient :

$$G(E) = G_0(E) + G_0(E)T(E)G_0(E). \quad (1.85)$$

Tandis que, les relations suivantes peuvent être facilement vérifiées :

$$T(E) = V + V G(E)V, \quad (1.86)$$

$$= V + V G_0(E)T(E). \quad (1.87)$$

4.1.4 Équation de Lippmann-Schwinger

Les équations de Lippmann-Schwinger [63, 66] sont utilisées dans le but d'exprimer le problème de diffusion en termes de fonctions de Green. Sachant que l'équation de

Schrödinger pour le système perturbé peut s'écrire :

$$(E - H) |\psi_1\rangle = V |\psi_1\rangle, \quad (1.88)$$

la fonction d'onde perturbée $|\psi_1\rangle$ peut être écrite en termes de fonction d'onde non perturbée $|\psi_0\rangle$ comme :

$$|\psi_1\rangle = |\psi_0\rangle + G(E)V |\psi_0\rangle, \quad (1.89)$$

en termes de la matrice T , l'équation de Lippmann-Schwinger s'écrit :

$$|\psi_1\rangle = |\psi_0\rangle + G_0(E)T(E) |\psi_0\rangle, \quad (1.90)$$

où, en utilisant la relation :

$$\begin{aligned} V |\psi_1\rangle &= (V + VG_0(E)T(E)) |\psi_0\rangle \\ &= T(E) |\psi_0\rangle, \end{aligned} \quad (1.91)$$

$$|\psi_1\rangle = |\psi_0\rangle + G_0(E)V |\psi_1\rangle. \quad (1.92)$$

Les équations (1.89), (1.90) et (1.92) est appelée équation de Lippmann-Schwinger, qui relie les fonctions propres du système perturbé à celles du système non perturbé.

4.2 Approximation GW

En 1965, Hedin a proposé une approximation de la self-énergie exacte [67], dite approximation GW. Cette approximation est basée sur deux fonctions, qui sont les fonctions de Green et l'interaction Coulombienne écrantée W (Green's function and screened Coulomb interaction GW) [68]. A la différence de la DFT, l'approximation GW permet d'accéder aux propriétés excitées du système, grâce à un paramètre de discontinuité du potentiel d'échange-corrélation.

4.2.1 Quasi-particules

La figure (1.3) donne une illustration schématique, de la mesure expérimentale du gap par les méthodes de la photoémission directe et inverse. En spectroscopie photoémission directe, un photon d'énergie $\hbar\omega$ est injecté dans le système, dans ce cas un électron avec une énergie cinétique de E_{kin} , sera éjecté. L'énergie de liaison de l'électron est donnée par la différence $\epsilon_i = E_{kin} - \hbar\omega$. Cette énergie est valable dans le cas où les électrons sont indépendants. Mais en réalité, ils sont corrélés par l'interaction de Coulomb, et l'éjection d'un électron est toujours un problème à plusieurs corps. D'une façon générale, ϵ_i est égal à la différence $\epsilon_i = E_0^N - E_i^{N-1}$ entre l'énergie totale E_0^N de N particule à l'état fondamental ψ_0^N et l'énergie E_i^{N-1} de $(N-1)$ -particule à l'état excité Ψ_0^{N-1} , qui reste après l'émission. Dans le cas de la spectroscopie photoélectronique inverse, les électrons sont injectés dans le système, et l'énergie du photon émis sera mesurée. Le nombre d'électrons dans le système augmente donc de N à $N+1$, et l'énergie mesurée $E_{kin} - \hbar\omega$ peut-être identifier par la différence d'énergie $\epsilon_i = E_0^{N+1} - E_i^N$ pour les systèmes à plusieurs électrons [69].

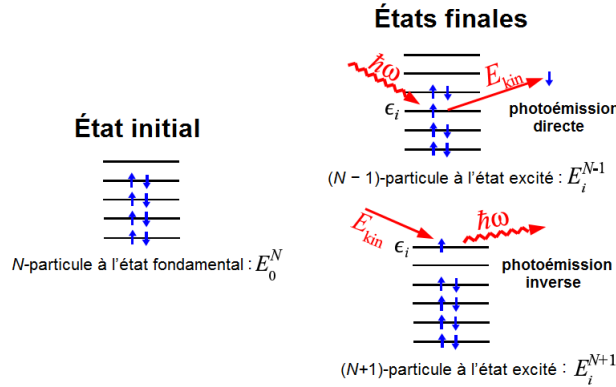


FIGURE 1.3 – Illustration schématique de la spectroscopie de photoémission directe et inverse. Dans les deux processus, le nombre de particules change. La différence d'énergie mesurée $E_{kin} - \hbar\omega$ correspond à $E_0^N - E_i^{N-1}$ en spectroscopie de photoémission directe et à $E_0^{N+1} - E_i^N$ en spectroscopie de photoémission inverse [69].

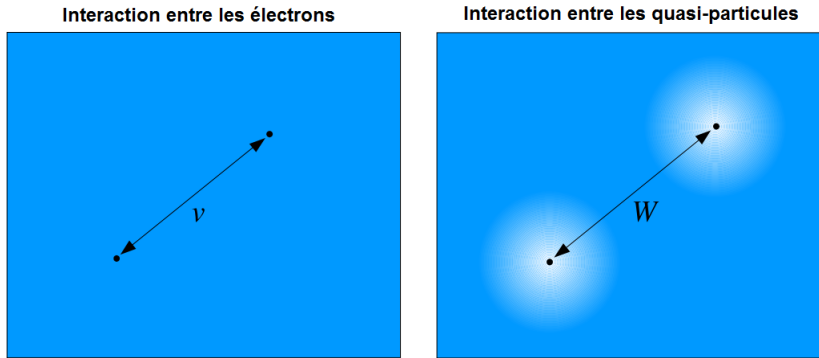


FIGURE 1.4 – Le trou de Coulomb se forme autour d'un électron et se comporte comme une seule particule, appelée quasi-particule (voir la figure droite). Les quasi-particules interagissent entre elles via une interaction écrantée W au lieu de la forte interaction de Coulomb v entre les électrons (voir la figure gauche) [69].

A la différence des particules de Kohn-Sham, les quasi-particules ne sont plus indépendantes les unes des autres et le mouvement d'un électron dépend du mouvement de tous les autres électrons [70]. Par exemple, lorsqu'un électron est injecté dans le système, l'interaction répulsive de Coulomb crée un trou de Coulomb autour de l'électron supplémentaire (voir la figure (1.4)). De manière analogue, si un électron quitte le système, son trou de Coulomb va disparaître également. Pour un système à plusieurs électrons dans son état fondamental, l'addition (suppression) d'un électron en spectroscopie photoémission inverse (directe) crée (annihile) un ensemble constitué d'un électron nu et de son trou de Coulomb opposé. Ce trou est constitué d'un nuage de charge positive qui suit le mouvement de l'électron. Cet ensemble se comporte comme une particule unique et s'appelle ainsi "quasi-particule". Étant donné que le trou de Coulomb réduit la charge totale de la quasi-particule, l'interaction efficace entre les quasi-particules est considérablement plus faible que l'interaction de Coulomb entre électrons nus. La description théorique du processus de l'éjection ou l'injection d'électrons nécessite un cadre qui relie les systèmes de N particule aux systèmes de $(N\pm 1)$ particules. Pour ce faire, nous utilisons la théorie des perturbations à plusieurs corps

(MBPT). Cette théorie est basée sur la fonction de green qui est considérée comme l'un des paramètres principaux, elle contient les énergies d'excitation ϵ_i et aussi la durée de vie de la quasi-particule [69].

4.2.2 Opérateur Self- Énergie Σ

Dans le cas général d'un système de particules de Kohn-Sham, les fonctions d'ondes et les énergies du système sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger associée, qui est [71] :

$$[\hat{h}_0(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) + V^{XC}[n](\mathbf{r})] \phi_n(\mathbf{r}) \stackrel{DFT}{=} \epsilon_n \phi_n(\mathbf{r}), \quad (1.93)$$

Nous allons à présent établir une équation analogue à l'équation (1.93) pour les quasi-particules.

$$[\hat{h}_0(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r})] \phi_n(r) + \int dr' \Sigma^{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_n) \phi_n(\mathbf{r}') = \epsilon_n \phi_n(\mathbf{r}'), \quad (1.94)$$

avec \hat{h}_0 est l'hamiltonien du système électronique sans interaction, V^H est le potentiel de Hartree, V^{XC} est le potentiel d'échange-corrélation qui contient des interactions électroniques, et Σ est un opérateur non locale, non hermitien, et dépendant de l'énergie. De plus, la partie réelle de ϵ_n représente l'énergie de la quasi-particule, et la partie imaginaire représentée l'inverse de la durée de vie de la quasi-particule. L'opérateur self-énergie Σ remplace donc l'opérateur d'échange-corrélation V^{XC} , afin d'évaluer tous les effets d'échange et corrélation entre les électrons. Cet opérateur permettra alors de relier les fonctions de Green du système interagissant (G) et non interagissant (G_0) avec la self-énergie Σ , comme [69] :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \iint G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) \Sigma(\mathbf{r}', \mathbf{r}'''; \omega) G_0(\mathbf{r}''', \mathbf{r}'; \omega) d^3 r'' d^3 r'''. \quad (1.95)$$

En effet, la théorie des fonctions de Green permet de décrire l'état fondamental ainsi que les excitations d'un système. Cette théorie à pour but de corriger les résultats obtenus en DFT. De plus, l'équation de Dyson (1.95) peut être réécrite en terme de self-énergie Σ sous la forme suivante :

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G_0 + G_0 \Sigma G_0 \Sigma G_0 + G_0 \Sigma G_0 \Sigma G_0 \Sigma G_0 + \dots \quad (1.96)$$

Cette équation représente bien la théorie de la diffusion, où les différents termes de la série géométrique décrivent les processus de diffusion simples, doubles, triples, etc. En outre, la self-énergie Σ présente le terme de connexion entre le système non interagissant (G_0) et le système interagissant (G). Une fois l'opérateur de self-énergie Σ connu, les énergies QP et les fonctions d'ondes peuvent être obtenues en résolvant l'équation (1.94). L'approximation pratique pour calculer Σ est l'approximation GW proposée par Hedin [72], qui écrit la self-énergie Σ comme [69, 71, 73] :

$$\Sigma_{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega e^{-i0^+ \omega} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E - \omega) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega). \quad (1.97)$$

Chapitre 1. Généralités sur les méthodes *ab initio*

Cette équation traduit bien le fait que la self-énergie calculée par l'approximation GW s'écrit comme le simple produit de la fonction de Green G et le potentiel dynamiquement écranté W . Cet opérateur peut-être séparé en deux termes ($\Sigma_{GW} = \Sigma_x + \Sigma_c$) [69, 71]. La partie d'échange est donnée par :

$$\Sigma_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega e^{i\omega 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = - \sum_{nk} \frac{\psi_{nk}(\mathbf{r}) \psi_{nk}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.98)$$

Et la partie de corrélation est définie par :

$$\Sigma_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' e^{-i\omega 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega - \omega') [W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') - v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]. \quad (1.99)$$

Le premier terme du côté droit correspond à la fonction de Green, et le second terme dans l'équation représente le potentiel dynamiquement écranté $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega')$, qui est liée au potentiel d'interaction particule-particule de type Coulombien $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}$ à travers l'inverse de la fonction diélectrique [69] :

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \int \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d^3 r'' = v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int n_{ind}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega) v(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d^3 r''. \quad (1.100)$$

L'interaction écrantée $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ est le potentiel effectif au point \mathbf{r}' induit par une quasi-particule en \mathbf{r} : le potentiel de Coulomb de l'électron repousse d'autres électrons dans son voisinage et donne lieu à la formation d'un trou d'échange et de corrélation dont la charge positive effective $n_{ind}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega)$ écrante le potentiel de Coulomb (voir la figure (1.5)). De manière analogue, une charge négative effective écrante le potentiel de Coulomb d'un trou [69].

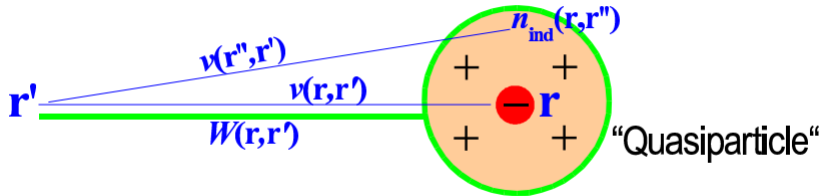


FIGURE 1.5 – La formation du trou de Coulomb autour d'un électron en \mathbf{r} écrante (screens) son potentiel de Coulomb v . Ceci conduit à la définition de l'interaction Coulombienne écrantée W qui prend en compte les potentiels combinés de l'électron nu et de son nuage. L'ensemble constitué de l'électron et de son nuage est appelé "quasi-particule" [69].

4.2.3 Équations de Hedin

La méthode exacte de calcul de la self-énergie Σ est donnée par un ensemble d'équations, connues sous le nom d'équations de Hedin [67], qui sont définies comme :
Le potentiel Coulombien écranté :

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \iint v(1, 3) P(3, 4) W(4, 2) d(34), \quad (1.101)$$

L'équation de Dyson :

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \iint G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2)d(3)d(4), \quad (1.102)$$

La self-énergie :

$$\Sigma(1, 2) = i \int W(1^+, 3)G(1, 4)\Gamma(4, 2; 3)d(34), \quad (1.103)$$

La fonction de vertex :

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3) - \iiint \frac{\delta\Sigma(1, 2)}{\delta G(4, 5)}G(5, 6)\Gamma(6, 7; 3)G(7, 4)d(4567), \quad (1.104)$$

La polarisation :

$$P(1, 2) = -i \iint G(1, 3)\Gamma(3, 4; 2)G(4, 1)d(34), \quad (1.105)$$

Pour simplifier on a utilisé la notation

$$1 = (x_1, t_1), 1^+ = (x_1, t_1 + \epsilon). \quad (1.106)$$

$$d_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \int dx_1. \quad (1.107)$$

$$v(1, 2) = v(x_1, x_2)\delta(t_1 - t_2), \quad (1.108)$$

où v est l'interaction de Coulomb.

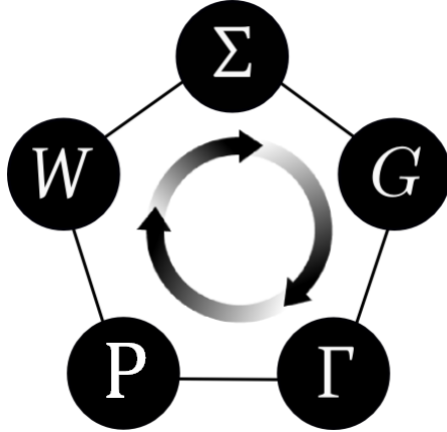


FIGURE 1.6 – Schéma représentatif du pentagone de Hedin [64].

En principe, l'ensemble des équations (1.101), (1.103), (1.102), (1.104) et (1.105) de Hedin représente un jeu d'équations reliées entre elles comme illustré sur la figure. (1.6). Malheureusement, ces équations ne donnent pas seulement des relations numériques mais elles contiennent une dérivée fonctionnelle dans l'équation (1.101). Pour cette raison, on ne peut pas résoudre les équations de Hedin de façon auto cohérente. Par conséquent, l'approximation GW néglige toutes les corrections de vertex plus élevées qui sont données dans le second terme de l'équation (1.101).

4.2.4 Approximation GW

L'approximation GW est une méthode pratique pour calculer la self-énergie Σ , cette approximation consiste à négliger les effets de vertex d'ordre supérieur, c'est-à-dire à prendre pour la fonction de vertex l'expression la plus simple :

$$\Gamma(1, 2; 3) = \delta(1, 2)\delta(1, 3), \quad (1.109)$$

Dans cette approximation la polarisation se réduit à :

$$P(1, 2) = -iG_0(1, 2)G_0(2, 1), \quad (1.110)$$

Et l'opérateur self-énergie devient alors :

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(1^+, 2), \quad (1.111)$$

Cette équation définit alors l'approximation GW pour la self-énergie. On peut encore simplifier le potentiel Coulombien écranté W et l'équation de Dyson G comme :

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \iint v(1, 3)P(3, 4)W(4, 2)d(3)d(4). \quad (1.112)$$

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \iint G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2)d(3)d(4). \quad (1.113)$$

Pour les systèmes où les fonctions de Kohn-Sham sont proches des fonctions d'ondes des quasi-particules, on trouve $\varphi_i^{KS}(r) = \psi_i(r)$. Cette observation indique que la correction de la self-énergie $\Sigma(\epsilon_i^{KS}) - V_{xc}\delta(r - r')$ est faible, ce qui justifie l'utilisation de la théorie de perturbation au premier ordre pour obtenir des énergies approximatives. Afin d'évaluer les énergies du quasi-particule on utilise la théorie de perturbation au premier ordre

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i) \approx \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i^{KS}) + (\epsilon_i - \epsilon_i^{KS}) \frac{\partial \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i^{KS})}{\partial \omega}, \quad (1.114)$$

Où l'énergie de la quasi-particule est définie sous la forme :

$$\epsilon_i \approx \epsilon_i^{KS} + Z_i \langle \varphi_i^{KS} | \Sigma(\epsilon_i^{KS}) - V_{xc} | \varphi_i^{KS} \rangle. \quad (1.115)$$

Et le facteur de renormalisation Z_i de la quasi-particule est donné par :

$$Z_i = \left(1 - \langle \varphi_i^{KS} | \frac{\partial \Sigma(\epsilon_i^{KS})}{\partial \omega} | \varphi_i^{KS} \rangle \right)^{-1}. \quad (1.116)$$

Grâce à l'opérateur de la self-énergie Σ , l'approximation GW donne généralement des valeurs de gap en meilleur accord avec l'expérience par rapport aux calculs de la DFT.

4.3 Méthode de Korringa-Kohn-Rostocker

La méthode de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) a été introduite en 1947 par Korringa [74] et en 1954 par Kohn et Rostoker [75], pour calculer la structure électronique des matériaux à l'aide de la DFT. Cette méthode est basée sur la théorie

de la diffusion multiple et les équations de Kohn-Sham pour résoudre l'équation de Schrödinger en présence de plusieurs diffuseurs. Le principe de cette approche est de diviser l'espace dans des cellules et relier les centres de diffusion pour chaque cellule en l'utilisant le formalisme de la fonction de Green (équation de Dyson). Dans cette méthode, les propriétés de diffusion de chaque centre de diffusion (atome) sont décrites par une matrice de diffusion, tandis que la diffusion multiple pour tous les atomes dans le réseau est déterminée par le fait que l'onde incidente à chaque centre est la somme des ondes sortantes de tous les autres centres.

4.3.1 Matrice de diffusion

Dans le cas d'un seul potentiel V_n , la fonction de Green G_0 pour un système avec une diffusion par un seul site est liée à la matrice t par la relation [65] :

$$\begin{aligned} t^n &= V_n + V_n G_0 t^n \\ &= (I - V_n G_0) V_n. \end{aligned} \quad (1.117)$$

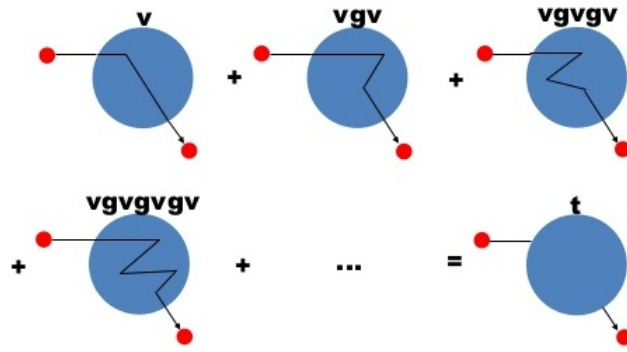


FIGURE 1.7 – Mécanisme de la diffusion par un seul site.

En effet, la matrice t décrit la diffusion due à chaque potentiel (voir la figure 1.7). Tandis que, dans le cas d'un système avec N diffusion, on a besoin d'étendre la diffusion par un seul site à la diffusion multiple, qui donne la diffusion successive en raison de nombreux potentiels (voir la figure 1.8). Dans ce cas, l'électron peut se déplacer directement du site n au site n' (m, k, \dots), et la fonction de Green pour un système avec plusieurs diffuseur est liée à la matrice T par la relation :

$$T = \sum_n V_n + \sum_{n,m} V_n G_0 V_m + \sum_{n,m,k} V_n G_0 V_m G_0 V_k + \dots \quad ; \quad n, m, k.. \leq N \quad , \quad (1.118)$$

cela, peut-être décrit en termes de la matrice t avec un seul diffuseur (voir l'équation (1.117)) sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} T &= \sum_n t^n + \sum_{n,m} t^n G_0 (1 - \delta_{nm}) t^m + \sum_{n,m,k} t^n G_0 (1 - \delta_{nm}) t^m G_0 (1 - \delta_{mk}) t^k \\ &+ \sum_{n,m,k,j} t^n G_0 (1 - \delta_{nm}) t^m G_0 (1 - \delta_{mk}) t^k G_0 (1 - \delta_{kj}) t^j + \dots \quad . \quad (1.119) \end{aligned}$$

D'autre part, la fonction de Green dans un espace libre peut être écrite en termes du moment angulaire comme suit :

$$g(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_L Y_L(\vec{r}) g_l(\vec{r}, \vec{r}'; E) Y_L(\vec{r}'), \quad (1.127)$$

avec :

$$g_l(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -i\sqrt{E} j_l(\sqrt{E}r <) h_l(\sqrt{E}r >), \quad (1.128)$$

où : $h_l = j_l + in_l$ sont des fonctions sphériques de Hunckel, n_l sont des fonctions sphériques de Neumann. Tandis que $r < (r >)$ est la plus petite (la plus grande) valeur de r et r' , $j_l(x)$ est la fonction sphérique de Bessel définie quand $r \rightarrow 0$, et les fonctions $h_l(x)$ et n_l divergent quand $r \rightarrow 0$. En effet, la fonction d'onde radiale R_l est donnée par :

$$R_l(r; E) = j_l(\sqrt{E}r) + \int_0^S g_l(\vec{r}, \vec{r}'; E) V(r') R_l(r'; E) r'^2 dr', \quad (1.129)$$

Pour $r > S$, on peut simplifier cette expression comme :

$$R_l(r; E) = j_l(\sqrt{E}r) - ih_l(\sqrt{E}r)\sqrt{E} \int_0^S j_l(\sqrt{E}r') V(r') R_l(r'; E) r'^2 dr'. \quad (1.130)$$

Dans la représentation du moment angulaire, la matrice t_l est donnée par :

$$t_l(E) = \int_0^S j_l(\sqrt{E}r) V(r) R_l(r; E) r^2 dr, \quad (1.131)$$

Donc, on obtient :

$$R_l(r; E) = j_l(\sqrt{E}r) - i\sqrt{E} t_l(E) h_l(\sqrt{E}r) \quad (r > S). \quad (1.132)$$

Finalement, la fonction de Green pour la diffusion dans un seul potentiel peut s'écrire comme le produit de deux solutions linéairement indépendantes de l'équation radiale, c'est-à-dire R_l la solution régulière qui converge quand $r \rightarrow 0$, et H_l la solution non régulière qui diverge quand $r \rightarrow 0$.

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}'; E) &= -i\sqrt{E} \sum_L R_l(r <; E) H_l(r >; E) Y_L(\vec{r}) Y_L(\vec{r}') \\ &= \sum_L G_l(\vec{r}, \vec{r}'; E) Y_L(\vec{r}) Y_L(\vec{r}'). \end{aligned} \quad (1.133)$$

Ici, nous avons défini la fonction de Green pour un seul site de diffusion à symétrie sphérique. Cependant, dans le cas des systèmes périodiques et en présence de plusieurs diffuseurs, on a besoin d'étendre l'étude à un ensemble de plusieurs diffuseurs.

4.3.3 Diffusion multiple

On suppose une structure périodique en présence de plusieurs diffuseurs, avec un potentiel à symétrie sphérique (Muffin-Tin) autour de chaque centre de diffusion (site atomique), dans une sphère de rayon R_{MT} . Dans la zone interstitielle, le potentiel constant peut être considéré comme nul. En effet, l'onde sortante du site \vec{R}^n peut être étendue dans les ondes entrantes au niveau du site $\vec{R}^{n'}$, en utilisant le théorème de la

Chapitre 1. Généralités sur les méthodes *ab initio*

transformation des fonctions de Hankel :

$$h_L(\vec{r}' + \vec{R}^{n'} - \vec{R}^n; E) = \frac{i}{\sqrt{E}} \sum_{L'} g_{LL'}^{nn'}(E) j_{L'}(\vec{r}'; E), \quad (1.134)$$

où, on peut utiliser les abréviations

$$j_L(\vec{r}'; E) = j_l(\sqrt{E}r) Y_L(\vec{r}) \quad \text{et} \quad h_L(\vec{r}'; E) = h_l(\sqrt{E}r) Y_L(\vec{r}), \quad (1.135)$$

avec $g_{LL'}^{nn'}(E)$ appelé la constante de structure, et donnée par :

$$g_{LL'}^{nn'}(E) = -(1 - \delta_{nn'}) 4\pi i \sqrt{E} \sum_{L''} i^{l-l'+l''} C_{LL'L''} h_{L''}(\vec{R}^n - \vec{R}^{n'}; E), \quad (1.136)$$

où $C_{LL'L''}$ représente le coefficient de Gaunt :

$$C_{LL'L''} = \int d\Omega Y_L(\vec{r}') Y_{L'}(\vec{r}') Y_{L''}(\vec{r}'), \quad (1.137)$$

tandis que les coefficients de Gaunt s'annulent lorsque $l'' > l' + l$. La fonction de Green pour un système de particule libre est donnée par :

$$\begin{aligned} g(\vec{r} + \vec{R}^n, \vec{r}' + \vec{R}^{n'}; E) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r} + \vec{R}^n - \vec{r}' + \vec{R}^{n'}|}}{|\vec{r} + \vec{R}^n - \vec{r}' + \vec{R}^{n'}|} \\ &= -i\sqrt{E} \sum_L j_L(\vec{r} <; E) h_L(\vec{r} >; E) \\ &\quad + \sum_{LL'} j_L(\vec{r}; E) g_{LL'}^{nn'}(E) j_{L'}(\vec{r}'; E). \end{aligned} \quad (1.138)$$

Nous procédons en considérant une onde sortante de la zone l'interstitielle, après une diffusion par un potentiel en \vec{R}^n . Elle a la forme :

$$\psi_{\vec{k}}^{sc(n)}(\vec{r}') = \sum_L b_{\vec{k}L}^{sc(n)} h_L(\vec{r}'; E). \quad (1.139)$$

La même onde peut être traitée comme une onde entrante dans un centre différent du site $\vec{R}^{n'}$ par :

$$\psi_{\vec{k}}^{inc(n')}(\vec{r}') = \sum_L b_{\vec{k}L}^{(n')} j_L(\vec{r}'; E). \quad (1.140)$$

Ainsi, une onde diffusée sur le site n peut être exprimée comme une onde entrante dans le site n' par :

$$\sum_L b_{\vec{k}L}^{sc(n)} h_L(\vec{r}' + \vec{R}^{n'} - \vec{R}^n; E) = \sum_L b_{\vec{k}L}^{(n')} j_L(\vec{r}'; E). \quad (1.141)$$

En utilisant l'identité dans l'équation (1.134) nous trouvons :

$$b_{\vec{k}L}^{(n')} = \frac{i}{\sqrt{E}} \sum_{L'} g_{LL'}^{nn'} b_{\vec{k}L'}^{sc(n')}. \quad (1.142)$$

4. Théorie des perturbations à N -corps

Compte tenu de la périodicité du réseau cristallin, nous utilisons la condition de Bloch selon laquelle l'amplitude d'une onde diffusée à la position \vec{R}^n diffère de l'amplitude d'une onde dispersée à la position $\vec{R}^{n'}$ par un facteur de phase de $\exp(i\vec{k} \cdot (\vec{R}^n - \vec{R}^{n'}))$. L'amplitude de l'onde incidente totale du diffuseur \vec{R}^n , provenant de tous les autres diffuseurs identiques peut donc s'écrire comme :

$$\begin{aligned} c_{\vec{k}L}^{(n')} &= \frac{i}{\sqrt{E}} \sum_{L'} \sum_{n \neq n'} g_{LL'}^{nn'}(E) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}^n - \vec{R}^{n'})} c_{\vec{k}L'}^{sc(n')} \\ &= \frac{i}{\sqrt{E}} \sum_{L'} g_{LL'}(\vec{k}; E) c_{\vec{k}L'}^{sc(n')}. \end{aligned} \quad (1.143)$$

Les grandeurs c et c^{sc} sont les coefficients correspondant à l'onde entrante et l'onde diffusée, tandis que :

$$g_{LL'}(\vec{k}; E) = \sum_{n \neq n'} g_{LL'}^{nn'}(E) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}^n - \vec{R}^{n'})} \quad (1.144)$$

est la transformée de Fourier de $g_{LL'}^{nn'}(E)$. L'onde diffusée totale par un diffuseur au niveau du site du réseau n' est connecté aux ondes entrantes totales sur ce site via la matrice t , avec les éléments $t_l(E)$. En présence d'une onde externe (à l'extérieur du cristal) d'amplitude $a_{\vec{k}L}^0$, l'onde entrante totale sur un site est constituée de l'onde externe en plus des ondes diffusées de tous les autres sites de réseau, de sorte que :

$$c_{\vec{k}L}^{sc(n')} = -i\sqrt{E}t_l(E) \left(a_{\vec{k}L}^0 + a_{\vec{k}L}^{(n')} \right) \quad (1.145)$$

La sommation de ces deux équations (1.143) et (1.145) conduisent au système d'équations suivant ;

$$a_{\vec{k}L}^0 = \sum_{L'} \left(\delta_{LL'} - g_{LL'}(\vec{k}; E)t_{l'}(E) \right) \frac{i}{\sqrt{E}} t_{l'}^{-1}(E) c_{\vec{k}L'}^{sc(n')}. \quad (1.146)$$

En l'absence d'une onde entrante externe, celles-ci sont réécrites

$$\sum_{L'} \left(\delta_{LL'} - g_{LL'}(\vec{k}; E)t_{l'}(E) \right) c_{\vec{k}L}^{(n')} = 0, \quad (1.147)$$

Les états propres électroniques d'un cristal sont donnés par les solutions de l'équation (1.147), (c'est-à-dire en l'absence d'une onde entrante externe). Le système d'équations de KKR a une solution non triviale lorsque la condition suivante est remplie :

$$\text{Det} [\delta_{LL'} - g_{LL'}(\vec{k}; E)t_{l'}(E)] = 0, \quad (1.148)$$

C'est l'équation séculaire de KKR qui donne la structure de bande d'énergie $E(\vec{k})$ pour les cristaux périodiques.

La fonction d'onde totale dans la zone interstitielle autour d'un diffuseur n est donné par la somme des ondes entrantes et des ondes diffusées (voir les équations (1.139) et (1.140)). L'utilisation de ces deux équations (1.145) et (1.147), conduit à la forme

suivante :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}^n) = \sum_L c_{\vec{k}L}^{(n)} \left[j_L(\vec{r}; E) - i\sqrt{E} h_L(\vec{r}; E) \right] \quad r \geq R_{MT}. \quad (1.149)$$

Chaque composante L de la fonction d'onde a donc la forme de $R_L(\vec{r}; E) = R_l(r; E) Y_L(\vec{r})$ pour $r \geq S$. Ce qui conduit à écrire la fonction de Bloch dans un cristal périodique sous la forme suivante :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}^n) = \sum_L c_{\vec{k}L}^{(n)} R_L(\vec{r}; E); \quad (1.150)$$

avec :

$$c_{\vec{k}L}^{(n)} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}^n} c_{\vec{k}L}^{(0)}. \quad (1.151)$$

4.3.4 Méthode de Korringa-Kohn-Rostocker

La méthode de Korringa-Kohn-Rostocker dans le cadre de la fonction de Green (KKR-GF) est capable de produire la fonction de Green du cristal en la reliant à la fonction de Green de l'espace libre via l'équation de Dyson. On considère un cristal périodique, qui subit un potentiel périodique à symétrie sphérique $V(\vec{r} + \vec{R}^n) = V^n(r)$. La fonction de Green est définie par [63] :

$$(-\nabla^2 + V^n(r) - E)G(\vec{r} + \vec{R}^n, \vec{r}' + \vec{R}^{n'}; E) = -\delta_{nn'}\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (1.152)$$

Dans la représentation du moment angulaire, la fonction de Green est exprimée comme :

$$\begin{aligned} G(\vec{r} + \vec{R}^n, \vec{r}' + \vec{R}^{n'}; E) &= -i\sqrt{E} \sum_L R_L^n(\vec{r} <; E) H_L^n(\vec{r} >; E) \delta_{nn'} \\ &+ \sum_{LL'} R_L^n(\vec{r}; E) G_{LL'}^{nn'}(E) R_{L'}^{n'}(\vec{r}'; E). \end{aligned} \quad (1.153)$$

où :

$$H_L^n(\vec{r}; E) = H_l^n(r; E) Y_L(\vec{r}) \quad (1.154)$$

est la solution irrégulière de l'équation radiale dans le site atomique n . $G_{LL'}^{nn'}(E)$ représente le coefficient de la fonction de Green structurale. Ceci, considère l'espace libre comme un système non perturbé,

$$\begin{aligned} G(\vec{r} + \vec{R}^n, \vec{r}' + \vec{R}^{n'}; E) &= g(\vec{r} + \vec{R}^n, \vec{r}' + \vec{R}^{n'}; E) + \left[\sum_{n''} \int d^3r'' g(\vec{r} + \vec{R}^n, \vec{r}'' + \vec{R}^{n''}; E) \right. \\ &\quad \left. V^{n''}(r'')G(\vec{r}'' + \vec{R}^{n''}, \vec{r}' + \vec{R}^{n'}; E). \right] \end{aligned} \quad (1.155)$$

À partir de ces équations; (1.138), (1.153), (1.155), et l'équation de Dyson, la fonction de Green structurale est définie sous la forme suivante

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = g_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{n'', L''} g_{LL''}^{nn''}(E) t_{l''}^{n''} G_{L''L'}^{n''n'}(E) \quad (1.156)$$

Le coefficient de la fonction de Green structurale contient toutes les informations sur la géométrie des atomes et la diffusion multiple.

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les équations et les approximations utilisées dans le modèle *ab initio*, et qui sont employées le long de ce travail. Dans la première partie, nous avons décrit les approximations de Born-Oppenheimer et Hartree-Fock, dans le but de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. La DFT permet de remplacer la solution de l'équation de Schrödinger d'un système à N particule dans son état fondamental par un système à une seule particule déterminée à l'aide de la densité électronique. Pourtant, il est nécessaire d'utiliser un certain nombre d'approximations dans les calculs numériques.

Dans la seconde étude, nous avons présenté l'idée principale des pseudopotentiels. Nous avons aussi montré que les propriétés physiques d'un système électronique sont relié aux électrons de valence du système étudié, tandis que, les électrons de coeur sont considérés comme "gelés". De plus, nous avons présenté les différents types des pseudopotentiels et les critères nécessaires permettant leur construction. Finalement, Nous avons montré que la MBPT est basée sur le formalisme de la fonction de Green, qui relie le système en interaction avec celle du système sans interaction à travers la self énergie. Nous avons aussi trouvé qu'une fois la fonction de Green est connue, toutes les autres propriétés physiques du système peuvent être calculées.

Chapitre 2

Études des propriétés élastiques, optoélectroniques et magnétiques des matériaux

En général, les propriétés physiques d'un semi-conducteur dépendent de nombreux paramètres tels que : i) les constantes élastiques importantes dans l'étude de la stabilité mécanique, il) les transitions optiques qui sont principales pour les applications photovoltaïques, et iii) l'énergie d'anisotropie magnétique ainsi que l'orientation de spin utilisées dans les domaines de l'enregistrement magnétique et de l'électronique de spin. L'étude de ces paramètres entre autres, est nécessaire pour la compréhension et la fabrication de nombreux appareils électroniques à base des semi-conducteurs.

Ce chapitre décrit différentes propriétés physiques des matériaux. Dans la première partie nous allons présenter la loi de Hook qui modélise le comportement élastique des matériaux, le modèle théorique des tenseurs de déformations et de contraintes. Nous allons aussi présenter les constantes élastiques qui sont des paramètres importants pour déterminer les propriétés élastiques, telles que : le module de Young, le coefficient de Poisson, le module de cisaillement et le module de compressibilité. Ensuite, nous allons étudier la température de Debye, ainsi que, les critères nécessaires pour atteindre la stabilité mécanique. La seconde partie, traite les propriétés excitoniques. Nous allons définir le processus des transitions optiques, en particulier nous allons étudier l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) qui décrit l'interaction entre un électron excité et son trou associé. Nous allons aussi d'écrire la fonction de réponse diélectrique qui est une propriété importante dans l'étude des propriétés optiques des matériaux. Dans la dernière partie, nous allons rappelles le principe de magnétisme. Ensuite, nous allons présenter l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) dans le cadre de la théorie des perturbations au second ordre pour savoir l'axe de l'orientation du moment magnétique. Et à la fin, nous allons terminer par l'étude des grandeurs principales qui caractérise la stabilité magnétique.

1 Modèle élastique linéaire

L'élasticité linéaire est la théorie des petites déformations élastiques réversibles et linéaires décrite par Loi de Hooke qui stipule que le matériau revient à sa forme initiale quand on supprime les contraintes appliquées. Les constantes élastiques sont importantes pour étudier la stabilité élastique des matériaux qui détermine les critères dans les quelles le matériau dans un état équilibré cesse d'être stable.

1.1 Constantes élastiques

1.1.1 Tenseur de déformation

La déformation dans les cristaux est la déplacement relatif du réseau. Elle est créée par l'application d'une force extérieure. Généralement, la déformation est mesurée à partir d'une position initiale, qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée. L'application d'une force sur les matériaux conduit à une modification de la géométrie et de volume du matériau, comme illustré dans la figure (2.1), pour un réseau $2D$. Sous une petite déformation uniforme, les deux vecteurs orthogonaux \hat{x} , \hat{y} sont déformés à la fois en largeur et en longueur. Les nouveaux vecteurs \hat{x}' et \hat{y}' prennent la forme suivante [78] :

$$\hat{\mathbf{x}}' = (1 + \varepsilon_{xx}) \hat{x} + \varepsilon_{xy} \hat{y} + \varepsilon_{xz} \hat{z}, \quad (2.1)$$

$$\hat{\mathbf{y}}' = \varepsilon_{xy} \hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy}) \hat{y} + \varepsilon_{yz} \hat{z}, \quad (2.2)$$

Dans le cas des matériaux $3D$, on a aussi :

$$\hat{\mathbf{z}}' = \varepsilon_{zx} \hat{x} + \varepsilon_{zy} \hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz}) \hat{z}. \quad (2.3)$$

Les composantes de la déformation $\varepsilon_{\alpha\beta}$ sont définies par une matrice 3×3 :

$$\bar{\varepsilon}(\varepsilon_{\alpha,\beta}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

De manière générale, si un point de réseau est initialement situé à la position $r = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$, puis, après une déformation uniforme, ce point est déplacé à la position $r' = x'\hat{x}' + y'\hat{y}' + z'\hat{z}'$, alors, le tenseur de déformation $\varepsilon_{\alpha,\beta}$ s'écrit comme :

$$\varepsilon_{\alpha,\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta}, \quad \text{avec} \quad u_\alpha = u_x, u_y, u_z \quad \text{et} \quad x_\beta = x, y, z, \quad (2.5)$$

où u_α est le déplacement du point de réseau le long de x_α .

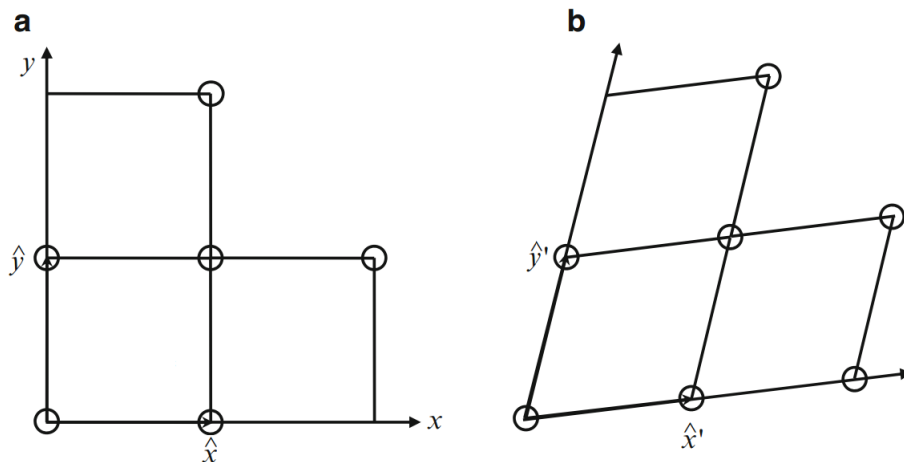


FIGURE 2.1 – Schéma pour un réseau $2D$ dans (a) l'état initial, et (b) l'état déformé [78].

Le tenseur de déformation (voir l'équation (2.4)) est un tenseur symétrique d'ordre 2, qui satisfait :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\beta\alpha} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right). \quad (2.6)$$

Soit l'ensemble des composantes de la déformation définies comme :

$$e_{xx} = \varepsilon_{xx}; \quad e_{yy} = \varepsilon_{yy}; \quad e_{zz} = \varepsilon_{zz}, \quad (2.7)$$

et qui décrivent des distorsions infinitésimales associées à une variation du volume. Les autres composantes de la déformation e_{xy} , e_{yz} et e_{zx} sont définies en termes de changement d'angle entre deux vecteurs de base. Noter que, dans le cas des petites déformations, on néglige le terme d'ordre ε^2 . Dans ce cas, les composants de la déformation e_{xy} , e_{yz} et e_{zx} deviennent :

$$\begin{aligned} e_{xy} &= \hat{\mathbf{x}}' \cdot \hat{\mathbf{y}}' = \varepsilon_{xy} + \varepsilon_{yx}, \\ e_{yz} &= \hat{\mathbf{y}}' \cdot \hat{\mathbf{z}}' = \varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zy}, \\ e_{zx} &= \hat{\mathbf{z}}' \cdot \hat{\mathbf{x}}' = \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Ces six coefficients de la déformation peuvent être écrits comme $\mathbf{e} = \{e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz}, e_{zx}, e_{xy}\}$.

Il y a généralement trois types de déformation qui diffèrent selon la direction de la force appliquée [78–80] : la compression, l'extension et le cisaillement. Dans le cas de la compression, il y a une application de deux forces de même direction et dont le sens opposé vers le bas (voir la figure (2.2-b)). Quand l'application des deux forces de même direction et dans le sens opposé conduit à une augmentation du volume, l'objet soumis à cette force est en traction (voir la figure (2.2-a)). Dans le cas où il y a une application de deux forces tangentielles de même direction en sens opposé, et sur des droites différentes, dans ce cas, le système est soumis en à une déformation de type cisaillement (voir la figure (2.2-c)).

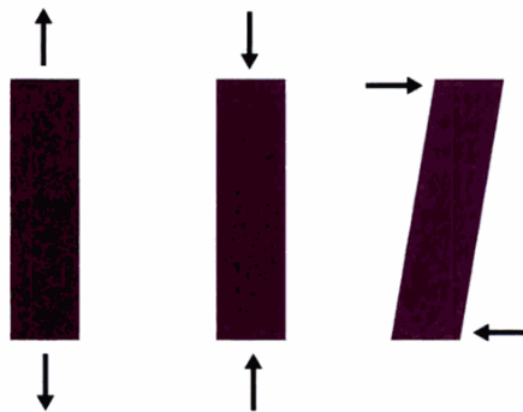


FIGURE 2.2 – Types de déformation en fonction des forces appliquées : (a) traction, (b) compression, et (c) cisaillement [79].

1.1.2 Tenseur des contraintes

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide, exprimée en Pa . Le tenseur de contrainte est représenté par une matrice d'éléments σ_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$), symétrique d'ordre 2, et il s'écrit sous la forme suivante [78] :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

où : σ_{ij} représente les composantes du tenseur des contraintes. La figure (2.3) montre que, le tenseur des contraintes contenant neuf composantes σ_{ij} , comme dans le cas du tenseur des déformations. σ_{xx} représente la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide dans la direction x , et σ_{xy} et σ_{xz} sont les composantes de la contrainte tangentielle agissant sur la même surface.

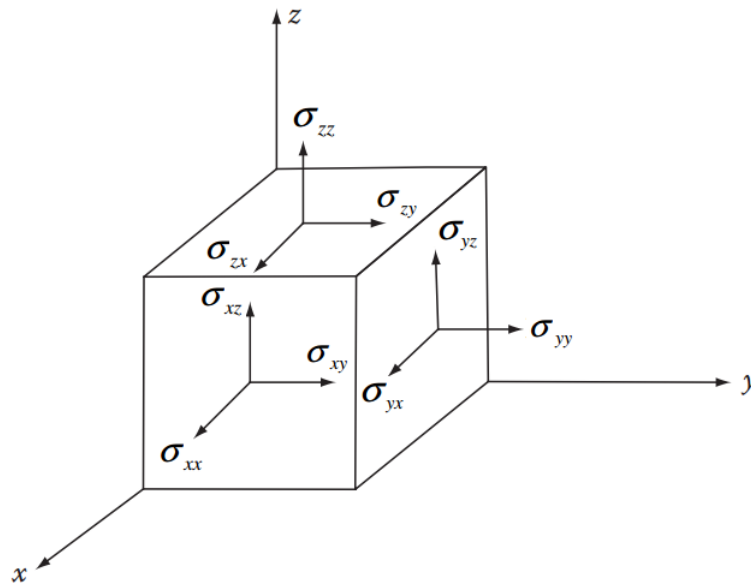


FIGURE 2.3 – Les composantes du tenseur des contraintes pour un cube de volume infinitésimal, et dont les vecteurs de référence sont orthogonaux [78].

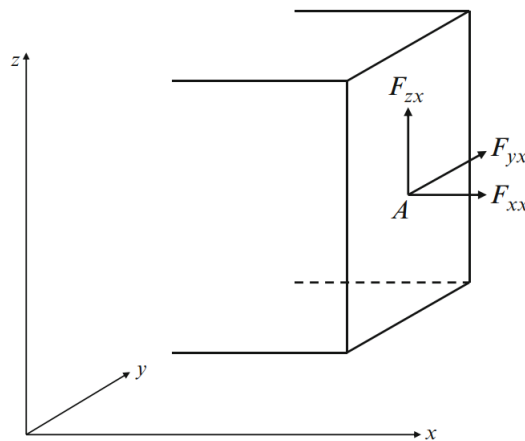


FIGURE 2.4 – Illustration des forces appliquées à la surface [78].

La relation entre les composantes du tenseur des contraintes et la force F dans un plan infinitésimal est donnée par (voir la figure (2.4)) [78, 81] :

$$\sigma_{xx} = \frac{F_{xx}}{A}, \quad \sigma_{xy} = \frac{F_{xy}}{A}, \quad \sigma_{xz} = \frac{F_{xz}}{A}, \quad (2.10)$$

où A est la surface. Lorsque la contrainte ne dépasse pas la résistance du matériau, la relation contrainte–déformation reste linéaire, comme illustré dans la figure (2.5) [82–84]. Cependant, au-delà du seuil, l’objet est déformé, résulte un changement dans la forme et le volume. La courbe contrainte–déformation montre le comportement d’un matériau sous l’effet d’une déformation (voir la figure (2.5)) [84]. Dans la figure (2.5), il y a trois types de déformations qui sont : déformation élastique entre les états A et B , dans ce cas, le matériau revient à sa forme initiale quand la contrainte est relâchée. Lorsque la déformation augmente jusqu’au point C , on a une déformation plastique. Quand la déformation dépasse le point C , dans ce cas, on a une rupture.

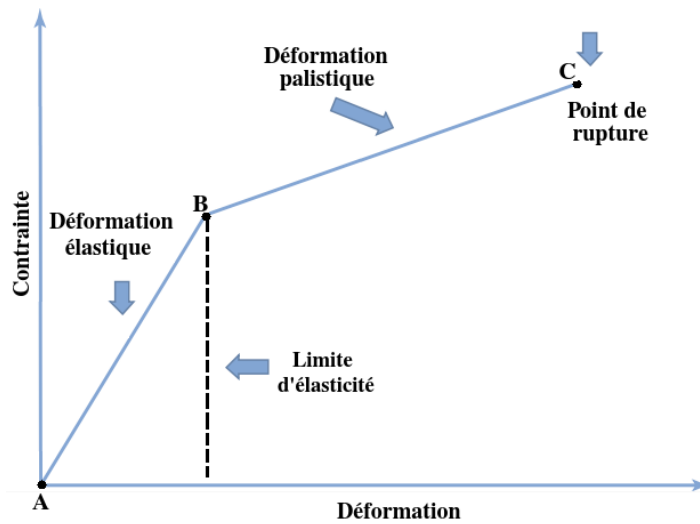


FIGURE 2.5 – La relation entre la contrainte et la déformation [84].

1.1.3 Loi de Hooke

Dans la théorie d’élasticité linéaire, le tenseur des déformations d’un cristal est relié au tenseur des contraintes par la loi de Hooke [78] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{\alpha\beta} C_{ij\alpha\beta} e_{\alpha\beta}, \quad i, j, \alpha, \beta = x, y, z, \quad (2.11)$$

où $C_{ij\alpha\beta}$ sont les constantes élastiques. Les constantes élastiques forment présentées par un tenseur d’ordre 4 qui a 81 éléments [78, 85]. En raison de la symétrie du tenseur de déformation et du tenseur de contrainte, on a :

$$C_{ij\alpha\beta} = C_{ji\alpha\beta} = C_{ji\beta\alpha}. \quad (2.12)$$

Chapitre 2. Études des propriétés élastiques, optoélectroniques et magnétiques des matériaux

Les deux tenseurs de déformation et de contrainte s'écrivent sous la forme d'une matrice à six composantes :

$$\mathbf{e} = (e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz}, e_{zx}, e_{xy}), \quad (2.13)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}, \sigma_{xy}). \quad (2.14)$$

Le tenseur de la constante élastique est réduit alors à une matrice 6×6 :

$$\sigma_i = \sum_{m=1}^6 C_{im} \varepsilon_m. \quad (2.15)$$

Sous la forme matricielle, on a :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}. \quad (2.16)$$

Les composantes du tenseur des constantes élastiques C_{ij} sont réduites à une matrice 6×6 , possédant 36 coefficients, avec 21 éléments différents [85]. En général, ce nombre se réduit selon la symétrie du cristal. Par exemple, dans le cas des cristaux cubiques, cette matrice de 6×6 a seulement trois composantes indépendantes non nulles : C_{11} , C_{12} et C_{44} . La matrice C s'écrit dans ce cas sous la forme simple [78] :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}. \quad (2.17)$$

Dans le cas des systèmes hexagonaux, le nombre d'éléments est réduit à 6, et la matrice C est donnée par [86] :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}, \quad (2.18)$$

avec :

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}.$$

En général, il est pratique de travailler avec l'inverse du tenseur des constantes élastiques, qui sont définies par la relation entre le tenseur des déformations et le

tenseur des contraintes :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{ij} S_{\alpha\beta ij} \sigma_{ij}, \quad (2.19)$$

où le tenseur $S_{\alpha\beta ij}$ d'ordre 4 présente les composantes du tenseur de la matrice de compliance élastique, qui réduit également à une matrice 6×6 . Dans le systèmes cubiques, la matrice S s'écrit sous la forme suivante [78, 85] :

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

Notant que, le tenseur des déformations et le tenseur des contraintes sont inversés l'un par rapport à l'autre, donc, il est facile de déterminer les relations entre les deux composantes comme :

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{C_{11} - C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \\ S_{12} &= \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \\ S_{44} &= \frac{1}{C_{44}}. \end{aligned}$$

En terme des coefficients de Lamé λ et μ , qui caractérisent les propriétés élastiques d'un cristal, le tenseur d'élasticité C_{ijkl} devient :

$$C_{11} = \lambda + 2\mu, \quad C_{12} = \lambda, \quad \text{et} \quad C_{44} = \mu. \quad (2.21)$$

Ainsi, les composantes du tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} sont exprimées par [86] :

$$C_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}). \quad (2.22)$$

D'une façon générale, il est difficile d'obtenir les deux coefficients de Lamé λ et μ par des mesures expérimentales. Cependant, il est possible de mesurer expérimentalement le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le module de compressibilité et le module de cisaillement.

1.2 Propriétés élastiques

1.2.1 Module de Young

Le module de Young (E) mesure la résistance du solide au changement de sa longueur. Ce module est défini par le rapport entre la contrainte de traction et la déformation pour un matériau élastique [87]. Il module correspond à la force nécessaire pour une déformation du matériau sur une surface infinitésimale (A_0), et l'allongement

relatif (ΔL sur la longueur d'origine L_0), respectivement.

$$E = \frac{\text{Contrainte de traction}}{\text{Déformation de traction}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} = \frac{FL_0}{A_0\Delta L}. \quad (2.23)$$

Dans le cas d'un matériau homogène et isotrope, le module de Young E est exprimé comme suit [86] :

$$E = \frac{1}{S_{11}} = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{(\lambda + \mu)}. \quad (2.24)$$

Dans le cas des systèmes orthorhombiques, il existe trois modules de Young E_α dans les trois directions $\alpha = 1, 2, 3$ [86] :

$$E_\alpha = \frac{1}{S_{\alpha\alpha}}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (2.25)$$

1.2.2 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν est défini par le rapport négatif entre la déformation transverse (mesurée suivant la direction perpendiculaire à l'axe de la déformation) et la déformation [85, 88] :

$$\nu = -\frac{d\varepsilon_{\text{transverse}}}{d\varepsilon_{\text{axial}}} = -\frac{\text{déformation latérale}}{\text{déformation axiale}} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \left(= -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \right). \quad (2.26)$$

Le signe négatif correspond à la traction perpendiculaire à la direction de la force appliquée [88]. Dans le cas du matériau homogène et isotrope, le coefficient de Poisson est donné par [86] :

$$\nu = -\frac{S_{12}}{S_{11}} = -ES_{12} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (2.27)$$

Dans le cas des systèmes orthorhombiques, il existe trois coefficients de Poisson $\nu_{\alpha\beta}$, avec $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ ($\alpha \neq \beta$) [86] :

$$\nu_{\alpha\beta} = -E_\beta S_{\alpha\beta}. \quad (2.28)$$

Les matériaux sont caractérisés toujours par un coefficient de Poisson positif (matériaux conventionnels), qui conduit à une diminution de la section transversale lorsqu'une contrainte d'extension est appliquée longitudinalement (voir la figure (2.6-a)). Cependant, il y a une autre classe des matériaux, connue sous le nom des matériaux auxétiques. Ce type des matériaux est caractérisé par un coefficient de Poisson négative, qui conduit à augmenter de volume sous l'effet de la contrainte d'extension (voir la figure (2.6-b)). En effet, la valeur du coefficient de Poisson est définie suivant les restrictions thermodynamiques telles que $-1 < \nu < 0.5$.

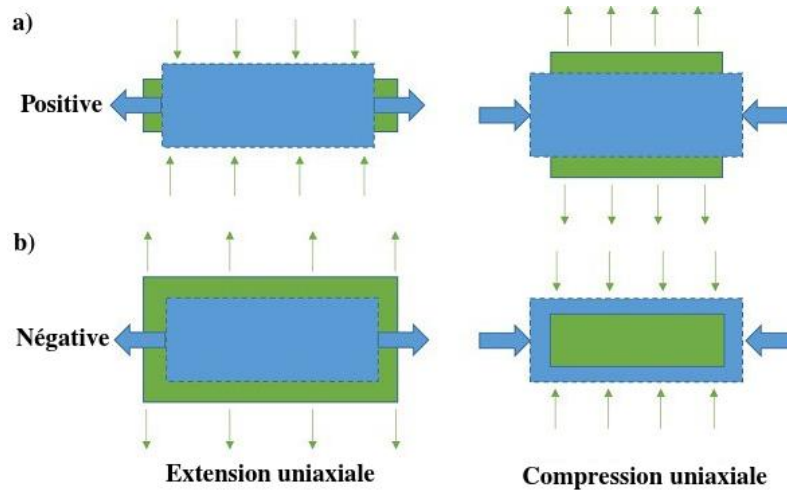


FIGURE 2.6 – Représentation schématique (a) matériau conventionnel (b) matériau auxétique.

1.2.3 Modules de cisaillement et compressibilité

Le module de cisaillement G mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers. Le module de cisaillement s'exprime en termes du module de Young E et du coefficient de Poisson ν par la relation suivante [85, 88] :

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}.$$

Dans le système cubique, le module de cisaillement G est défini par :

$$G = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}). \quad (2.29)$$

Dans le cas des systèmes orthorhombiques, le module de cisaillement $G_{\gamma\gamma}$ ($\gamma = 4, 5, 6$) est donné par [86] :

$$G_{\gamma\gamma} = \frac{1}{S_n}. \quad (2.30)$$

Le module de compressibilité B est aussi appelé le module de rigidité à la compression. Il mesure la variation du volume d'un matériau sous l'effet d'une pression appliquée. Il est exprimé comme suit :

$$B = -V \frac{dP}{dV}. \quad (2.31)$$

où : V est le volume du corps et P est la pression appliquée. La compressibilité mesure donc la résistance d'un matériau à une pression externe.

Dans un système cubique, le module de compressibilité B est lié aux constantes élastiques par [85] :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}). \quad (2.32)$$

Le module de compressibilité B est lié au module de Young E et au module de cisaillement G par la relation suivante [88] :

$$B = \frac{EG}{3(3G - E)}. \quad (2.33)$$

Le module de compressibilité B est exprimé en fonction du module de Young E et du coefficient de Poisson ν par [86] :

$$B = \frac{1}{3(S_{11} + S_{12})} = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}. \quad (2.34)$$

La compressibilité K est définie par $K = \frac{1}{B}$.

1.2.4 Température de Debye

La température de Debye (θ_D) est un paramètre important. Il est lié aux nombreuses propriétés physiques des solides, tels que, les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion. Notant qu'une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées. À basses températures, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures spécifiques. L'une des méthodes standard de calcul de la température de Debye provient à partir des constantes élastiques, qui sont reliées à la vitesse d'onde élastique moyenne v_m par l'équation suivante [89, 90] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, \quad (2.35)$$

où \hbar est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, ρ est la masse volumique (surfactive), N_A est le nombre d'Avogadro, M est la masse moléculaire, n est le nombre d'atomes par unité de volume (surface), et v_m la vitesse d'onde moyenne donnée par [89] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (2.36)$$

avec v_t et v_l sont les vitesses de propagation des ondes acoustiques transversales et longitudinales obtenues à partir les relations suivantes [91] :

$$v_t = \left(\frac{B + \frac{4G}{3}}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (2.37)$$

$$v_l = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (2.38)$$

où B est le module de compressibilité, G est le module de cisaillement, et ρ la masse volumique (surfactive) du matériau.

2 Etude théorique des propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques liées à l'interaction électron-trou nécessite de la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter (BSE). Une fois cette équation a été résolu, toutes les propriétés optiques, qui sont dérivées de la fonction diélectrique peuvent être évaluées.

2.1 Effets excitoniques

2.1.1 Transitions optiques

La transition interbande se produit dans un semi-conducteur lorsqu'un électron qui a été excité dans la bande de conduction retombe dans la bande de valence par l'émission d'un photon. Cela réduit simultanément le nombre d'électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence par un. La transition interbande correspond donc à l'annihilation d'une pair électron-trou, est connue sous le nom de recombinaison radiative de pair électron-trou. Cela doit être en contradiction à l'absorption interbande, ce qui est équivalent à la création d'une pair électron-trou. De plus, les propriétés optiques des matériaux se différencient selon le type de la largeur du band qui dépend du processus d'émission interbande [92, 93].

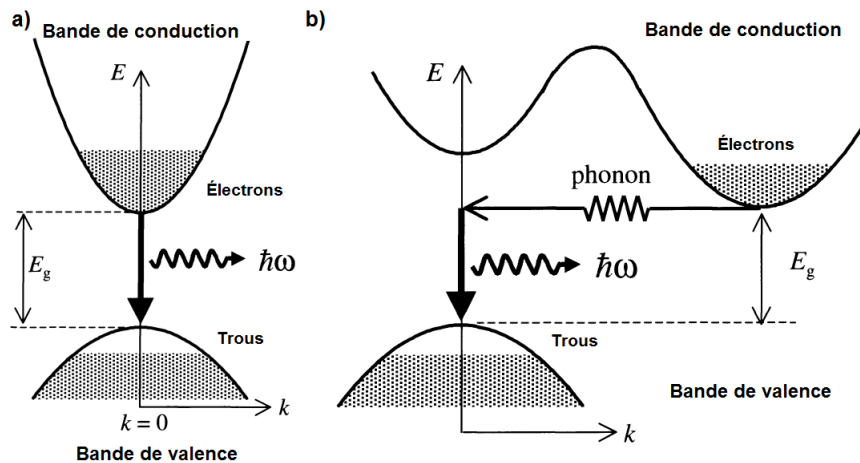


FIGURE 2.7 – Diagramme schématisé du processus de la transition interbande dans un semi-conducteur à gap a) direct et b) indirect [92].

La figure (2.7-a) montre le diagramme de bande pour un processus de luminescence interbande dans un semi-conducteur à gap direct. Les photons sont émis lorsque les électrons au bas de la bande de conduction se recombinent avec des trous situés en haut de la bande de valence. De plus, les électrons s'accumulent au bas de la bande de conduction avant de se recombiner, comme indiqué sur la figure (2.7-a). De même, les trous s'accumulent au sommet de la bande de valence. Les processus par lesquels les électrons et les trous sont injectés dans les bandes seront discutés dans la partie suivante. Depuis l'impulsion du photon est négligeable par rapport à l'impulsion de l'électron pour cela l'électron et le trou qui se recombinent doivent avoir le même vecteur k . Par conséquent, la transition est représentée par une flèche verticale descendante sur le diagramme de bande (voir la figure (2.7-a)). Dans ce cas, l'émission a lieu près de

$k=0$, et correspond à un photon d'énergie E_g .

Cependant, la figure (2.7-b) illustre les processus qui se produisent lors de l'émission interbande dans un matériau à gap indirect. Dans un matériau à gap indirect, la bande de conduction minimale et la bande de valence maximale se trouvent en différents points de la zone de Brillouin. La conservation de l'impulsion nécessite l'absorption ou l'émission d'un phonon d'énergie E_{ph} , lorsqu'il y a une émission d'un photon. De plus, les matériaux qui possèdent un gap indirect, sont caractérisés par une longue durée de vie radiative contrairement avec les matériaux de gap direct. En effet, les matériaux qui possèdent un gap direct sont généralement de bons émetteurs de la lumière, et donc les plus utilisés dans les applications optoélectroniques.

2.1.2 Exciton

L'absorption d'un photon par une transition interbande dans un semi-conducteur ou un isolant crée un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. En effet, l'interaction de Coulomb déclenche des excitations du cristal appelées excitons. Ces excitons ont des propriétés optiques intéressantes et sont importants pour les applications optoélectroniques. Pour mieux simplifier, l'exciton peut être considéré comme un petit système hydrogénique semblable à un atome de positronium avec l'électron et le trou dans une orbite stable autour de l'autre. En effet, il y a deux types de base, qui sont : excitons de Wannier-Mott et excitons de Frenkel [94, 95]. Les excitons de Wannier-Mott sont principalement observés dans les semi-conducteurs, tandis que les excitons de Frenkel se trouvent dans les cristaux isolants et moléculaires. Les deux types d'exciton sont illustrés sur la figure (2.8).

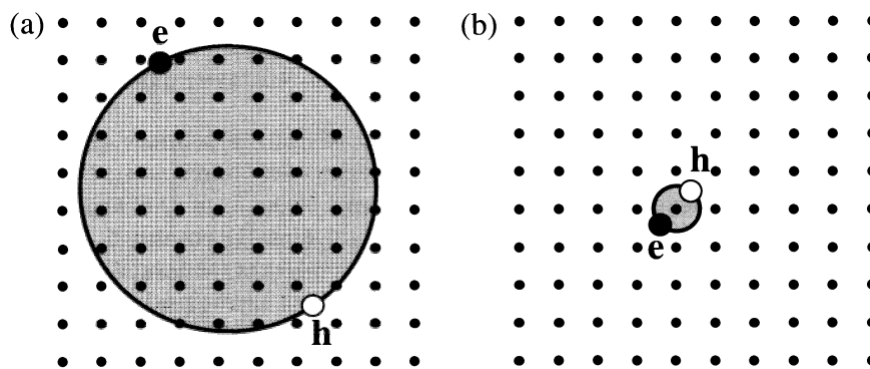


FIGURE 2.8 – Représentation schématique des deux types d'excitons : a) excitons de Wannier-Mott, et b) excitons de Frenkel [92].

Les excitons de type Wannier-Mott ont un grand rayon qui inclue de nombreux atomes, et ce sont des états délocalisés qui peuvent se déplacer librement dans le cristal. En revanche, dans le cas des excitons de Frenkel, l'interaction de Coulomb entre les électrons et les trous est forte en raison d'une petite constante diélectrique. Par conséquent, le rayon de Bohr est beaucoup plus petit et comparable à la taille de la cellule unitaire. Les excitons de Frenkel ont aussi une énergie de liaison forte, et ils sont beaucoup moins mobiles que les excitons de Wannier-Mott. De plus, les excitons de Wannier-Mott ont de faibles énergies de liaison en raison de leur grand rayon, avec des valeurs typiques d'environ 0.01 eV. D'autre part, les excitons de Frenkel ont des

2. Etude théorique des propriétés optiques

énergies de liaison plus grandes de l'ordre de 0.1 – 1 eV.

Dans un semi-conducteur massif, l'énergie totale de l'exciton créé dans une transition directe à $k=0$ est égale à la somme de l'énergie du gap E_g et l'énergie interne de l'exciton [92, 96] :

$$E_n = E_g - \frac{R_{ex}}{n}, \quad (2.39)$$

Dans un semi-conducteur massif, l'énergie de liaison de l'exciton peut être exprimée comme [92, 97] :

$$E_{ex} = \frac{-\mu e^4}{8\varepsilon_r^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}, \quad (2.40)$$

où ε_0 est la constante diélectrique et R_{ex} est le rayon de Bohr donné par :

$$R_{ex} = \frac{\hbar^2 \varepsilon_r}{\mu e^2}. \quad (2.41)$$

Avec $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ est la masse réduite de l'exciton et m_e^* , m_h^* sont les masses efficaces d'électrons et de trous, respectivement.

2.1.3 Équation de Bethe-Salpeter

En 1951, les physiciens Hans Bethe et Edwin Salpeter ont établi l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) qui décrit les états d'un système relativiste à deux corps. Ensuite, cette approche a été importée dans la physique des solides, utilisant le potentiel Coulombien écranté pour décrire l'interaction entre les deux particules, qui sont un électron excité et son trou associé [8, 71, 98].

Premièrement, la fonction de Green à une particule à l'état fondamental $|N, 0\rangle$ est définie comme :

$$G_1(1, 2) = -i \langle N, 0 | T(\psi(1)\psi^\dagger(2)) | N, 0 \rangle, \quad (2.42)$$

La fonction de Green à deux particules est définie comme :

$$G_2(1, 2; 1', 2') = -i \langle N, 0 | T(\psi(1)\psi(2)\psi^\dagger(2')\psi^\dagger(1')) | N, 0 \rangle. \quad (2.43)$$

En outre, la présentation de la fonction de Green à deux particules (électron-trou) non interagissant est donnée par :

$$L_0(12; 1'2') = G_1(1, 2')G_1(2, 1'), \quad (2.44)$$

qui décrit la corrélation des particules uniques, l'équation de Bethe-Salpeter pour un système d'interaction électron-trou peut s'écrire :

$$L(1, 2, 1', 2') = L_0(1, 2, 1', 2') + \int d3456 L_0(1, 4, 1', 4') \Xi(3, 5, 4, 6) L(6, 2, 5, 2'), \quad (2.45)$$

avec $\Xi(3, 5, 4, 6)$ est l'interaction de kernel qui contient toutes les interactions irréductibles possibles entre l'électron et le trou décrites par la fonction de Green. Dans

l'approximation GW, le terme de kernel $\Xi(3, 5, 4, 6)$ est donné par :

$$\Xi(3, 5, 4, 6) = v(3, 4)\delta(5^-, 6)\delta(3, 6) - W(3, 6)\delta(4, 5)\delta(3^+, 4). \quad (2.46)$$

Pour un système des quasi-particules électron-trou, L_0 est donnée par :

$$L_0(12, 1'2'; \omega) = i \sum_{v,c} \left[\frac{\psi_c(\mathbf{x}_1)\psi_v^*(\mathbf{x}'_1)\psi_v(\mathbf{x}_2)\psi_c^*(\mathbf{x}'_2)}{\omega - (E_c - E_v)} - \frac{\psi_v(\mathbf{x}_1)\psi_c^*(\mathbf{x}'_1)\psi_c(\mathbf{x}_2)\psi_v^*(\mathbf{x}'_2)}{\omega + (E_c - E_v)} \right], \quad (2.47)$$

où v et c sont les sommations sur les états de valence et de conduction, respectivement. En supposant que les excitations électron-trou sont données par des transitions à longue durée de vie, dans ce cas la fonction de corrélation L de l'équation (2.45) peut s'écrire sous une forme similaire à l'équation (2.47) comme :

$$L(12, 1'2'; \omega) = i \sum_S \left[\frac{\chi_S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)\chi_S^*(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2)}{\omega - \Omega_S} - \frac{\chi_S(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_2)\chi_S^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)}{\omega + \Omega_S} \right]. \quad (2.48)$$

Dans cette expression, S désigne les excitations électron-trou d'un système corrélé, et Ω_S correspond aux énergies d'excitation. Les amplitudes du système d'une paire électron-trou peuvent être exprimées sous la forme :

$$\chi_S(\mathbf{x}', \mathbf{x}) = \sum_v^{\text{occupied}} \sum_c^{\text{empty}} A_{vc}^S \psi_c(\mathbf{x})\psi_v^*(\mathbf{x}') + B_{vc}^S \psi_v(\mathbf{x})\psi_c^*(\mathbf{x}'). \quad (2.49)$$

Notez que, dans l'équation (2.49) l'une des sommes ne fonctionne que sur les états occupés (v) et l'autre sur les états vides (c). Par l'utilisation des équations (2.47), (2.48) et (2.49), la BSE (2.45) se transforme en un problème de valeur propre généralisé de la forme suivante :

$$\begin{aligned} (E_c - E_v)A_{vc}^S + \sum_{v'c'} K_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S)A_{v'c'}^S + \sum_{v'c'} K_{vc,v'c'}^{AB}(\Omega_S)B_{v'c'}^S &= \Omega_S A_{vc}^S, \\ \sum_{v'c'} K_{vc,v'c'}^{BA}(\Omega_S)A_{v'c'}^S + (E_c - E_v)B_{vc}^S + \sum_{v'c'} K_{vc,v'c'}^{BB}(\Omega_S)B_{v'c'}^S &= -\Omega_S B_{vc}^S, \end{aligned} \quad (2.50)$$

où les éléments de matrice sont donnés par :

$$K_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S) = i \int d^3\mathbf{x}_4 d^3\mathbf{x}_5 d^3\mathbf{x}_6 \psi_v(\mathbf{x}_4)\psi_c^*(\mathbf{x}_3)\Xi(3, 5; 4, 6)\psi_{v'}^*(\mathbf{x}_5)\psi_{c'}^*(\mathbf{x}_6), \quad (2.51)$$

$$K_{vc,v'c'}^{AB}(\Omega_S) = i \int d^3\mathbf{x}_4 d^3\mathbf{x}_5 d^3\mathbf{x}_6 \psi_v(\mathbf{x}_4)\psi_c^*(\mathbf{x}_3)\Xi(3, 5; 4, 6)\psi_{v'}^*(\mathbf{x}_6)\psi_{c'}^*(\mathbf{x}_5), \quad (2.52)$$

$$K_{vc,v'c'}^{BA}(\Omega_S) = i \int d^3\mathbf{x}_3 d^3\mathbf{x}_4 d^3\mathbf{x}_5 d^3\mathbf{x}_6 \psi_v(\mathbf{x}_3)\psi_c^*(\mathbf{x}_4)\Xi(3, 5; 4, 6)\psi_{v'}^*(\mathbf{x}_5)\psi_{c'}^*(\mathbf{x}_6), \quad (2.53)$$

$$K_{vc,v'c'}^{BB}(\Omega_S) = i \int d^3\mathbf{x}_3 d^3\mathbf{x}_4 d^3\mathbf{x}_5 d^3\mathbf{x}_6 \psi_v(\mathbf{x}_3)\psi_c^*(\mathbf{x}_4)\Xi(3, 5; 4, 6)\psi_{v'}^*(\mathbf{x}_6)\psi_{c'}^*(\mathbf{x}_5), \quad (2.54)$$

L'équation (2.50) a une structure matricielle par blocs. Les blocs diagonaux sont donnés par les différences d'énergie ($E_c - E_v$) et les éléments de matrice d'interaction K^{AA} et

2. Etude théorique des propriétés optiques

K^{BB} , respectivement. Les blocs hors-diagonaux sont donnés par K^{AB} et K^{BA} . Cependant, on néglige les éléments hors diagonaux, qui sont petits et n'ont quasiment aucun effet sur les énergies d'excitation. Par conséquent, nous définissons $K^{AB} = K^{BA} = 0$, ce qui découpe l'équation (2.50) en deux équations pour A_{vc}^S et B_{vc}^S séparément, ces deux équations donnent exactement les mêmes excitations (avec la seule différence que pour les solutions pour B , les énergies d'excitation ont un signe négatif). Les solutions positives résultent du problème aux valeurs propres :

$$(E_c - E_v)A_{vc}^S + \sum_{v'c'} K_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S)A_{v'c'}^S = \Omega_S A_{vc}^S. \quad (2.55)$$

Cela est équivalent à écrire les états excités d'une paire électron-trou comme :

$$|N, S\rangle = \sum_v \sum_c^{occ\ empty} A_{vc}^S \hat{a}_v^\dagger \hat{b}_v^\dagger |N, 0\rangle =: \sum_v \sum_c^{occ\ empty} A_{vc}^S |vc\rangle, \quad (2.56)$$

où \hat{a}_v^\dagger et \hat{b}_v^\dagger sont les opérateurs de création et d'annihilation de l'état fondamental d'un système à N corps $|N, 0\rangle$, respectivement. Cependant, l'expansion de l'équation (2.56) est connue sous le nom de l'approximation de Tamm-Dancoff.

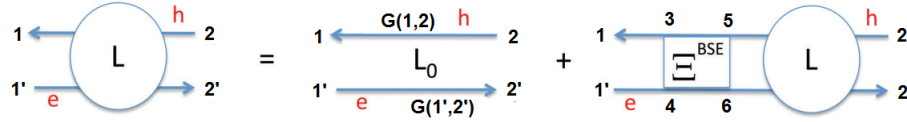


FIGURE 2.9 – Représentation schématique du formalisme de Bethe-Salpeter : $L(1, 2, 1', 2')$ représente la propagation d'une paire électron-trou [71].

2.2 Principe de l'électromagnétisme

2.2.1 Milieu diélectrique

La réponse diélectrique des matériaux à un champ électrique externe est caractérisée par trois vecteurs macroscopiques [92] :

- L'intensité du champ électrique \mathbf{E} ;
- La polarisation \mathbf{P} ;
- Le déplacement électrique \mathbf{D} .

La réponse microscopique du matériau est déterminée principalement par la polarisation \mathbf{P} . En outre, la fonction diélectrique ε est déterminée à partir de \mathbf{P} , et les propriétés optiques sont déduites de ε .

Les dipôles microscopiques ont tendance à s'orienter le long de la direction du champ, et donc le vecteur de polarisation sera parallèle à \mathbf{E} . Cela nous permet d'écrire :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (2.57)$$

où ε_0 est la permittivité électrique de l'espace libre, χ est la susceptibilité électrique du milieu. Le déplacement électrique \mathbf{D} du milieu est lié au champ électrique \mathbf{E} et à la polarisation \mathbf{P} par :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.58)$$

À travers ces deux équations (2.57) et (2.58), nous pouvons écrire :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \quad (2.59)$$

où :

$$\varepsilon = 1 + \chi. \quad (2.60)$$

De même, en combinant l'équation (2.58) avec l'équation (2.59), on peut écrire la fonction diélectrique ε en fonction de la constante diélectrique du vide ε_0 , du champ électrique \mathbf{E} et de la polarisation \mathbf{P} .

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 + \frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0 \mathbf{E}} \\ &= 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \end{aligned} \quad (2.61)$$

où ε est la fonction diélectrique, qui est une propriété importante pour déterminer la réponse des électrons à un champ électrique. Et ω_0 est la fréquence du plasmon définie comme :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}. \quad (2.62)$$

2.2.2 Équations de Maxwell

La réponse des matériaux aux champs magnétiques externes est traitée de la même manière que la réponse diélectrique aux champs électriques. L'aimantation \mathbf{M} du milieu est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique \mathbf{H} à travers la susceptibilité magnétique χ_m :

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}. \quad (2.63)$$

La densité de flux magnétique \mathbf{B} est liée à \mathbf{H} et \mathbf{M} par :

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \\ &= \mu_0 (1 + \chi_m) \mathbf{H} \\ &= \mu_0 \mu_r \mathbf{H}, \end{aligned} \quad (2.64)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, et $\mu_r = 1 + \chi_m$ est la perméabilité magnétique relative du milieu.

De ce fait, la réponse électrique et magnétique d'un milieu sont décrites par les équations de Maxwell, qui relient les quatre vecteurs caractéristiques du champ électromagnétique comme :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.65)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.66)$$

$$\nabla \wedge \boldsymbol{\varepsilon} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.67)$$

$$\nabla \wedge \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.68)$$

où ρ est la densité de charge électrique libre, et \mathbf{j} est la densité de courant électrique. La première loi de Gauss électrostatique écrite en termes de \mathbf{D} au lieu que de ε . La seconde est l'équivalent de la loi de Gauss magnétostatique. La troisième équation combine la forme de la loi de Faraday et la loi de conservation de l'induction magnétique. La quatrième est la loi d'Ampère, avec le second terme de côté droit indique pour tenir compte le déplacement du courant.

2.2.3 Onde électromagnétique

Les solutions des équations de Maxwell ont été données sous forme des ondes planes. Pour cela, nous simplifions d'abord les équations (2.65), (2.66), (2.67), et (2.68), en fixant $\mathbf{j} = \mathbf{0}$ et en éliminant \mathbf{B} et \mathbf{D} dans les équations (2.59) et (2.64). Cela donne :

$$\nabla \wedge \boldsymbol{\varepsilon} = -\mu_0 \mu_r \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (2.69)$$

et

$$\nabla \wedge \mathbf{H} = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial t}. \quad (2.70)$$

Ensuite, en remplaçant l'équation (2.69) dans l'équation (2.70), nous obtenons :

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \boldsymbol{\varepsilon}) = -\mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial t^2}. \quad (2.71)$$

Le côté gauche de l'équation (2.71) peut être simplifiée en utilisant l'identité vectorielle :

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \boldsymbol{\varepsilon}) = \nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) - \nabla^2 \boldsymbol{\varepsilon}.$$

Pour $\rho = 0$, on trouve que $\nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{0}$. Par conséquent, l'équation d'onde pour le champ électrique donné par :

$$\nabla^2 \boldsymbol{\varepsilon} = \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial t^2}. \quad (2.72)$$

La solution de l'équation (2.72) est de la forme :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_0 e^{i(kz - \omega t)}, \quad (2.73)$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ est l'amplitude de l'onde, z est la direction de propagation, k est le vecteur d'onde, et ω est la fréquence angulaire. De plus, l'équation (2.72) est de la même forme que l'équation d'onde :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}, \quad (2.74)$$

où v est la vitesse de l'onde. Nous identifions donc l'équation (2.72) en décrivant les ondes électromagnétiques avec une vitesse de phase v donnée par :

$$\frac{1}{v^2} = \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r. \quad (2.75)$$

Dans le vide $\epsilon_r = \mu_r = 1$, la vitesse de la lumière c est :

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}. \quad (2.76)$$

En même temps, nous trouvons à partir des équations (2.75) et (2.76) que la vitesse dans un milieu est donnée par :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}} c. \quad (2.77)$$

Nous définissons l'indice de réfraction n du milieu comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide sur sa vitesse v dans le milieu.

$$n = \frac{c}{v}. \quad (2.78)$$

Dans le cas non magnétique, la perméabilité relative du milieu est $\mu_r = 1$, ce qui donne,

$$n = \sqrt{\epsilon_r}. \quad (2.79)$$

Cela permet de relier les constantes de propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu avec la constante diélectrique.

2.3 Fonction de réponse

2.3.1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique décrit la réponse de polarisation de la matière à un champ électrique appliqué (par exemple celui d'un faisceau de lumière d'éclairage dans une expérience optique). Il relie les excitations microscopiques comme les phonons ou les transitions électroniques avec les propriétés optiques observables à l'échelle macroscopique. Connaître la fonction diélectrique des matériaux signifie donc le pouvoir interpréter les spectres optiques en termes de phénomènes microscopiques, ce qui est l'objectif de la spectroscopie optique [99].

Les propriétés optiques de tous les systèmes sont généralement évaluées à l'aide de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence; $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. En outre, la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ peut décrire les transitions réelles (c'est-à-dire ($E = E_K^{CB} - E_K^{VB}$)) entre les états électroniques occupés Ψ_K^{VB} et inoccupés E_K^{CB} , elle est obtenue à partir de la relation :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{K,CB,VB} \left| \langle \Psi_K^{VB} | \vec{u} \cdot \vec{r} | \Psi_K^{CB} \rangle \right|^2 \delta(E_K^{CB} - E_K^{VB} - \omega), \quad (2.80)$$

où e est la charge d'électron, ω est la fréquence du rayonnement électromagnétique (EM) dans l'unité d'énergie, Ω représente le volume de la supercellule, et ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre. \vec{u} et \vec{r} correspondent au vecteur de polarisation du

champ électrique des ondes EM et le vecteur de position, respectivement. La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être calculée à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ par les transformations de Kramers-Kronig comme suit [100].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'.$$

Où P représente la partie principale de l'intégrale de Cauchy. La connaissance des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique permet le calcul des propriétés optiques qui sont importantes.

2.3.2 Constante diélectrique

La constante diélectrique ε_0 correspond à l'écrantage diélectrique de l'interaction de Coulomb entre l'électron et le trou, où la valeur la plus faible de cette constante conduit au plus petit rayon de Bohr qui résulte des plus grandes énergies de liaison [101]. Dans un matériau 2D, l'écrantage diélectrique réduit en raison du changement dans l'environnement diélectrique, ce qui entraîne une réduction de la constante diélectrique et une augmentation de l'énergie de liaison [101]. Ces effets ont deux conséquences majeures pour les propriétés électroniques et excitoniques des matériaux. Tout d'abord, la bande du gap des quasi-particules sera augmentée pour la monocouche. Deuxièmement, l'interaction électron-trou augmente l'énergie de liaison d'exciton.

En effet, l'absence des effets diélectriques donne une énergie de liaison quatre fois plus grande dans les matériaux 2D en comparaison avec les matériaux 3D. Dans les matériaux atomiques minces, l'écrantage diélectrique est également réduit parce que les lignes de champ électrique joignant l'électron et le trou commencent à s'étendre à l'extérieur de l'échantillon comme le montre la figure (2.10-b).

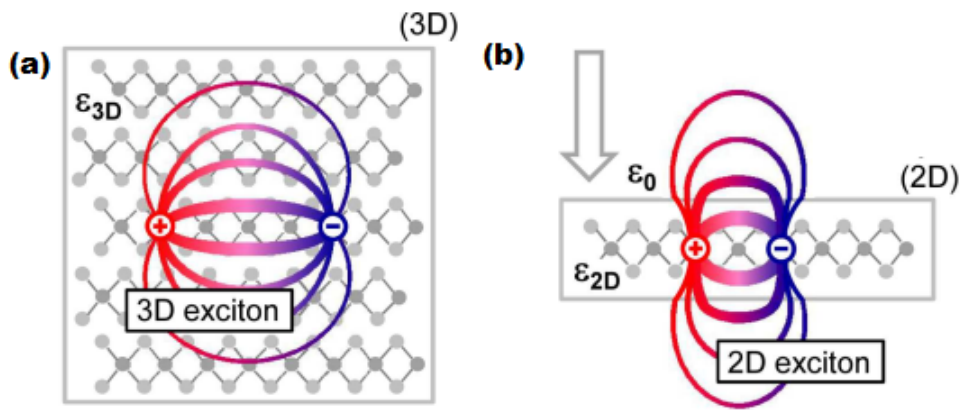


FIGURE 2.10 – Représentation dans l'espace réel d'électrons et de trous liés en excitons pour les matériaux multicouches et monocouches. Les changements dans l'environnement diélectrique sont indiqués schématiquement par différentes constantes diélectriques ε_{3D} , ε_{2D} et ε_0 correspond à la constante diélectrique à $\omega = 0$ [101].

2.3.3 Coefficients optiques

Autre grandeur optique très importante qui peut être calculée à partir de la fonction diélectrique, c'est l'indice de réfraction complexe \tilde{N} des matériaux, lié à $\varepsilon(\omega)$ par la

relation $\widetilde{N} = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$. Pour simplifier, on peut écrire la partie réelle ainsi que la partie imaginaire de l'indice de réfraction sous la forme :

$$\widetilde{N} = n(\omega) + ik(\omega), \quad (2.81)$$

où $n(\omega)$ est la partie réelle de l'indice de réfraction, et $k(\omega)$ est la partie imaginaire de l'indice d'extinction. Il est alors possible de décrire les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction complexe en fonction des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique comme :

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.82)$$

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.83)$$

Une fois les indices $n(\omega)$ et $k(\omega)$ déterminés, toutes les autres propriétés optiques comme la réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, peuvent être calculés. La réflectivité $R(\omega)$ est calculée à partir de l'indice de $n(\omega)$ et $k(\omega)$, en utilisant l'expression suivante :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (2.84)$$

Le coefficient d'absorption est calculé directement à partir de la formule,

$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c\hbar}, \quad (2.85)$$

où c représente la vitesse de la lumière dans le vide et ω est dans l'unité d'énergie. Le spectre de perte d'énergie des électrons (EELs) est une mesure directe des excitations collectives appelées plasmons. Elle est donnée par l'expression $L(\omega) = \text{Im}(-1/\varepsilon(\omega))$, qui peut être aussi simplifiée par la formule :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (2.86)$$

L'énergie typique des plasmons d'un système peut être estimée en regardant les positions de pic de toute fonction de perte. Cependant, le EELs atteint une valeur maximale quand $\varepsilon_1(\omega) \rightarrow 0$ and $\varepsilon_2(\omega) < 1$.

3 Étude de stabilité magnétique

L'objectif principal de cette section est d'étudier les propriétés magnétiques d'une manière générale. En particulier, l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) et son effet sur la stabilité de l'aimantation du système seront discutés.

3.1 Propriétés magnétiques intrinsèques

Le magnétisme dans un matériau est principalement basé sur deux phénomènes. Le premier est le moment magnétique orbital d'origine classique, et le deuxième est le moment de spin d'origine quantique. L'interaction entre le moment de spin de l'électron et le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron autour de son orbite conduit au phénomène de couplage spin-orbite (SOC) intrinsèque. Les études théoriques ont montré que la valeur du couplage spin-orbite devient plus forte pour les éléments les plus lourds (les matériaux de transition) et pour les orbitales les plus localisées. De plus, la valeur de ce couplage (SOC) a des conséquences sur l'énergie d'anisotropie magnétique (MAE), qui dépend de l'orientation de l'aimantation M par rapport aux axes cristallographiques.

3.1.1 Moment magnétique

Le magnétisme de la matière est basé fondamentalement sur la mécanique classique. Suppose qu'une particule de charge q et de masse m , en mouvement orbital sur une trajectoire circulaire de centre O avec une vitesse v . Lorsque la particule effectue un mouvement circulaire avec une vitesse v , le moment magnétique est donné par [102]

$$m_l = \pi r^2 I, \quad (2.87)$$

où $I = qv/2\pi r$ est le courant dans la boucle fermée créée par le mouvement orbital des électrons (voir la figure 2.11). Sachant que la particule effectue un mouvement circulaire avec une vitesse v , le mouvement cinétique est défini par $mr v = \hbar l$. Donc, on trouve que m_l est proportionnel à l :

$$m_l = \frac{\hbar q}{2m} l. \quad (2.88)$$

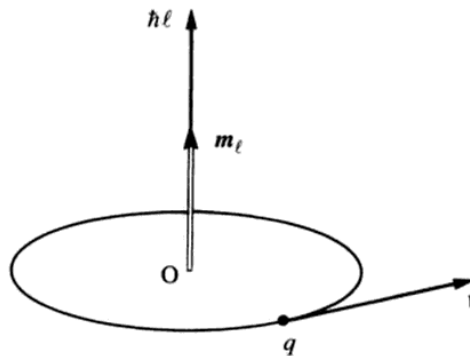


FIGURE 2.11 – Moment magnétique orbital m_l [102].

Ce résultat reste vrai en théorie quantique : qui postule que le moment magnétique orbital est associé à toute particule chargée en mouvement. On définit le magnéton de Bohr :

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{|q| \hbar}{2m} \\ &= 0.927 \cdot 10^{-23} \text{Am}^2. \end{aligned} \quad (2.89)$$

La forme générale de moment magnétique est exprimé par :

$$m_l = -\mu_B l. \quad (2.90)$$

De plus, l'électron possède aussi un moment cinétique intrinsèque de spin $\hbar s$, qui est associé au mouvement intrinsèque de l'électron autour de lui-même. Ce moment intrinsèque de l'électron est associé au moment magnétique de spin m_s par un coefficient de proportionnalité $2 \mu_B$ au lieu de $1 \mu_B$:

$$m_s = -2\mu_B s. \quad (2.91)$$

Le moment cinétique total (orbital et de spin) pour un électron en mouvement orbital autour d'un noyau sont obtenus par :

$$\hbar J = \hbar l + \hbar s. \quad (2.92)$$

Ce moment cinétique total est associé à un moment magnétique m_J par un facteur de $g\mu_B$ comme :

$$m_J = -g\mu_B J, \quad (2.93)$$

où g représente le facteur de Landé, qui est égale à 1 dans le cas de mouvement orbital et 2 dans le cas où $l = 0$. Généralement, ce facteur est exprimé par :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.94)$$

3.1.2 Interaction spin-orbite

L'interaction spin - orbite (SOC) est une propriété fondamentale dans l'étude de spintronique, cette interaction est entre le moment de spin de l'électron et son orbite. Cependant, cette interaction peut produire de l'anisotropie magnétique dans un réseau cristallin, qui est le mécanisme le plus important dans l'étude de la stabilisation de l'aimantation de la direction facile et difficile. Pour un électron de spin S , le moment magnétique de spin peut être exprimé par :

$$\vec{\mu} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{S}, \quad (2.95)$$

avec : g représente le facteur de Landé, et μ_B représente le magnéton de Bohr donné par :

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e}.$$

En se déplaçant au voisinage d'un atome, l'électron n'est pas soumis directement à un champ magnétique mais au champ électrique dû au noyau. Dans le référentiel de l'électron, ce champ électrique est vu comme un champ magnétique effectif donné par :

$$\vec{B}_{eff} = -\frac{\vec{v} \wedge \vec{E}}{c^2}. \quad (2.96)$$

3. Étude de stabilité magnétique

Le couplage spin - orbite est donc un phénomène purement relativiste. En écrivant que le champ \vec{E} est radial et en utilisant l'approximation du champ central :

$$\vec{E} = |E| \frac{\vec{r}}{r}, \quad (2.97)$$

avec :

$$|E| = \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{1}{e} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \vec{r}. \quad (2.98)$$

Puisque le moment angulaire $\vec{L} = \vec{r} \wedge m \vec{v}$, le champ magnétique peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned} \vec{B}_{eff} &= -\frac{\vec{v} \wedge \vec{E}}{c^2} \\ &= \frac{\vec{r} \wedge m \vec{v}}{m_e c^2} \frac{1}{e} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \\ &= \frac{1}{m_e e c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \vec{L}. \end{aligned} \quad (2.99)$$

Notons que, l'hamiltonien associé au couplage spin-orbite est donnée par :

$$\begin{aligned} H_{soc} &= -\vec{\mu} \vec{B} \\ &= \frac{2\mu_B}{\hbar m_e e c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{S}. \end{aligned} \quad (2.100)$$

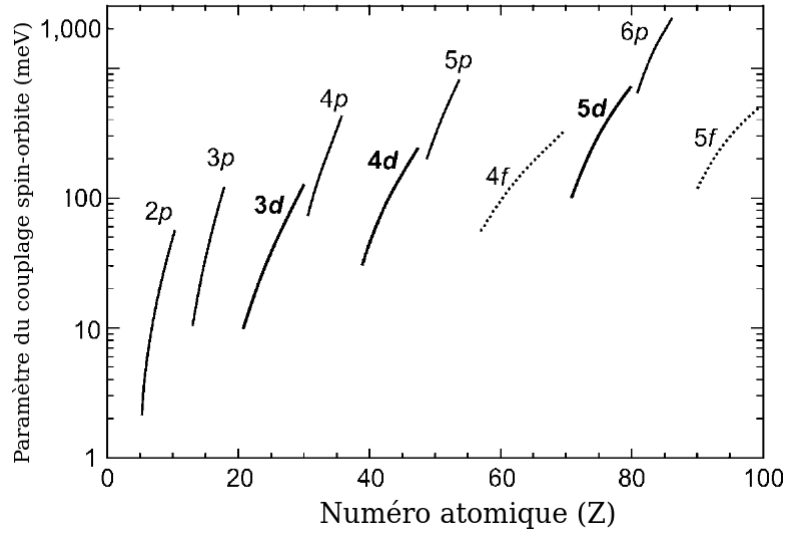


FIGURE 2.12 – Valeurs du paramètre spin-orbite pour des atomes dans leur état fondamental [103].

Comme on a une particule qui possède une trajectoire accélérée : donc on doit multiplier par $\frac{1}{2}$, qui représente la précision de Thomas, on a alors :

$$H_{soc} = \frac{\mu_B}{\hbar m_e e c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{S}.$$

À partir de l'équation (2.100), nous pouvons exprimer l'hamiltonien du couplage spin-orbite par la formule suivante [104] :

$$H_{soc} = \zeta \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad (2.101)$$

où ζ est représenté la constante du couplage spin-orbite, et $L \cdot S = (L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z)$. En particulier, la figure (2.12) montre que la valeur du couplage spin-orbite devient plus importante dans le cas des matériaux de transition de type 5d [103].

3.1.3 Énergie d'anisotropie magnétique (MAE)

L'énergie d'anisotropie magnétique (MAE) présente l'une des propriétés les plus fondamentales pour tous les systèmes magnétiques [105]. Elle présente l'énergie nécessaire qu'il faut pour tourner l'aimantation de la direction facile vers la direction difficile. Cette anisotropie calculée à partir de la différence d'énergie entre l'aimantation planaire ($E_{||}$) et perpendiculaire (E_{\perp}) dans un réseau cristallin, donnée par la formule [106] :

$$MAE = E_{||} - E_{\perp}. \quad (2.102)$$

La valeur positive (négative) de MAE implique que la direction facile (difficile) de l'aimantation est perpendiculaire (parallèle) à la surface du cristal (voir la figure (2.13)). La présence d'anisotropies magnétiques dans les structures cristallines provient de l'interaction entre le moment magnétique de spin avec le champ magnétique généré par le mouvement de l'électron sur son orbite (SOC) [106, 107]. En particulier, une grande valeur de MAE rend à un état d'aimantation plus stable, qui est l'une des caractéristiques les plus intéressantes pour les applications spintroniques. Pour comprendre l'origine de MAE, Bruno [108] propose qu'il est utile d'utiliser la théorie des perturbations au second degré.

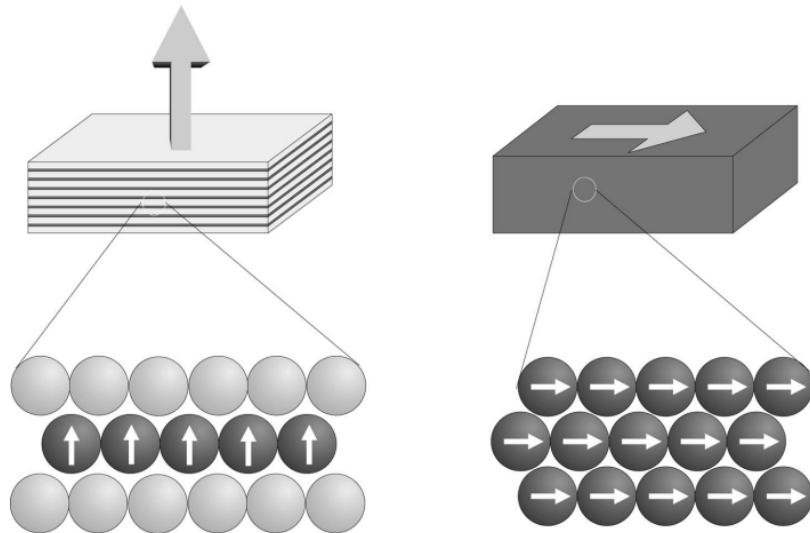


FIGURE 2.13 – Illustration schématique de l'orientation des moments magnétiques dans des couches magnétiques pour a) un superréseau et b) une couche relativement épaisse. Dans la figure a), les moments magnétiques des atomes sont orientés perpendiculairement aux interfaces tandis que, dans la figure b) l'aimantation est dans le plan de la couche [104].

Dans le cadre de la théorie des perturbations au second ordre, le modèle de Bruno relie l'énergie d'anisotropie au moment orbital par la formule suivante [108, 109] :

$$MAE = \sum_i \frac{\zeta_i}{4} (L_{[001]}^i - L_{[100]}^i), \quad (2.103)$$

où ζ_i représente la constante de couplage spin-orbite, $L_{[100]}^i$ et $L_{[001]}^i$ représentent les moments magnétiques orbitaux le long de la direction x et z, respectivement. De plus, la formule de Bruno relie MAE avec l'anisotropie du moment orbital par : $L_{[001]}^i - L_{[100]}^i$. L'intention d'utiliser cette formule est de savoir l'orientation du moment magnétique.

3.2 Dynamique de l'aimantation

3.2.1 Susceptibilités dans le cadre de la TDDFT

Le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) est de relier l'aimantation transversale $m_{x,y}(\vec{r}t)$ au champ magnétique externe. En effet, la susceptibilité dynamique peut être exprimée comme une dérivée fonctionnelle du moment transverse par rapport au champ externe. Dans le cas où le champ magnétique externe est nul, on a [110] :

$$\chi^{ij}(\vec{r}t, \vec{r}'t') = \frac{\delta m_{x,y}^i[B_{ext}](\vec{r}t)}{\delta B_{ext}^j(\vec{r}'t')} \Big|_{B_{ext}=0, n_0}, \quad (2.104)$$

où : χ^{ij} est la fonction de réponse. Le point \vec{r} est dans la cellule unitaire i et \vec{r}' est dans la cellule unitaire j .

En utilisant l'approximation de sphère atomique (ASA) et en supposant que le champ magnétique appliqué à des symétries sphériques dans la cellule unitaire. L'aimantation transversale en réponse linéaire est définie par la relation :

$$m_{x,y}^i(\vec{r}t) = \sum_j \int d\vec{r}' \int dt' \chi^{ij}(\vec{r}t, \vec{r}'t') B_{ext}^j(\vec{r}'t'). \quad (2.105)$$

Par l'utilisation de l'expansion en harmonique sphérique discutée dans le chapitre précédent, on trouve :

$$m_{x,y}^i(rt) = \sum_j \int d\vec{r}' \int dt' \sum_{L_1 L_2; L_3 L_4} \chi^{iL_1 L_2; jL_3 L_4}(rt, r't') \quad (2.106)$$

$$Y_{L_1}(\hat{r}) Y_{L_2}(\hat{r}) Y_{L_3}(\hat{r}') Y_{L_4}(\hat{r}') B_{ext}^j(r't'), \quad (2.107)$$

où : r et r' sont la magnitude des vecteurs \vec{r} et \vec{r}' , respectivement. Si on intègre les deux côtés de l'équation précédente sur $d\hat{r}$, on trouve :

$$4\pi m_{x,y}^i(rt) = \sum_j \int dr' \int dt' \sum_{L_1 L_2} \chi^{iL_1 L_2; jL_1 L_2}(rt, r't') B_{ext}^j(r't'). \quad (2.108)$$

La dérivée fonctionnelle étant donnée par l'équation (2.104), pourrait être simplifiée comme :

$$\bar{\chi}^{ij}(rt, r't') = 4\pi \frac{\delta m_{x,y}^i[B_{ext}](rt)}{\delta B_{ext}^j(r't')} \Big|_{B_{ext}=0, n_0}, \quad (2.109)$$

où $\bar{\chi}^{ij} = \sum_{L_1 L_2} \chi^{iL_1 L_2; jL_1 L_2}$. La même procédure est répétée pour la fonction de réponse magnétique de Kohn Sham χ_0 .

À partir de ces équations et l'équation de Dyson, on peut définir la susceptibilité magnétique transversale comme :

$$\begin{aligned} \bar{\chi}^{ij}(r, r', \omega) &= \bar{\chi}_0^{ij}(r, r', \omega) \\ &+ \sum_{kl} \int dr'' \int dr''' \bar{\chi}_0^{ik}(r, r'', \omega) U^{kl}(r'', r''', \omega) \bar{\chi}_0^{lj}(r''', r, \omega), \end{aligned} \quad (2.110)$$

où : $U^{ij}(r, r', \omega)$ est le terme d'interaction coulombienne exprimé comme une dérivée fonctionnelle donnée par :

$$U^{ij}(r, r', \omega) = \frac{\delta B_{eff}^i(r, \omega)}{4\pi \delta m^j(r', \omega)} \Big|_{B_{ext}=0, n_0}. \quad (2.111)$$

3.2.2 Susceptibilités dans le cadre du KKR

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT), la fonction de réponse χ est donnée en fonction de la réponse de Kohn-Sham (KS) χ_{KS} , et le potentiel d'échange-corrélation U^{xc} comme [111] :

$$\chi(\omega) = \frac{\chi^0(\omega)}{[1 - \chi^0(\omega)U^{xc}(\omega)]}. \quad (2.112)$$

Sachant que, dans l'espace réel la représentation de la fonction de Green est écrite comme :

$$G(\vec{r}; \vec{r}'; E) = \sum_n \frac{\langle \vec{r} | n \rangle \langle n | \vec{r}' \rangle}{E - E_n}, \quad (2.113)$$

où : E est l'énergie et $|n\rangle$ représente les éléments de base avec leurs valeurs propres associées E_n . De plus, la fonction de réponse de Kohn-Sham (KS) χ^0 est écrite dans l'espace réel, comme suit :

$$\begin{aligned} \chi^0(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \int^{E_F} dE \text{Tr}[\sigma_\alpha G(E + \omega + i0) \sigma_\beta \text{Im} G(E) \\ &+ \sigma_\alpha \text{Im} G(E) \sigma_\beta G(E + \omega + i0)], \end{aligned} \quad (2.114)$$

avec : $\alpha, \beta = x, y, z$. Où la trace est sur les composantes de spin, et $2i\text{Im} G(E) = G(E + i0) - G(E - i0)$.

Dans l'approximation de sphère atomique (ASA), la méthode de KKR-GF a la forme suivante [111] :

$$G_{ij}^s(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_{LL'} Y_L(\hat{r}) G_{iL, jL'}^s(r, r'; E) Y_{L'}(\hat{r}'), \quad (2.115)$$

avec :

$$G_{iL,jL'}^s(r, r'; E) = R_{il}^s(r; E)G_{iL,jL'}^s(E)R_{il}^s(r'; E) + \delta_{ij}\delta_{LL'}R_{il}^s(r_{<}; E)H_{il}^s(r_{>}; E). \quad (2.116)$$

On utilise une base de la fonction d'onde radiale construite à partir de la solution régulière en présence d'un potentiel de diffusion évaluée à un ensemble d'énergie E_b dans une gamme des états de valence.

$$\phi_{ilb}^s(r) = \frac{R_{il}^s(r; E_b)}{\int_0^R dr r^2 R_{il}^s(r; E_b)^2}. \quad (2.117)$$

En effet, quatre points d'énergie différentes sont suffisants pour la construction de la base. Pour i et l fixe, en orthogonalisation la matrice de chevauchement :

$$\mathcal{D}_{bb'}^{il} = \int_0^R dr r^2 \phi_{ilb}^s(r) \phi_{ilb'}^s(r). \quad (2.118)$$

Et en ne conservant que les deux plus grandes valeurs propres, on forme deux combinaisons linéaires des fonctions de base de référence en utilisant les vecteurs propres, respectivement, qui deviennent les fonctions de base pour l'atome i et le moment angulaire l . Dans la représentation KKR, la forme la plus générale de la fonction de Green (avec SOC) est de la forme suivante :

$$G_{iL,jL'}^{ss'}(r, r', E) = \sum_{bb'} \phi_{ilb}^s(r) G_{iLb,jL'b'}^{ss'}(E) \phi_{j'l'b'}^{s'}(r'). \quad (2.119)$$

La formule de la susceptibilité (l'équation (2.114)) de Kohn-Sham dans la représentation KKR, est alors exprimé dans cette base comme suit :

$$\chi_{\alpha\beta}^{KS}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \sum_{L_1 s_1 b_1} Y_{L_1}(\hat{r}) Y_{L_2}(\hat{r}) \phi_{il_1 b_1}^{s_1}(r) \phi_{il_2 b_2}^{s_2}(r) \quad (2.120)$$

$$\chi_{\alpha\beta, iL_1 L_2 b_1 b_2, jL_3 L_4 b_3 b_4}^{KS, s_1 s_2 s_3 s_4}(\omega) \phi_{j'l_3 b_3}^{s_3}(r') \phi_{j'l_4 b_4}^{s_4}(r') Y_{L_3}(\hat{r}') Y_{L_4}(\hat{r}') \quad (2.121)$$

Pour la fonction de Green, le nombre de lignes ou de colonnes est : $N_a \times N_L \times N_S \times N_b = 1 \times (l_{\max} + 1)^2 \times 2 \times 2 = 64$, en prenant en compte un seul atome ($N_a = 1$), avec $l_{\max} = 3$ et deux fonctions de base radiales. Pour la matrice de susceptibilité, le nombre de lignes ou de colonnes est $N_\alpha \times N_a \times (N_L \times N_s \times N_b)^2 = 4 \times 64^2 = 16384$, avec α représente les quatre matrices de Pauli ($\alpha = x, y, z, 0$).

3.2.3 Equation de Landau-Lifshitz-Gilbert

La réponse dynamique d'un système magnétique est d'écrite par le modèle de Landau Lifshitz Gilbert (LLG), qui est une approche phénoménologique. L'équation de base décrivant la dynamique d'un moment magnétique est donnée par [111–115] :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}^{eff} + \eta (\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}), \quad (2.122)$$

avec : \vec{M} est l'aimantation, $\gamma = \frac{2\mu_B}{\hbar}$ est le facteur gyromagnétique, η est le facteur d'amortissement sans dimensions, et $\vec{H}^{eff} = H^{eff} \hat{e}_z$ est le champ magnétique efficace comprend le champ magnétique appliqué, le champ démagnétisant, et le champ d'anisotropie. Pour un champ magnétique constant et $\eta = 0$, l'équation (2.122) décrit une précession du moment magnétique autour du vecteur de champ avec une fréquence de γH^{eff} .

Le premier terme de cette équation décrit le mouvement de rotation de l'aimantation autour de sa position d'équilibre. Cette rotation induit une précession de M autour du champ effectif. Le retour à la position d'équilibre est décrit par le second terme. Si l'amortissement est activé ($\eta > 0$), la précession en spirale décroissent afin de permettre un moment magnétique s'aligne avec le champ magnétique (voir la figure (2.14-b)), sans ce terme l'aimantation tournerait indéfiniment [112].

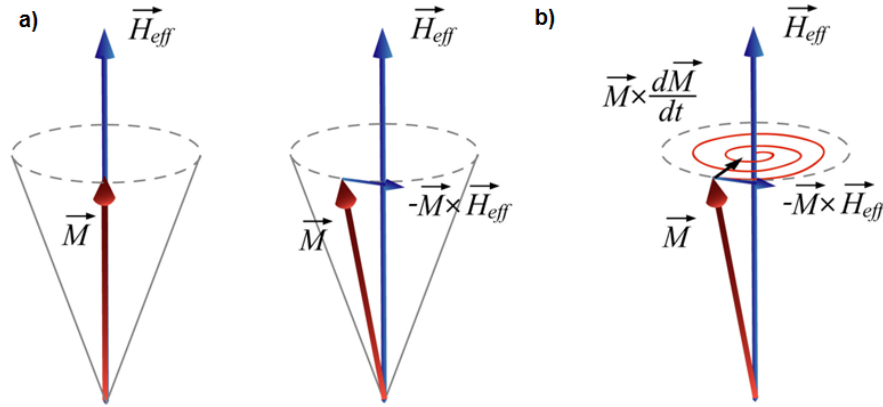


FIGURE 2.14 – Précession de l'aimantation : a) sans amortissement et b) avec amortissement [115].

Après la transformation de Fourier, $\frac{d}{dt} \rightarrow -i\omega$, la dynamique de la susceptibilité transversale peut être extraite de l'équation LLG comme :

$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{1}{4} [\chi_{xx} + \chi_{yy} + i\chi_{xy} - i\chi_{yx}] \quad (2.123)$$

$$= \frac{M_z \omega_0}{2H^{eff}} \frac{(1 + \eta^2)\omega_0 - \omega + i\eta\omega}{(\omega - \omega_0)^2 + (\eta\omega_0)^2}, \quad \omega_0 = \frac{\gamma H^{eff}}{1 + \eta^2}. \quad (2.124)$$

Cette expression peut être utilisée pour extraire tous les paramètres. Notant que, la position de pic de résonance est obtenue à partir :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\omega} \text{Im} \chi_{+-} &= 0 \\ \implies (\omega - \omega_0)^2 + (\eta\omega_0)^2 - 2\omega(\omega - \omega_0) &= 0 \\ \implies \omega_{\max} &= \frac{\gamma B^{eff}}{\sqrt{1 + \eta^2}}, \quad \text{avec } H^{eff} = \frac{2E_a}{m^s} + \left(1 + \frac{m^o}{m^s}\right) H^{ext} \end{aligned} \quad (2.125)$$

De plus, le facteur g est défini comme :

$$g = \frac{d\omega_{\max}}{dB^{ext}} = \frac{\gamma}{\sqrt{1 + \eta^2}} \left(1 + \frac{m^o}{m^s}\right). \quad (2.126)$$

3.3 Stabilité magnétique

La stabilité d'un signal magnétique des adatoms est une étape importante dans le but de leur insertion dans des applications technologiques, tels que les dispositifs de stockage de données magnétiques à haute densité. Cependant, la stabilité du signal magnétique dépend essentiellement de la valeur de la MAE, SOC, et aussi de la stabilisation de la direction de l'aimantation du moment magnétique local contre les fluctuations du spin possibles [111, 116].

3.3.1 Spin fluctuations

La magnitude des fluctuations a été atteinte via le théorème de fluctuation-dissipation. La fluctuation de spin peut être dérivée directement à partir de la susceptibilité de spin transversal calculée en utilisant la méthode ab initio dans le cadre de la TDDFT par la formule [116] :

$$\zeta_{\perp}^2 = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \operatorname{Im} \chi_{\perp}(\omega). \quad (2.127)$$

L'équation (2.127) établit une connexion utile entre la partie imaginaire de la fonction de réponse mesure la dissipation, et les fluctuations internes du système. Nous aurons, par la suite à présenter les facteurs fondamentaux qui déterminent la magnitude des fluctuations. À cet effet, nous considérons l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG), qui est largement utilisée pour caractériser la dynamique de spin pour les systèmes magnétiques macroscopiques, et aussi microscopiques.

Dans le modèle LLG, la partie imaginaire de la susceptibilité transverse au spin prend la forme d'un lorentzien asymétrique, c'est-à-dire :

$$\operatorname{Im} \chi_{\pm}^{LLG}(\omega) = C\eta\omega / ((\omega - \omega_0)^2 + (\eta\omega_0)^2), \quad \text{avec } C = M\gamma/2(1 + \eta^2). \quad (2.128)$$

Les paramètres introduits dans ce modèle sont le facteur d'amortissement de Gilbert η , qui est proportionnel à la largeur du pic d'excitation de spin et la fréquence de résonance ω_{\max} .

L'excitation de spin est caractérisée par deux grandeurs principales comme illustrées sur la figure (2.15). La première grandeur est la fréquence de résonance ω_{res} , qui est une propriété fondamentale liée à l'énergie d'anisotropie magnétique. La deuxième grandeur est la durée de vie τ , qui est calculée à partir de la résonance d'excitation de spin comme $\tau \approx \hbar/(2\Gamma)$.

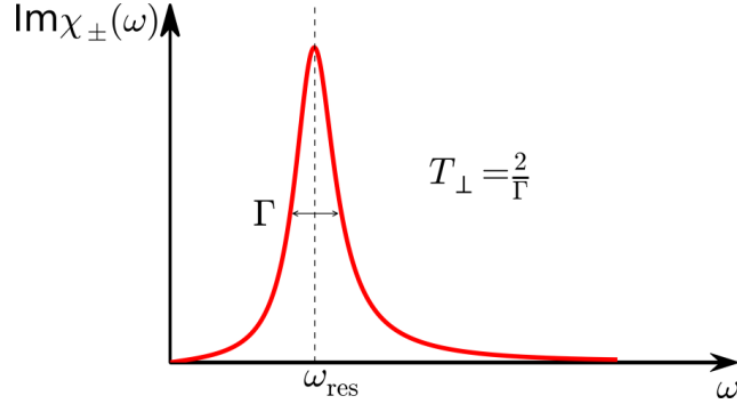


FIGURE 2.15 – Illustration schématique de l'excitation de spin transversal $\text{Im}\chi_{\pm}(\omega)$. [voir l'éq. (2.112)]. La fréquence de résonance ω_{res} et la largeur du pic sont indiqués dans la figure [117].

Dans le modèle LLG, l'intégrale de l'équation (2.127) peut être calculée analytiquement, ce qui donne l'expression suivante :

$$\zeta_{LLG}^2 = \frac{M\gamma}{\pi(1+\eta^2)} \left(\frac{\eta}{2} \log \frac{(x^2 + \eta^{-2} + 1)^2 - (2x\eta^{-1})^2}{(\eta^{-2} + 1)^2} + \vartheta(x, \eta) \right), \quad (2.129)$$

avec : $\vartheta(x, \eta) = \arctan(x - \eta^{-1}) - \arctan(x + \eta^{-1}) + 2 \arctan \eta^{-1}$ et $x = \frac{\omega_c}{\eta\omega_0}$.

L'équation (2.129) est très utile car elle fournit une interprétation de la magnitude des fluctuations de spin en termes de paramètres physiques du modèle LLG, qui sont M , ω_0 , et η . De plus l'équation (2.129) indique que $\sqrt{\zeta_{LLG}^2}$ est directement proportionnelle à \sqrt{M} .

3.3.2 Théorie de Moriya

Comme nous avons déjà vu dans la partie précédente, l'énergie d'anisotropie magnétique est définie comme la différence d'énergie entre l'aimantation planaire et perpendiculaire. En effet, cette anisotropie dépend essentiellement de sa forme géométrique et de sa symétrie. Par exemple, les systèmes hexagonaux présentent une anisotropie uniaxiale, dans ce cas l'énergie d'anisotropie magnétique est définie le long de l'axe c , par l'expression suivante [116] :

$$E_a(\theta) = K (M \cdot \hat{e}_z)^2 / M^2 = K \cos^2 \theta, \quad (2.130)$$

Avec : K est la constante d'anisotropie, et θ est l'angle entre la normale \vec{n} et l'aimantation \vec{M} . De plus, la barrière d'énergie entre le moment magnétique le long de l'axe z ($\theta = 0$) et l'axe perpendiculaire ($\theta = \frac{\pi}{2}$) est simplement donnée par $\Delta E = E_a(\theta = 0) - E_a(\theta = \frac{\pi}{2}) = K$. Dans la théorie des fluctuations de spin développée par Moriya, le moment magnétique fluctue autour de sa valeur d'équilibre, est

défini $\mathbf{M}^2 \rightarrow \left(M \cdot \hat{e}_z + \sum_{\perp} \xi_{\perp} \right)^2$. En introduisant ce terme dans la définition de $E_a(\theta)$, on obtient l'expression de la MAE renormalisation, définie comme :

$$E_a(\theta, \zeta_{\perp}^2) = K \left(M^2 \cos^2 \theta + \zeta_{\perp}^2 \sin^2 \theta \right) / \left(M^2 + 2\zeta_{\perp}^2 \right). \quad (2.131)$$

Cela implique que la barrière d'énergie se réduit efficacement par l'utilisation de la théorie de Moriya :

$$\Delta E(\zeta_{\perp}^2) = K \left(1 - \frac{3\zeta_{\perp}^2}{M^2 + 2\zeta_{\perp}^2} \right) \equiv K', \quad (2.132)$$

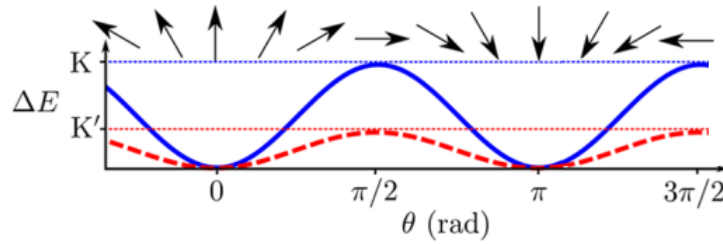


FIGURE 2.16 – Illustration schématique de la MAE renormalisation induite par les fluctuations de spin. K et K' représentent la constante d'anisotropie statique et renormalisée (voir l'éq. (2.132)), respectivement [116].

qui est caractérisée par une constante d'anisotropie modifiée K' , comme illustré schématiquement sur la figure (2.16). La figure (2.16) montre que les fluctuations de spin peuvent fortement réduire la MAE des adatoms, ce qui affecte leur stabilité magnétique. En effet, la magnitude des fluctuations de spin est déterminée par trois paramètres principaux qui sont : (i) SOC, (ii) les excitations de spin et (iii) le moment magnétique local de l'adatom.

Dans ce chapitre, nous avons décrit le comportement physique des matériaux nécessaires dans l'étude des propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs, qui est l'objet de cette thèse. Nous avons en premier lieu déterminé les modules élastiques qui sont : le tenseur de déformation, le tenseur des contraintes, le module de Young, le coefficient de Poisson, le module de cisaillement, le module de compressibilité et la température de Debye. Nous avons aussi donné les critères nécessaires pour satisfaire la stabilité mécanique. Dans la seconde étude, nous avons fait une présentation succincte des propriétés optiques liées à l'interaction électron-trou ainsi que la fonction diélectrique, nous avons aussi déterminé les coefficients optiques qui sont : la constante diélectrique, le coefficient d'absorption, la réflectivité et les spectres de pertes d'énergie des électrons. Dans la troisième partie, nous avons déterminé les notions de base du magnétisme ainsi que les grandeurs principales de la stabilité des éléments magnétiques. L'étude de la dynamique de spin montre que la stabilité magnétique dépend des trois paramètres principaux qui sont : le moment magnétique, le SOC, et la MAE.

Chapitre 3

Étude théorique des différentes propriétés physiques du phosphorène

Le phosphorène est une forme allotropique du phosphore noir. Comme le graphène, ce matériau 2D peut être exfolié à partir d'un cristal 3D. Le phosphorène est un semi-conducteur présentant une bande interdite directe de largeur 1.5 eV. La largeur et la nature du gap varie en augmentant le nombre de couches du phosphorène, en appliquant un champ électrique externe, ou en lui faisant subir une déformation élastique. Avec sa structure hexagonale ondulée, ce matériau se caractérise par une anisotropie structurale unique très différente des autres matériaux. Cette caractéristique lui procure des propriétés électroniques, mécaniques, optiques et thermiques exceptionnelles. Malgré toutes ces propriétés physiques intéressantes, le phosphorène reste très réactif durant son exposition à l'air, ce qui constitue un défi pour la stabilité et la performance des dispositifs à base de phosphorène. Pour cela, différentes méthodes ont été très récemment développées afin d'en prévenir la dégradation du phosphorène en contact avec l'air et pour maintenir ses propriétés physiques à long terme. En particulier, les études théoriques et expérimentales montrent que, l'oxydation est l'une des méthodes qui peuvent être utilisées afin de stabiliser le phosphorène après deux jours d'exposition à l'atmosphère. De plus, l'oxygène peut être utilisé comme couche protectrice ou même en tant que matériau fonctionnel.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents allotropes du phosphore tel que le phosphore blanc, rouge, violet et noir. Ensuite, nous allons décrire la structure cristallographique du phosphorène et du nanoruban de phosphore type fauteuil et zigzag. Nous allons aussi présenter les différentes méthodes de synthèse du phosphorène, ainsi que ses propriétés intrinsèques telles que les propriétés électroniques, mécaniques, optiques et thermiques. Nous allons également dédier une partie à l'étude de l'effet d'oxydation avec différentes concentrations sur les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et de stabilité de ce matériau. Nous allons terminer par exhiber les applications potentielles de ce matériau.

1 Matériaux à base de phosphore

Dans la nature, le phosphore existe sous plusieurs formes allotropiques de différentes couleurs : le phosphore blanc, le phosphore rouge, le phosphore violet et le phosphore noir [118, 119]. Cette transformation entre les différents allotropes se déroule à haute température et haute pression [28]. La figure (3.1-a) montre que le phosphore blanc se transforme en phosphore rouge, noir et violet à différentes conditions de température

Chapitre 3. Étude théorique des différentes propriétés physiques du phosphorène

et de pression [120]. Le phosphore blanc est très toxique et s'enflamme spontanément à 34°C et en présence d'oxygène, le phosphore rouge s'obtient à partir du phosphore blanc par chauffage prolongé et le phosphore violet dérive du phosphore rouge par chauffage très intense. Et enfin le phosphore noir résulte du phosphore blanc par chauffage très intense sous une pression plus élevée.

Aux conditions normales de pression et de température, le phosphore noir est la forme allotropique la plus stable thermodynamiquement. Il s'obtient en laboratoire par l'application d'une pression de 12000 atm sur du phosphore blanc et en chauffant le matériau à 200°C [28, 121]. La transition de phosphore blanc au noir se fait rapidement (quelques minutes) avec une diminution marquée du volume. Selon les conditions de synthèse, il en résulte des échantillons de phosphore noir multi-couches, où les feuilles sont empilées les unes sur les autres par les faibles liaisons de Van der Waals comme dans le graphène, et sont séparées par une distance de 5.2 \AA . Il en découle que le phosphore noir est composé de couches en nid d'abeilles plissées avec une maille élémentaire rectangulaire contenant huit atomes [122]. La largeur de sa bande interdite est de 0.6 eV pour quelques couches et de 0.3 eV pour plusieurs couches (dans le cas massif)(voir les figures (3.1-b) et (3.1-c)). Le phosphore noir est donc un semi-conducteur à gap direct, qui fait lui un bon candidat pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques d'une part, et d'autre part l'anisotropie dans le plan est aussi l'une des propriétés qui donnent à ce matériau un avantage par rapport des autres matériaux. De plus, il est possible d'obtenir à partir du phosphore noir des feuillets mono-atomiques nomment le phosphorène 2D.

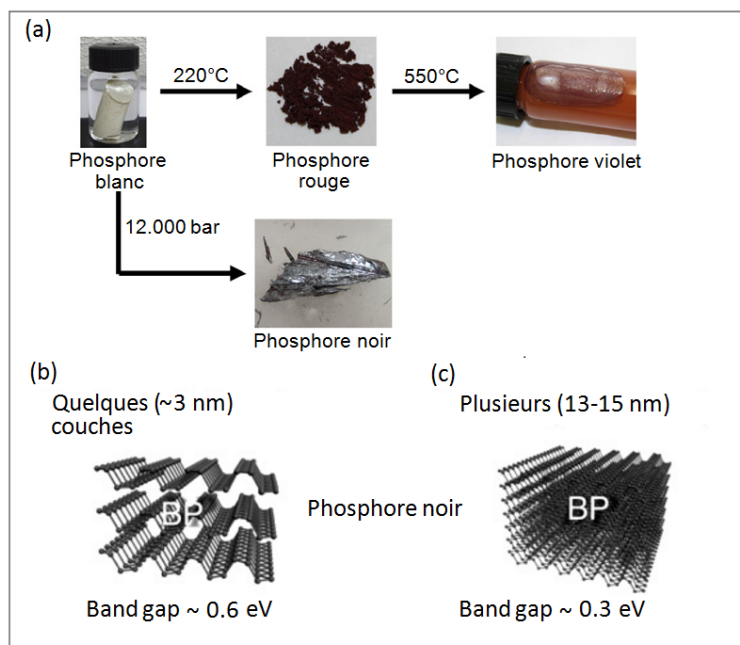


FIGURE 3.1 – a) Allotropes du phosphore, b) pour quelques couches, et c) pour plusieurs couches [120].

1.1 Phosphorène

1.1.1 Structure cristallographique

Le phosphorène est une monocouche composée d'atomes de phosphore P qui ont pour numéro atomique $Z=15$. Similaire au graphène, il a été isolé pour la première fois en 2014 par exfoliation mécanique suivie par une gravure au plasma [35]. La structure hexagonale dont disposent les atomes P, est ondulée (ou "plissée") le long de la direction "fauteuil" et apparaît sous forme de deux demi-couches le long de la direction zigzag [30]. Ce type de géométrie plissée, mène à deux types de liaison, les liaisons de type covalente liant les atomes de P dans le même plan qu'ont une distance $d_1 = 2.224 \text{ \AA}$, et les liaisons inter-couches de type van der Waals, qui lient les atomes entre les deux semi-couches avec une distance $d_2 = 2.244 \text{ \AA}$. En outre, les atomes de phosphore qui sont situés dans le même plan du feuillet forment des angles de 96.3° l'un de l'autre tandis que l'angle entre les deux demi-couches est de 102.096° (voir la figure (3.2)). Par ailleurs, l'écart de hauteur entre deux atomes P de demi-couches est $d_z=2.10 \text{ \AA}$. La structure cristallographique du phosphorène se compose d'une maille élémentaire rectangulaire avec quatre atomes du phosphore. Les deux constantes de réseaux sont $a= 3.295 \text{ \AA}$ et $b= 4.618 \text{ \AA}$ [34]. Chaque atome de phosphore possède trois liaisons covalentes hybridées en sp^3 et un doublet non liant. Phosphorène ressemble à une structure ondulée et ses rides confèrent à ses propriétés électriques, mécaniques, optiques et thermiques un caractère anisotropie.

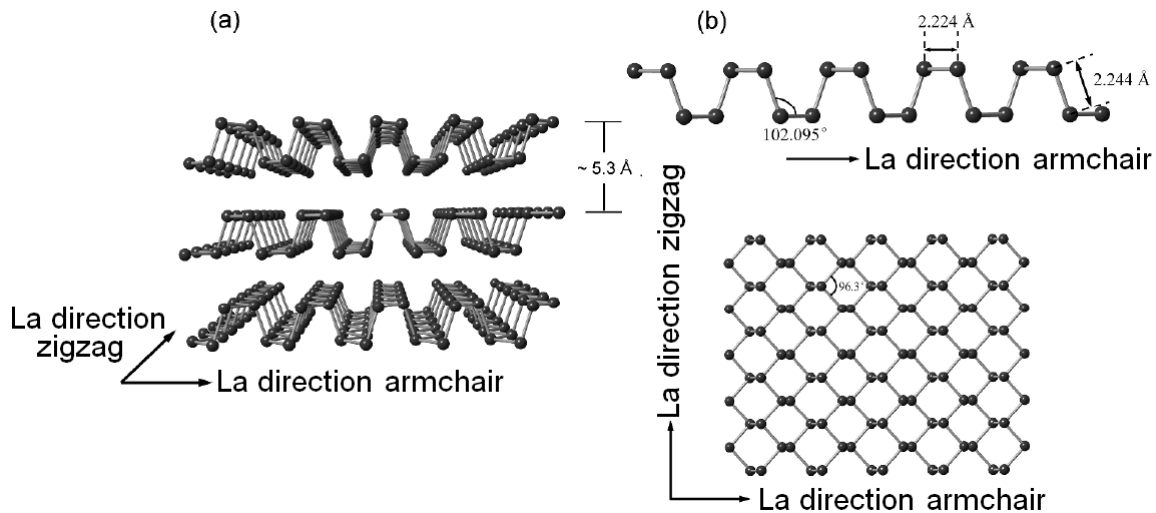


FIGURE 3.2 – Schéma représentant la structure cristallographique du phosphorène a) multi-couche et b) monocouche [123].

1.1.2 Structure électronique

D'après la théorie de la fonctionnelle de la densité, le phosphorène est un semi-conducteur de gap direct au point Γ (voir la figure (3.3-a)). La largeur du gap est de 0.9 eV en utilisant GGA qui sous-estime les valeurs de la bande interdite et de 2 eV en utilisant GW qui tient compte des états excités [32]. La figure (3.3-b) montre que le maximum de la bande de valence est principalement formé par les orbitales atomiques p_z , tandis que les deux orbitales p_x et p_y contribuent dans le minimum de la bande de conduction [124, 125]. Quand le nombre de couches de phosphorène augmente, la

Chapitre 3. Étude théorique des différentes propriétés physiques du phosphorène

largeur de la bande interdite diminue jusqu'à atteindre 0.3 eV pour le phosphorène massif [32].

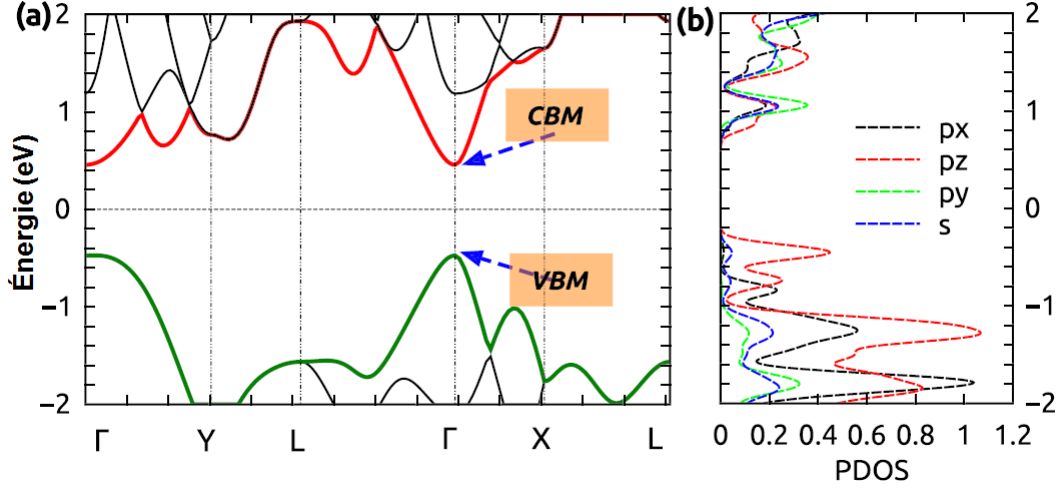


FIGURE 3.3 – a) Structures de bandes du phosphorène monocouche calculées par la méthode GGA, b) la densité des états partielle [125].

Ce résultat fut trouvé en utilisant le modèle de liaison forte donné par :

$$H_4 = \sum_{\langle i,j \rangle} t_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (3.1)$$

où c_i^\dagger et c_j sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron, t est l'énergie de saut entre les plus proches voisins i et j . Pour décrire la structure de bande du phosphorène, il suffit de prendre le paramètre de saut entre le cinquième plus proches voisins, comme présente la figure (3.4). L'énergie des paramètres de saut est donnée par : $t_1 = -1.220$ eV, $t_2 = 3.665$ eV, $t_3 = -0.205$ eV, $t_4 = -0.105$ eV, $t_5 = -0.055$ eV [126].

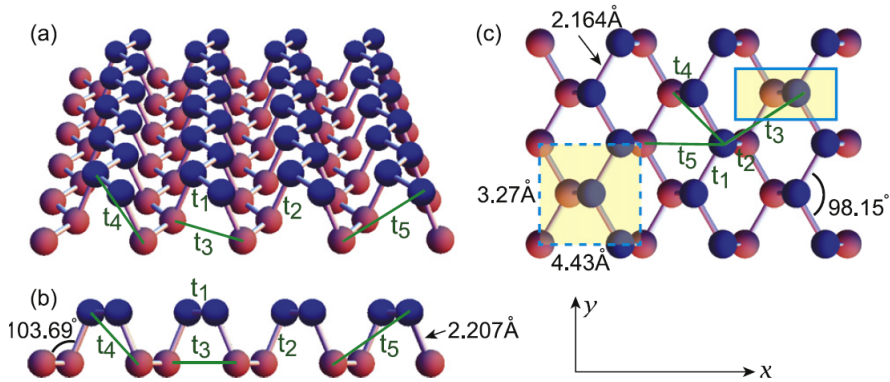


FIGURE 3.4 – Structure du phosphorène : (a) vue en perspective, (b) vue latérale, et (c) vue de dessus. Les atomes de la face inférieure du feuillet de phosphorene sont en rouge et ceux de la face supérieure en bleu [126].

Hamiltonien à quatre bandes

La maille élémentaire du phosphorène contient quatre atomes du phosphore, où deux atomes de phosphore se trouvent dans la demi-couche supérieure et les deux autres atomes dans la demi-couche inférieure. Dans l'espace des impulsions, nous obtenons l'hamiltonien à quatre bandes $H_4 = \sum_k t_{ij} c^\dagger(k) \hat{H}_4(k) c(k)$ avec :

$$\hat{H}_4 = \begin{pmatrix} 0 & f_1 + f_3 & f_4 & f_2 + f_5 \\ f_1^* + f_3^* & 0 & f_2 & f_4 \\ f_4^* & f_2^* & 0 & f_1 + f_3 \\ f_2^* + f_5^* & f_4^* & f_1^* + f_3^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

et :

$$\begin{aligned} f_1 &= 2t_1 e^{i\frac{1}{2\sqrt{3}}a_x k_x} \cos \frac{1}{2}a_y k_y, \\ f_2 &= t_2 e^{-i\frac{1}{\sqrt{3}}a_x k_x}, \\ f_3 &= 2t_3 e^{-i\frac{5}{2\sqrt{3}}a_x k_x} \cos \frac{1}{2}a_y k_y, \\ f_4 &= 4t_4 \cos \frac{\sqrt{3}}{2}a_x k_x \cos \frac{1}{2}a_y k_y, \\ f_5 &= t_5 e^{2i\frac{1}{\sqrt{3}}a_x k_x}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

où a_x et a_y sont les constantes de réseaux dans les deux directions x et y. La zone de Brillouin et le spectre énergétique du modèle des liaisons fortes sont présentés sur les figures ((3.5-a) et (3.5-c)), respectivement.

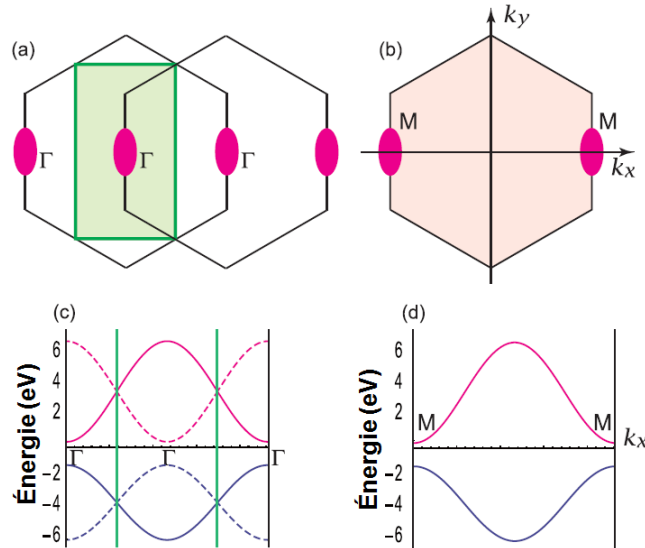


FIGURE 3.5 – La zone de Brillouin et le spectre d'énergie du modèle des liaisons fortes à quatre bandes et à deux bandes de phosphorène. (a) La zone de Brillouin est rectangulaire dans le modèle à quatre bandes, qui est construit à partir de deux copies de la zone de Brillouin hexagonale du modèle à deux bandes. (b) La zone de Brillouin est hexagonale dans le modèle à deux bandes. (c) La structure de bande du modèle à quatre bandes, qui est construit de deux copies de celui du modèle à deux bandes. (d) La structure de bande du modèle à deux bandes [126].

Hamiltonien à deux bandes

Compte tenu de l'invariance par le groupe ponctuel D_{2h} , le modèle des liaisons fortes à quatre bandes peut être réduit au modèle à deux bandes. Dans ce cas, il faut considérer un atome dans la couche supérieure (point en couleur bleu) pour voir un autre atome dans la structure cristalline (point en couleur rouge dans la couche inférieure) (3.4). Nous nous concentrons également sur un atome dans la couche inférieure (point en couleur rouge) pour voir un autre atome dans la structure cristalline (point en couleur bleu). En ce qui concerne l'énergie de transfert, les deux schémas sont identiques. Il s'ensuit que la couleur de chaque point peut être ignorée. Au lieu que la maille élémentaire contienne quatre atomes, il suffit de considérer qu'elle contienne seulement deux. L'hamiltonien à deux bandes est s'exprime alors comme suit :

$$H_2 = \sum_k t_{ij} c^\dagger(k) \hat{H}_2(k) c(k), \quad (3.4)$$

avec :

$$\hat{H}_2 = \begin{pmatrix} f_4 & f_1 + f_2 + f_3 + f_5 \\ f_1^* + f_2^* + f_3^* + f_5^* & f_4 \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

L'équivalence entre les deux modèles (3.2) et (3.5) est vérifiée à partir de la figure (3.5) qui montre les spectres d'énergie des deux modèles dans (3.5-c) et (3.5-d), respectivement. En effet, la figure (3.5) montre que le spectre d'énergie du modèle à quatre bandes est construit à partir du modèle à deux bandes. Les deux bandes sont précisément identiques entre les deux modèles, tandis que les deux autres bandes supplémentaires dans le modèle à quatre bandes sont obtenues simplement par le déplacement des deux bandes du modèle à deux bandes, comme on peut le voir dans la zone de Brillouin (voir la figure (3.5-a)).

La diagonalisation de l'Hamiltonien permet de donner le spectre d'énergie sous la forme suivante :

$$E(k) = f_4 \pm |f_1 + f_2 + f_3 + f_5|. \quad (3.6)$$

D'où la largeur de la bande interdite s'écrit alors comme :

$$\Delta = 4t_1 + 2t_2 + 4t_3 + 2t_5 = 1.52 \text{ eV}. \quad (3.7)$$

Au voisinage du point Γ , en utilisant le développement de Taylor pour les équations (3.3), on trouve :

$$\begin{aligned} f_1 &= t_1 \left(2 + \frac{i}{\sqrt{3}} a_x k_x - \frac{1}{12} (a_x k_x)^2 - \frac{1}{4} (a_y k_y)^2 \right), \\ f_2 &= t_2 \left(1 - \frac{i}{\sqrt{3}} a_x k_x - \frac{1}{6} (a_x k_x)^2 \right), \\ f_3 &= t_3 \left(2 - \frac{5i}{\sqrt{3}} a_x k_x - \frac{25}{12} (a_x k_x)^2 - \frac{1}{4} (a_y k_y)^2 \right), \\ f_4 &= t_4 \left(4 - \frac{3}{2} (a_x k_x)^2 - \frac{1}{2} (a_y k_y)^2 \right), \end{aligned}$$

$$f_5 = t_5 \left(1 + \frac{2i}{\sqrt{3}} a_x k_x - \frac{2}{3} (a_x k_x)^2 \right), \quad (3.8)$$

Le Hamiltonien (3.5) devient :

$$\hat{H}_2 = f_4 \left[m + \alpha (a_x k_x)^2 + \beta (a_y k_y)^2 \right] \tau_x + \gamma a_x k_x t_y, \quad (3.9)$$

avec τ sont les matrices de Pauli, et

$$\begin{aligned} m &= 2t_1 + t_2 + 2t_3 + t_5 = 0.76 \text{ eV}, \quad \alpha = -\frac{1}{12}t_1 - \frac{1}{6}t_2 - \frac{25}{12}t_3 - \frac{3}{2}t_4 - \frac{2}{3}t_5 = 0.112 \text{ eV}, \\ \beta &= -\frac{1}{4}t_1 + \frac{1}{4}t_3 + \frac{1}{2}t_4 = 0.201 \text{ eV}, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{3}}(-t_1 + t_2 + 5t_3 - 2t_5) = 2.29 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Le spectre d'énergie s'exprime alors par l'égalité suivante :

$$E = f_4 \pm E_0, \quad (3.11)$$

où ;

$$E_0 = \sqrt{\gamma^2 k_x^2 + [m + \alpha (a_x k_x)^2 + \beta (a_y k_y)^2]^2}. \quad (3.12)$$

Finalement, le spectre d'énergie indique que la bande de la dispersion des électrons est linéaire dans la direction k_x , tandis que dans la direction k_y elle est parabolique.

1.1.3 Allotrope du phosphorène

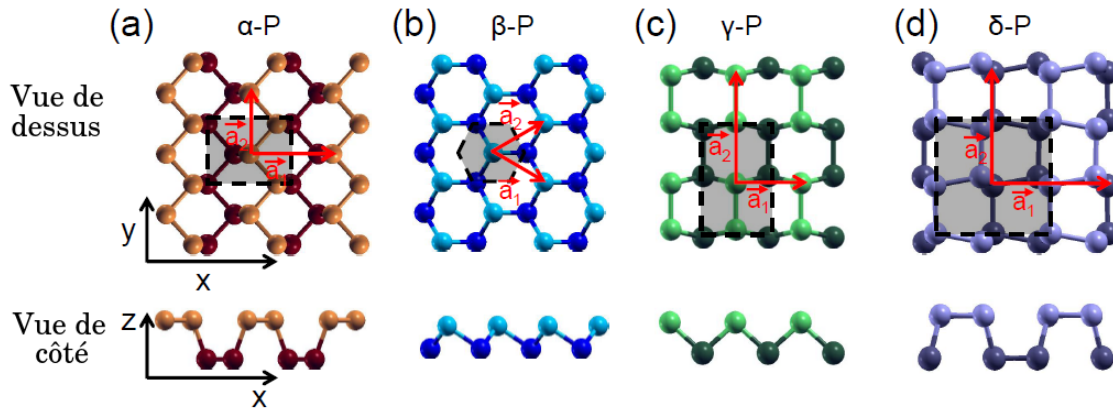


FIGURE 3.6 – Structure cristalline de monocouche du (a) α -P (phosphore noir), (b) β -P (phosphore bleu), (c) γ -P et (d) δ -P dans les deux vues : vue de dessus et vue latérale. Le rectangle en tirets indique le nombre d'atomes dans la maille élémentaire [127].

Il existe d'autres structures monocouche de phosphore qui sont aussi stables comme le phosphore noir tel que : β -P (phosphore bleu), γ -P et δ -P, mais présentent des propriétés électroniques très distinctes (voir le tableau (3.1)). La cellule unitaire du phosphore contient 2 atomes pour la structure β -P, 4 atomes pour la structure γ -P et 8 atomes pour la structure δ -P (voir la figure (3.6)). Le phosphore bleu montre une bande interdite plus large que le phosphore noir, tandis que le phosphore bleu

structures	$\alpha - P$	$\beta - P$	$\gamma - P$	$\delta - P$
$ \vec{a}_1 (\text{Å})$	4.53	3.33	3.41	5.56
$ \vec{a}_2 (\text{Å})$	3.36	3.33	5.34	5.46
$d(\text{Å})$	5.55	5.63	4.24	5.78
$E_{coh}(eV/atome)$	3.30	3.29	3.22	3.23
$\Delta E_{coh}(eV/atome)$	0.00	-0.01	-0.08	-0.11
$E_g(eV)$	0.90	1.98	0.50	0.45

(3.13)

TABLEAU 3.1 – Propriétés des allotropes du phosphore. \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont les constantes de réseau, d est la distance entre les couches, et E_g est la largeur du gap.

possède une bande interdite indirecte ce qui diffère à une bande interdite directe présente dans le phosphorène noir [127]. Grâce à la plus grande distance entre les couches d'une part, et d'autre part la faible énergie d'interaction entre les couches présente dans tous les allotropes du phosphore, la possibilité d'exfoliation des couches non seulement pour le phosphorène noir, mais aussi pour tous les allotropes du phosphore sera possible [127].

1.2 Nanoruban de phosphorène

Un nanoruban de phosphorène (PNR) est une bande étroite de phosphorène avec une largeur inférieure à 100 nm dominée par les effets de confinement 1D. Les propriétés électroniques et mécaniques des PNR dépendent en grande partie de leurs structures de bord. Les nanorubans de phosphorène avec différentes géométries de bord peuvent être obtenus à partir d'une seule couche du phosphorène comme le montre la figure (3.7). De la même façon que les bords du nanoruban de graphène, la géométrie spécifique des bords du phosphorène peut être obtenue en découpant un feuillet de phosphorène selon des directions sélectionnées en deux indices entiers (n_1, n_2) multipliant par les vecteurs de la maille élémentaire selon : $R = n_1 l_1 + n_2 l_2$.

De plus, les spectres d'énergie des PNR basés sur le modèle réduit à deux bandes récemment signalé dans la partie précédente (sous-section 1.1), l'hamiltonien à basse énergie pour une feuille de phosphorène autour du point Γ dans l'espace des impulsions est défini comme [128] :

$$H = \begin{pmatrix} \alpha + \beta k_x^2 + \gamma k_y^2 & i\chi k_y \\ -i\chi k_y & \bar{\alpha} + \bar{\beta} k_x^2 + \bar{\gamma} k_y^2 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Avec les états propres donnés par :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi_+ \\ \phi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_+ \\ \phi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_A + \phi_D + \phi_C + \phi_B \\ \phi_A + \phi_D - \phi_C - \phi_B \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

Les fonctions $\phi_{A,B,C,D}$ représentent les amplitudes de probabilité pour trouver les électrons dans les sites atomiques A, B, C et D , respectivement, qui sont liés aux quatre atomes du phosphore dans la maille élémentaire du phosphorène monocouche.

Ici α ($\bar{\alpha}$) = $u_0 + \delta$ ($u_0 - \delta$), β ($\bar{\beta}$) = $\eta_x + \gamma_x(\eta_x - \gamma_x)$, γ ($\bar{\gamma}$) = $\eta_y + \gamma_y(\eta_y - \gamma_y)$, avec $u_0 = -0.42$ eV, $\eta_x = 0.58$ eV Å², $\eta_y = 1.01$ eV Å², $\delta = 0.76$ eV, $\chi = 5.25$ eV Å²,

$\gamma_x = 3.93 \text{ eV \AA}^2$, et $\gamma_y = 3.79 \text{ eV \AA}^2$.

Les valeurs propres de l'équation $H\Psi = E\Psi$ conduisent à deux équations différentielles couplées du second ordre, données par :

$$(\alpha - \beta\partial_x^2 - \gamma\partial_y^2)\phi_+ + \chi\partial_y\phi_- = E\phi_+, \quad (3.16)$$

$$(\bar{\alpha} - \bar{\beta}\partial_x^2 - \bar{\gamma}\partial_y^2)\phi_- - \chi\partial_y\phi_+ = E\phi_-. \quad (3.17)$$

Dans la suite, nous résolvons les équations différentielles ci-dessus (3.16) et (3.17) pour étudier les nanorubans correspondant à un type spécifique de bords : fauteuil et zigzag. Dans cette approche, l'hamiltonien pour décrire les électrons dans PNR peut être écrit comme

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij} c_i c_j^\dagger, \quad (3.18)$$

avec : t_{ij} est le paramètre de saut entre les sites i et j , c_i et c_j^\dagger sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron dans les sites i et j . La sommation est sur tous les sites du réseau du PNR. Les paramètres de saut entre les plus proches voisins sont illustrés dans la figure (3.7). Il est important de noter que t_1 et t_2 (t_3 , t_4 et t_5) correspondent au premier (deuxième) proche voisin.

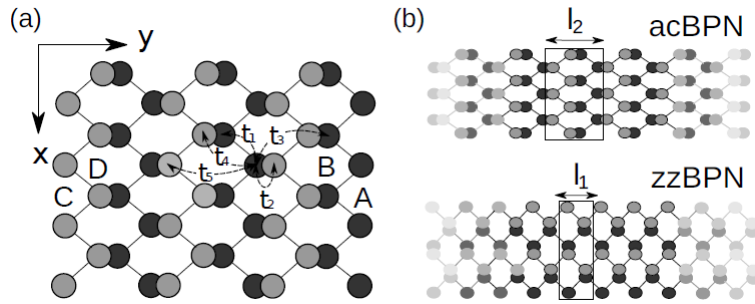


FIGURE 3.7 – Vue de dessus d'une feuille de phosphorène, mettant l'accent sur l'orientation du système et les quatre atomes de la base. Les sous-réseaux A et B (C et D) sont en bas (en haut) de la structure monocouche, sont représentés par des cercles noirs (gris), respectivement. $t_{1,2,3,4,5}$ représentent les cinq énergies de paramètre de sauts pour un modèle des liaisons fortes. (b) Nanoruban de phosphorène type fauteuil (acPNR) (en haut) et zigzag (zzPNR) (en bas). Les paramètres de réseau pour zzPNR et acPNR sont respectivement $l_1 = 3.31 \text{ \AA}$ et $l_2 = 4.19 \text{ \AA}$. [128]

1.2.1 Nanoruban de phosphorène type fauteuil

La géométrie d'un nanoruban de phosphorène type fauteuil (acPNR) est illustrée dans la partie supérieure de la figure (3.7-b), les atomes de phosphore dans acPNRs sont disposés de telle sorte que : (i) les atomes A et C de deux sous-réseaux sont disposés dans un bord et les atomes B et D sont disposés dans l'autre bord, ou (ii) les atomes A et C (B et D) des deux sous-réseaux sont disposés dans les deux bords. Où $l_2 = 4.19 \text{ \AA}$ est le paramètre de réseau le long de la direction fauteuil (y), alors que le réseau est limité le long de la direction x , est caractérisé par la largeur W . Le nanoruban était invariant suivant une translation le long de la direction y (voir la figure (3.7-a)).

Chapitre 3. Étude théorique des différentes propriétés physiques du phosphorène

Ainsi, on peut écrire $\phi \rightarrow \phi e^{ik_y y}$, dans ce cas les équations (3.16) et (3.17) sont transformées en

$$(\alpha - \beta \partial_x^2 - \gamma k_y^2) \phi_+ + \chi k_y \phi_- = E \phi_+, \quad (3.19)$$

$$(\bar{\alpha} - \bar{\beta} \partial_x^2 - \bar{\gamma} k_y^2) \phi_- - \chi k_y \phi_+ = E \phi_-. \quad (3.20)$$

En découplant le système d'équations différentielles, on arrive à l'équation différentielle du quatrième ordre pour le composant ϕ_+

$$(a \partial_x^4 + b \partial_x^2 + c) \phi_+ = 0, \quad (3.21)$$

Et ϕ_- peut être obtenu à partir de la relation

$$\phi_- = -\frac{i}{\chi k_y} (\beta \partial_x^2 + \epsilon) \phi_+, \quad (3.22)$$

avec $a = \bar{\beta} \beta$, $b = \epsilon \bar{\beta} + \bar{\epsilon} \beta$, $c = \epsilon \bar{\epsilon} - \chi^2 k_y^2$, $\epsilon = E - \alpha - \gamma k_y^2$ et $\bar{\epsilon} = E - \bar{\alpha} - \bar{\gamma} k_y^2$. La solution générale de l'équation (3.21) a la forme suivante :

$$\phi_+ = \delta_1 e^{zx} + \delta_2 e^{-zx} + \bar{\delta}_1 e^{\bar{z}x} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}x}, \quad (3.23)$$

avec les coefficients z et \bar{z} sont définis par :

$$z = \sqrt{\sqrt{\left(\frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{c}{a}} - \left(\frac{b}{2a}\right)}, \quad (3.24)$$

$$\bar{z} = \sqrt{-\sqrt{\left(\frac{b}{2a}\right)^2 - \frac{c}{a}} - \left(\frac{b}{2a}\right)}. \quad (3.25)$$

L'équation (3.23) contient quatre constantes δ déterminées à partir des conditions aux limites. Remplacer l'équation (3.23) dans la relation de la fonction d'onde (l'équation (3.22)), on trouve que

$$\phi_- = \Delta_1 e^{zx} + \Delta_2 e^{-zx} + \bar{\Delta}_1 e^{\bar{z}x} + \bar{\Delta}_2 e^{-\bar{z}x}, \quad (3.26)$$

avec :

$$\Delta_j = \zeta \delta_j, \text{ et } \bar{\Delta}_j = \bar{\zeta} \bar{\delta}_j, \quad (3.27)$$

pour $j = 1, 2$, $\zeta = -(i/\chi k_y)(\epsilon + \beta z^2)$ et $\bar{\zeta} = -(i/\chi k_y)(\epsilon + \beta \bar{z}^2)$. Tandis que le ruban est limité le long de la direction $0 \leq x \leq W$. Donc, dans les conditions aux limites, on peut écrire les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \phi_+(0) &= \delta_1 + \delta_2 + \bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2 \\ \phi_+(W) &= \delta_1 e^{zW} + \delta_2 e^{-zW} + \bar{\delta}_1 e^{\bar{z}W} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}W}, \\ \phi_-(0) &= \zeta(\delta_1 + \delta_2) + \bar{\zeta}(\bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2), \end{aligned}$$

$$\phi_-(W) = \zeta(\delta_1 e^{zW} + \delta_2 e^{-zW}) + \bar{\zeta}(\bar{\delta}_1 e^{\bar{z}W} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}W}), \quad (3.28)$$

L'élimination de δ_1 et δ_2 des équations (3.28), résulte en

$$\begin{aligned} (\bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2)(\bar{\zeta} - \zeta) &= (1 - \zeta)A(0) - (1 + \zeta)B(0), \\ (\bar{\delta}_1 e^{\bar{z}W} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}W})(\bar{\zeta} - \zeta) &= (1 - \zeta)A(W) - (1 + \zeta)B(W), \end{aligned} \quad (3.29)$$

où $\mathcal{A}(x) = \sum_{i=A,D} \phi_i(x)$ et $\mathcal{B}(x) = \sum_{i=B,C} \phi_i(x)$, en raison de la symétrie entre les deux sous-réseaux A/D et B/C , on peut imposer des conditions aux limites telles que :

$$\mathcal{A}(x=0) = \mathcal{A}(x=W) = \mathcal{B}(x=0) = \mathcal{B}(x=W) = 0. \quad (3.30)$$

En appliquant les conditions aux limites dans l'équation (3.29), donc le système à deux équations est décrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} (\bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2)(\bar{\zeta} - \zeta) &= 0, \\ (\bar{\delta}_1 e^{\bar{z}W} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}W})(\bar{\zeta} - \zeta) &= 0, \end{aligned} \quad (3.31)$$

Supposons que $\bar{\zeta} \neq \zeta$ ce qui est équivalent à $\bar{z} \neq z$, on est arrivé à $\exp(2\bar{z}W) = 1$ et par conséquent $2\bar{z}W = 2in\pi$. Si le nombre complexe \bar{z} est imaginaire pur, on peut prendre $\bar{z} = ik_n$, avec $k_n = \frac{n\pi}{W}$ et $n = 1, 2, 3 \dots$, la relation de dispersion s'écrit alors :

$$E_n = u_0 + \eta_x k_n^2 + \eta_y k_y^2 \pm \sqrt{(\delta + \gamma_y k_y^2 + \gamma_x k_n^2)^2 + \chi^2 k_y^2}, \quad (3.32)$$

Le signe \pm dénote respectivement la bande de conduction et la bande de valence. La figure (3.8-a) est une représentation de la relation de dispersion pour un nanoruban de phosphorène type fauteuil de la largeur $W=101$ obtenu en utilisant de la méthode des liaisons fortes (courbes solides) et l'approximation des fonctions d'onde longues "the long-wavelength" (courbes pointillées). La figure (3.8-c) est un zoom sur la région jaune de la figure (3.8-a) afin de comparer les résultats de la méthode des liaisons fortes aux résultats de l'approximation du second ordre de l'état du bord "long-wavelength approximation", l'excellent accord entre ces résultats démontre que les conditions aux limites sont capables de décrire avec une précision les états électroniques à basse énergie du acPNR.

Les structures de bande des nanorubans de phosphorène type fauteuil (a, c) et zigzag (b, d) avec une largeur du ruban $W = 101 \text{ \AA}$ sont calculées par la méthode des liaisons fortes (courbes solides bleues) et la méthode des fonctions d'onde longues "long-wavelength approximation" (courbes pointillées noires) comme indiqué dans les figures (3.8-c) et (3.8-d). La courbe pointillée rouge représente les résultats de l'approximation du second ordre de l'état du bord "the second order approximation of the edge state".

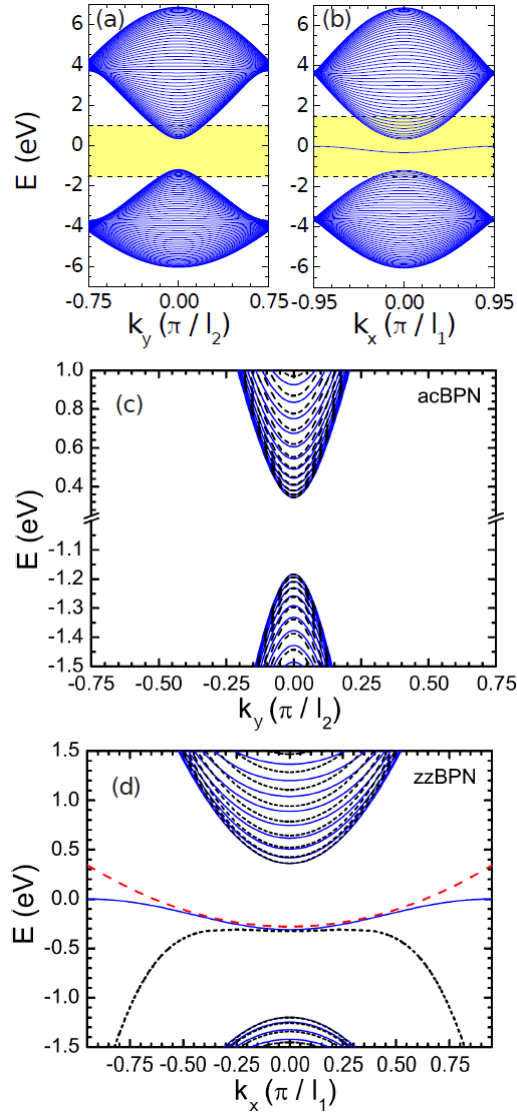


FIGURE 3.8 – Structures de bande des nanorubans de phosphorène type fauteuil (a, c) et zigzag (b, d) avec une largeur du ruban $W = 101 \text{ \AA}$. Ces structures sont calculées par la méthode des liaisons fortes (courbes solides bleues) et la méthode des fonctions d'onde longues "long-wavelength approximation" (courbes pointillées noires) comme indiqué dans (3.8-c) et (3.8-d). La courbe pointillée rouge représente le résultat calculé par l'approximation du second ordre de l'état du bord "the second order approximation of the edge state" [128].

1.2.2 Nanoruban de phosphorène type zigzag

La géométrie d'un nanoruban de phosphorène type zigzag (zzPNR) est illustrée dans la partie inférieure de la figure (3.7-b), où $l_1 = 3.31 \text{ \AA}$ est la constante de réseau le long de la direction zigzag (la direction x). En effet, comme on peut le voir sur la figure (3.7-b) tous les atomes composant le bord supérieur (inférieur) sont du même type C (A). D'après la figure (3.7), les nanorubans de type zigzag sont invariants suivant une translation le long de la direction x, et la fonction d'onde peut être écrite sous la forme

$\phi \longrightarrow \phi e^{ik_x x}$. Dans ce cas, les équations (3.16) et (3.17) deviennent :

$$(\gamma \partial_y^2 + \epsilon) \phi_+ = \chi \partial_y \phi_-, \quad (3.33)$$

$$(\bar{\gamma} \partial_y^2 + \bar{\epsilon}) \phi_- = -\chi \partial_y \phi_+, \quad (3.34)$$

où $\epsilon = E - \alpha - \beta k_x^2$ et $\bar{\epsilon} = E - \bar{\alpha} - \bar{\beta} k_x^2$. En découplant le système ci-dessus, on obtient le composant :

$$(a \partial_y^4 + b \partial_y^2 + c) \phi_+ = 0, \quad (3.35)$$

avec : $a = \bar{\gamma} \gamma$, $b = \epsilon \bar{\gamma} + \bar{\epsilon} \gamma + \chi^2$, $c = \epsilon \bar{\epsilon}$. Les solutions générales peuvent être écrites comme :

$$\phi_+ = \delta_1 e^{zy} + \delta_2 e^{-zy} + \bar{\delta}_1 e^{\bar{z}y} + \bar{\delta}_2 e^{-\bar{z}y}, \quad (3.36)$$

$$\phi_- = \Delta_1 e^{zy} + \Delta_2 e^{-zy} + \bar{\Delta}_1 e^{\bar{z}y} + \bar{\Delta}_2 e^{-\bar{z}y}, \quad (3.37)$$

avec z et \bar{z} étant donné par les équations (3.24) et (3.25), respectivement. La relation entre les coefficients (de) ϕ_+ et ϕ_- est donnée par :

$$\Delta_1 = \zeta \delta_1, \quad \Delta_2 = -\zeta \delta_2, \quad \bar{\Delta}_1 = \bar{\zeta} \bar{\delta}_1, \quad \bar{\Delta}_2 = -\bar{\zeta} \bar{\delta}_2, \quad (3.38)$$

où

$$\zeta = \left(\frac{1}{\chi^z}\right)(\epsilon + \gamma z^2), \quad \bar{\zeta} = \left(\frac{1}{\chi^{\bar{z}}}\right)(\epsilon + \gamma \bar{z}^2). \quad (3.39)$$

En évaluant les fonctions ϕ_+ et ϕ_- dans les deux bords, c'est-à-dire à $y=0$ et $y=W$, l'ensemble d'équations pour un ruban de largeur W devient :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \zeta & -\zeta & \bar{\zeta} & -\bar{\zeta} \\ e^{zW} & e^{-zW} & e^{\bar{z}W} & e^{-\bar{z}W} \\ \zeta e^{zW} & -\zeta e^{-zW} & \bar{\zeta} e^{\bar{z}W} & -\bar{\zeta} e^{-\bar{z}W} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \bar{\delta}_1 \\ \bar{\delta}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_+(0) \\ \phi_-(0) \\ \phi_+(W) \\ \phi_-(W) \end{bmatrix}. \quad (3.40)$$

Prenons en compte, la symétrie entre les sous-réseaux équivalents dans les différentes sous-couches, c'est-à-dire les sites A/D et B/C , on peut réécrire ϕ_+ et ϕ_- comme $\phi_+(y) = \mathcal{A}(y) + \mathcal{B}(y)$ et $\phi_-(y) = \mathcal{A}(y) - \mathcal{B}(y)$, où $\mathcal{A}(y) = \sum_{i=A,D} \phi_i(y)$ et $\mathcal{B}(y) =$

$\sum_{i=B,C} \phi_i(y)$, sont considérées comme dans la section précédente pour l'*acPNR*. Dans les conditions aux limites :

$$\mathcal{A}(y=0) = \mathcal{B}(y=W) = 0. \quad (3.41)$$

On remarque que les états de surface sont fortement localisés près des bords. En raison de l'équation (3.41), la matrice colonne dans le côté droit de l'équation (3.40) est maintenant écrite comme $\begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 & 1 \end{bmatrix}^T$, où $\mathcal{A}(y=0) = \mathcal{B}(y=W)$ et pour simplifier, on suppose que leur valeur est égale à 1. Dans ces conditions, les solutions des équations (3.40) linéaires non homogènes peuvent être exprimées sous la forme :

$$\delta_1 = \frac{1}{\Omega} \left[\bar{\zeta} (e^{\bar{z}W} - 1) - (e^{\bar{z}W} + 1) \right], \quad (3.42)$$

$$\bar{\delta}_1 = \frac{1}{\Omega} \left[\zeta (1 - e^{zW}) + (1 + e^{zW}) \right], \quad (3.43)$$

$$\delta_2 = e^{zW} \delta_1, \quad \bar{\delta}_2 = e^{\bar{z}W} \bar{\delta}_1, \quad (3.44)$$

avec :

$$\Omega = \bar{\zeta} (e^{zW} + 1) (e^{\bar{z}W} - 1) - \zeta (e^{\bar{z}W} + 1) (e^{zW} - 1). \quad (3.45)$$

Il est plus pratique de réécrire l'équation (3.41) en utilisant les définitions (3.36) et (3.37), comme suivant :

$$2\mathcal{A}(y) = \delta_1 (1 + \zeta) e^{zy} + \delta_2 (1 - \zeta) e^{-zy} + \bar{\delta}_1 (1 + \bar{\zeta}) e^{\bar{z}y} + \bar{\delta}_2 (1 - \bar{\zeta}) e^{-\bar{z}y}, \quad (3.46)$$

$$2\mathcal{B}(y) = \delta_1 (1 - \zeta) e^{zy} + \delta_2 (1 + \zeta) e^{-zy} + \bar{\delta}_1 (1 - \bar{\zeta}) e^{\bar{z}y} + \bar{\delta}_2 (1 + \bar{\zeta}) e^{-\bar{z}y}. \quad (3.47)$$

L'utilisation des conditions aux limites (l'équation (3.41)) conduit à :

$$0 = (\delta_1 + e^{-zW} \delta_2) \left((1 + \zeta) + (1 - \zeta) e^{zW} \right) + (\bar{\delta}_1 + e^{-\bar{z}W} \bar{\delta}_2) \left((1 + \bar{\zeta}) + (1 - \bar{\zeta}) e^{\bar{z}W} \right), \quad (3.48)$$

$$0 = (\delta_1 - e^{-zW} \delta_2) \left((1 + \zeta) - (1 - \zeta) e^{zW} \right) + (\bar{\delta}_1 - e^{-\bar{z}W} \bar{\delta}_2) \left((1 + \bar{\zeta}) - (1 - \bar{\zeta}) e^{\bar{z}W} \right). \quad (3.49)$$

L'insertion de l'équation (3.44) dans les équations (3.48) et (3.49) permet de réécrire l'ensemble des équations ci-dessus comme suit :

$$0 = \delta_2 \left[(1 + \zeta) e^{-zW} + (1 - \zeta) \right] + \bar{\delta}_2 \left[(1 + \bar{\zeta}) e^{-\bar{z}W} + (1 - \bar{\zeta}) \right]. \quad (3.50)$$

Afin de résoudre l'équation (3.50), on impose que $\bar{\delta}_2 + \delta_2 = 0$. Comme dans le cas d'acPNR, on peut écrire la relation de dispersion pour zzPNR comme

$$E_n = u_0 + \eta_x k_n^2 + \eta_y k_n^2 \pm \sqrt{(\delta + \gamma_y k_n^2 + \gamma_x k_x^2)^2 + \chi^2 k_n^2}, \quad (3.51)$$

où $k_n = n\pi/W$ et $n = 1, 2, 3, \dots$

La figure (3.8-b) montre la structure électronique des nanorubans de phosphorène type zigzag de largeur $W=101 \text{ \AA}$ obtenue par l'utilisation de la méthode des liaisons fortes. Contrairement aux nanorubans type fauteuil, les résultats de la méthode des liaisons fortes représentés dans les figures (3.8-b) et (3.8-d) pour zzPNRs montrent un état supplémentaire entre les bandes de conduction et de valence, ce qui correspond aux états localisés sur les bords du ruban.

2 Synthèse de phosphorène

En général, il existe deux approches principales pour la fabrication des matériaux 2D qui sont : les méthodes « *bottom – up* » qui consistent d’aller du plus petit au plus grand, où les atomes sont regroupés sous certaines conditions pour former des nanostructures, et les méthodes « *top – down* » qui sont en contraire à la méthode « *bottom–up* ». L’approche « *top–down* » consiste à diminuer l’énergie entre les feuillets d’un matériau pour pouvoir ensuite les séparer mécaniquement ou chimiquement. En raison de la plus grande distance qui sépare les couches du phosphorène et la faible énergie de cohésion entre ces couches, leur synthèse est faite en utilisant la méthode « *top – down* ». La figure (3.9) représente des différentes méthodes de fabrication des matériaux, où l’exfoliation des couches est obtenue à partir du phosphore noir massif. Par la suite on va discuter quelques unes en détail [129].

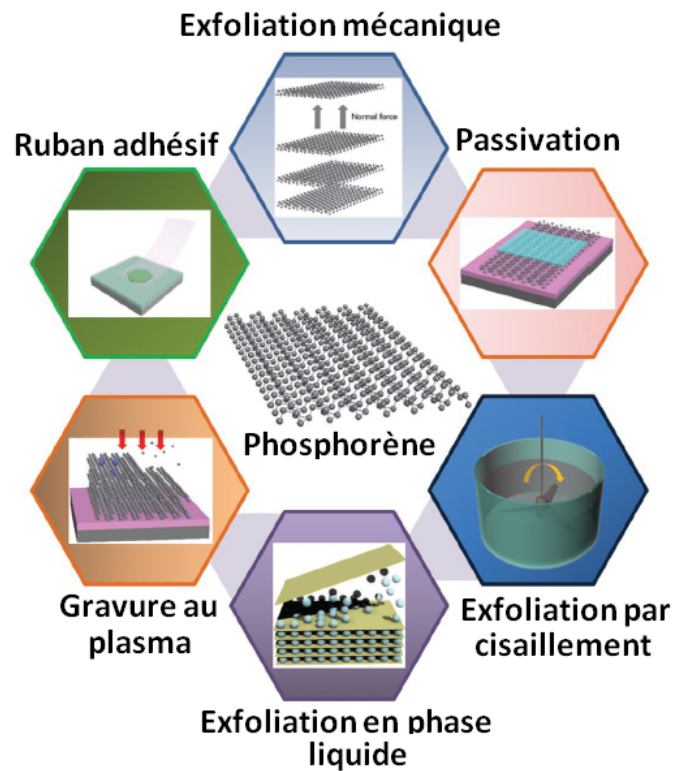


FIGURE 3.9 – Représentation schématique des méthodes d’exfoliation [129].

2.1 Exfoliation mécanique

La technique d’exfoliation mécanique est l’une des méthodes les plus utilisées dans la fabrication des couches de phosphorène. En raison de sa simplicité et de sa capacité à produire des matériaux de haute qualité [129]. Un feuillet de phosphore peut être exfolié par cette technique lorsque la force de van der Waals entre deux couches sera annulée sans dégrader les autres couches. Cette approche a été utilisée pour la première fois dans la fabrication du graphène en 2004, ensuite elle est devenue de plus en plus attractive pour fabriquer d’autres matériaux 2D (exemple de MoS_2).

L’exfoliation mécanique consiste à séparer quelques feuillets de phosphore à l’aide de ruban adhésif (appelé également "Blue Nitto Tape"), cette méthode est divisée en

Chapitre 3. Étude théorique des différentes propriétés physiques du phosphorène

deux étapes : *i*) Exfoliation des couches de phosphorène à partir de phosphore noir massif à l'aide de ruban adhésif (voir figure (3.10-a)), et *ii*) transfert de ces couches de phosphorène exfoliées sur un substrat choisi (généralement SiO_2). La préparation d'échantillon doit être effectuée en boîte à gants sous la présence du vide. En raison de la dégradation rapide du phosphorène en conditions ambiantes avec l'oxygène et en présence de la lumière, les chercheurs ont utilisé différentes approches pour protéger la feuille de phosphorène de l'oxydation immédiatement après l'exfoliation. Les couches des phosphorènes exfoliées ont été transférées sur des composites de PMMA/PVA (Polyméthacrylate de méthyle/Polyvinyl Alcohol), puis ces couches avec ces composites de PMMA/PVA ont été transférées sur le substrat désiré (SiN) avec une épaisseur de 200 nm. L'échantillon est nettoyé à l'acétone (> 70 ml) pendant une durée plus de 12h pour éliminer les composites de PMMA/PVA, et à la fin il est séché avec l'azote (voir la figure (3.10-b)). Les figures (3.10-c) et (3.10-e) montrent une image de microscopie optique à transmission de quelques couches de phosphorène sur un substrat PDMS, une image optique de champ lumineux de la même couche après la transférer sur un substrat de SiO_2/Si et une image de AEM (Le microscope à force atomique).

Malgré l'efficacité de cette méthode à produire des matériaux 2D de haute qualité, mais il reste encore difficile d'obtenir des monocouches de phosphorène. Pour cela, les chercheurs ont trouvé que cette méthode doit être suivie par une gravure au plasma "plasma thinning" qui est une approche plus efficace pour obtenir des monocouches du phosphorene.

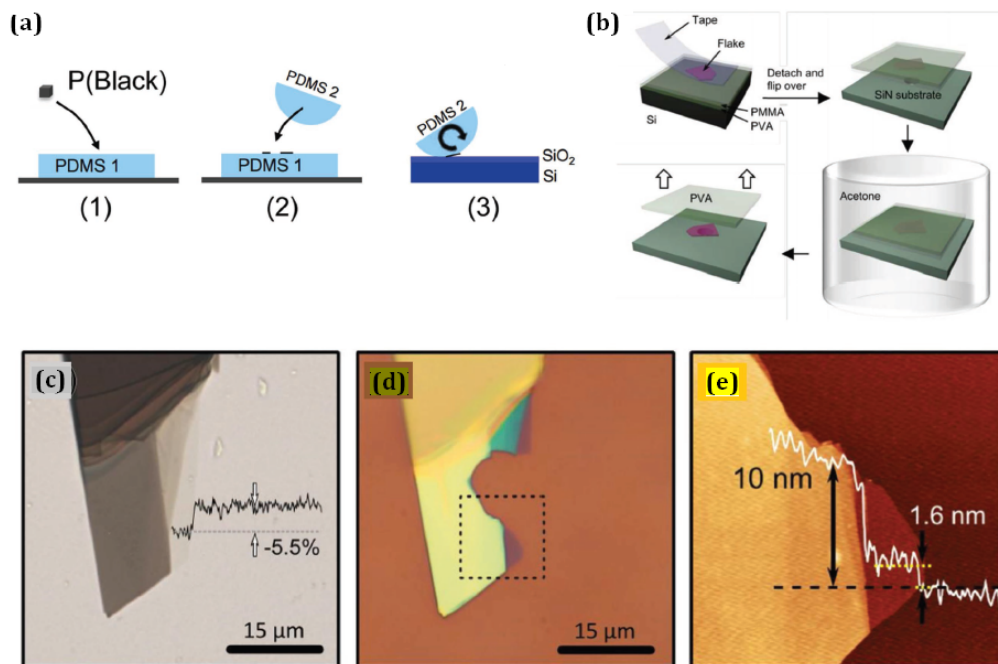


FIGURE 3.10 – a) Étapes d'exfoliation de phosphorène avec PDMS : 1) l'exfoliation sur PDMS-1, 2) Exfoliation des couches du phosphorène qui est en PDMS-2 à l'aide d'un semi-sphérique, 3) le semi-sphérique est enroulé sur le substrat SiO_2/Si . b) Les étapes nécessaires dans la préparation et le transfert des couches. c-e) des Images correspondant à l'isolation de quelques couches [129].

2.2 Exfoliation en phase liquide

L'exfoliation, par voie liquide ou l'exfoliation en phase liquide (LPE) peut être classée dans l'une des catégories suivantes ; *i*) Exfoliation par la voie de l'oxydation suivie par la dispersion dans un bon solvant, *ii*) Exfoliation par intercalation d'ions, *iii*) Exfoliation par l'échange d'ions *iv*) Exfoliation assistée par sonication, et *v*) Exfoliation par cisaillement. Cette méthode (LPE) consiste à séparer les feuillets d'un cristal qui sont plus appropriées pour des applications à l'échelle industrielle. La figure (3.11) représente les détails des mécanismes d'exfoliation en phase liquide [129].

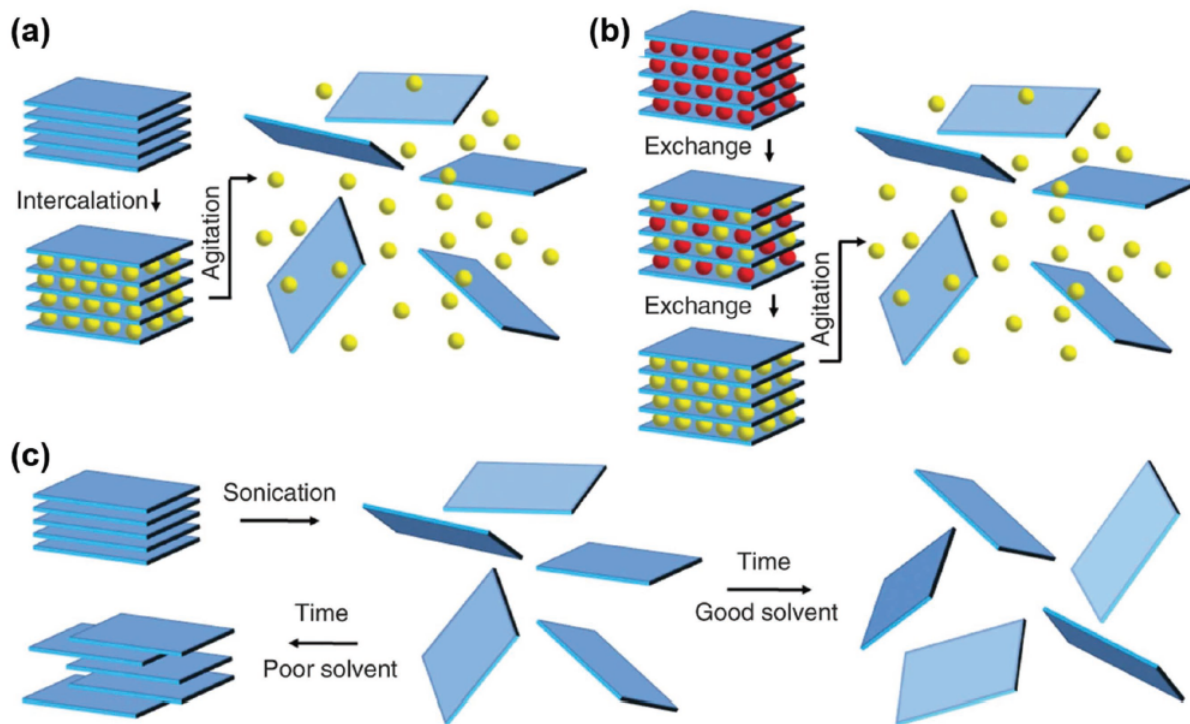


FIGURE 3.11 – Le schéma illustre les mécanismes d'exfoliation en phase liquide : a) Exfoliation par intercalation d'ions, les ions (sphères jaunes) sont intercalés entre les couches du cristal, augmentant ainsi la distance entre ces couches et diminuant la force d'attraction entre eux. b) Exfoliation par échange d'ions. c) Exfoliation assistée par sonication [129].

La première approche pour l'exfoliation en phase liquide se fait par oxydation, elle a été montrée pour la première fois dans le cas du graphite. Ceci est considéré parmi les plus anciennes méthodes d'exfoliant des cristaux en couches via la diminution d'énergie potentielle entre les couches suivies par la dispersion ultérieure dans des solvants appropriés. La quantité et le type d'oxydes utilisés, peuvent être modifiés par l'oxydation pour ajuster leurs propriétés. Cette méthode ayant quelques inconvénients, car elle peut conduire à une résistivité plus élevée.

L'intercalation est l'une des méthodes largement utilisées dans l'exfoliation en phase liquide (voir la figure (3.11-a)), car les matériaux en couches peuvent adsorber les molécules dans l'espace existant entre leurs couches. Le processus d'intercalation augmente la distance entre les couches, affaiblit l'adhérence inter-couche. L'intercalation consiste alors à transférer les charges sur les couches et ensuite diminuer la quantité

des liaisons entre les couches, cela permet de faciliter la séparation des feuillets entre eux. Ce processus d'exfoliation est complété dans la suite par un traitement aux ultrasons ou aux chocs thermiques, cette dernière étape consiste à stabiliser, et former des nano-feuillets dont l'épaisseur correspond à une seule monocouche cristalline. Bien que les techniques d'intercalation dépendent des conditions ambiantes, elles produisent une grande quantité des nano-feuillets.

Les feuillets peuvent aussi se disperser par l'échange d'ions (voir la figure (3.11-b)), où les ions trouvés entre les couches dans les matériaux en couches équilibrent la charge superficielle sur les couches. Ces ions (sphères rouges) peuvent être interchangés dans le liquide par d'autres ions plus grands (sphères jaunes), les feuillets peuvent alors être séparés par agitation et dispersés dans une solution (voir la figure (3.11-b)).

L'exfoliation par cisaillement peut être largement utilisée dans l'exfoliation en phase liquide de BP, cette méthode suivie par un traitement aux ultrasons dans des solvants organiques et des liquides ioniques. Il y a une corrélation entre l'énergie cohésive d'un matériau 2D et le solvant utilisé qui détermine la capacité d'un solvant particulier pour obtenir une exfoliation efficace et créer une dispersion stable.

3 Propriétés physiques et électroniques du phosphorène

Le phosphorène possède des propriétés électroniques, mécaniques, optiques et thermiques uniques, grâce à sa structure atomique très particulière et ses propriétés semi-conductrices.

3.1 Propriétés électroniques

Comme mentionné précédemment, le phosphorène possède un gap direct situé au point Γ , dont les propriétés sont ajustables en faisant varier le nombre de couches, par application de la déformation élastique et aussi par l'application d'un champ électrique externe.

3.1.1 Effet du nombre de couches

La largeur de la bande interdite du phosphorène peut être modulée par la variation du nombre de couches comme dans le cas de MoS_2 , où la variation de la largeur de la bande interdite en fonction du nombre de couches est présentée dans la figure (3.12). Le phosphorène possède alors une bande interdite dont la largeur dépend du nombre de couches. Quand le nombre de couches du phosphorène augmente, la largeur du gap diminue, jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur minimale de 0.3 eV dans le cas de phosphore massif [121, 129]. Il possède aussi un gap direct situé au point Γ quand il est sous forme de quelques couches [121], contrairement à MoS_2 qui possède un gap direct, situé au point K dans le cas de la monocouche, mais à partir de deux couches le gap devient indirect [130].

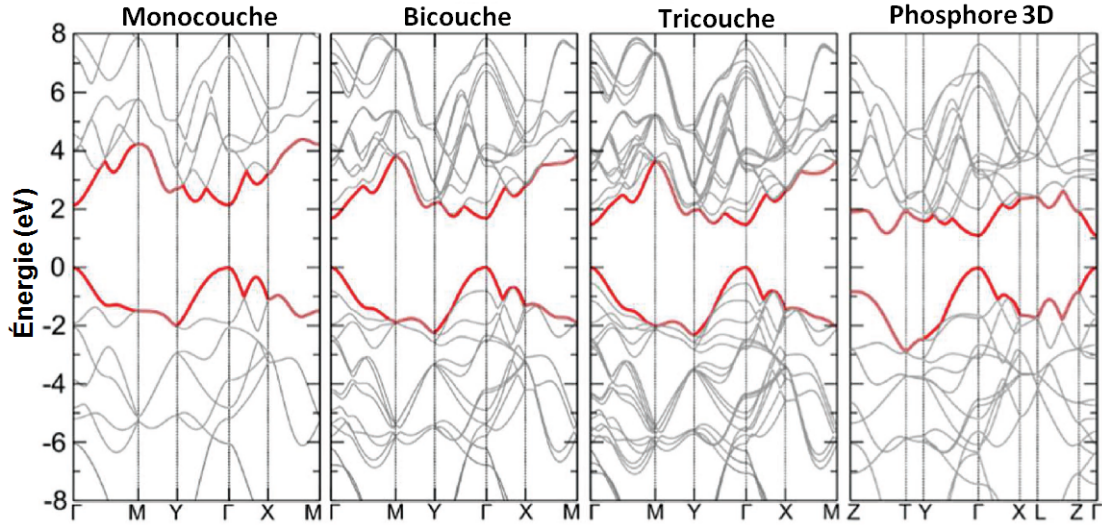


FIGURE 3.12 – Structures de bandes de phosphore a) monocouche, b) bicouches, c) tricouches, et d) à 3D [129].

3.1.2 Déformation élastique

La déformation est l'une des méthodes les plus efficaces pour la variation de la largeur de la bande interdite pour les cristaux 2D, puisque ces structures peuvent supporter de très grandes déformations que les matériaux 3D. Cette déformation permet aussi de modifier leurs propriétés électroniques, qui peuvent être utilisées pour adapter ces matériaux à des applications spécifiques. Dans les figures (3.13-a), (3.13-b) et (3.13-c), la largeur du gap est représentée en fonction de l'application d'une déformation uniaxiale (ε_x , ε_y) et biaxiale ε_{xy} , respectivement. Il y a une série de transition en alternance à gap direct/indirect quand une extension est appliquée le long de la direction zigzag (3.13-b), tandis qu'une transition du gap direct vers un gap indirect à une compression de $\varepsilon_y = -2\%$. La direction fauteuil montre aussi une transition à gap direct/indirect à une déformation de $\varepsilon_x = 8\%$ (voir la figure (3.13-a)). De plus, le système acquiert une transition semi-conducteur/métal quand une compression de $\varepsilon_{(x,y)} = -14\%$ est appliquée le long de la direction zigzag et fauteuil, respectivement. Ainsi, comme illustré sur la figure (3.13-c), une transition semi-conducteur/métal a été trouvée à une compression biaxiale de $\varepsilon_{xy} = -8\%$ [125].

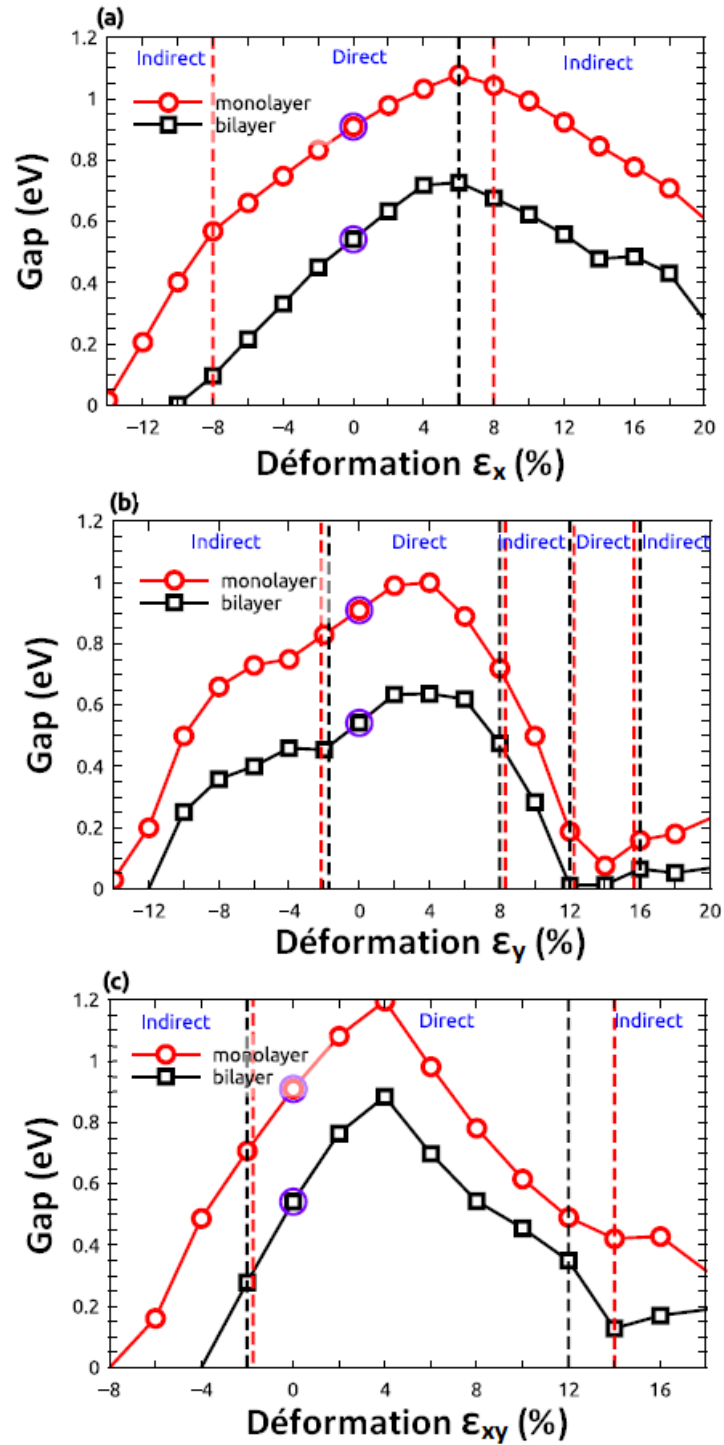


FIGURE 3.13 – Modulation de la largeur du gap de phosphorène monocouche (ligne rouge) et bicouche (ligne noire), sous l'effet d'une déformation uniaxiale et biaxiale. a) - c) présentent la largeur du gap en fonction de la déformation uniaxiale suivant la direction fauteuil (ϵ_x), zigzag (ϵ_y), et aussi de la déformation biaxiale (ϵ_{xy}), respectivement. Ligne en pointillés rouge (noire) correspondant à la transition du gap direct/indirect pour la monocouche (bicouche) [125].

3.1.3 Champ électrique

L'application du champ électrique peut être utilisée pour varier la largeur du gap de plusieurs matériaux 2D. Afin de pouvoir modifier les propriétés électroniques des matériaux, un champ électrique externe doit être appliqué perpendiculairement sur le plan de ces matériaux. Comme le cas dans tous les matériaux 2D avec une géométrie non plane, la largeur du gap de phosphorène pur est diminuée par l'application du champ électrique, comme présenté sur les figures (3.14-a) et (3.14-b), cela se traduit par la brisure de symétrie de ce matériau par l'application du champ électrique externe. Ainsi, l'application du champ électrique sous une déformation uniaxiale et biaxiale de 2% a été illustrée sur les figures (3.14-a) et (3.14-b). Quand la valeur du champ électrique appliqué augmente, la largeur du gap de phosphorène diminue, ce qui produit une transition d'état semi-conducteur vers un état métallique à une valeur du champ électrique appliqué de 13V/nm (15V/nm) calculée par GGa (HSE) [131], contrairement des autres matériaux, qui montrent une transition d'état métallique vers un état semi-conducteur lorsque la valeur du champ électrique appliqué augmente [132].

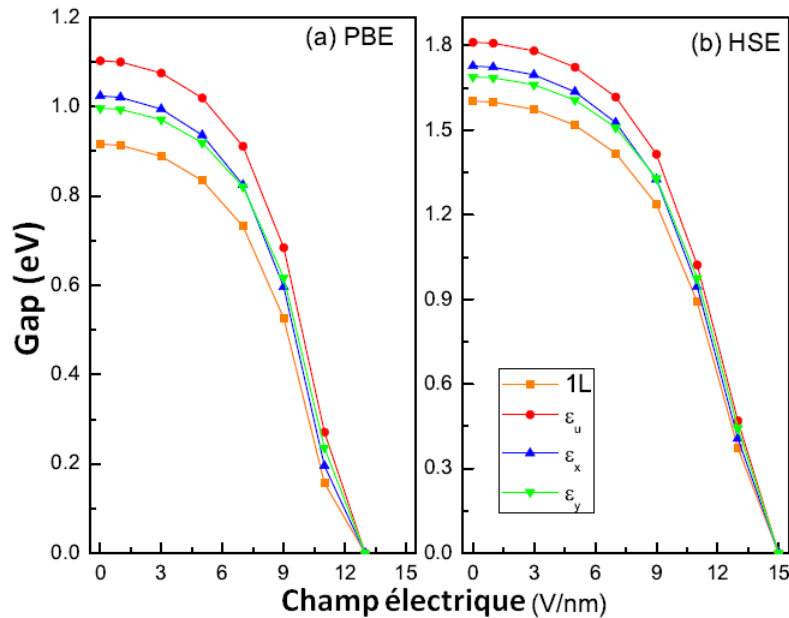


FIGURE 3.14 – La largeur du gap de phosphorène pur et sous une déformation uniaxiale et biaxiale de 2%, calculée par (a) PBE et (b) HSE [131].

3.2 Propriétés mécaniques

Le phosphorene possède des propriétés mécaniques intéressantes, grâce à son anisotropie structurale unique. Les valeurs du module de Young sont 44 GPa et 166 GPa dans la direction zigzag et fauteuil, respectivement [133], ce qui est considéré plus petit que celui du graphène (1TPa) [133] et MoS₂ (270 GPa) [134], due à la faiblesse de la force de liaison entre les atomes P.

Le coefficient de Poisson démontre une anisotropie avec les valeurs 0.175 et 0.703 dans la direction zigzag et fauteuil, respectivement [133], comme indiqué sur la figure (3.15). De plus, ce matériau montre un comportement auxétique en raison de son coefficient

Chapitre 3. Étude théorique des différentes propriétés physiques du phosphorène

de Poisson négatif existé entre les deux directions du plan. Il démontre aussi une flexibilité mécanique supérieure comparant avec d'autres matériaux exemple de MoS₂, et le graphène. En outre, il peut supporter des extensions jusqu'à 27% et 30% dans les directions zigzag et fauteuil, respectivement [29]. A titre de comparaison, MoS₂ peut être étiré jusqu'à 13%, et le graphène jusqu'à 25% sans interruption.

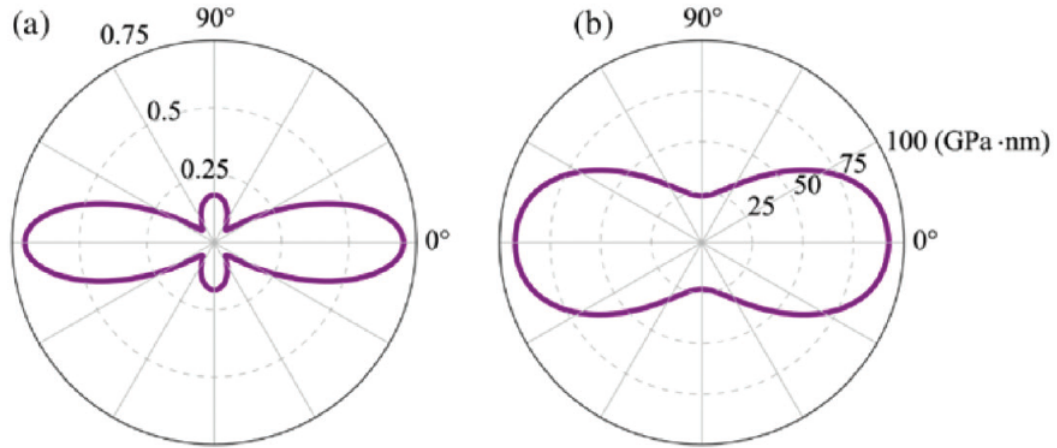


FIGURE 3.15 – a) Le coefficient de Poisson $\nu(\theta)$, et b) Le module de Young $\Upsilon(\theta)$ de phosphorène, calculé en fonction de l'orientation θ [133].

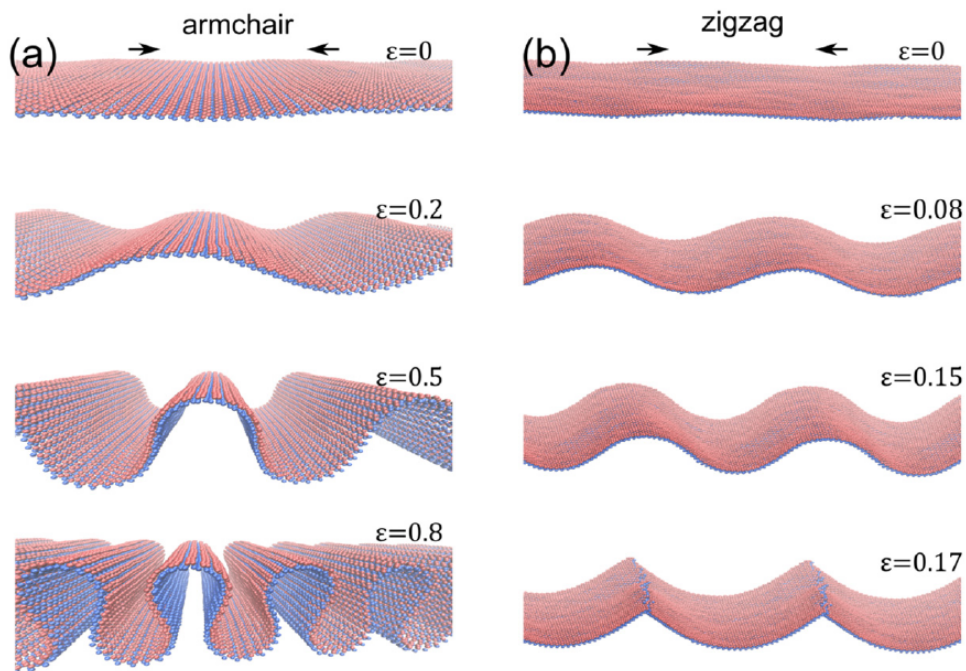


FIGURE 3.16 – Monocouche de phosphorène (avec une supercellule de taille 30×40) sous une compression ε à une température 300 K le long de la direction a) fauteuil et b) zigzag [135].

L'évolution structurale du phosphorène en fonction de la compression le long de la direction zigzag et fauteuil à une température de 300K , a été illustrée sur la figure

(3.16). La figure (3.16) montre une distorsion, lorsque une compression appliquée augmente dans les deux directions, ce qui correspondent à une augmentation de largeur de la distorsion. De plus, il est intéressant de noter que le phosphorène conserve sa stabilité structurale à une compression de 80% appliquée le long de la direction fauteuil, tandis que le long de la direction zigzag la symétrie de la structure est brisée à une compression de 17%. Cela est provoqué par les atomes de phosphore qui sont disposés sur un réseau ondulée le long de la direction fauteuil, ce qui donne une flexibilité structurale supérieure dans cette direction [135].

3.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du phosphorène sont également très anisotropes, où une différence considérable observée dans l'absorption de la lumière polarisée le long de la direction fauteuil et zigzag. Le phosphorène absorbe la lumière polarisée le long de la direction fauteuil, tandis qu'il est très transparent à la lumière polarisée le long de la direction zigzag [32, 36]. En outre, le phosphorène à quelques couches présente aussi une forte photoluminescence dépendante du nombre des couches.

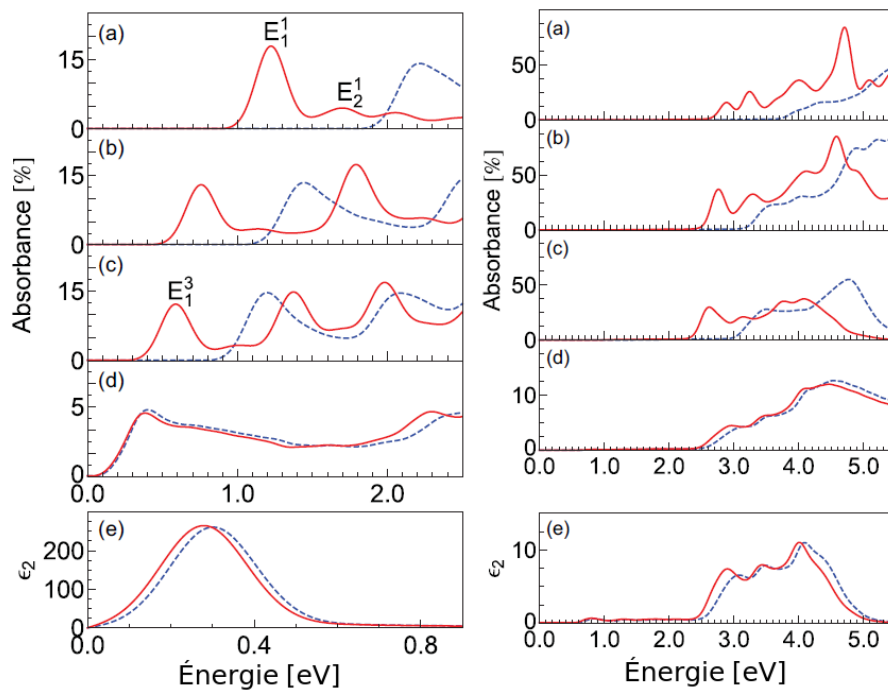


FIGURE 3.17 – Absorption optique de (a) la monocouche, (b) bicouches, (c) tricouches, et à (d) 3D pour une lumière polarisée le long de la direction fauteuil (à gauche) et zigzag (à droite), la figure (e) présente la partie imaginaire de la fonction diélectrique du phosphore noir 3D. L'absorption optique à une seule particule est présentée par les lignes pointillées tandis que l'absorption optique en présence d'interactions électron-trou ($e-h$) est présentée par des lignes solides [32].

La figure (3.17) représente le coefficient d'absorption du phosphorène avec prise en compte des effets excitoniques (interaction électron-trou). Pour la polarisation de la lumière le long de la direction fauteuil (voir la partie gauche de la figure (3.17)), le

premier pic d'absorption de la lumière lié au premier exciton active est localisé à une énergie de 1.2 eV, et associé à une transition directe au point Γ de la BZ, compte tenu de la largeur du gap direct calculée dans le cadre de l'approximation GW est de 2.0 eV, cela correspond à une forte énergie de liaison du premier exciton de 800 meV. Tandis que la position du premier pic d'absorption se déplace vers les énergies inférieures avec l'augmentation du nombre de couches de phosphorène le long de cette direction. De plus, le fait que le coefficient d'absorption optique le long de la direction fauteuil se trouve dans l'intervalle 0.3 – 1.2 eV [32], cela conduit à une absorption de la lumière dans la partie visible et IR du spectre solaire [36].

Les spectres d'absorption optiques pour la polarisation de la lumière le long de la direction zigzag du phosphorène à quelques couches sont présentés dans la partie droite de la figure (3.17). Alors, dans la direction zigzag le premier pic se trouve à une énergie de 3.0 eV. D'où cette figure montre que les spectres d'absorption optiques le long de la direction zigzag diffèrent de ceux trouvés le long de la direction fauteuil. La considération des effets excitoniques (BSE-GW) indique un changement dans les pics d'absorption par rapport à ceux calculés en utilisant l'approximation GW-RPA (voir la figure (3.17)). On peut en particulier noter que dans le cas du phosphore noir massif, le spectre d'absorption optique n'est pas changé quand les effets excitoniques (les interactions e-h) sont considérés dans les calculs. On peut ainsi représenter la distribution relative de l'électron, afin d'avoir une idée sur la localisation de l'exciton, et d'établir son caractère. En outre, la figure (3.18) représente la distribution de probabilité de présence de l'électron (la fonction d'onde excitonique), qui dépend des coordonnées de l'électron et du trou pour une position fixée du trou. Il faut noter que la probabilité de l'électron pour un trou fixé à l'origine, montre que l'exciton est fortement localisé le long de la direction fauteuil, en raison de l'anisotropie de la structure de bande.

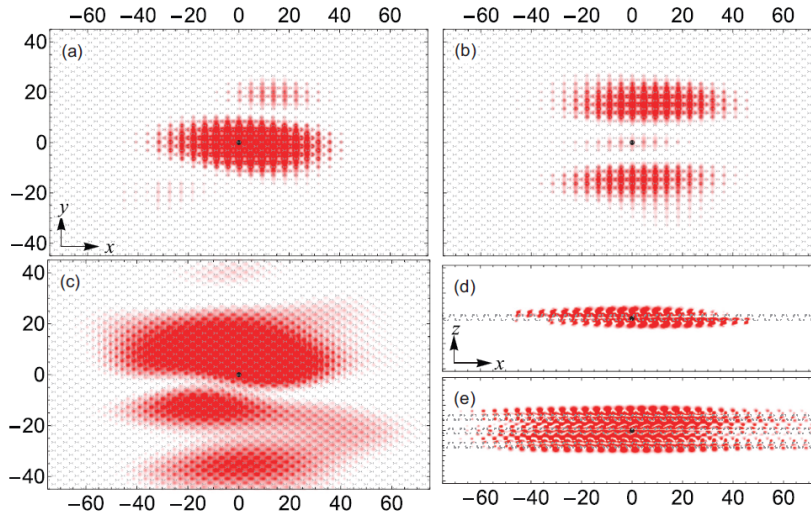


FIGURE 3.18 – a) et b) vue de dessus de la probabilité de présence de l'électron pour le premier et le deuxième exciton dans le cas du phosphorène monocouche. c) vue de dessus de la probabilité de présence du premier exciton dans le cas du phosphorène tricouches. d) et e) vue latérale de la distribution de probabilité d'électron dans a) et c), respectivement. Le trou est représenté par un point noir, est fixé à l'origine. L'échelle est en angströms [32].

3.4 Propriétés thermiques

Le phosphorène possède aussi des propriétés thermiques très anisotropes. Cette anisotropie peut être contrôlée par une application de la déformation, qui est utile pour les propriétés thermiques en nanoélectronique.

3.4.1 Dispersion des phonons

La relation de dispersion des phonons exprimée par $w = w_i(q)$ pour $i = 1...3n$, d'où le phosphorène possède 4 atomes par maille élémentaire, cette dispersion est composée de 12 branches de phonons. La figure (3.19) présente la dispersion des phonons pour le phosphorène monocouche calculée à partir des calculs ab initio par l'utilisation de la fonctionnelle GGa. Cependant, il y a 3 branches acoustiques (*A*) et 9 branches optiques (*O*), comme le montre la figure (3.19). Les trois branches les plus bas correspondent aux 3 branches acoustiques sont dénotées par : *LA*, *TA* et *ZA*, où *LA* et *TA* représentent les branches acoustiques longitudinales et transversales correspondant aux vibrations planaires, et *ZO* représente des vibrations atomiques correspondant aux phonons hors plan.

Au voisinage du point Γ , les branches *LA* et *TA* présentent des dispersions linéaires, tandis que le mode hors-plan acoustique *ZA* présente une dispersion parabolique (voir la figure (3.19)). En outre, la plus haute fréquence de vibration est observée à 460 cm^{-1} pour les branches optiques. De plus, toutes les branches présentent des fréquences positives le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin (BZ) ce qui montre la stabilité de ce matériau [136].

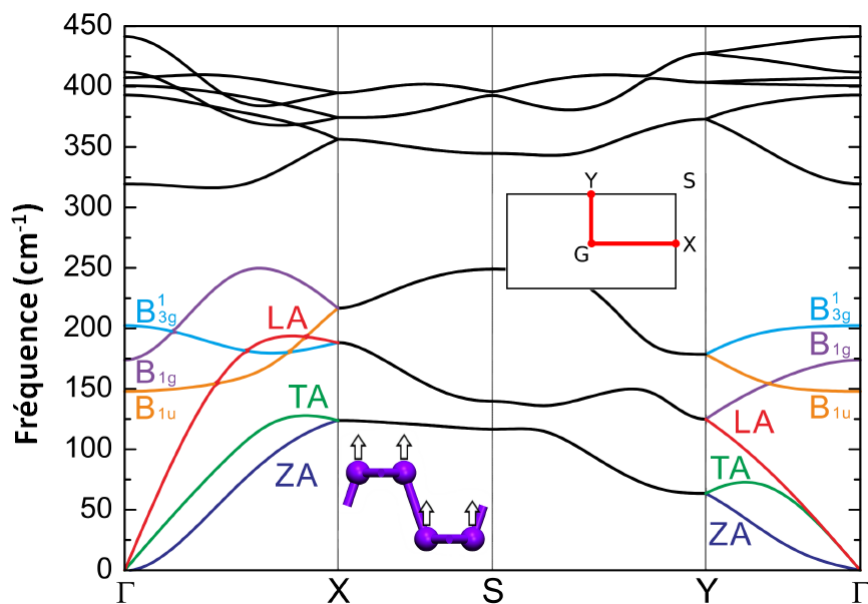


FIGURE 3.19 – Dispersion des phonons du phosphorène isolé [136].

3.4.2 Conductivité thermique

Le transport thermique dans les semi-conducteurs comme le phosphorène est dominé par des vibrations atomiques. À haute températures, la contribution du phonon

à la conductivité thermique λ_1 le long de la direction l peut être calculée, en utilisant une solution de l'équation de transport de Boltzmann (BTE) [137] :

$$\lambda_1 = \sum_i c_{ph,i} V_{gr,l,i}^2 \tau_{l,i}, \quad (3.52)$$

La somme dans l'équation (3.52) est sur tout les modes des phonons dans la première zone de Brillouin. i représentent l'indice des modes de phonons où $i = (\vec{k}, \varsigma)$, avec \vec{k} est le vecteur d'onde de phonon, et ς est la polarisation, $c_{ph,i}$ est la chaleur spécifique, $V_{gr,l,i}^2$ est le carré de la vitesse de groupe des phonons pour les modes de phonons d'indice i dans la direction l , et $\tau_{l,i}$ représente la durée de vie du phonon, qui peut être obtenue par la résolution de l'équation de transport de Boltzmann linéarisée.

L'anisotropie de la conductivité thermique du système est reliée aux symétries du système : quand la symétrie du système est supérieure à C_3 (c-à-d il a une symétrie triplet de rotation), la conductivité thermique du système doivent être isotrope. Cependant, le phosphorène n'a qu'une symétrie C_2 par rotation (symétrie rectangulaire), ce qui entraîne une conductivité thermique anisotropique. Les conductivités thermiques du phosphorène noir et du phosphorène bleu en fonction des températures sont tracées sur la figure (3.20). Les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité montrent que le phosphorène présente une forte anisotropie à une température ambiante, ou la conductivité thermique le long de la direction zigzag est 3 fois plus grande par rapport à la direction fauteuil (voir la figure (3.20)), de plus, la conductivité thermique diminue en fonction de l'augmentation de la température.

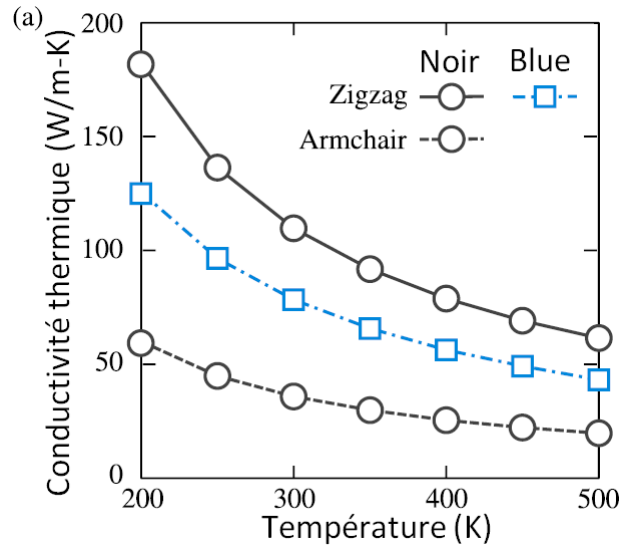


FIGURE 3.20 – Conductivité thermique en fonction de la température pour le phosphorène noir et le phosphorène bleu. Les conductivités thermiques sont obtenues en utilisant une solution itérative de l'équation (BTE) [137].

À une température de 300 K, les conductivités thermiques sont 110 W/m-K et 36 W/m-K le long de la direction zigzag et fauteuil, respectivement, pour le phosphorène noir, et de 78 W/m-K pour le phosphorène bleu. À une température de 300 K, la conductivité thermique du graphène était de 3600 W/m-K [138], 30 fois plus supérieure

3. Propriétés physiques et électroniques du phosphorène

de la conductivité thermique du phosphorène. La faiblesse de la conductivité thermique des allotropes de phosphorène est due à leur : *i*) faibles vitesses sonores (4000–8000 m/s comparées à 21300 m/s dans le graphène [139]) *ii*) à faible température de Debye (500 K en comparant à 2300 K pour le graphène [140]), et *iii*) une structure non planaire qui brise la symétrie hors plan. La figure (3.21) présente la contribution des modes acoustiques de phonon dans la conductivité thermique en fonction de la température. Cette figure montre que la contribution maximale provient des modes de phonon acoustiques transversaux (TA) et des modes de phonon acoustiques longitudinaux (LA) le long de la direction fauteuil et zigzag, respectivement. Tandis que les modes de phonon hors plan (ZA) montrent une contribution constante en fonction de la température le long de la direction fauteuil.

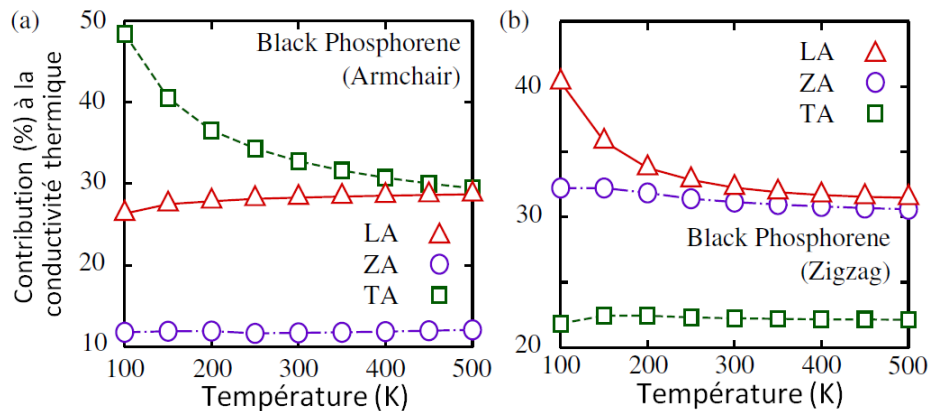


FIGURE 3.21 – Contribution des branches acoustiques du phonon (acoustique longitudinale (LA), acoustique transversale (TA) et acoustique hors-plan (ZA)) dans la conductivité thermique du phosphorène noir le long de la direction a) fauteuil et b) zigzag [137].

Comme le cas pour les propriétés électroniques, la conductivité thermique du phosphorène peut être aussi modifiée par l'application d'une déformation uniaxiale. Sous une extension biaxiale, la conductivité thermique peut être réduite d'un facteur de ~ 1.7 à une déformation de 10%. Cette diminution dans la conductivité thermique est similaire à celle trouvée dans le graphène [141] et d'autres matériaux 2D [142]. La diminution dont la conductivité thermique le long de la direction fauteuil est bien plus grande que dans la direction zigzag, celle-ci indique que la conductivité thermique du phosphorène peut être améliorée par l'application d'une extension biaxiale. Cependant, quand une extension uniaxiale est appliquée le long de la direction fauteuil, cela se traduit par une diminution de la conductivité thermique du phosphorène avec un facteur de ~ 4.7 le long de la direction fauteuil, et par un facteur de ~ 2.2 le long de la direction zigzag pour une déformation de 6% (voir la figure (3.22)). De plus, quand une extension uniaxiale est appliquée le long de la direction zigzag, cela entraîne une diminution de la conductivité thermique dans cette direction, et une augmentation de la conductivité thermique le long de la direction fauteuil [137].

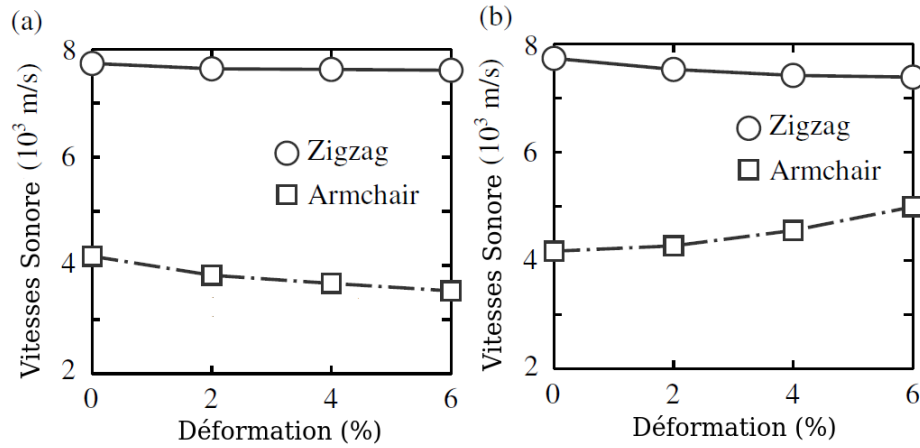


FIGURE 3.22 – Variation des vitesses sonores dans le phosphorène noir sous une extension le long de la direction a) fauteuil et b) zigzag [137].

4 Oxyde de phosphorène

Malgré les propriétés physiques intéressantes du phosphorène, il reste très réactif dans certaines conditions, par exemple en présence d'oxygène, d'eau et de la lumière [26]. Dans cette section, on va d'abord discuter la dégradation du phosphorène en termes de son interaction avec O_2 et H_2O . Ensuite, l'effet d'oxydation sur les propriétés physiques du phosphorène sera examinée.

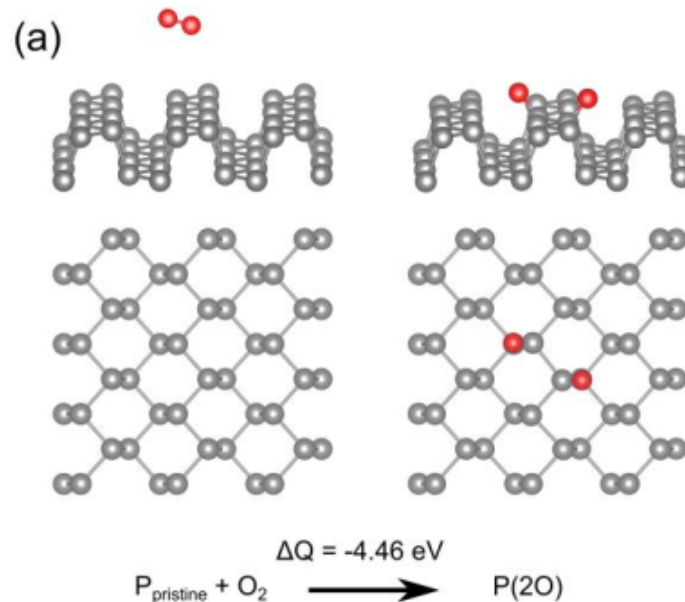


FIGURE 3.23 – Dissociation de O_2 sur phosphorène. $P(2O)$ représente le phosphorène avec deux adatoms d'oxygène [143].

4.1 Dégradation du phosphorène

La dégradation du phosphorène aux conditions ambiantes durant son exposition à l'air, constitue un défi pour la stabilité et la performance des dispositifs à base de

phosphorène [143].

4.1.1 Effet d'interaction avec O₂

Des calculs théoriques et expérimentaux ont montré que le dioxygène O₂ peut se dissocier facilement sur le phosphorène, menant à la formation d'un réseau oxydé (voir la figure 3.24) [143–145]. Après la dissociation, les études théoriques montrent que la position pendante est le site préféré pour faire des liaisons entre les atomes d'oxygène et le phosphorène (voir la figure (3.24)). Généralement, la nature d'interaction entre les atomes d'oxygène et le phosphorène provient de l'hybridation sp³ au sein de la structure du phosphorène qui laissent une paire d'électrons libres sur chaque atome de phosphore, et donc le site de liaison suit la direction de la paire d'électrons non liants sur le phosphorène. La figure (3.24) montre des configurations instantanées dépendant du temps pour l'interaction de l'oxygène avec le phosphorène calculé par simulation de dynamique moléculaire (MD). Les configurations de la figure (3.24) ont été obtenues en plaçant quelques molécules de O₂ initialement à une distance de 4 Å au-dessus de la surface à une température constante de 300 K. Dans la figure, on voit que certaines molécules O₂ se rapprochent à des atomes de phosphore natifs, puis se dissocient en atomes d'oxygène (après 600 fs). Les résultats de la figure (3.24) montrent que le phosphorène passe par le processus d'oxydation spontanée lors de l'exposition à l'oxygène à température ambiante.

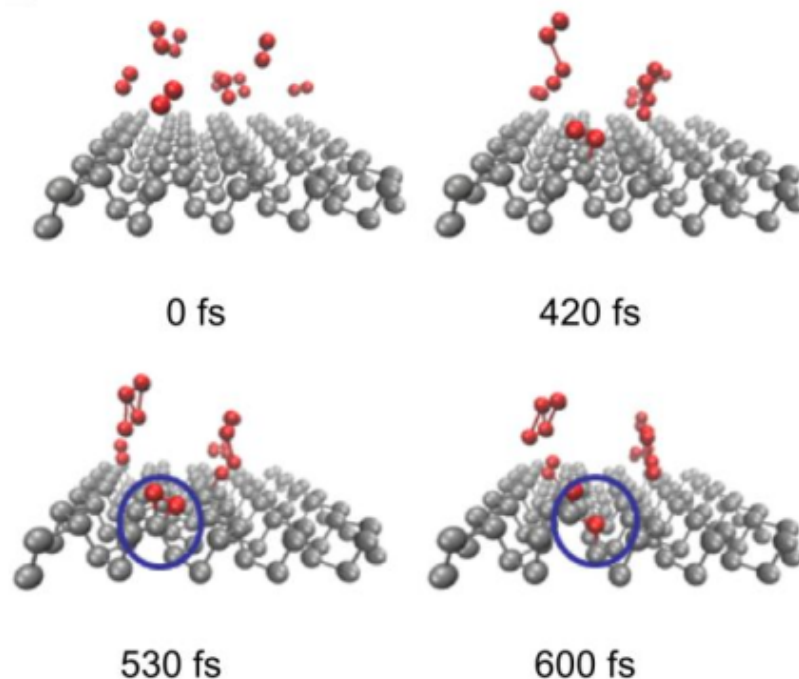


FIGURE 3.24 – Configurations dépendant du temps pour l'interaction de l'oxygène avec le phosphorène calculé par simulation de dynamique moléculaire (MD) [143].

4.1.2 Effet d'interaction avec H₂O

Afin d'examiner l'interaction de H₂O avec le phosphorène, la figure (3.25) présente la configuration initiale et relaxée pour la molécule de H₂O ajoutée dans le site interstitiel

du réseau de phosphorène [143].

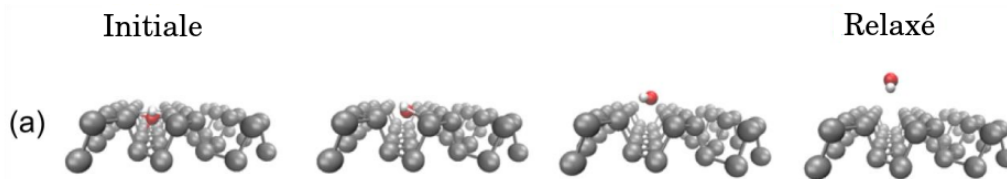


FIGURE 3.25 – Processus de relaxation d'une molécule H_2O se situant initialement dans le réseau de phosphorène. Le H_2O se déplace hors du réseau après la relaxation structurelle [143].

Cette figure montre que la molécule H_2O se déplace hors du réseau vers la surface, et sans faire aucune déformation dans la surface du phosphorène. De plus, il y a d'autres études qui montrent aussi que le phosphorène reste stable aux conditions ambiantes en présence de H_2O [146, 147].

4.1.3 Stabilité du phosphorène en contact avec l'air

D'après les résultats qu'on a vu dans le paragraphe précédent, on pourrait dire que la molécule O_2 pourrait se dissocier spontanément sur le phosphorène, tandis que la molécule H_2O préfère se situer à la surface par des liaisons hydrogènes, et n'interagit pas avec le phosphorène. Contrairement, il y a des études expérimentales qui montrent que l'oxyde de phosphorène réagit facilement avec la molécule H_2O , ce qui conduit à la dégradation du phosphorène [143].

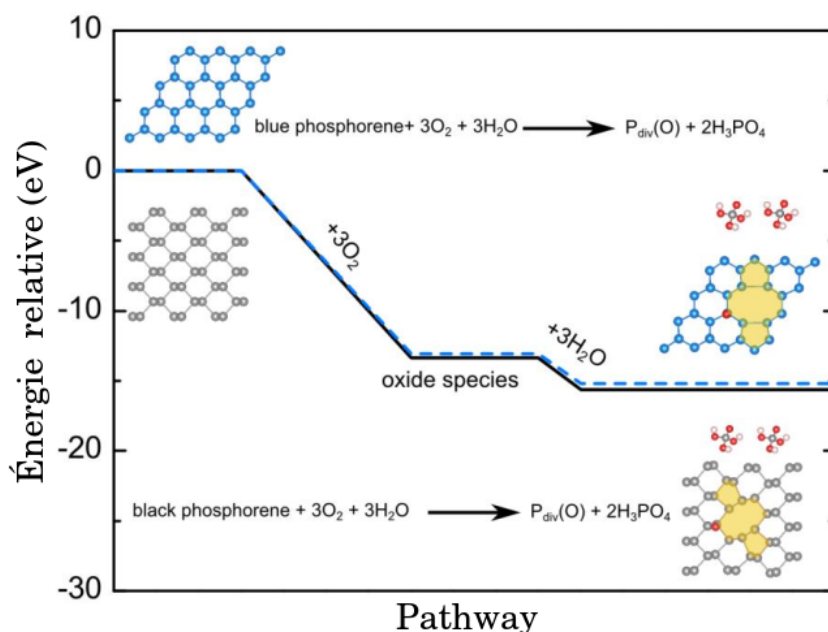


FIGURE 3.26 – L'énergie relative durant le processus d'interactions du phosphorène avec la molécule O_2 et H_2O . $P_{div}(O)$ représente le phosphorène avec deux postes vacants et un adatome d'oxygène [143].

La figure (3.26) montre l'énergie relative durant le processus d'interaction du phosphorène avec les molécules O_2 et H_2O . D'après cette figure on voit que la molécule H_2O

réagit avec le phosphorène s'il est oxydé initialement dans la surface. La voie proposée sur la figure (3.26) conduit à la formation de l'acide phosphorique et du phosphorène avec des défauts. Des études expérimentales ont montré que la valeur de pH diminue après l'ajout d'eau au phosphorène [148], ce qui montre clairement la formation d'acide phosphorique. Les études sur la dégradation du phosphorène à l'air montrent que, le processus de dégradation devient lent lorsque l'exposition du phosphorène est seulement avec O_2 ou H_2O [149]. D'autres études d'oxyde de phosphorène confirment que l'oxydation est l'une des méthodes qui peuvent être utilisées afin de stabiliser le phosphorène aux conditions ambiantes [40, 150].

4.2 Effet d'oxydation sur les propriétés physiques du phosphorène

Pour préserver la stabilité du phosphorène, il faut donc le protéger de la dégradation rapide dans les conditions ambiantes. Pour cela, la fonctionnalisation par des groupements oxygénés est l'un des sujets les plus intéressants. D'où, l'oxygène peut être utilisé comme couche protectrice ou même en tant que matériau fonctionnel.

4.2.1 Propriétés structurales

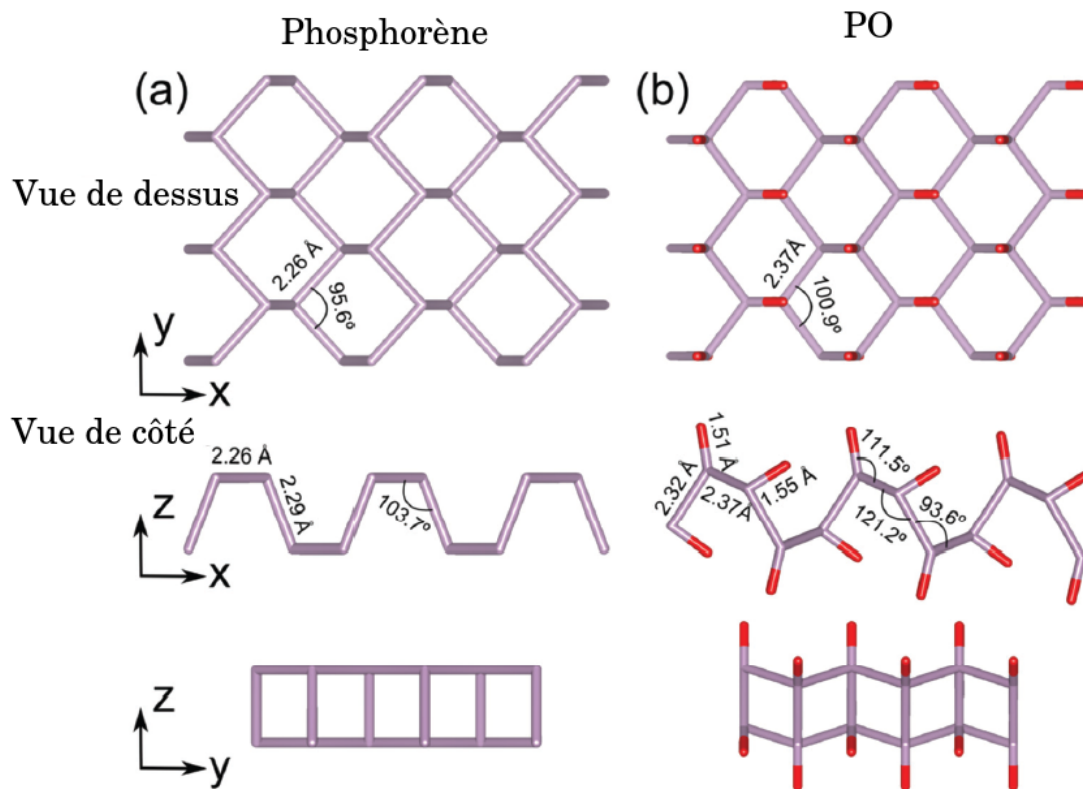


FIGURE 3.27 – Structure géométrique : a) phosphorène pur, et b) l'oxyde de phosphorène [150].

L'adsorption avec des différentes concentrations 0%, 12.5%, 25%, 50% et 100% d'oxygène a été illustrée dans les figures (3.27) et (3.28-a) [150]. L'adsorption d'oxygène

à chaque site atomique conduit à une augmentation dans les longueurs de liaisons P-P (2.32, 2.37 Å) comparées au phosphorène pur. La longueur de la liaison P-O est de 1.51 Å (voir la figure (3.27)) [150], qui est similaire à la longueur de la liaison C-O de 1.47 Å dans l'oxyde de graphène, et est légèrement supérieure à la longueur de liaison B-O de 1.40 Å pour la molécule O₂ adsorbée sur un cluster de B₁₃ [151].

Comme le montre la figure (3.27-b), l'oxyde de phosphorène est déformé par rapport au phosphorène pur, ce qui est traduit par des changements dans les angles de liaisons entre les atomes de P. Cependant, la structure conserve sa configuration d'origine sans rompre les liaisons P-P. Contrairement, aux cas d'adsorption par H, F et -OH, qui agissent comme des ciseaux chimiques, et la coupe du phosphorène dans les chaînes de phosphore et des nanorubans [152].

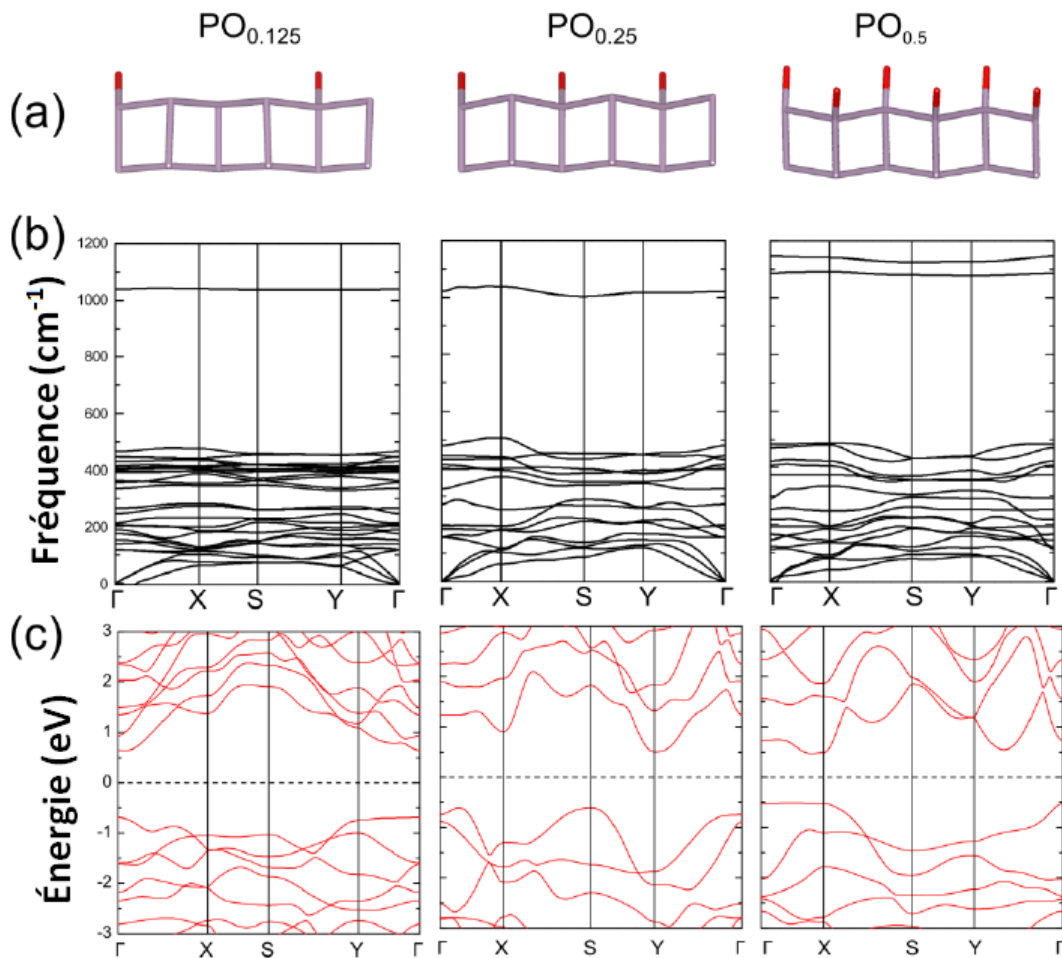


FIGURE 3.28 – a) Structure géométrique, b) dispersion des phonons, et c) structure de bande de l'oxyde du phosphorène avec des différentes concentrations de 12.5%, 25% et 50%, respectivement [150].

4.2.2 Propriétés électroniques

La structure de bande d'oxyde de phosphorène est illustrée sur la figure (3.29). Le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont situés au point Γ , ce qui montre une transition entre ces deux bandes correspondant au gap direct avec une valeur de ~ 0.6 eV plus petite en la comparant au gap trouvé dans le cas pur.

De plus, la densité d'états montre que le maximum de la bande de valence (VBM) est caractérisé par l'orbitale p_y associée aux atomes P et O, et le minimum de la bande de conduction (CBM) est formé par les orbitales P- s et O- p_z (voir la figure (3.29-b)).

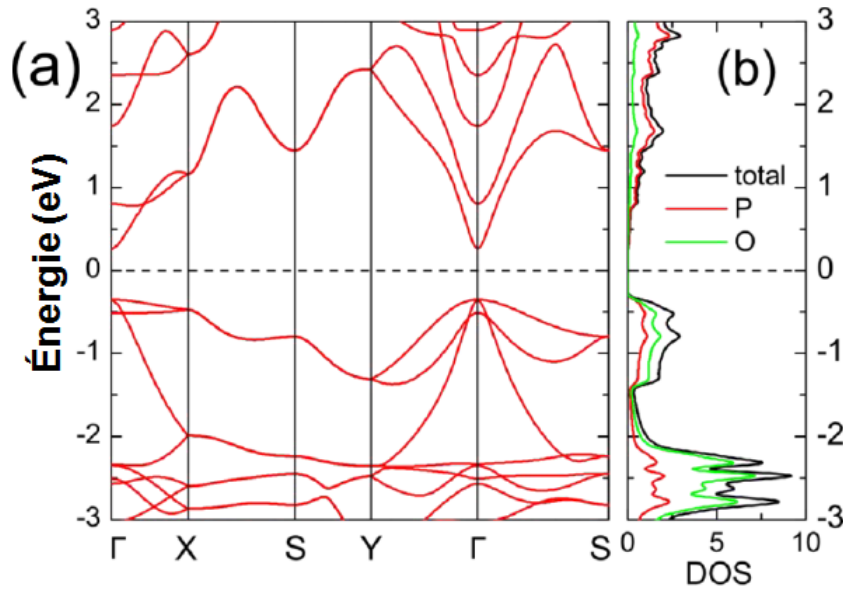


FIGURE 3.29 – L'oxyde de phosphorène : (a) Structure de bande, et (b) la densité d'états [150].

La variation de la largeur du gap en fonction d'adsorption avec des différentes concentrations 12.5%, 25% et 50% d'oxygène d'un seul côté est présentée sur la figure (3.28). La nature de la largeur du gap dépend du degré de concentration, en outre, l'oxydation avec des concentrations de 12.5%, 25% et 50% conduit à une transition de la bande interdite directe vers la bande interdite indirecte.

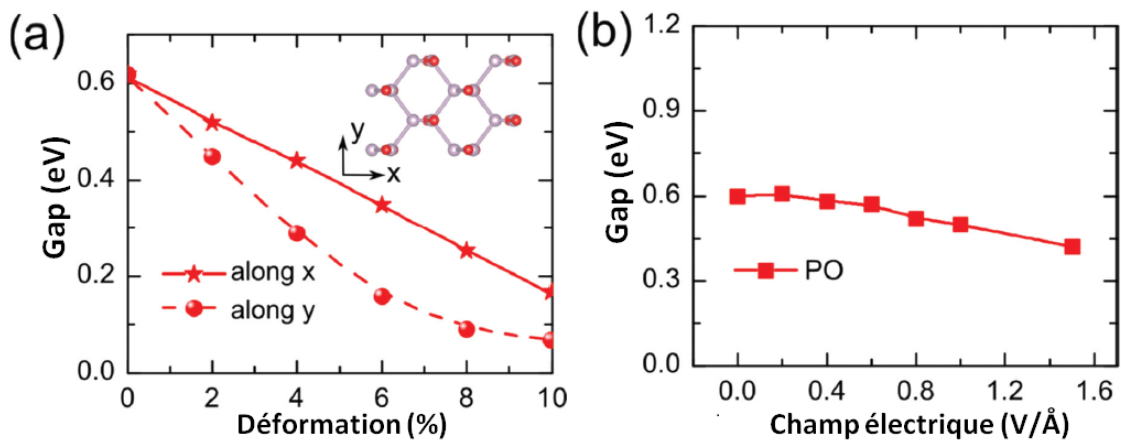


FIGURE 3.30 – Variation du gap pour l'oxyde de phosphorène (eV) : a) en fonction de la déformation uniaxiale, et b) en fonction du champ électrique appliqué perpendiculairement au réseau 2D [150].

L'application d'une extension uniaxiale le long de la direction zigzag (y) et fauteuil (x) sur l'oxyde de phosphorène conduit à la variation de la largeur du gap dans une gamme de valeurs ($0.1 - 0.85\text{eV}$), avec une variation linéaire de la largeur du gap est observée le long de la direction fauteuil pour des déformations de 0 à 10% (voir la figure (3.30-a)). La variation de la largeur du gap est principalement due à la variation du CBM au point Γ [150]. Comme précisé précédemment, l'application du champ électrique peut être aussi utilisée pour moduler la largeur du gap, la figure (3.30-b) montre que l'application du champ électrique sur le phosphorène avec une oxydation totale réduisant la largeur du gap à 0.4 eV , pour une valeur du champ électrique appliqué de 1.5 V/\AA .

4.2.3 Propriétés de stabilités

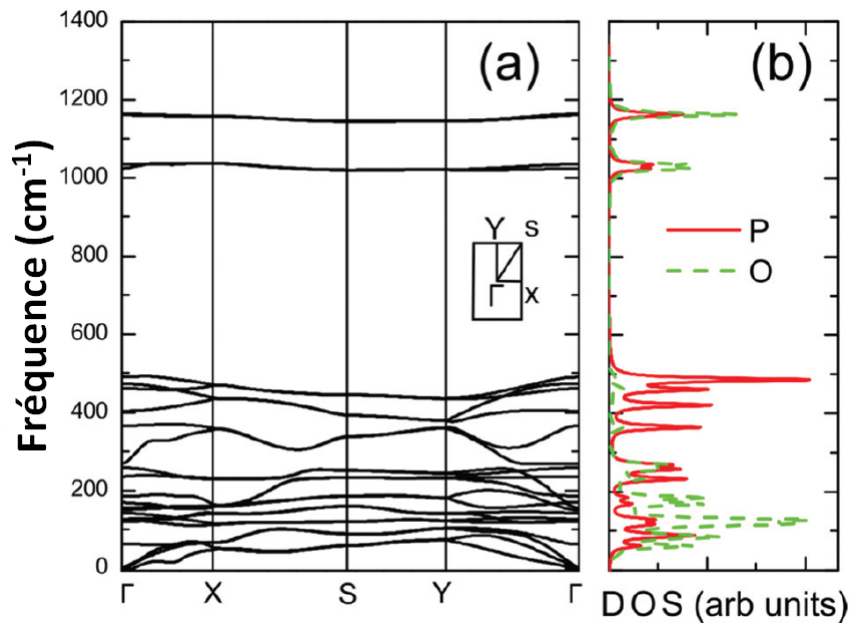


FIGURE 3.31 – L'oxyde de phosphorène : (a) les courbes de dispersion des phonons, et (b) la densité d'états [150].

La stabilité de l'oxyde de phosphorène est confirmée par l'étude de la dispersion des phonons, comme indiquée sur la figure (3.31), où les courbes des fréquences ne montrent aucune fréquence négative. La dispersion des phonons de PO est très différente de celle du phosphorène pur, et elle peut être regroupée en trois régions (voir la figure (3.31-b)). Dans la région acoustique, les modes de vibrations sont associés aux atomes constitutifs par P et O, les modes associés aux atomes P dominant dans la région du milieu du spectre, et à la fin les modes à haute fréquence correspondent aux modes d'étirage de P-O, indiquant une résistance relativement élevée pour la liaison P-O, avec la plus grande fréquence de vibration à environ $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$. L'adsorption avec les différentes concentrations 0%, 12.5%, 25% et 50% d'oxygène d'un seul côté montrent la stabilité des configurations partiellement oxydées (voir la figure (3.28)).

4.2.4 Propriétés élastiques

L'anisotropie dans les propriétés élastiques du phosphorène monocouche se manifeste aussi par l'oxydation du phosphorène avec un degré de 12.5% le long de la direction fauteuil et zigzag (voir la figure (3.32)). Cette figure montre que le phosphorène pur peut être étiré jusqu'à 27% et 30% le long de la direction zigzag et fauteuil, la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par une oxydation de 12.5% montre que l'oxydation conduit à des points critiques plus élevés, ce qui contribue à une structure plus flexible (voir la figure (3.32)). Pour cela, il est très important d'étudier l'effet du degré d'oxydation sur les propriétés mécaniques. La figure (3.33-b) montre le module de Young en fonction du degré de fonctionnalisation d'oxygène sous une extension appliquée le long de la direction zigzag et fauteuil. Quand le degré d'oxydation augmente le module de Young diminue de façon monotone de 154.6 GPa à 88.0 GPa le long de la direction zigzag. Cependant, le module de Young diffère avec le degré d'oxydation le long de la direction fauteuil, indiquant que le module de Young augmente avec l'augmentation du degré d'oxydation avec un maximum de 58 GPa à un degré d'oxydation de $f = 25\%$, puis diminue au minimum de 20 GPa observé au point d'oxydation de $f = 50\%$. De plus, la résistance idéale dépend aussi du degré de fonctionnalisation, comme le montre la figure (3.33-a), où la résistance idéale diminue considérablement avec l'augmentation du degré d'oxydation. Par exemple, quand chaque atome de phosphore adsorbe un atome d'oxygène, c'est-à-dire une oxydation de $f = 100\%$, cela se traduit par une réduction de la résistance de 54% le long de la direction zigzag [37].

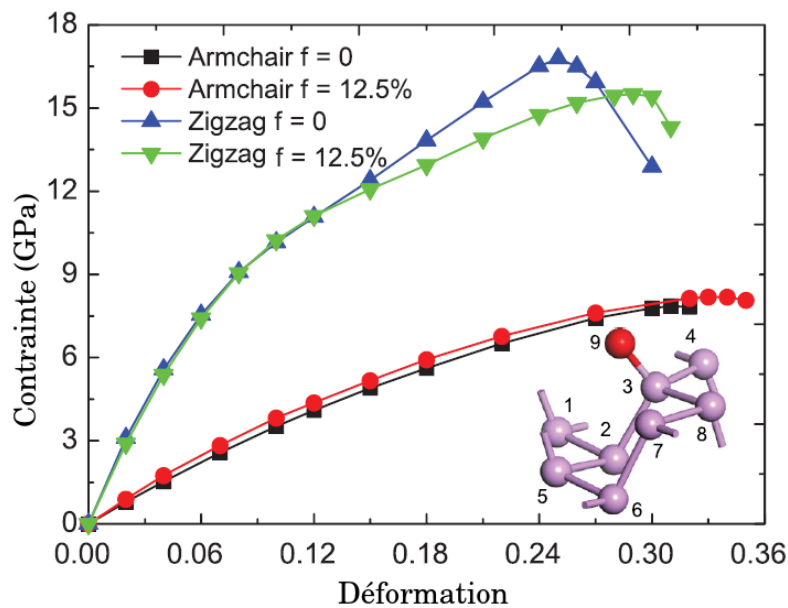


FIGURE 3.32 – Variation de la contrainte (GPa) en fonction de la déformation uniaxiale du phosphorène pur et avec oxydation de 12.5% [37].

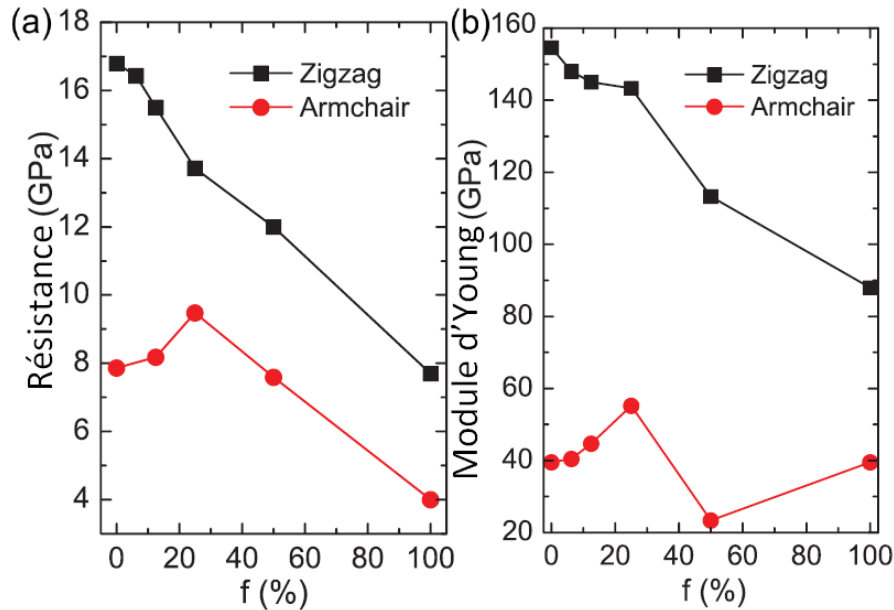


FIGURE 3.33 – Variation de (a) la résistance et (b) le module de Young du phosphorène avec des différentes concentrations d'oxygène [37].

5 Applications

L'objectif majeur des matériaux 2D est de développer de nouveaux dispositifs électroniques et de nouveaux matériaux construits à partir des matériaux mince, flexibles et transparents. Les propriétés intéressantes du phosphorène, en particulier la forte anisotropie intrinsèque dans le plan du phosphorène (propriétés électroniques, optiques, thermiques et mécaniques) et ses méthodes de fabrication lui confèrent de nombreux atouts pour diverses applications telles que l'électronique, les batteries, l'optoélectronique et les photovoltaïques qui ont été réalisées sous divers aspects.

5.1 Transistors à effet de champ

Les transistors sont l'une des applications les plus importantes dans l'étude des semi-conducteurs utilisés dans les circuits numériques. Les matériaux apparaissent comme de bons candidats pour les applications de transistors numériques doivent posséder une mobilité plus élevée pour un fonctionnement rapide, un rapport I_{on}/I_{off} très supérieur, à grande conductivité et à faible conductance dans l'état *off* pour une faible consommation d'énergie [153]. Tous ces facteurs sont indispensables pour la réussite de cette opération. Le graphène possède une mobilité exceptionnellement élevée de $200\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [154], tandis que sa nature semi-métallique signifie qu'il ne peut pas atteindre un rapport I_{on}/I_{off} très supérieur, ce qui limite son utilisation comme un dispositif des circuits numériques. Les couches des TMDs (Transition Metal Dichalcogenides) ont généralement une largeur de bande interdite de 1.5 eV, ce qui implique un rapport I_{on}/I_{off} très supérieur (de 10^8 pour une monocouche de MoS_2), cependant, la faible mobilité du transporteur ($200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) limite leur performance [155].

La variation de la largeur du gap de phosphorène dans une gamme de 0.3 – 2 eV, associée à un rapport I_{on}/I_{off} très supérieur de 10^3 à température ambiante et 10^5 à

basse température, et à une mobilité très élevée de $600 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ à température ambiante (qui augmente à $1000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ à 120 K et plus élevée à basse température) [31]. Toutes ses caractéristiques sont essentielles pour la fabrication des transistors à effet de champ (voir la figure (3.34-a)) avec un courant I_{on} élevé (pour limiter le temps de commutation) et pour la construction des circuits électroniques à haute vitesse. Du fait de sa mobilité très élevée dans le phosphorène, permet un fonctionnement plus rapide, qui peut atteindre des fréquences de l'ordre du Gigahertz (GHz). Les études montrent que les transistors à base du phosphorène, présentent une fréquence de coupure f_T de 12 GHz et une fréquence maximale f_{max} de 20 GHz , respectivement, pour un canal de longueur 300 nm . Les dispositifs électroniques à base de phosphorène peuvent offrir beaucoup d'avantages par rapport aux transistors de graphène, en raison de la bonne saturation du courant découlant de leur largeur de bande interdite. Le phosphorène peut donc être considéré comme un meilleur candidat prometteur dans les futures générations de transistors en couches ultraminces pour le fonctionnement dans la gamme des fréquences multi-GHz et au-delà [156]. Le phosphorène possède une autre qualité supplémentaire d'être mécaniquement flexible, ce qui est une propriété extrêmement souhaitée dans les appareils semi-conducteurs pour la nouvelle génération d'appareils portables en cours de développement.

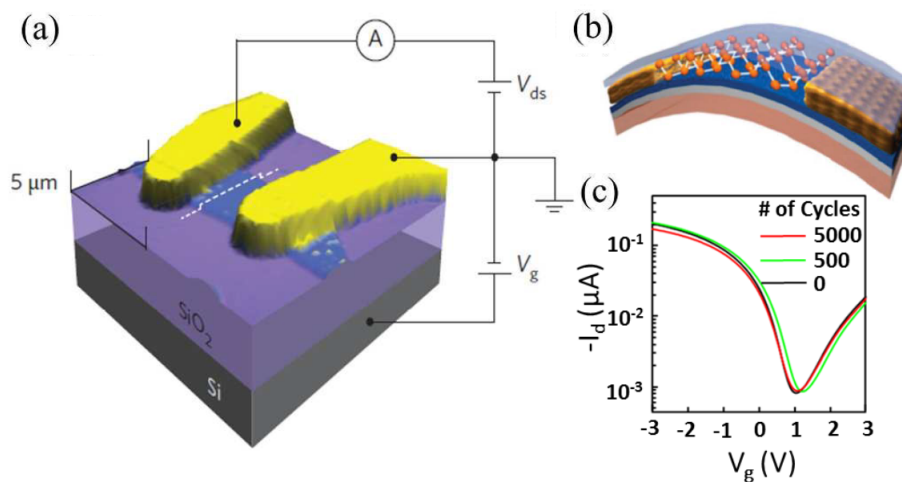


FIGURE 3.34 – a) Schéma d'un phosphorène FET sur substrat de Si/SiO_2 . b) Schéma des transistors à base de phosphorène sur substrat flexible (polyimide) en utilisant Al_2O_3 comme diélectrique de grille. c) Évolution du courant du phosphorène en fonction de la tension de grille mesurée après 500 et 5000 cycles de flexion.

Les propriétés mécaniques exceptionnelles du phosphorène, en particulier, à haute élasticité, peuvent être utilisées pour construire des FET (Transistors à effet de champ) flexibles (voir la figure (3.34-b)). La mobilité des électrons et des trous dans les FET sur un substrat flexible du phosphorène est plus élevée que celle des transistors sur un substrat flexible basé sur MoS_2 et WSe_2 . Grâce à la grande élasticité du phosphorène, les FET flexibles peuvent supporter jusqu'à ~ 5000 cycles de flexion (voir la figure (3.34-c)) [157]. Grâce à la largeur de la bande interdite de $0.3 - 2 \text{ eV}$ et sa mobilité très élevée, le phosphorène peut être utilisé non seulement dans les applications des transistors à effet de champ, mais aussi présente des performances remarquables dans d'autres appareils électroniques à base des matériaux semi-conducteurs.

5.2 Application aux batteries

Des études théoriques et expérimentales ont indiqué que le phosphore est très prometteur pour la fabrication des batteries, avec une capacité spécifique théorique élevée de 2596 mAh/g et un potentiel de décharge de 0.4 – 1.2 V [153]. Les calculs théoriques indiquent que les atomes de Lithium (*Li*) se lient fortement avec des atomes de phosphore [158]. La barrière d'énergie est très anisotrope et sa valeur calculée le long de la direction zigzag est de $E_b = 0.08$ eV [158], ce qui est beaucoup plus faible que celui du graphène ($E_b = 0.3$ eV) [159] et MoS₂ ($E_b = 0.28$ eV) [160], donnant ainsi une diffusivité ultra-haute 10^2 (10^4) fois plus rapide que celle de MoS₂ (graphène) à température ambiante. Cette diffusivité ultra haute est essentielle pour la charge/décharge rapide des batteries Li-Ion. Par contre, le long de la direction fauteuil la barrière d'énergie est de $E_b = 0.68$ eV, ce qui bloque la diffusion dans cette direction.

De plus, la tension est en moyenne plus élevée de 2.9 V dans les batteries Lithium-Ion à base de phosphorène, elle est aussi une très bonne conductivité électrique, suggère un grand potentiel pour son utilisation en tant que batterie rechargeable dans les appareils électroniques portables, les véhicules électriques, ainsi pour le stockage d'énergie à grande échelle [153].

5.3 Capteur

Le caractère anisotropique dans le plan est l'une des propriétés les plus exceptionnelles du phosphorène, qui affecte ses propriétés de transport, électriques, mécaniques, thermoélectriques et optiques [161]. De plus, les propriétés importantes du phosphorène, peuvent le rendre un bon candidat pour remplacer les matériaux actuels du capteur de gaz tels que le graphène et le MoS₂ [162]. De ce fait, le phosphorène possède un rapport surface/volume très élevé, cela le rend très sensible au changement de son environnement. Quand le phosphorène est exposé aux gaz, divers changements sont possibles, à titre d'exemple : les changements dans les vibrations du réseau et aussi le transfert de charge entre les molécules de l'environnement et le phosphorène [164]. Par conséquent, il peut être important d'utiliser le phosphorène comme capteur pour la détection de certaines molécules.

5.4 Optoélectronique

L'optoélectronique est un domaine technologique qui étudie, modélise et fabrique des dispositifs de conversion de signaux électriques en signaux photoniques et vice-versa. La largeur de la bande interdite directe, à haute conductivité optique, l'absorption efficace de la lumière, et l'anisotropie des propriétés optiques, toutes ces caractéristiques font du phosphorène à multicouches un candidat prometteur pour les applications optoélectroniques dans la gamme infrarouge du spectre optique tel que, les détecteurs, la spectroscopie, ainsi que des dispositifs de génération de lumières (diodes électroluminescentes et lasers). De plus, la flexibilité mécanique du phosphorène convient également à des dispositifs optoélectroniques. L'une des caractéristiques les plus intéressantes du phosphorène dans les applications optoélectroniques est la variation de la largeur de la bande interdite par l'application de la déformation élastique, du champ électrique externe, et aussi par la variation du nombre de couches. En outre, le phosphorène multicouches peut être idéal pour la fabrication de photodétecteurs

qui fonctionnent sur une gamme de longueur d'onde, allant du visible ($\lambda = 532$ nm) jusqu'au proche infrarouge ($\lambda = 1550$ nm)[164].

Dans ce chapitre, nous avons présenté les allotropes du phosphore les plus connus qui sont les phosphores blanc, rouge, violet et noir. Ensuite, nous avons décrit le spectre énergétique du phosphorène et du nanoruban de phosphorène type zigzag et fauteuil. Puis, nous avons défini les différentes méthodes de fabrication du phosphorène, en particulier, nous avons détaillé quelques-unes comme l'exfoliation mécanique et l'exfoliation en phase liquide. En particulier, nous avons montré que le phosphorène possède des propriétés électroniques, mécaniques, optiques et thermiques très anisotropie. La largeur et la nature du gap peut varier : en particulier, le champ électrique, la déformation et le nombre des couches diminuent la largeur du gap ; de plus, au-delà d'une certaine valeur du champ électrique et de la déformation appliquée, le phosphorène passe d'un état semi-conducteur vers un état métallique. Et à la fin nous avons trouvé que sous une oxydation avec des différentes concentrations, leur module de Young et leur résistance diminue lorsque la concentration d'oxygène augmente.

Contribution 1

Half-oxidized phosphorene : band gap and elastic properties modulation : Journal of Physics : Condensed Matter, 28(14), 145501, (2016).

Résumé

Depuis l'isolation du graphène en 2004, les matériaux 2D à structure hexagonale ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés exotique qui ne se manifestent pas dans leurs homologues massifs. Certains d'entre eux ont été réalisés et beaucoup d'autres ont été prédits. Le phosphorène est un matériau 2D qui possède une bande interdite directe, variant de 0.91 eV pour une seule couche à 0.29 eV pour cinq couches. Il présente aussi un rapport Ion/Ioff de 10^5 très supérieur comparé au graphène, et une mobilité très élevée de $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, en comparaison au MoS_2 . Les études consacrées à ce matériau ont montré que l'adsorption par les groupes oxygénés est l'une des méthodes les plus efficaces pour varier ses propriétés.

Motivé par les propriétés uniques du phosphorène d'une part, et le résultat théorique concernant l'effet d'oxydation sur les propriétés électroniques du phosphorène d'autre part, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques du phosphore semi-oxyde avec différentes configurations. Notre résultat montre que l'oxydation avec une concentration de 50% donne généralement six configurations stables, qui sont divisées en 2 groupes. Le premier est caractérisé par des structures à liaisons pendantes ($\text{P} = \text{O}$) sur la surface, (où les atomes d'oxygène forment deux liaisons sur la surface d'un seul côté ou des deux côtés) ce qui conduit à trois structures nommées P_2O_u^B , P_3O_d^B et P_4O_d^B . Par contre, le deuxième groupe est caractérisé par une seul liaison pendante sur la surface $\text{P} = \text{O}$ et une autre liaison $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ de pont fixée entre les deux demi-couches de phosphore, ce qui donne trois structures de pont nommées P_2O_d^B , P_3O_u^B et P_4O_u^B . Le calcul du gap électronique par deux méthodes différentes, GGA et GW indique que la valeur du gap pour les six structures varie entre 1.19 et 2.88 eV. En particulier, les structures avec des liaisons de pont montre une largeur de gap plus grande par rapport des autres structures. En outre, d'après l'étude de l'énergie de liaison ainsi que l'analyse de la dispersion des phonons nous avons montré la stabilité de toutes ces structures.

Half-oxidized phosphorene: band gap and elastic properties modulation

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

2016 J. Phys.: Condens. Matter 28 145501

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/28/14/145501>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 128.122.230.132

This content was downloaded on 11/03/2016 at 18:25

Please note that [terms and conditions apply](#).

Half-oxidized phosphorene: band gap and elastic properties modulation

L B Drissi^{1,2,3}, S Sadki¹ and K Sadki¹

¹ LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Rabat, Morocco

² CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Rabat, Morocco

³ ICTP, International Centre for Theoretical Physics, Trieste, Italy

E-mail: ldrissi@fsr.ac.ma

Received 21 December 2015, revised 2 February 2016

Accepted for publication 11 February 2016

Published 11 March 2016



Abstract

Based on a first principles approach, we study structural, electronic and elastic properties, as well as stabilities of all possible half-oxidized phosphorene conformers. Stability analysis reveals that oxygen chemisorption is an exothermic process in the six configurations despite the formation of interstitial oxygen bridges in three of them. Electronic structure calculations show that oxidation induces a band gap modulation ranging between 0.54 and 1.57 eV in the generalized gradient approximation corrected to 1.19 and 2.88 eV using GW. The mechanical response of the conformers is sensitively dependent on direction and indicates that the new derivatives are incompressible materials and one configuration has an auxetic behavior. The present results provide a basis for tailoring the electronic and elastic properties of phosphorene via half oxidation.

Keywords: phosphorene, oxidation, energetic stability, band gap, elastic properties, charge transfer

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

1. Introduction

Since the isolation of graphene [1], 2D materials with hexagonal structure have received a lot of attention due to their peculiar properties not seen in their bulk counterparts. Some of them have been realized and many more have been predicted. The growing list of available 2D crystals consists of one-atom-thick honeycomb lattices of group-IV elements, namely silicene [2] and germanene [3], and compounds of group elements such as the group IV–IV SiC hybrids [4, 5] and the group III–V BN sheet [6, 7]. Other forms of elemental compounds like the transition metal dichalcogenides MoS₂, NbSe₂ and WS₂ [8, 9] and the II–VI zinc oxide ZnO [10, 11] have been explored.

In line with interest in layered hexagonal materials cleaved to atomically thin 2D crystals, phosphorene has emerged as another promising 2D semiconductor material [12, 13] for its novel applications that make it very attractive for nanodevices.

Unlike the vanishing gap in graphene, phosphorene is a *p*-type direct band gap semiconductor [14]. The band gap can

be tuned with layer thickness, it scales as the inverse number of stacked layers from 0.91 eV (1.51) eV for monolayer phosphorene to 0.29 eV (0.59) eV for a five-layer calculated by Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) (Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)) functionals [15]. However, a small band gap of 0.3 eV is found for bulk black phosphorus [16].

Both experiment and theory reported that at room temperature, phosphorene possesses a current $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ratio up to 10^5 that is larger compared to graphene-based transistors and exhibits a carrier mobility of $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$ higher than MoS₂-based devices [12, 13, 17]. A large exciton binding energy of 800 meV is observed at 1.2 eV in the optical absorption spectra of phosphorene for incident light polarized along the armchair direction [18].

Phosphorene also exhibits other interesting and notable features, including its anisotropic structure that distinguishes this material from many other isotropic 2D crystals [19]. In the phosphorene layer, the *P*-atoms form a puckered hexagonal structure by covalent bonds [13]. This peculiar geometric characteristic leads to highly anisotropic transport in electric,

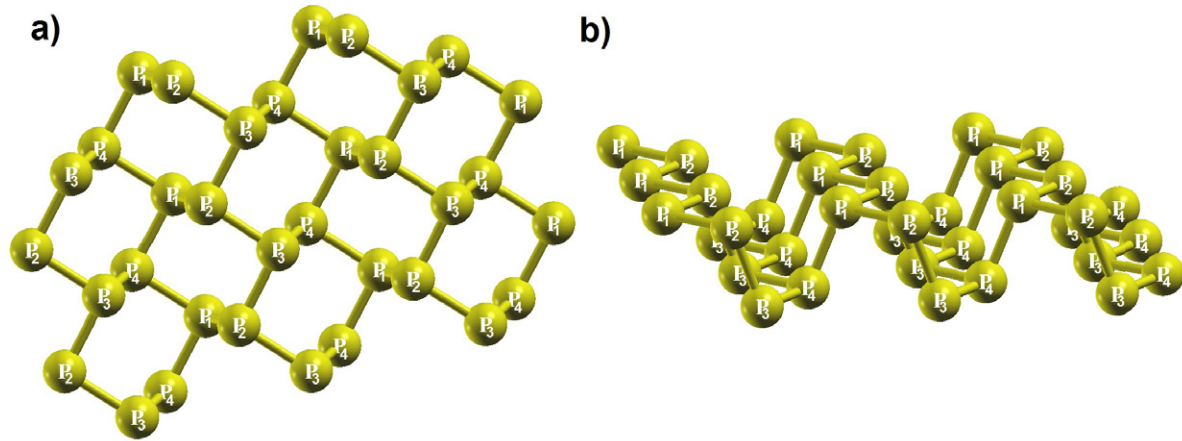


Figure 1. Optimized configuration of pure phosphorene. (a) Top view illustrating P_1 , P_2 , P_3 and P_4 atoms of the basic unit cell, (b) perspective view showing the buckling between the (P_1, P_2) -plane and (P_3, P_4) -plane.

optic, and thermal properties of phosphorene along armchair and zigzag directions [20, 21]. As an example, a slight in-plane strain of 3% switches the gap in phosphorene from direct to indirect with a significantly small variation [21]. Moreover, a vertical compression transforms the semiconductor to a metal or a semi-metal [22].

2D materials are known for their capacity to store molecules. For graphene, silicene and SiC hybrid, radicals such as oxygen [23, 24], hydrogen [25–27] and fluorine [28–30] have been used to change/adjust their intrinsic properties with possibly large impact in nanotechnology. In contrast, the presence of exposed lone pairs at the surface of phosphorene makes it reactive under ambient conditions with oxygen [31]. The oxidation causes a measurable increase in surface roughness [31] and alters the structure and electronic properties of mono-, bi- and multilayers phosphorene [32–34]. Long-term exposure to air can etch down few-layer black phosphorus to obtain single-layer phosphorene [35]. Both layer thickness and light intensity vary the rate of the oxidation reaction with adsorbed oxygen in water [36].

The chemisorption of a single and two oxygen atoms at the phosphorene surface is an exothermic process that leads to the formation of metastable electrically active defect forms [37]. The adsorption of a concentration of $3.23 \times 10^{13} \text{ cm}^{-1}$ of O -atoms on phosphorene does not modify its electronic properties. However a diode-like tunneling behavior with a gap in the small bias regions was observed [38]. In the case of high O concentration (up to 250%), the study of planar and tubular forms of oxides and suboxides confers to black phosphorus a native oxide that can be used as a barrier material and protective layer [39]. The authors of [40] confirmed experimentally the stability of the surface of *in situ* cleaved black phosphorus crystals upon exposure to atmosphere using synchrotron-based photoelectron spectroscopy. Depending on the number of days of air exposure, different oxide components were formed in oxidized black phosphorus, namely phosphorus pentoxide, that contains four oxygen atoms bonded to each phosphorus site, and P_4O_2 , consisting of two distinct oxygen–phosphorus moieties (two oxygen atoms per four P -atoms) [40].

For phosphorene-based electronic devices that are prepared and measured in air, control of oxidation presents a real challenge for their manipulation in science and engineering. So, motivated by the existence of different configurations of oxidized phosphorene as well as by interest in oxidation as a means to engineer their properties, there is a compelling necessity to investigate the effect of different arrangements of oxygen adsorbents on the electronic properties and stabilities of oxidized phosphorene configurations.

In this light, the present work highlights the effect of half O -functionalization on monolayer phosphorene in the frame of density functional theory. Another key motivation to this end is the identification of 50% local phosphorus–oxygen environments in the surface of cleaved black phosphorus after two days’ oxidation [40]. This result suggests the possible existence of a family of half-oxidized phosphorene. A 50% adatom concentration with either single side or double side adsorption on phosphorene generates nine possible ordered systems. The structural parameters and thermodynamic stabilities of the half O -functionalized phosphorene configurations are determined. The effect of O -chemisorption on their electronic structures is discussed using the generalized gradient approximation (GGA) and GW. It is shown that half oxidation is an exothermic process that induces band gap and elastic properties modulation depending on the oxygen arrangement.

This paper is organized as follows. Section 2 presents the computational methodology, the results are reported and discussed in section 3 and the conclusion is given in the last section.

2. Computational details

First-principle calculations for electronic properties have been performed within the Quantum ESPRESSO (QE) simulation package [41] and density functional theory (DFT) formalism. We employ GGA-DFT of the PBE exchange–correlation functional [42] and GW (Green function G and screened Coulomb interaction W) approximation [43]. The GW approximation goes beyond standard DFT by considering effects determined by the quasiparticle excitation energies [44].

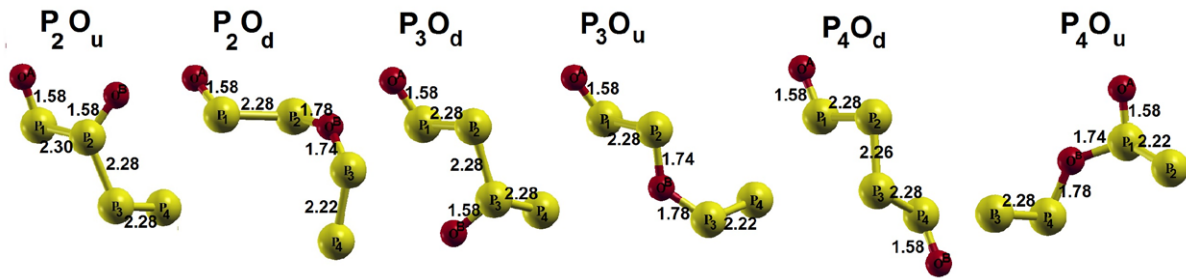


Figure 2. Side view of the unit cell showing the interatomic distances in Å for the six oxidized phosphorene configurations.

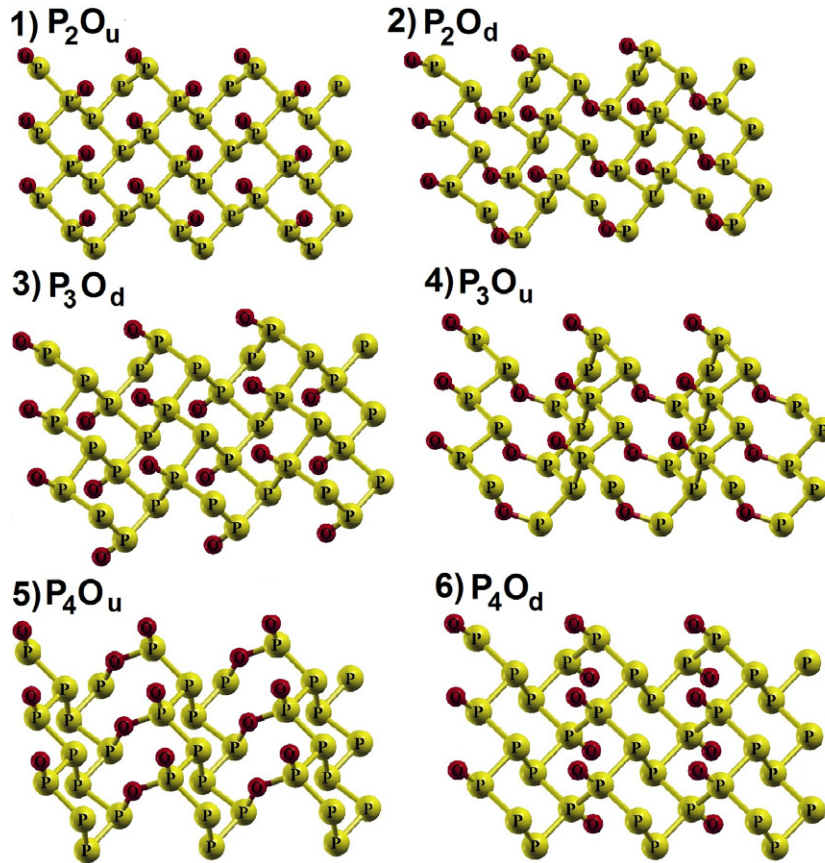


Figure 3. Representative structures of the optimized supercell corresponding to phosphorene oxide formers.

The non-self-consistent GW calculations are performed using the YAMBO program suite [45]. We apply a plane-wave basis set for the electronic wave functions with kinetic energy cutoff of 70 Ry. We run the calculations for large supercell (6×4) with a large space of 18 Å along the z -direction to avoid interactions between replicas of the system [46]. The Brillouin zone is sampled using a $14 \times 12 \times 1$ Monkhorst–Pack scheme [47] for all calculations except for phonon dispersions where $18 \times 16 \times 1$ k -points are used. In order to calculate the elastic constants obtained from the energy versus strain curves, we apply sets of deformation to a (6×4) supercell in the (x, y)-plane. The Cartesian coordinates are set with the x -direction perpendicular to the pucker and the y -direction parallel with the pucker. For stretch or compression of the lattice, the strain ε varies near the equilibrium positions in the range $-5\% \leq \varepsilon_{xx} \leq 5\%$, $-5\% \leq \varepsilon_{yy}$ and $-5\% \leq \varepsilon_{xy} \leq 5\%$ with an

increment of 0.5% to warrant that the linear elastic regime is carefully explored.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

To test the accuracy of our calculations, we start by reproducing the structural properties for pure phosphorene. As seen in the optimized structure depicted in figure 1, each phosphorus atom is covalently bonded with three adjacent P -atoms to form a puckered hexagonal structure along the armchair direction. Within a unit cell there are four P -atoms assigned P_1, P_2, P_3 , and P_4 as plotted in figure 1. The buckling parameter, which is the difference between the Cartesian coordinates z of the upper (P_1, P_2)-plane and the lower (P_3, P_4)-plane

is 2.11 Å. The calculated interatomic distances $P-P$ are 2.22 Å for the horizontal bonds, namely (P_1-P_2) and (P_3-P_4) and 2.26 Å for the bonds connecting the P atoms between the two planes. These obtained results are in good agreement with previous studies [37, 40].

The same formalism is used to determine the relaxed structure corresponding to half O -functionalized monolayer phosphorene.

Recall that oxygen is a divalent atom that can bond to either one P -atom ($P = O$) or two P -atoms ($P - O - P$). Thus, the half O -functionalization with either single-side or double-side leads to nine possible configurations, namely three structures with two surface dangling $P = O$ referred to footnote⁴ as: $P_2O_u^B$, $P_3O_d^B$, $P_4O_d^B$ and three configurations with one dangling $P = O$ and one bridging oxygen motif $P - O^B - P$ denoted $P_2O_d^B$, $P_3O_u^B$, $P_4O_u^B$ as shown in figures 2 and 3. The three remaining configurations, namely $P_1O_d^B P_2O_d^A$, $P_1O_d^B P_3O_u^A$ and $P_1O_d^A P_4O_u^B$, are characterized by two bridging oxygen motifs per unit cell. These three cases are not considered in this work because the existence of two bridge positions in the unit cell causes important lattice deformation that leads to energetically less favorable structures [37].

In each configuration of the six studied structures, we use a different starting point where the first oxygen atom O^A is attached to the P_1 atom in one fixed direction (say the up-side), and the second oxygen atom O^B is bonded to P_2 , P_3 or P_4 atom in up (O_u^B) or down (O_d^B) side of the corresponding plane, respectively. As an example, $P_2O_d^B$ is built by placing the O^A atom up on P_1 and O^B down on P_2 (O^B is on the opposite side of O^A) in a O_u^A/O_d^B fashion on either side of the plane. As another example, in $P_3O_u^B$ both O^B and O^A atoms bond P_3 and P_1 , respectively, on the same side.

It is observed that oxygen (air) exposure forms different oxidized phosphorene configurations following the dissociation of oxygen molecules. In principle, the dissociation can occur by either a direct or indirect mechanism depending on the activation energy that could be provided either thermally or by light [37]. As an example, an activation energy of 0.54 eV is required to form surface dangling oxygen. This configuration can be a starting point for the formation of a bridging oxygen motif involving an activation energy of 0.69 eV. Consequently, for controllably fabricating half-oxidized phosphorene samples with a designated conformer, three major parameters are simultaneously required, namely oxygen concentration, light intensity and temperature.

After geometry optimization, the structural data characterizing the six conformers are given in figure 2. It results that the $P_1 - O^A$ bond length is 1.58 Å in all the configurations. For the $P_2O_u^B$, $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$ configurations, O^B -atoms decorate their corresponding P -atoms without breaking the $P-P$ bonds. Compared to pure phosphorene, the oxidation does not bring significant changes in the bond lengths between

$P-P$ atoms as they take the three following values: 2.26 Å, 2.28 Å and 2.30 Å (see figure 2). The situation is different for the remaining conformers $P_2O_d^B$, $P_3O_u^B$ and $P_4O_u^B$. Indeed, O^B adatoms occupy a position close to the $P-P$ bond center and break the native $P-P$ bond by forming a bridge between the two P -atoms. The resulting interatomic distances $P-O^B$ are as follows: $d_{P,O^B} = 1.78$ Å and $d_{P,O^B} = 1.74$ Å in $P_2O_d^B$ configuration, $d_{P,O^B} = 1.74$ Å and $d_{P,O^B} = 1.78$ Å for the $P_3O_u^B$ configuration and finally $d_{P,O^B} = 1.74$ Å and $d_{P,O^B} = 1.78$ Å in $P_4O_u^B$ configuration. For these three conformers where O^B occupies a bridging position, P atoms keep the values of $P-P$ bond lengths found in pure phosphorene as shown in figure 2 except for the P atoms involved in the bonding with O^B atoms, where the distance d_{P-P} is increased from 2.22 Å in pure phosphorene to 2.28 Å.

Similar to pure phosphorene, the six conformers have puckered structures with different buckling parameters Δ depending remarkably on the arrangement of O atoms. The $P_2O_u^B$ conformer has the lowest buckled structure $\Delta = 1.97$ Å which corresponds to a small decrease of 6.6% with respect $\Delta = 2.11$ Å of the pristine conformer. This is obvious as the P_1 and P_2 atoms involved in $P = O$ bonds get dragged into the lattice in the z -direction, minimizing the buckling between (P_1, P_2) - and (P_3, P_4) -planes. In $P_4O_d^B$ configuration, the buckling parameter is 2.12 Å followed by $P_3O_d^B$ configuration with $\Delta = 2.38$ Å. For these two structures, the height Δ corresponds to the perpendicular distance between the two different planes of undecorated phosphorous, namely (P_2, P_3) in $P_4O_d^B$ and (P_2, P_4) in $P_3O_d^B$. A buckle height of 2.60 Å and 2.63 Å is found for $P_4O_u^B$ and $P_2O_d^B$ conformers respectively. The more pronounced puckering $\Delta = 2.80$ Å is found for the $P_3O_u^B$ configuration. It follows that the buckling is stronger in structures with bridging oxygens than those with dangling oxygen motifs. This result is in good agreement with [37] reporting that the phosphorus atoms involved in $P = O$ bonds get dragged into the lattice, leading to a minimal deformation in the structure.

3.2. Energetic stability

For a thermodynamic stability analysis of the six O -functionalized structures described above, we evaluate the binding energy E_B . The energy E_B is defined as the difference between the total energy E_T of the oxidized system and the sum of the energies of pure phosphorene E_{Ph} and the oxygen molecule E_{O_2} . It is expressed in [37] as follows:

$$E_B = \frac{1}{n_O} \left(E_T - E_{Ph} - \frac{n_O}{2} E_{O_2} \right),$$

where n_O is the number of O atoms in the supercell under consideration. All the calculated binding energies reported in table 1 are negative and the oxygen atoms are bound with a significant energy larger than 1 eV. The structures are more stable when E_B is more negative. The configuration $P_3O_d^B$ presents the lowest energy structure as it has the highest absolute

⁴ To reduce the notation of the studied configurations, we omit the first part, namely, $P_1O_u^A$ as it is fixed in the six first structures. As an example, instead of using $P_1O_u^A P_2O_u^B$ or $P_1O_u^A P_4O_d^B$ we abbreviate them to $P_2O_u^B$ and $P_4O_d^B$ respectively.

Table 1. The buckling Δ in Å, the binding E_b and the gap energies E_g all in eV of the the six configurations.

Configurations	$P_2O_u^B$	$P_2O_d^B$	$P_3O_u^B$	$P_3O_d^B$	$P_4O_u^B$	$P_4O_d^B$
Buckling Δ	1.97	2.63	2.80	2.38	2.60	2.12
Binding E_b	-1.34	-1.41	-1.29	-1.62	-1.53	-1.581
Gap E_g (GGA)	0.64	1.56	1.57	1.55	1.36	0.54
Gap E_g (GW)	1.19	2.73	2.88	2.38	2.41	1.33

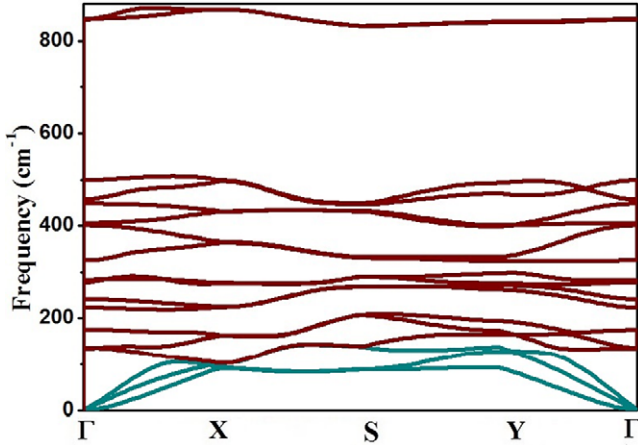


Figure 4. Frequencies of the three acoustic (blue) and 15 optical (red) modes of the phosphorene oxide.

value of binding energy. The second lowest energy configuration is the $P_4O_d^B$ configuration. The difference in binding energy between the $P_4O_u^B$ and $P_3O_d^B$ configurations is 90 meV in favor of $P_3O_d^B$. The difference is more pronounced, namely 210 meV, 280 meV and 330 meV for $P_2O_d^B$, $P_2O_u^B$ and $P_3O_u^B$, respectively. Thus, in agreement with the result in [37], the oxygen chemisorption is an exothermic process despite the formation of interstitial oxygen bridges in the structural lattice of some configurations. Moreover, the structures within dangling position are energetically more favorable than the systems with bridge position.

Figure 4 displays the phonon dispersion of the most stable structure $P_3O_d^B$. As expected, three acoustic branches and 15 optical ones are found. A zoom on the curves shows that all the optical eigenmodes are not degenerate at the Γ -point while some degenerate branches are observed at X or S points. The absence of imaginary frequency along any high-symmetry direction of the Brillouin zone confirms the lattice dynamical stability of the $P_3O_d^B$ structure. Like pure phosphorene [48], both the longitudinal (LA) and the transverse (TA) acoustic branches in figure 4 have a linear phonon dispersion in the vicinity of the Γ -point. Analysis of the curves shows that the optical mode, with the calculated value 134.5 cm^{-1} at the Γ -point, falls in the frequency range of acoustic modes. Finally, unlike pure phosphorene with maximum vibrational frequency at $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$, the highest vibrational frequency is observed at $\sim 872.08 \text{ cm}^{-1}$ in the $P_3O_d^B$ configuration.

Table 2. Charge distribution on the atoms of the conformers; (+eV) denotes lost electrons while (-eV) denotes gained electrons.

	P_1	P_2	P_3	P_4	O^A	O^B
$P_2O_u^B$	+1.75	+1.73	+0.016	-0.014	-1.73	-1.73
$P_2O_d^B$	+1.71	+1.11	+1.10	-0.04	-1.82	-2.10
$P_3O_u^B$	+1.66	+1.21	+1.04	-0.016	-1.81	-2.07
$P_3O_d^B$	+1.61	+0.18	+1.64	+0.16	-1.79	-1.80
$P_4O_u^B$	+2.70	+0.11	-0.022	+1.02	-1.73	-2.08
$P_4O_d^B$	+1.72	+0.10	+0.10	+1.67	-1.78	-1.78

3.3. Charge transfer

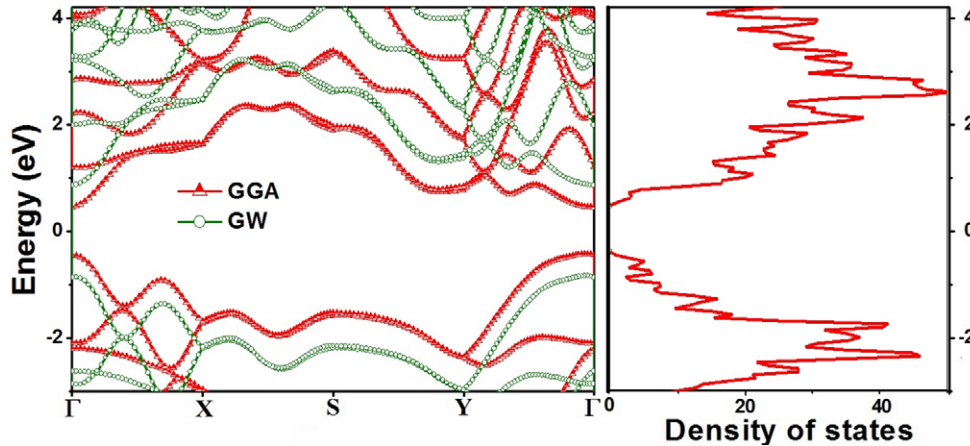
To give more information about the interaction between different atoms, we perform an examination of the charge density distribution using Bader charge analysis [49]. The calculated charges located on each atom of the unit cell are reported in table 2 for the six configurations.

In the $P_4O_d^B$ and $P_3O_d^B$ configurations, all the P-atoms donate electronic charges to their neighbors while the O^A and O^B atoms attract the lone pair of their adjacent P-atoms leading to an excess of negative charge localized on the O-atoms. This character of charge transfer is due to the electronegativity difference among the atoms. Indeed, the Pauling electronegativity of the P-atom ($\eta_P = 2.19$) is lower than the O-atom that has the value $\eta_O = 3.44$. In these configurations, the bonds ($P = O$) are short, strong and polar.

The situation is quite similar in $P_2O_u^B$, $P_2O_d^B$, $P_3O_u^B$ and $P_4O_u^B$ with a very small amount of electronic charge transferred towards P_3 in the $P_4O_u^B$ configurations and towards P_4 in the $P_2O_u^B$, $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$ configurations as reported in table 2. For $P_2O_u^B$, the charge transfer from P atoms in the upper half-layer to P atoms in the lower half-layer is mainly due to the adsorption of oxygen only on upper half-layer phosphorene. As listed in table 2, the P_4 -atom gains $-0.014 |e|$ while P_1 , P_2 and P_3 donate 1.75, 1.73, and 0.016 electrons, respectively, to their nearest neighbors. In $P_2O_d^B$, $P_3O_u^B$ and $P_4O_u^B$ structures, the bridging oxygen bond is the main one responsible for charge transferred towards P-atoms. Indeed, the O^B -atoms penetrate into the lattice by breaking one native P-P bond and changing the local environment. Thus, the two phosphorous atoms, involved in the bridging oxygen bond, become linked to only two P-atoms and the adsorbed O^B -atom instead of their three adjacent P-atoms. As an example, in the $P_3O_u^B$ configuration where O^B forms a bridge between P_2 and P_3 , the charge

Table 3. The in-plane stiffness Υ in J m^{-2} and Poisson ratio ν of pure and O -functionalized phosphorene along the Cartesian axis x and y .

Configurations		Pure	$P_2O_d^B$	$P_2O_u^B$	$P_3O_u^B$	$P_3O_d^B$	$P_4O_d^B$	$P_4O_u^B$
Young modulus	Υ_x	20.7	33.3	40.662	20.6	59.4	44.8	51.9
	Υ_y	92.15	85	69.792	115.7	47.2	72.35	75
Poisson ratio	ν_x	0.165	0.018	0.22	0.047	0.26	-0.017	0.16
	ν_y	0.73	0.046	0.38	0.26	0.18	-0.028	0.23

**Figure 5.** Pure phosphorene: electronic band structure using GGA and GW and its corresponding GGA density of states.

transfer to P_4 occurs with a very small magnitude of 0.016e compared to the lost electronic charges 1.66e, 1.21e, 1.04e on the P_1 , P_2 and P_3 atoms, respectively, and the gained electronic charges 1.81e and 2.07e on O^A and O^B atoms.

3.4. Elastic constants

To assess the mechanical response of the conformers, we calculate the in-plane stiffness parameters Υ and the Poisson's ratio ν reported in table 3 using the energy-versus-strain method described for anisotropic systems in [50] and references therein.

The first analysis shows that both Young modulus and Poisson's ratio are sensitively dependent on direction. For pure phosphorene, the Poisson's ratio along the x and y directions are, respectively, 0.165 and 0.73 in good agreement with $\nu_x = 0.2$ and $\nu_y = 0.7$ obtained in [14]. The in-plane stiffness along the armchair and zigzag directions are $\Upsilon_x = 20.7 \text{ J m}^{-2}$ and $\Upsilon_y = 92.15 \text{ J m}^{-2}$, respectively. These calculated values are consistent with $\Upsilon_x = 24.42$ and $\Upsilon_y = 92.13 \text{ J m}^{-2}$ obtained in [51] for a thickness $h = 5.55 \text{ \AA}$.

For Young's modulus, two pieces of qualitative information can be reported. First, in contrast to all the O -functionalized structures where the Young's modulus in the armchair direction is much less than those in the zigzag direction, the $P_3O_d^B$ configuration exhibits the maximal value of 59.4 J m^{-2} along its armchair direction and the minimal value of 47.2 J m^{-2} along its zigzag direction. This reveals that it is more difficult to apply strain in the zigzag direction than the armchair direction in all the structures except $P_3O_d^B$ that behaves oppositely. Then, notice that the $P_3O_u^B$ conformer has the smallest in-plane

stiffness along the x -direction and the highest Υ_y along the y -direction. Thus, the anisotropic feature is more evident for the $P_3O_u^B$ conformer that exhibits the highest buckling parameter as shown before.

Under 50% oxidation, the Poisson ratio for all the systems did not exceed 0.5, the value for perfectly incompressible materials. It follows that all the oxidized conformers can conserve volume well under uniaxial strains. For the $P_4O_d^B$, the parameter ν takes a negative value along its zigzag and armchair directions. This relevant property occurs in auxetic materials that show a lateral extension when they are stretched [52, 53]. It follows that phosphorene oxide in its $P_4O_d^B$ configuration becomes more dense at the site of impact and therefore more resistant to indentations. Comparing the structures with positive ν , it follows that $P_3O_d^B$ and $P_2O_u^B$ conformers display the highest values of ν along the x and y directions, respectively, while the $P_2O_d^B$ conformer presents the smallest values of ν , which is nearly zero, along both the x and y directions.

3.5. Electronic properties

Pristine phosphorene is a semiconductor with a direct band gap of 0.91 eV found using the PBE functional [14, 54]. In the present paper, two different theoretical approaches are used to calculate the band gaps.

For pure phosphorene, the standard GGA calculations give a direct band gap of $E_g^{\text{Ph}}(\text{GGA}) = 0.89 \text{ eV}$ in good agreement with [14, 54]. To reproduce a band gap in accordance with the experimental measurements, an advanced technique, namely the many-body perturbation theory

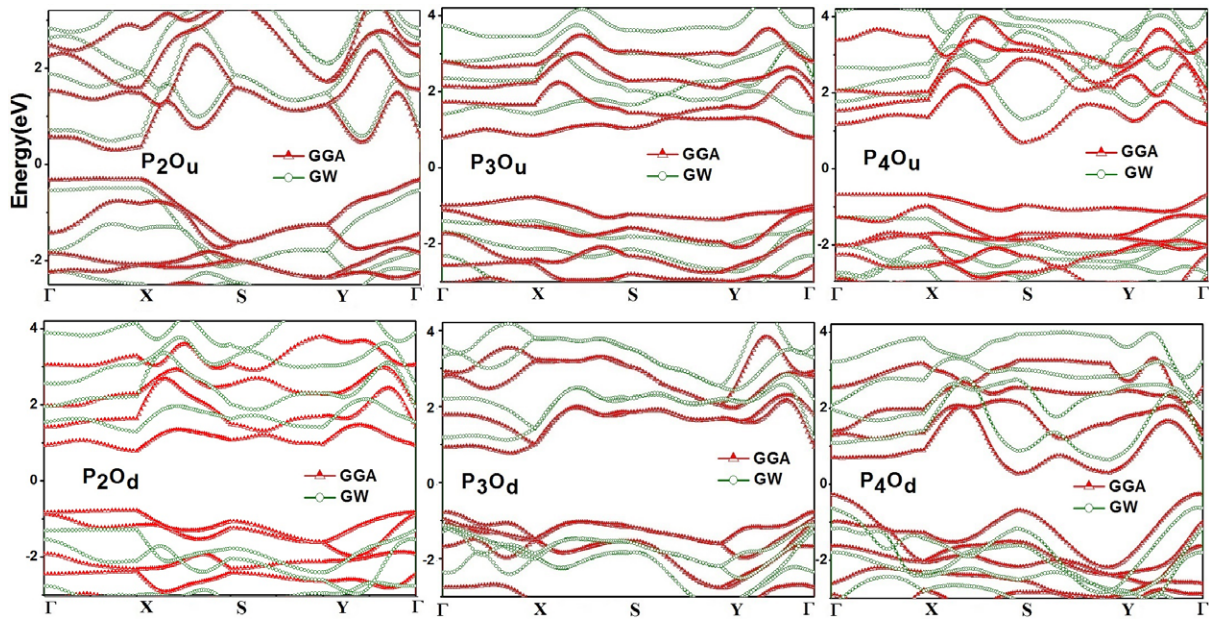


Figure 6. Electronic band structures of the six *O*-phosphorene conformers obtained using GGA and GW approximations. The point Γ , X , S and Y are defined as $(0, 0, 0)$, $(0.5, 0, 0)$, $(0.5, 0.5, 0)$ and $(0, 0.5, 0)$ in the k -space.

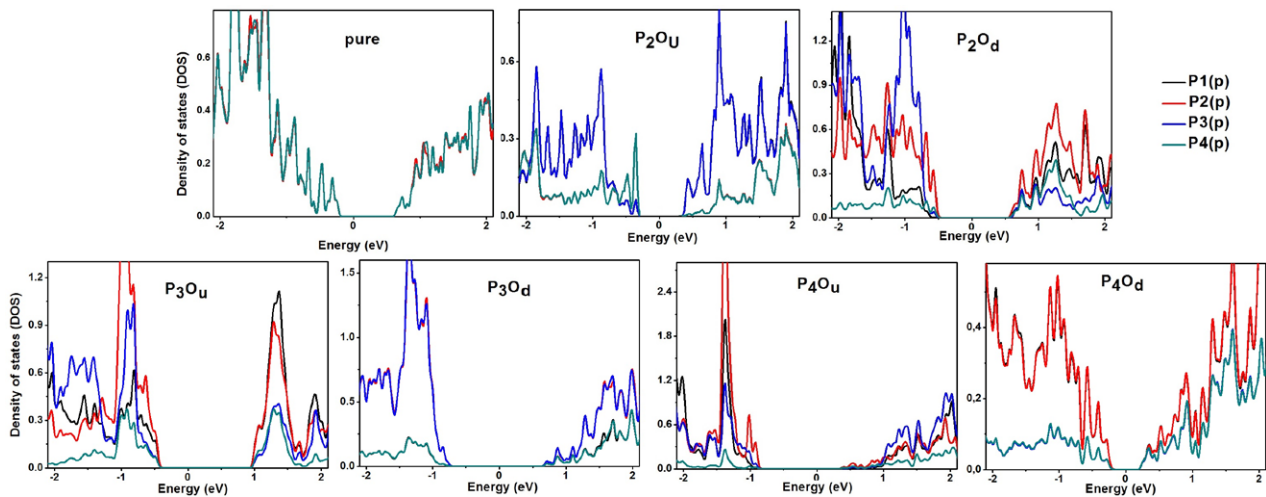


Figure 7. The projected density of states of p -orbitals corresponding to P_1 , P_2 , P_3 and P_4 of the unit cell.

within the GW approximation, is employed. Using this technique, the gap is corrected to $E_g^{\text{Ph}}(\text{GW}) = 1.72$ eV as shown in figure 5.

For *O*-functionalized conformers, the oxidation induces a band gap modulation (figure 6). As listed in table 1, GGA calculations show that $E_g^{\text{Ph}}(\text{GGA})$ is lowered to 0.54 eV and 0.64 eV in $P_4O_d^B$ and $P_2O_u^B$, respectively, while larger gaps of 1.36, 1.55, 1.56 and 1.57 eV, are obtained for $P_4O_u^B$, $P_3O_d^B$, $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$, respectively. A quite similar behavior is found using the GW approximation with a slight change in the order of the band gap of the structures. Indeed, $E_g^{\text{Ph}}(\text{GW})$ is lowered to 1.19 and 1.33 eV calculated for $P_2O_u^B$ and $P_4O_d^B$ as obtained using GGA but with a reverse order for the conformer. Then, $E_g^{\text{Ph}}(\text{GW})$ increases to the band gaps 2.38, 2.41, 2.73 and 2.88 eV corresponding to $P_3O_d^B$, $P_4O_u^B$, $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$, respectively.

The band analysis indicates that apart from the $P_2O_d^B$ conformer that shows a direct band gap in both GGA and GW approximations locating at the X point of the Brillouin zone, all the other *O*-functionalized conformations have an indirect band gap.

For a reliable description of the electronic structure, figure 7 displays the corresponding electronic projected density of states in each configuration around the Fermi level. It appears that the main contribution originates mainly from p -states of the P -atoms and all the other states' atoms do not play a significant role near the Fermi Level. Therefore, the plot in figure 7 considers only the p -orbitals of the four P -atoms in the unit cell.

In pure phosphorene, the p -orbitals corresponding to the four P -atoms (P_1 , P_2 , P_3 and P_4) of the unit cell are all the same. For the P_2O_d configuration, it is clear that the states around the Fermi level belong mainly to $P_2(p)$ orbitals in the

valence band and to both $P_2(p)$ and $P_1(p)$ orbitals in the conduction band. The projected density of states of the $P_2O_d^B$ configuration reveals that near the Fermi level, the upper energy levels of the valence band are primarily contributed by both the p -orbitals of P_2 and P_4 atoms, while the lower energy of the conduction band is formed by the p -orbitals of P_1 and P_3 atoms. For the two conformers where O^B is on the atom P_3 , it is found that both the conduction band minimum and the valence band maximum are determined equally by the $P_2(p)$ and $P_3(p)$ orbitals in $P_3O_d^B$ and by the $P_1(p)$ and $P_2(p)$ orbitals in $P_3O_u^B$ configurations. The same behavior is obtained for the $P_4O_d^B$ conformer in the conduction band, however the energy states around the Fermi level in the valence band belong mainly to the four $P(p)$ orbitals as they are all overlapped in this region. In the $P_4O_u^B$ configuration, only $P_3(p)$ orbitals and $P_2(p)$ orbitals introduce states in the valence band and in the conduction band, respectively, near the Fermi level.

4. Conclusion

In the present work, we have reported, on the basis of first principles density functional based calculations, the effect of O -functionalization on the electronic and elastic properties of phosphorene. It is shown that oxidation with a 50% coverage can lead to six possible configurations where three structures have bridging oxygens. The binding energies reveal that all the new conformers are stable and those within dangling position of O -atoms are energetically more favorable. Using both GGA and GW approximations, the calculated band gaps depend on the oxygen arrangement as it is shifted to larger or lower gaps compared to pristine phosphorene. In the six configurations, the Poisson ratio does not exceed 0.5, the value for perfectly incompressible materials. Moreover, the calculated values of Young's modulus reveal that it is more difficult to apply strain in the zigzag direction than the armchair direction in all the structures except $P_3O_d^B$ that behaves oppositely. The overall results of this work suggest that oxidation can be used to modify the band gap and elastic constants for the design of phosphorene-based nanodevices in nanomechanics and nonoelectronics.

Acknowledgment

L B Drissi would like to thank Prof N Binggeli for discussions. L B Drissi, S Sadki and K Sadki would like to acknowledge financial support from the Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique" (CNRST) – Morocco.

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 *Science* **306** 666
 [2] Liu C-C, Feng W and Yao Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
 [3] Ni Z, Liu Q, Tang K, Zheng J, Zhou J, Qin R, Gao Z, Yu D and Lu J 2011 *Nano Lett.* **12** 113
 [4] Drissi L B, Saidi E H, Bousmina M and Fassi-Fehri O 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 485502

[5] Drissi L B and Ramadan F Z 2015 *Physica E* **68** 38
 [6] Pacilé D, Meyer J C, Girit Ç Ö and Zettl A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 133107
 [7] Lin Y and Connell J W 2012 *Nanoscale* **4** 6908
 [8] Ataca C, Sahin H and Ciraci S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 8983
 [9] Chang T R, Lin H, Jeng H T and Bansil A 2014 *Sci. Rep.* **4** 6270
 [10] Wang Y, Fan X and Sun J 2009 *Mater. Lett.* **63** 350
 [11] Wu J, Shen X, Jiang L, Wang K and Chen K 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 2826
 [12] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Tomanek D and Ye P D 2014 *ACS. Nano* **8** 4033
 [13] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H and Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
 [14] Peng X, Wei Q and Copple A 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085402
 [15] Qiao J, Kong X, Hu Z-X, Yang F and Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
 [16] Warschauer D 1963 *Appl. Phys.* **34** 1853
 [17] Das S, Zhang W, Demarteau M, Hoffmann A, Dubey M and Roelofs A K 2014 *Nano. Lett.* **14** 5733
 [18] Tran V, Soklaski R, Liang Y and Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235319
 [19] Kou L, Frauenheim T and Chen C 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2675
 [20] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V and Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
 [21] Fei R X, Faghaninia A, Soklaski R, Yan J A, Lo C and Yang L 2014 *Nano. Lett.* **14** 6393
 [22] Rodin A S, Carvalho A and Castro A H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 176801
 [23] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, Piner R D, Dommett G H B, Evmenenko G, Nguyen S T and Ruoff R S 2007 *Nature* **448** 457
 [24] Wang Y and Ding Y 2013 *Phys. Status Solidi RRL* **7** 410
 [25] Leenaerts O, Peelaers H, Hernandez-Nieves A D, Partoens B and Peeters F M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 195436
 [26] Lew L C, Sandberg E, Aga R S and Farajian A A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 163114
 [27] Drissi L B, Sadki K, El Yahyaoui F, Saidi E H, Bousmina M and Fassi-Fehri O 2015 *Comput. Mater. Sci.* **96** 165
 [28] Nair R R et al 2010 *Small* **6** 2877
 [29] Ding Y and Wang Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 083102
 [30] Drissi L B, Ramadan F, Saidi E H, Bousmina M and Fassi-Fehri O 2013 *J. Phys. Soc. Japan* **82** 104711
 [31] Koenig S P, Doganov R A, Schmidt H, Neto A H C and Ozyilmaz B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103106
 [32] Castellanos-Gomez A et al 2014 *2D Mater.* **1** 025001
 [33] Wood J D, Wells S A, Jariwala D, Chen K-S, Cho E-K, Sangwan V K, Liu X, Lauhon L J, Marks T J and Hersam M C 2014 *Nano Lett.* **14** 6964
 [34] Kim J S, Liu Y, Zhu W, Kim S, Wu D, Tao L and Akinwande D 2015 *Sci. Rep.* **5** 8989
 [35] Island J O, Steele G A, van der Zant H S J and Castellanos-Gomez A 2015 *2D Mater.* **2** 011002
 [36] Favron A, Gaufrés E, Fossard F, Phaneuf-L'Heureux A-L, Tang N Y-W, Lévesque P L, Loiseau A, Leonelli R, Francoeur S and Martel R 2015 *Nat. Mater.* **14** 826
 [37] Ziletti A, Carvalho A, Campbell D K, Coker D F and Castro A H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 046801
 [38] Wang G, Pandey R and Karna S P 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 173104
 [39] Ziletti A, Carvalho A, Trevisanutto P E, Campbell D K, Coker D F and Castro A H 2015 *Phys. Rev. B* **91** 085407
 [40] Edmonds M T, Tadich A, Carvalho A, Ziletti A, O'Donnell K M, Koenig S P, Coker D F, Özyilmaz B, Castro A H and Fuhrer M S 2015 *Appl. Mater. Interface* **7** 14557
 [41] Giannozzi P et al 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502

- [42] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [43] Hedin L and Lundquist S 1970 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4** 2064
- [44] Onida G, Reining L and Rubio A 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 601
- [45] Marini A, Hogan C, Grüning M and Varsano D 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 1392
- [46] Fetter A L and Walecka J D 2003 *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (New York: Dover)
- [47] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [48] Wang G, Pandey R and Karna S P 2015 *Nanoscale* **7** 524
- [49] Bader R F W 1991 *Chem. Rev.* **91** 893
- [50] Drissi L B and Sadki K 2015 *Mech. Mater.* **89** 151
- [51] Wei Q and Peng X 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 251915
- [52] Cadelano E, Palla P L, Giordano S and Colombo L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 235414
- [53] Evans K E and Alderson A 2000 *Adv. Mater.* **12** 617
- [54] Li Q F, Wan X G, Duan C G and Kuo J L 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 465302

Contribution 2

Phosphorene under strain :electronic,
mechanical and piezoelectric responses :
Journal of Physics and Chemistry of Solids
112, 137-142, (2018).

Résumé

Le phosphorène a été isolé expérimentalement en 2014 par exfoliation mécanique du phosphore noir suivie par une gravure au plasma. Par ailleurs, le phosphorène possède un caractère anisotrope qui le distingue des autres matériaux tel que le silicène, la nitrure de bore hexagonal, le germanène. Il est semi-conducteur avec un gap direct. En outre, le phosphorène présente également un gap optique de 1.2 eV avec une énergie de liaison du premier exciton de 0.8 eV le long de la direction fauteuil. Les calculs théoriques indiquent que le phosphorène possède une capacité spécifique théorique élevée de 2596 mAh/g supérieure à 540 mAh/g obtenu pour le graphène, et un potentiel de décharge de 0.4 – 1.2 V. De plus, le phosphorène peut supporter une déformation de traction allant jusqu'à 27% et 30% le long des directions zigzag et fauteuil, respectivement ce qui rend ce matériau très favorable pour les applications de transistors à effet de champ (FET).

Dans ce second travail, nous avons étudié l'effet de la déformation sur les propriétés électroniques, mécanique, et piézoélectrique du phosphorène pur. Nous avons trouvé que la déformation uniaxiale est un moyen efficace pour moduler et ajuster la largeur du gap pour ce matériau. Notre résultat a montré ainsi que le phosphorène acquiert une transition semi-conducteur/métal quand une déformation de 26% et 29% est appliquée le long de la direction zigzag et fauteuil, respectivement. De plus, le phosphorène conserve sa stabilité structurale à une déformation de 21% et 29% le long de la direction zigzag et fauteuil, et l'anisotropie est très prononcée pour le module de Young, le coefficient de Poisson, et la température de Debye. En particulier, pour le coefficient de Poisson a des valeurs négatives, ce qui révèle un caractère auxétique pour le phosphorène.



Phosphorene under strain: electronic, mechanical and piezoelectric responses



L.B. Drissi^{a,b,*}, S. Sadki^a, K. Sadki^a

^a LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco

^b CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:

Phosphorene
Piezoelectric response
Mechanical properties
Strain effect
Debye temperature

ABSTRACT

Structural, electronic, elastic and piezoelectric properties of pure phosphorene under in-plane strain are investigated using first-principles calculations based on density functional theory. The two critical yielding points are determined along armchair and zigzag directions. It is shown that the buckling, the band gap and the charge transfer can be controlled under strains. A semiconductor to metallic transition is observed in metastable region. Polar plots of Young's modulus, Poisson ratio, sound velocities and Debye temperature exhibit evident anisotropic feature of phosphorene and indicate auxetic behavior for some angles θ . Our calculations show also that phosphorene has both in-plane and out-of-plane piezoelectric responses comparable to known 2D materials. The findings of this work reveal the great potential of pure phosphorene in nanomechanical applications.

1. Introduction

The 3D phosphorus has several allotropes namely, white, red, violet, black and blue phosphorus. At ambient temperature and pressure, black phosphorus (BP) is the more thermodynamically stable phase of phosphorus [1,2]. It was synthesized a long time ago during the change of white phosphorus to red phosphorus under specific circumstances [3]. Black phosphorus is a layered material with layers stacked by van der Waals interactions [4]. This makes intercalation of ions between its layers possible [5].

Very recently, phosphorene was synthesized through mechanical cleavage of black phosphorus followed by a plasma-assisted thinning process [6]. This individual sheet is a p-type semiconductor [7] with direct band gap of 1.52 eV [8]. Phosphorene is chemically inert and has great transport properties [9]. Along the zigzag direction, phosphorene appears as a bilayer material because of its highly puckered structure along the armchair direction [10]. This distinguished geometric characteristic is mainly responsible for highly anisotropic transport in physical properties of phosphorene along its two armchair and zigzag directions [11] with preference to armchair direction [12]. Correlated phenomena play important role in black phosphorus at high pressures with T_c above 10K [13].

Up to now, besides graphene, phosphorene is the only stable elemental 2D material which can be mechanically exfoliated in

experiments [14]. Since its isolation, phosphorene shows remarkable properties superior to its other 2D counterparts. The current I_{on}/I_{off} ratio measured in phosphorene based field effect transistor is up to 10^5 [13], very larger than the one measured in graphene [15]. The carrier mobility $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is higher than MoS_2 based devices [16,17]. Moreover, phosphorene exhibits a high theoretical specific capacity of 2596 mAh/g greater than 540 mAh/g and 1672 mAh/g reported for graphene and sulfur respectively [18,19]. Its discharge potential range of 0.4–1.2V is smaller than graphene with 1.22V [20] and 2.1V obtained for lithium/sulfur battery [21]. In the presence of incident light polarized along the armchair direction, the optical absorption spectra of phosphorene indicates a large exciton binding energy of 800 meV at 1.2eV [22]. Additionally, phosphorene is viable linear polarizer as it absorbs infrared light and part of visible light polarized along its armchair direction and is transparent to light polarized along its zigzag direction [22,23].

In phosphorene, Young modulus is maximal along the zigzag direction and minimal along the armchair one [24,25]. The obtained values are much smaller than isotropic graphene (340 Nm^{-1}) [26]. Under uniaxial tensile strain applied along the zigzag direction, phosphorene shows a negative out-of-plane Poisson's ratio of -0.027 [27,28]. Moreover, phosphorene can sustain tensile strain up to 27% and 30% along zigzag and armchair directions, respectively [9,29,30] which makes this material very favorable in practical large-magnitude-strain engineering. Very small strain of 7% (8%) along x-axis (y-axis), switches the gap in

* Corresponding author.

E-mail address: ldrissi@fsr.ac.ma (L.B. Drissi).

phosphorene from direct to indirect [30], while this direct-indirect transition occurs at higher value of 14% for isotropic biaxial tensile strain [31,32]. Using HSE06 approximation, a maximum band gap value of 1.82eV is observed for 5% strained phosphorene in zigzag direction [33]. The phonon dispersion in the high-symmetry directions of the first Brillouin zone indicates that longitudinal and transverse acoustic phonon velocity, along the zigzag direction, are 1.33 times faster and 1.18 times slower, respectively, compared to the armchair direction [6,34].

Interestingly, 2D materials show piezoelectric property due to their non-centrosymmetric point group [35]. The ability of these materials to transform mechanical energy into electrical energy make them promising for nanoelectromechanical applications [36,37]. To engineer piezoelectric into non piezoelectric materials like graphene, different approaches were considered such as creating holes of a specific symmetry [38], foreign atoms adsorption [39] and surface co-decorations [35].

So motivated by the influence of the strain on the properties of two-dimensional materials as well as by the interest to determine elastic constants and piezoelectric response for mechanical applications, there is a compelling necessity to investigate the phosphorene sheet under strain. In this work, electronic, mechanical and piezoelectric properties of pure phosphorene under in-plane strain are studied. It is found that uniaxial strains modulate the band gap, the buckling parameter and local charge in elastic and metastable regions. A metallic character is observed in plastic range. The examination of Young modulus, Poisson ratio, the speed of compression and shear waves as well as Debye temperature shows their high dependence on θ -directions. It is also shown that phosphorene is intrinsically piezoelectric and exhibits both in plane and out of plane coefficients.

This paper is organized as follows. Section 2 presents computational details. The results are reported and discussed in section 3. The conclusion is given in the last section.

2. Computational details

Total energy calculations are executed using generalized gradient approximation (GGA) for exchange-correlation potential with Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional [40] as implemented in Quantum espresso (QE) simulation package [41]. A cutoff energy of 70Ry is employed for the plane wave expansion of the wave function. The Brillouin zone is sampled with $14 \times 12 \times 1$ Monkhorst-Pack k-point mesh. In order to calculate the elastic constants, we apply a set of four types of deformations, namely uniaxial strain along x and y directions, hydrostatic planar deformation and shear deformation to a (6×4) supercell that contains 96 phosphore atoms and 48 O-atoms. The Cartesian coordinates are set with x-direction parallel with the pucker and y-direction perpendicular to the pucker. In this case, The strain energy density is defined as $E_s = (E_{tot} - E_0)$ where E_{tot} is the total energy of the strained system and E_0 is the total energy of the strain-free system. The mechanical responses of the structures are obtained using the method energy-vs-strain described for anisotropic systems in Ref. [42] and references therein. For stretch or compression of the lattice, the strain ϵ varies near the equilibrium positions in the range $-5\% \leq \epsilon_{xx} \leq 5\%$, $-5\% \leq \epsilon_{yy} \leq 5\%$ and $-5\% \leq \epsilon_{xy} \leq 5\%$ with an increment of 0.5% to warrant that the linear elastic regime is carefully explored. To determine yielding points and explore the effect of strain on geometric structure and gap energy, the magnitude of the strain parameter is increased in steps of 0.001 up to a maximum strain of 0.43 and 0.82 in zigzag- and armchair-direction respectively. The criteria for the convergence of electronic and ionic optimization for all computation were set to 10^{-5} eV and 0.01eV/Å, correspondingly. Partial atomic charges, defined as the net atomic charges, are calculated by using the Bader charge analysis method with a convergence on all parameters [43]. Recall that the partial atomic charges are real positive numbers that lead to quantify the distribution of electron density in each atom.

On the other hand, piezoelectric elements e_{ij} are calculated from

Berry's Phase approximation by applying uniaxial strain that ranges from -0.010 to 0.015 with increasing steps of 0.0025 . In particular, using Maxwell relations, the piezoelectric effect in 2D material is expressed by tow tensor; the third-rank piezoelectric stress and strain tensors e_{ijk} and d_{ijk} , defined as:

$$e_{ijk} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_{jk}} \right)_{E,T} = - \left(\frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial E_i} \right)_{E,T}, \quad d_{ijk} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}} \right)_{E,T} = \left(\frac{\partial \epsilon_{jk}}{\partial E_i} \right)_{\sigma,T}$$

where P_i , E_i , σ_{jk} and ϵ_{jk} are the surface polarization along i-direction i , the macroscopic electric field, stress tensor and strain tensor, respectively, where $i, j, k = 1, 2, 3$, related to x, y, and z axes, respectively. The Voigt notation limits the number of indices to two and the symmetry reduces the number of independent components to only e_{11} and e_{31} in the case of phosphorene.

After deducing the polarization P_i from the Berry phase calculation, the piezoelectric coefficient e_{11} and e_{31} are obtained by fitting the polarization change per unit area corresponding to the following equations:

$$P_1(\epsilon_{11}) - P_1(0) = e_{11}\epsilon_{11}, \quad \text{and} \quad P_3(\epsilon_{11}) - P_3(0) = e_{31}\epsilon_{11}.$$

3. Results and discussion

Phosphorene is high buckled material with hexagonal structure composed of four P atoms per unit cell as shown in Fig. 1 with x and y axes corresponding to armchair and zigzag directions, respectively [25]. There are two bond lengths, associated to (1) horizontal bonds of 2.22\AA separating two P-atoms in the same plane with a bond angle $P_1\hat{P}_2P_1$ of 95.95° and (2) bonds of 2.26° connecting upper P-planes to lower P-planes with a bond angle $P_1\hat{P}_2P_3$ of 104.017° [9]. These structural data of pure phosphorene are in good with previous works [31,33] confirming the accuracy of our calculations. In phosphorene, the buckling parameter is 2.11\AA along the armchair direction. It is defined as the difference between the Cartesian coordinates z of the upper (P_1, P_2) -plane and the lower (P_3, P_4) -plane as shown in Fig. 1. The peculiar geometric characteristic of phosphorene leads to highly anisotropic transport in electric, optic, and thermal properties along its two main directions [11].

To describe instability of pure phosphorene system under strain, Fig. 2 displays the variation in strain energy and tensile force as function of zigzag and armchair strains. Table 1 reports the values of critical strain points ϵ_{C1} and ϵ_{C2} that correspond to the maxima of stress and strain energy curve, respectively as presented in Fig. 2. These two points take higher values along armchair direction compared to zigzag one. For strain with higher values than the first critical point ϵ_{C1} , tensile force starts to decrease, which means that the expansion of the structure requires smaller tension. In this region, wave vectors of longitudinal acoustic modes begin to turn into imaginary which is the signature of phonon instability. The curve of strain energy E_s drops at the yielding point ϵ_{C2} which reveals that the elastic range ends faster along zigzag direction compared to armchair one. Pure phosphorene is in a metastable state and its honeycomb structure is preserved for $\epsilon_{C1} < \epsilon < \epsilon_{C2}$. Notice that this region is more significant along armchair direction where $(\epsilon_{C1}^{ar}, \epsilon_{C2}^{ar}) = (0.29, 0.74)$ compared to $(\epsilon_{C1}^{zig}, \epsilon_{C2}^{zig}) = (0.21, 0.33)$ obtained along zigzag direction showing that armchair direction can withstand much higher strain than the zigzag direction in good agreement with [9]. In the plastic range, that occurs after yielding point ($\epsilon > \epsilon_{C2}$), hexagons are lengthened regularly along the direction of deformation. Critical strains of phosphorene in both zigzag and armchair directions are much higher compared to other 2D hexagonal materials such as graphene, silicene, MoS₂ and borophene [44]. Consequently, phosphorene is a super flexible material.

Recall that buckling parameter and band gap energy of strain-less phosphorene are 2.11\AA and 0.89eV , respectively [25]. Fig. 3 illustrates their variation in the elastic deformation range as functions of uniaxial strains ϵ_x and ϵ_y . The band gap reaches its maximum of 1.10 eV at 6% in

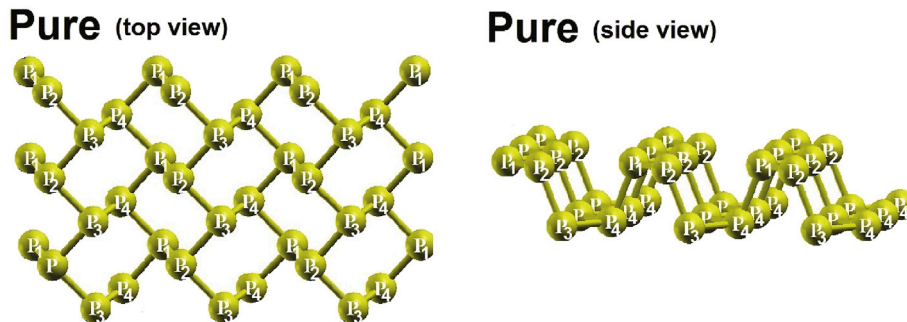


Fig. 1. Optimized configuration of pure phosphorene. Top view illustrating P₁, P₂, P₃ and P₄ the atoms of the basic unit cell and, perspective view showing the buckling between (P₁, P₂)-plane and (P₃, P₄)-plane.

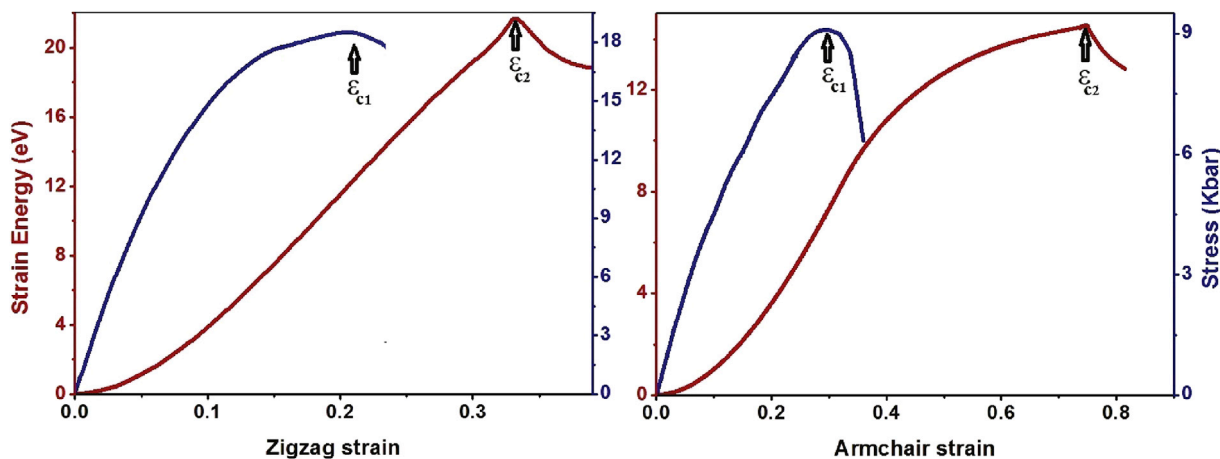


Fig. 2. The variation of strain energy and stress of pure phosphorene in term of armchair and zigzag strain.

Table 1

Critical points, in-plane stiffness Υ in J/m^2 , Poisson ratio ν and sound velocities V_p and V_s in km/s of pure phosphorene along the Cartesian axis x and y .

$(\epsilon_{C1}^{ar}, \epsilon_{C2}^{ar})$	$(\epsilon_{C1}^{zig}, \epsilon_{C2}^{zig})$	(Υ_x, Υ_y)	(ν_x, ν_y)	(V_{px}, V_{py})	(V_{sx}, V_{sy})
(0.29, 0.74)	(0.21, 0.33)	(20.7, 92.15)	(0.165, 0.73)	(7.52, 23.14)	(4.86, 8.4)

armchair direction and 1.12 eV at 4% along zigzag axis which is in good agreement with [30,33]. By increasing tensile strain, the band gap reduces to vanish at $\epsilon_x = 29\%$ and $\epsilon_y = 26\%$. Beyond these values, pure phosphorene exhibits metallic character. Notice also that under strain

effect, the band gap transit from direct to indirect due to the competition in energetic stability between the orbital at the new and the old conduction band minimum (CBM) as reported in detail in Ref. [45].

In armchair direction, the buckling Δ decreases linearly until $\epsilon = 32\%$

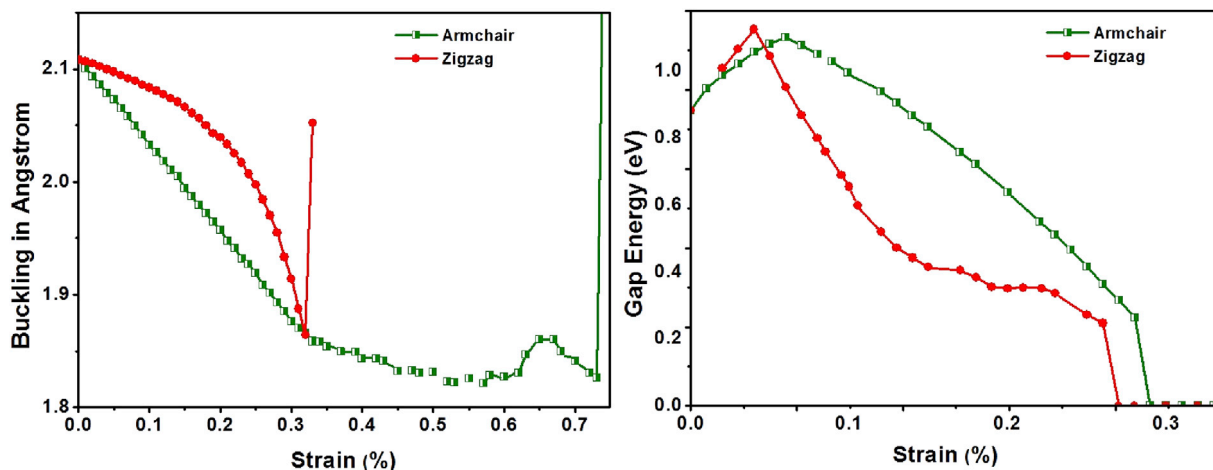


Fig. 3. Strain variations of buckling parameter and band gap energy along x and y directions for pure phosphorene.

where the two bucklings along x and y directions match. The puckering distance Δ reduces monotonically for strain applied in zigzag direction $\varepsilon < 0.32$, then increases sharply beyond this value of ε . The sharp increase of the buckling parameter as the strain is applied along the zigzag direction occurs around the critical strain points ε_{C2} where the instability in the system becomes apparent. In contrast, Δ continues to reduce along the armchair strain until $\varepsilon = 73\%$ where it stretches from 1.88 to 2.23 Å calculated at $\varepsilon = 74\%$. It follows that armchair strain flattens more the buckled phosphorene compared to zigzag strain. This result is at variance with MoS_2 [46] where the buckling along zigzag direction shows a slower decrease compared to the one along armchair direction.

In general, band gap variation and lattice constants change at applied strain are accompanied with a redistribution of charge in the structure [47]. Fig. 4 presents individual partial charge corresponding to the atoms of the basic unit cell in phosphorene P_1, P_2, P_3 and P_4 displayed in Fig. 1, for both armchair and zigzag strains. A first analysis shows partial charge of 4.98e, 4.97e, 4.96e and 4.99e for P_1, P_2, P_3 and P_4 respectively at free strain. Under armchair strain, these charges oscillate symmetrically pair (P_1, P_2) by pair (P_3, P_4) in opposition. More precisely, the charges start by increasing for P_3 and P_4 atoms and decreasing for the two remaining atoms P_1 and P_2 . The associated maximal and minimal values are located at 5% and 30% respectively that correspond to the maximum band gap occurring at 6% and the semiconductor-metal transition observed at 29%. The charge of the four atoms match at both 0.8 and at 0.25 armchair strain. Moreover, the pair of atoms located in the same half-layer, namely (P_1, P_2) and (P_3, P_4) have the same size of the partial charges for strains under 0.30. The clear charge transfer between the two half layers (upper- and lower-half layer) is due to the stress that is applied parallel to the direction of the puckering; which leads to a change in the buckling parameters and the interatomic distances, and consequently it leads to the change in partial charges. At higher strain, the symmetry is broken and as a result the amplitudes of oscillation become less pronounced revealing a metallic phase in the material.

Different behavior is found at applied zigzag strain. The variation of the charges of the four atoms is quite negligible for $\varepsilon \leq 0.3$. Then only P_1 and P_3 display significant change. When stronger strain is applied, the partial charge in P_1 and P_3 atoms are bigger than in P_2 and P_4 ones indicating a transfer of charge between atoms in the same layer in opposite to MoS_2 where the transfer occurs between the two layers [48].

By applying the in-plane deformations: uniaxial strains ε_{xx} and ε_{yy} along x and y directions, hydrostatic planar deformation and shear deformation ε_{xy} [49], the energy E_s , defined in the previous section, takes the form:

$$E_s = \frac{1}{2}C_{11}\varepsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2}C_{22}\varepsilon_{yy}^2 + C_{12}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + 2C_{44}\varepsilon_{xy}^2. \quad (1)$$

The fit of the corresponding curve determines C_{11}, C_{22}, C_{12} and C_{44} , required for the calculations of Young modulus, Poisson ratio and piezoelectric elements.

A first analysis of linear elastic constants shows that phosphorene is mechanically stable as Born conditions are satisfied [50]:

$$C_{44} > 0 \quad \text{and} \quad C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0.$$

Along the arbitrary direction $\vec{n} = \cos \theta \vec{e}_x + \sin \theta \vec{e}_y$ where \vec{e}_x and \vec{e}_y are the unit vectors along x - and y -directions, the generalized expression of Young modulus Υ_n and Poisson ratio ν_n are given by Ref. [51]:

$$\Upsilon_{\vec{n}} = \frac{\Delta}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + \left(\frac{\Delta}{C_{44}} - 2C_{12}\right)c^2s^2},$$

$$\nu_{\vec{n}} = -\frac{\left(C_{11} + C_{22} - \frac{\Delta}{C_{44}}\right)c^2s^2 - C_{12}(s^4 + c^4)}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + \left(\frac{\Delta}{C_{44}} - 2C_{12}\right)c^2s^2} \quad (2)$$

where $\Delta = C_{11}C_{22} - C_{12}^2$, $c = \cos \theta$ and $s = \sin \theta$.

The calculated values, along x - and y -directions, listed in Table 1 are in good agreement with [9,30]. Furthermore, polar diagrams displaying in-plane stiffness $\Upsilon(\theta)$ and Poisson's ratio $\nu(\theta)$ in Fig. 5 exhibit evident anisotropic features of pure phosphorene. Both $\Upsilon(\theta)$ and $\nu(\theta)$ in armchair (x -direction) are four times smaller than along zigzag axis (y -axis). It follows that pure phosphorene is super flexible in the armchair direction along which this material shows lower stiffness. Compared to other 2D hexagonal materials, such as graphene, BN, borophene and MoS_2 [52,53], phosphorene shows the lowest value of Young modulus resulting from its weak P–P bond strength. A zoom nearby the origin in Fig. 5-b provides evidence that Poisson ratio in pure phosphorene turns out to be negative for θ ranging in the small interval $\left[\frac{\pi}{5}, \frac{3\pi}{10}\right]$. This results that agrees well with [54], is a characteristic of auxetic materials that show a lateral extension when they are stretched [51].

Fig. 6 displays polar plot of sound velocities V_p and V_s calculated in term of phosphorene density ρ and its elastic parameters $\nu(\theta)$ and $\Upsilon(\theta)$ using the following expressions [55]:

$$V_p(\theta) = \sqrt{\frac{\Upsilon(\theta)}{\rho(1 - \nu^2(\theta))}} \quad \text{and} \quad V_s(\theta) = \sqrt{\frac{\Upsilon(\theta)}{2\rho(1 + \nu(\theta))}}.$$

Sound velocity V_p is the speed of compressional p-waves that vibrate in parallel direction to the polarization. According to Table 1, this velocity V_p , along both x and y axis, is larger than V_s that corresponds to shear modes propagating perpendicularly to polarization. Notice also that in y -direction, p-modes and s-modes are respectively three times and 7/4 times faster than along x -axis which are in good agreement with [30]. The obtained values are comparable to $V_p = 23.8 \text{ km/s}$ and $V_s = 9.30 \text{ km/s}$ reported for pure graphene [56]. When θ varies from 0 to 2π , longitudinal waves have the highest speed along y -direction and the lowest one along x -axis. Moreover, the V_s plot is contained within the noncircular V_p plot providing evidence that in phosphorene the faster modes are p-waves whatever the direction of the applied stress. The

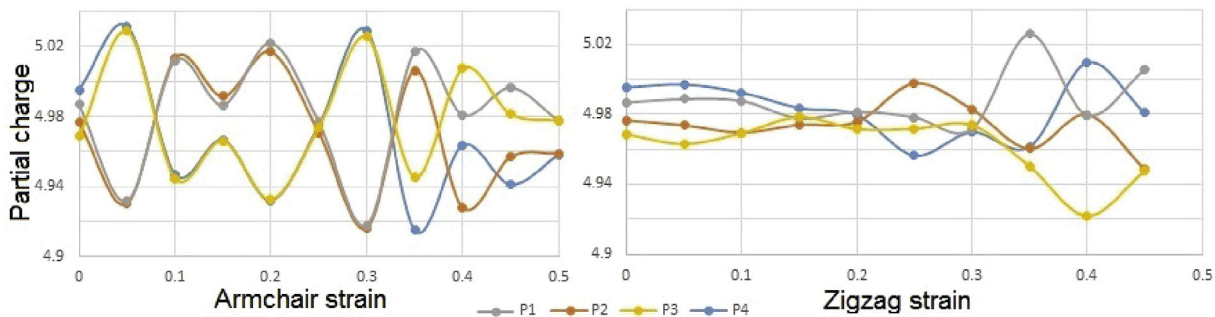


Fig. 4. Bader partial charge of P_1, P_2, P_3 and P_4 in term of armchair and zigzag axial strains.

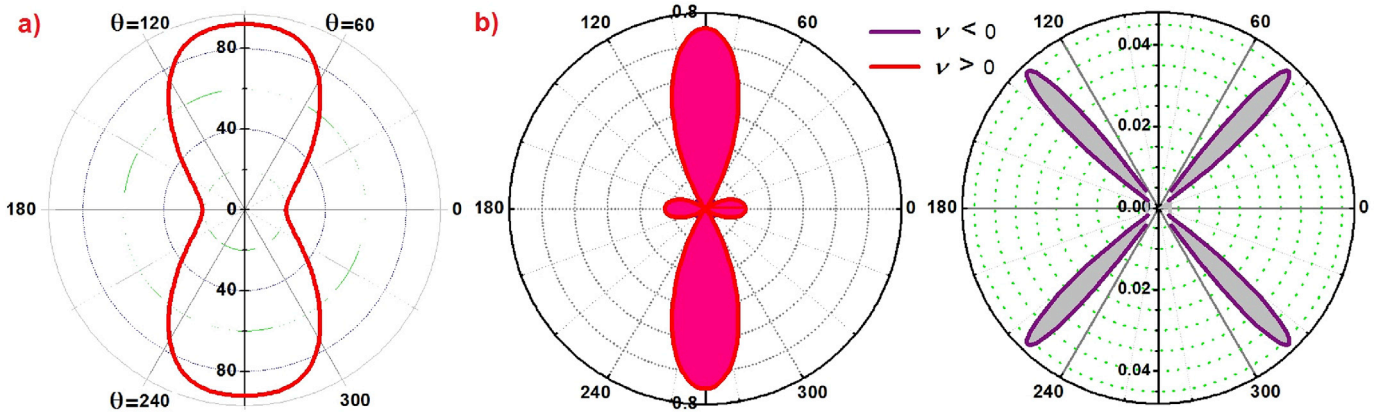


Fig. 5. Polar representation of the pure phosphorene describing a) Young modulus in J/m^2 and b) positive and negative values of Poisson ratio. Gray circular lines are grid lines and θ angles identify the extension direction with respect to the x-one.

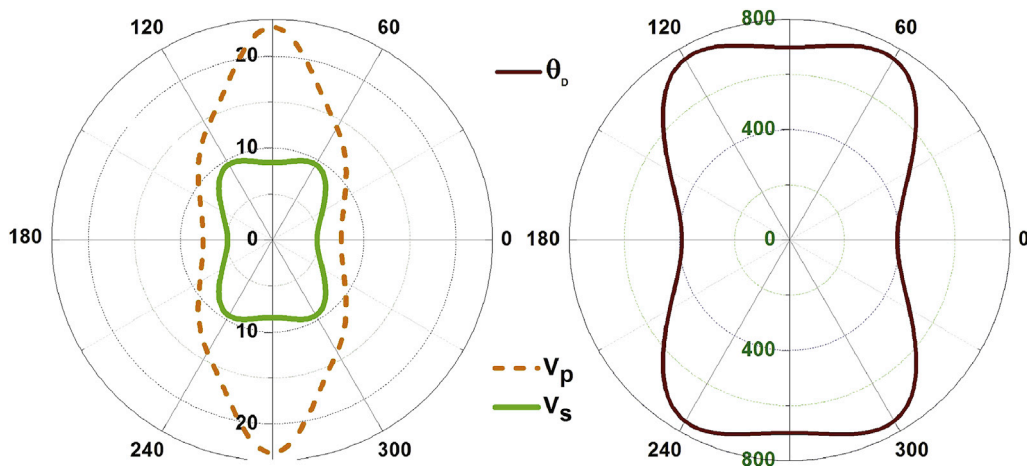


Fig. 6. Polar plot of sound velocities V_p and V_s in km/s and Debye temperature in K of pure phosphorene.

maximum speed of $9.48km/s$ for s-modes is found at $\theta = 61^\circ + \frac{k\pi}{2}$ with $k \in Z$.

Using the average sound velocity $V_m(\theta)$ expressed as follows [57]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_p^3} + \frac{2}{V_s^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}},$$

one can calculate Debye temperature Θ_D given by the following equation:

$$\Theta_D = \frac{\hbar V_m}{k_B} \left(\frac{4\pi N}{S} \right)^{\frac{1}{2}},$$

where \hbar is the reduced Planck's constant, k_B the Boltzmann's constant, N is the number of atoms in the considered cell and S is the atomic area of the unit cell. This parameter is essential to explain phenomena related with lattice vibrations that arise solely from acoustic vibrational excitations at low temperatures [58]. It reveals also the structural stability and the strength of bonds. Moreover, it is associated to a numerous physical properties such as specific heat and melting temperature. Debye temperature is associated to a maximum phonon frequency and it depends principally on elastic constants.

The calculated Debye temperatures $390.60K$ and $698.54K$ for phosphorene shows that Θ_D along armchair direction is around 2 times the one in zigzag direction. This result reveals that lattice thermal conductivity is smallest along x-axis compared to y-one. The polar plot presented in Fig. 6, that is very similar to the one of the speed of compressional p-

waves, indicates that the highest value of $760.2K$ is obtained for $\theta = 63^\circ + \frac{k\pi}{2}$ with $k \in Z$ while the lowest one corresponds to $\theta = 0$ and π .

According to the angle θ , the calculated Debye temperatures of phosphorene are comparable to $748.5K$, $423.4K$ and $387.1K$ reported for isotropic silicene, arsenene and germanene respectively [59]. However, Θ_D are very small compared to $2751.4K$ and $2288.9K$ of graphene and nitrogene that are characterized by very high strength of atomic bonds and high rigidity [59]. Above Θ_D , the heat transport in phosphorene is affected as phonon modes begin to be excited leading to higher phonon-phonon scattering rates [59].

Phosphorene is intrinsically piezoelectric due to its non-centrosymmetric point group. Moreover, its buckled structure makes it to show out of plane piezoelectric response. The change of induced in-plane P_1 and perpendicular P_3 polarizations in response to uniaxial strain allows to determine proper e_{11} and improper e_{31}^{imp} piezoelectric coefficients in 2D units as charge per unit length [60]. The proper e_{31}^p coefficient, that is comparable to experiments, is given by $e_{31}^p = e_{31}^{imp} + P_3$ [60].

Fig. 7 presents the linear change of polarizations in term of applied strain that ranges in a small interval of $[-0.01, 0.01]$. The two values of stress piezoelectric responses are $e_{11} = -59pC/m$ and $e_{31}^p = 1.06pC/m$. Consequently, our calculated in-plane piezoelectric value is comparable with other known piezoelectric nano-materials such as 57 , 52.6 , 49 and $84pC/m$ obtained for InSe GaP, GaAs and HBNF respectively [61,62]. The out of plane e_{31}^p is also comparable to some 2D buckled hexagonal III-V compounds like GaSb ($0.8pC/m$) and InSb ($2.3pC/m$) [63].

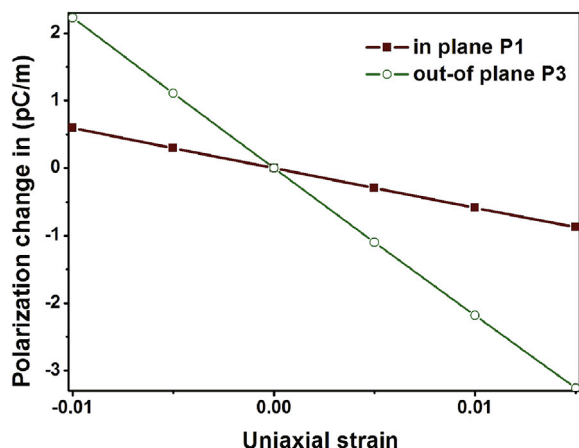


Fig. 7. In plane and out of plane polarizations in term of uniaxial strain.

Piezoelectric strain constants d_{11} and d_{13} are also calculated in term of elastic constants using the following formula:

$$d_{11} = \frac{e_{11}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{and} \quad d_{31} = \frac{e_{31}}{(C_{12} + C_{11})} \quad (3)$$

The calculated $d_{11} = -9.48 \text{ pm/V}$ is comparable to most of 2D metal dichalcogenides [62], to some elements of 2D group-II oxides such ZnO and CaO and very higher than all group III-V compounds [63]. However the small value $d_{31} = 0.025 \text{ pm/V}$ is on the same order of magnitude that some previously studied group III-V compounds like GaSb (0.02 pm/V) and InSb (0.025 pm/V) [63]. This indicates that the shape of phosphorene can't be changed easily when an external electric field is applied.

4. Conclusion

Using DFT calculations, electronic, mechanical and piezoelectric responses of phosphorene were studied. Metastable state, elastic range and plastic region were all determined along zigzag and armchair directions. In the elastic range, armchair strain flattens more phosphorene compared to zigzag strain. The variation of band gap shows semiconductor-to-metal transition at 29% and 26% along x- and y-direction respectively. In the armchair strain, atomic charge distribution (Bader charge) on P atoms is more pronounced than the zigzag one. The effect of strain applied in armchair direction on charge transfer is more pronounced compared to the zigzag direction. The polar plots confirm the high anisotropy character of phosphorene with maximum values obtained for 2D Young modulus, Poisson ratio compressional sound velocity along y-direction and for transversal speed and Debye temperature in quadrant direction. Moreover, phosphorene exhibits an auxetic behavior for θ ranging in $[\pi/5, 3\pi/10]$. Both in-plane and perpendicular piezoelectric responses were calculated and compared to other 2D piezoelectric materials. Our calculation results reveal the great potential of pure phosphorene under strain in nanomechanical applications.

References

- [1] D. Warschauer, *J. Appl. Phys.* 34 (7) (1963) 1853.
- [2] S. Narita, Y. Akahama, Y. Tsukiyama, K. Muro, S. Mori, S. Endo, H. Kanzaki, *Phys. B + C* 117 (1983) 422.
- [3] P.W. Bridgman, *J. Am. Chem. Soc.* 36 (7) (1914) 1344.
- [4] A. Morita, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 39 (4) (1986) 227.
- [5] K.P. Hembram, H. Jung, B.C. Yeo, S.J. Pai, H.J. Lee, K.R. Lee, S.S. Han, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (31) (2016) 21391.
- [6] M. Elahi, K. Khaliji, S.M. Tabatabaei, M. Pourfath, R. Asgari, *Phys. Rev. B* 91 (11) (2015), 115412.
- [7] Y. Pan, Y. Wang, M. Ye, R. Quhe, H. Zhong, Z. Song, J. Lu, *Chem. Mater.* 28 (2016) 2100.
- [8] W. Hu, L. Lin, C. Yang, J. Dai, J. Yang, *Nano Lett.* 16 (2016) 1675.
- [9] Q. Wei, X. Peng, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014), 251915.
- [10] L. Kou, C. Chen, S.C. Smith, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (14) (2015) 2794.
- [11] R.X. Fei, A. Faghaninia, R. Soklaski, J.A. Yan, C. Lo, L. Yang, *Nano. Lett.* 14 (2014) 6393.
- [12] A. Srivastava, M.S. Khan, S.K. Gupta, R. Pandey, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 881.
- [13] L. Li, Y. Yu, G.J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, Y. Zhang, *Nat. Nanotechnol.* 9 (5) (2014) 372.
- [14] W. Hu, J. Yang, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 20474.
- [15] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U.V. Waghmare, A.K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* 3 (4) (2008) 210–215.
- [16] H. Liu, A.T. Neal, Z. Zhu, D. Tomanek, P.D. Ye, *Acs. Nano* 8 (2014) 4033.
- [17] S. Das, W. Zhang, M. Demarteau, A. Hoffmann, M. Dubey, A.K. Roelofs, *Nano. Lett.* 14 (2014) 5733.
- [18] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H.S. Zhou, T. Kudo, I. Honma, *Nano Lett.* 8 (8) (2008) 2277.
- [19] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J.T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, H. Dai, *Nano Lett.* 11 (7) (2011) 2644.
- [20] B. Sun, B. Wang, D. Su, L. Xiao, H. Ahn, G. Wang, *Carbon* 50 (2) (2012) 727.
- [21] Y.X. Yin, S. Xin, Y.G. Guo, L.J. Wan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (50) (2013) 13186.
- [22] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, L. Yang, *Phys. Rev. B* 89 (23) (2014), 235319.
- [23] D. Çakör, H. Sahin, F.M. Peeters, *Phys. Rev. B* 90 (20) (2014) 205421.
- [24] L. Wang, A. Kutana, X. Zou, B.I. Yakobson, *Nanoscale* 7 (2015) 9746.
- [25] L.B. Drissi, S. Sadki, K. Sadki, *J. Phys. Condens. Matter* 28 (2016), 145501.
- [26] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science* 321 (5887) (2008) 385–388.
- [27] V. Sorkin, Y. Cai, Z. Ong, G. Zhang, Y.W. Zhang, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 42 (1) (2017) 1.
- [28] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A.S. Rodin, H. Su, A.H.C. Neto, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16061.
- [29] Z. Zhang, Y. Yang, E.S. Penev, B.I. Yakobson, *Adv. Funct. Mater.* 27 (9) (2017).
- [30] X. Peng, Q. Wei, A. Copple, *Phys. Rev. B* 90 (2014), 085402.
- [31] T. Hu, Y. Han, J. Dong, *Nanotechnology* 25 (45) (2014) 455703.
- [32] C. Wang, Q. Xia, Y. Nie, G. Guo, *J. Appl. Phys.* 117 (12) (2015), 124302.
- [33] B. Sa, Y.L. Li, J. Qi, R. Ahuja, Z. Sun, *J. Phys. Chem. C* 118 (46) (2014) 26560.
- [34] A.J. McGaughey, *Sci. Rep.* 5 (2015).
- [35] M.T. Ong, K.A.N. Duerloo, E.J. Reed, *J. Phys. Chem. C* 117 (7) (2013) 3615.
- [36] C.R. Bowen, H.A. Kim, P.M. Weaver, S. Dunn, *Energy & Environ. Sci.* 7 (1) (2014) 25.
- [37] W. Wu, L. Wang, Y. Li, F. Zhang, L. Lin, S. Niu, J. Hone, *Nature* 514 (7523) (2014) 470.
- [38] S. Chandratre, P. Sharma, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 23114.
- [39] M.T. Ong, E.J. Reed, *ACS Nano* 6 (2012) 1387.
- [40] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [41] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal 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. Scalzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, *J. Phys. Cond. Mat.* 21 (2009), 395502.
- [42] L.B. Drissi, K. Sadki, *Mech. Mat.* 89 (2015) 151.
- [43] R.F. Bader, *Chem. Rev.* 91 (5) (1991) 893.
- [44] J. Yuan, N. Yu, K. Xue, X. Miao, *RSC Adv.* 7 (2017) 8654.
- [45] S.I. Allec, B.M. Wong, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 4340.
- [46] J. Zhao, L. Kou, J.W. Jiang, T. Rabczuk, *Nanotechnology* 25 (2014) 295701.
- [47] S.M. Choi, S.H. Jhi, Y.W. Son, *Phys. Rev. B* 81 (8) (2010), 081407.
- [48] C. Wang, H. Li, Y. Zhang, Q. Sun, Y. Jia, *Tribol. Int.* 77 (2014) 211.
- [49] H.B. Huntington, *The Elastic Constants of Crystals*, Academic Press, New York, 1958.
- [50] M. Born, H. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1954.
- [51] E. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, *Phys. Rev. B* 82 (2010), 235414.
- [52] Z. Zhang, Y. Yang, E.S. Penev, B.I. Yakobson, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1605059.
- [53] D. Akinwande, C.J. Brennan, J.S. Bunch, P. Egberts, J.R. Felts, H. Gao, K.M. Liechti, *Extreme Mech. Lett.* 13 (2017) 42.
- [54] J.W. Jiang, H.S. Park, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4727.
- [55] Q. Peng, X.J. Chen, S. Liu, S. De, *RSC Adv.* 3 (2013) 7092.
- [56] Q. Peng, A.R. Zamiri, W. Ji, S. De, *Acta Mech.* 223 (12) (2012) 2591.
- [57] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Sol.* 24 (7) (1963) 909.
- [58] P. Carruthers, *Rev. Mod. Phys.* 33 (1) (1961) 92.
- [59] B. Peng, D. Zhang, H. Zhang, H. Shao, G. Ni, Y. Zhu, H. Zhu, *Nanoscale* 9 (2017) 7397–7407.
- [60] D. Vanderbilt, *J. Phys. Chem. Sol.* 61 (2) (2000) 147–151.
- [61] M. Noor-A-alam, H.J. Kim, Y.-H. Shin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 6575.
- [62] W. Li, J. Li, *Nano Res.* 8 (2015) 3796.
- [63] M.N. Blonsky, H.L. Zhuang, A.K. Singh, R.G. Hennig, *ACS Nano* 9 (10) (2015) 9885.

Contribution 3

Tunable optical and excitonic properties of phosphorene via oxidation : Journal of Physics : Condensed Matter, 30(25), 255703 (2018).

Résumé

En 2014, le phosphorène a été isolé expérimentalement en utilisant la méthode d'exfoliation mécanique. Depuis sa découverte, ce matériau 2D a attiré beaucoup d'attention, en raison de ses propriétés uniques. Parmi ses propriétés, la plus importante est la largeur du gap direct, qui varie entre 1.5 et 2.0 eV selon la méthode utilisée. En outre, sa valeur de gap peut être améliorée par le nombre de couches, la déformation uniaxiale, l'application du champ électrique, et la fonctionnalisation par des groupes oxygénés. Par ailleurs, le phosphorène absorbe la lumière polarisée le long de la direction fauteuil, mais il devient transparent à la lumière polarisée le long de la direction zigzag. Par conséquent, le phosphorène présente une énergie de liaison excitonique plus élevée de 800 meV le long de la direction fauteuil, ce qui correspond au premier pic d'absorption optique à 1.2 eV. De plus, la présence de cet exciton fortement localisé le long de la direction fauteuil, ainsi que l'absorbance qui peut être étendue le long de la grande partie du spectre infrarouge et une partie du spectre visible, font du phosphorène un candidat idéal pour son utilisation dans les applications photovoltaïques.

Motivé par ces résultats théoriques, et notre résultat de la première contribution, dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés optiques du phosphorène semi-oxyde à partir de la résolution numérique de l'équation de Bethe-Salpeter. Notre étude, indique que l'oxydation est un moyen pour étendre le spectre d'absorption le long de la différente partie du spectre lumineux. De plus nous montrons que l'oxydation augmente également la réflectivité du phosphorène à plus de 50% dans la partie ultraviolet UV du spectre lumineux. En outre, nous avons trouvé que les pics EELS dans toutes les structures semi-oxydées sont décalés vers la région du visible, en comparaison avec le pic du phosphorène qui sont localisés dans la partie IR du spectre lumineux. En particulier, nous avons trouvé que le premier exciton du phosphorène est transféré de l'exciton actif à l'exciton inactif dans toutes les structures du phosphorène semi-oxyde. Cela est caractérisé par une longue durée de vie, ce qui rend ces systèmes 2D adaptés aux applications de traitement de l'information, à la communication sur puce et à la détection des molécules.

PAPER

Tunable optical and excitonic properties of phosphorene via oxidation

To cite this article: S Sadki and L B Drissi 2018 *J. Phys.: Condens. Matter* **30** 255703

View the [article online](#) for updates and enhancements.

Related content

- [Half-oxidized phosphorene: band gap and elastic properties modulation](#)
L B Drissi, S Sadki and K Sadki
- [Halogenation of SiC for band-gap engineering and excitonic functionalization](#)
L B Drissi, F Z Ramadan and S Lounis
- [Quasiparticle energies, excitons, and optical spectra of few-layer black phosphorus](#)
Vy Tran, Ruixiang Fei and Li Yang



IOP | ebooks™

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.

Tunable optical and excitonic properties of phosphorene via oxidation

S Sadki¹ and L B Drissi^{1,2} 

¹ LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco

² CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco

E-mail: ldrissi@fsr.ac.ma

Received 7 February 2018, revised 30 April 2018

Accepted for publication 11 May 2018

Published 1 June 2018



Abstract

The optical properties and excitonic wave function of phosphorene oxides (PO) are studied using the first principle many-body Green function and the Bethe–Salpeter equation formalism. In this work, the optical properties are determined using *ab initio* calculations of the dielectric function. At the long wavelength limit $q \rightarrow 0$ of EM wave (i.e. $\varepsilon_2(\omega, q) = \varepsilon_2(\omega)$), the dielectric function, the absorption spectrum, the lectivity, the electron energy loss spectra (EELS) and the wave function are calculated. The results show an excitonic binding energy of 818 meV with a bright exciton located in the armchair direction in pristine phosphorene. For PO, the arrangement of the oxygen atoms significantly influences the optical properties. In particular, the absorption spectrum is extended along the solar spectrum, with a high absorption coefficient observed in the dangling structures. The maximum lectivity values are observed for the high energies of the light spectrum. Moreover, the first EELS peak is located in the visible region in all the structures except for one configuration that exhibits the same behavior as pure phosphorene. Finally, the exciton effect reveals that all PO conformers have a dark exciton state, which is suitable for long-lived applications.

Keywords: phosphorene oxides, dielectric function, excitonic binding energy, optical properties, many body theory

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

1. Introduction

In 2014, phosphorene was isolated from bulk layered phosphorus using the mechanical exfoliation method [1]. Since then, this novel 2D material has attracted considerable attention [2]. Unlike planar graphene, phosphorene has a strongly puckered honeycomb structure with a rectangular Bravais lattice [3]. This geometrical characteristic leads to a substantial anisotropy of the physical properties of phosphorene [4]. For instance, it attributes phosphorene high out-of-plane structural flexibility and allows it to withstand large deformation (up to 30% in the armchair direction) without breaking [5, 6]. Moreover, mobility and electrical conductance of phosphorene are deeply anisotropic [7] which is potentially useful for applications in flexible electronics and optical devices [8].

Phosphorene shows other remarkable properties superior to its 2D counterparts. Its band gap energy is direct at the center of the Brillouin zone [9, 10]. It ranges from 1.5–2.0 eV depending on the used method; the tight binding model [2, 11], the first-principles calculations [12], and the k-p method [13]. The carrier mobility is up to $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [14], and the *on/off* current ratio is greater than 10^4 [15]. Phosphorene also displays a large excitonic binding energy of 800 meV along the armchair direction corresponding to the first optical absorption peak at 1.2 eV [16]. The presence of this strongly localized exciton as well as the absorbance across the infrared- and part of the visible-light ranges make the phosphorene an ideal candidate for use as an optical linear polarizer [16, 17]. Along the zigzag direction, phosphorene is transparent to polarized light because of the absence of bound exciton [18]. In phosphorene, the charge carrier can be easily driven in the

armchair direction due to its effective mass which is lower in this direction with respect to the zigzag one [19].

When phosphorene is exposed directly to the air in the presence of water, it reacts to form phosphoric acid and phosphorene with defects such as di-vacancy and O adatom [20]. This degradation process slows down with the existence of only O₂ or only H₂O [21]. At ambient conditions, oxidation of the phosphorene surface gives rise to four different bonds in the new derivatives, namely interstitial oxygen, horizontal oxygen, diagonal oxygen and dangling oxygen [22]. The most stable adsorption structure is the dangling oxygen configuration, while the three first ones lead to huge deformation of the crystal [22]. As a result, the functionalization with oxygenated groups protects the phosphorene in the atmospheric environment and adjusts its physical properties [23, 24].

The nature and the size of the band gap depends mainly on the degree of the oxidation. The high oxidation ratio induces a semiconductor-metal transition in phosphorene [24, 25]. The mechanical properties, such as the Young's modulus and the ideal strength, are also affected by the degree of oxidation [26]. Phosphorene oxides are stable materials at low oxygen concentrations [20]. It follows that the half-oxidation of phosphorene is the maximum concentration to construct a material that stabilizes after two days atmosphere exposure [27].

Half-oxidation generates six stable structures, as shown by density functional theory (DFT) studies, phonon dispersion calculations [28] and Born Oppenheimer molecular dynamics simulation at the low temperature of 70 K [29]. The electronic and elastic properties of this new family are very sensitive to the oxygen arrangement. The band gap is found to be large in bridge structures [28]. A semiconductor-to-metal transition is observed for high uniaxial strain values [28]. Along the armchair direction, phosphorene half-oxides display superior flexibility with auxetic behavior for double-sided oxidation structures [28].

So far, many research activities have shown that oxidation induces significant changes of the structure, electronic, elastic and stability properties of phosphorene. Unfortunately, the effect of oxidation on optical properties such as optical gap, excitonic effects, lectivity and electron energy loss spectra (EELS) remains unknown even though these parameters are crucial for studying optical spectra of materials.

To investigate the quasiparticles and the optical band gaps, it is necessary to consider excited-state energies, such as electronic-excited energies (e–e interaction) and screened Coulomb interactions between the excited electron and the hole (e–h interactions), respectively. These many-electron effects are not captured by the usual ground-state theories like DFT and its derivatives [17]. By including many-electron interactions, pure phosphorene shows a natural direct band gap with a bright exciton that can couple directly to light, generating a higher probability of radiative recombination.

In this work, DFT–GGA is used to describe the ground-state properties of different oxidized phosphorene configurations (PO). However, to study the excitonic effects on the optic response of phosphorene half-oxides, two GW approaches, namely GW–RPA and GW–BSE are used. Our results show that in all structures, half oxidations lead to a dark exciton

characterized by a long lifetime, which makes these 2D systems suitable for information processing applications, on-chip communication and sensing of molecules. A large distribution of the wave function is observed along the armchair direction in the dangling structures, whereas the bridge structures show a high lectivity of the light in the UV region. Furthermore, half oxidation on one side protects the optical properties of pure phosphorene, providing a means of extending the absorption spectrum in the solar spectrum region.

This paper is organized as follows. Section 2 presents the computational methodology. The results are reported and discussed in section 3. The conclusion is given in the last section.

2. Computational details

The calculations employ DFT as implemented in Quantum Espresso simulation package [30]. Both the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional of the generalized gradient approximation (GGA) [31] and the GW (Green function G and screened Coulomb interaction W) approximation [32] are used. The structures are fully relaxed by setting the convergence criterion of force smaller than 10^{-4} Ry with a Γ -centered $14 \times 10 \times 1$ -mesh. A plane-wave basis with kinetic-energy cutoffs of 70 Ry is used with a norm-conserving pseudopotential [33]. The non-self-consistent GW calculations are performed using the YAMBO program suite [34] where the Bethe Salpeter equation (BSE) calculations are sampled using a $24 \times 16 \times 1$ mesh within the Monkhorst–Pack scheme [35]. The same k -points are used in the two random phase approximations, namely GW–RPA and GGA–RPA. The dielectric function $\epsilon(\omega)$ is calculated in the energy interval $[0, 10]$ eV. In general, the optical properties of a material, such as lectivity, absorption, EELS and others, are deduced from the complex dielectric function. $\epsilon(\omega)$ is the sum of a real and an imaginary part; $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. The imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ is calculated by using the first order time dependent perturbation theory in the simple dipolar approximation. In the large wavelength limit, $\epsilon_2(\omega)$ is given by:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{K, CB, VB} |\langle \Psi_K^{VB} | \vec{u} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_K^{CB} \rangle|^2 \delta(E_K^{CB} - E_K^{VB} - \omega) \quad (1)$$

where e is the electron charge, ω corresponds to the frequency of the electromagnetic (EM) radiation in energy unit, Ω represents the volume of the supercell, ϵ_0 is the free space permittivity and the index CB and VB are the conduction and valence band, respectively. \vec{u} and $\vec{\nabla}$ denote the polarization vectors of the electric field of EM waves and the position vector, respectively.

The real part $\epsilon_1(\omega)$ is calculated from $\epsilon_2(\omega)$ by the usual Kramers–Kronig transformation [36]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

where P denotes the principal value of the integral. The absorption coefficient $\alpha(\omega)$, the reactive index $n(\omega)$, the optical lectivity spectrum $R(\omega)$ and the energy-loss spectrum $L(\omega)$ are

all calculated directly from the complex ractive index $\tilde{N}(\omega)$ given by [37]:

$$\tilde{N}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (3)$$

where $n(\omega)$ is its real part and $k(\omega)$ is the imaginary part of the extinction index are expressed as follows:

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

At normal incidence of EM wave on the systems, the lectivity is calculated from the magnitude of $n(\omega)$ and $k(\omega)$ using the following expression:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (5)$$

The absorption coefficient is calculated directly from the formula,

$$\alpha(\omega) = \frac{2k\omega}{c\hbar} \quad (6)$$

where c represents the speed of light in vacuum.

The EELS is a direct measure of the collective excitations. It is given by $L(\omega) = \text{Im}(-1/\varepsilon(\omega))$, which can be simplified to,

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (7)$$

It follows that EELS acquires the maximum value when $\varepsilon_1(\omega) \rightarrow 0$ and $\varepsilon_2(\omega) < 1$.

3. Results and discussion

Using three different approximations in the DFT-based calculations, namely GW-RPA, GGA-RPA and GW-BSE, the effect of semi-oxidation on the optical properties of phosphorene is studied. We focus only on (i) three configurations with two surfaces dangling P=O, named as P₂O_U, P₃O_D, and P₄O_D and (ii) three others with one dangling P=O and one bridging oxygen motif P-O-P, named as P₂O_D, P₃O_U, and P₄O_U. Schematic representation of the six structures is displayed in figure 1. Notice that these derivatives are the most stable compared to other possible conformers characterized by two bridging oxygen motifs per unit cell (see [28] for more details). The real and imaginary part of the dielectric functions, the lectivity, the optical absorption peaks, the binding energy, the EELS and the electron wave functions are reported for the six configurations of phosphorene semi-oxide.

3.1. Pure phosphorene

First of all, we check the accuracy of the used calculations for the imaginary part of the macroscopic dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ already reported for pure phosphorene.

Figures 2(a) and (b) display the frequency ω dependence of the real and the imaginary part of the optical absorption for the light polarization along the armchair direction that corresponds to the x -direction.

In the $\varepsilon_2(\omega)$ curves, the first and second peaks observed at 0.90 and 1.10 eV using GGA-RPA are corrected to 1.73 and 1.95 eV by including quasi-particle corrections. The two optical absorption spectra have identical shape with a considerable shift to high energies for GW-RPA with respect to GGA-RPA. By considering the electron-hole correlations (BSE), the format of the $\varepsilon_2(\omega)$ spectrum is completely modified and pushed back as shown in figure 2(b). The first peak, located at 0.9 eV with a high amplitude of 11.01, corresponds to strongly bound excitonic state. It has a binding energy of 0.818 eV in good agreement with [16, 18]. This value is much larger than 0.5 eV obtained for graphene [38] and quite similar to 0.89 and 0.82 eV reported for silicene and germanene respectively [39]. The first excitation peak in the phosphorene coincides with the active bright exciton with a binding energy of 0.818 eV while the first dark exciton emerges at 1.06 eV with a very small strength and a lower binding energy of 0.66 eV.

For the real part ε_1 , the static value at $\omega = 0$ is 5.60, 4.22 and 6.59 for GGA-RPA, GW-RPA and BSE-GW, respectively. The value of the dielectric constant corresponds to the dielectric screening of the Coulomb interaction between the electrons and the holes. Theore, the dielectric constant is an important parameter for studying the excitonic properties of the material. The decreasing in its value enlarges the quasiparticle band gap and binding energy [40].

The real and imaginary part ($n(x)$ and $k(x)$) of the ractive index are plotted in figures 2(c) and (d). It shows a maximum value of 3.42 and 1.97 at 0.83 and 0.93 eV respectively. Inserting these values into equations (5) and (6), one can deduce the lectivity $R(\omega)$ and the absorption coefficient $\alpha(x)$ presented in figures 2(e) and (g). The maximum lectivity $R_{\text{max}}(\omega)$ of 38%, observed at 0.91 eV, corresponds to the infrared (IR) region. In the visible range, the lectivity is lower than 22%. It results that pure phosphorene can lect the light in both the infrared part and the visible part of the light spectrum. However, for transitions between bands in phosphorene, $19.94 \mu\text{m}^{-1}$ is the maximum value of $\alpha(x)$ observed at 0.93 eV and located in the IR region. This result is in qualitative accord with [17]. According to figure 2(g), 14.99 is the second maximum value of $\alpha(x)$ positioned at 4.47 eV that corresponds to the ultraviolet region. It follows that phosphorene has a higher absorbed light in the infrared part and near to the ultraviolet part of the spectrum, which is in good agreement with [16, 41]. Furthermore, the first plasmon peak in figure 2(f), observed at 0.90 eV with a height 11.01, is dispersed in the infrared range of the spectrum in fair accordance with [42]. In figure 2(h), the exciton wave function corresponding to the first bright exciton is plotted with the hole fixed on one P atom in the upper-half layer. It is shown that the wave function is dispersed along the armchair direction, due to the anisotropy band structure. An exciton is also formed in

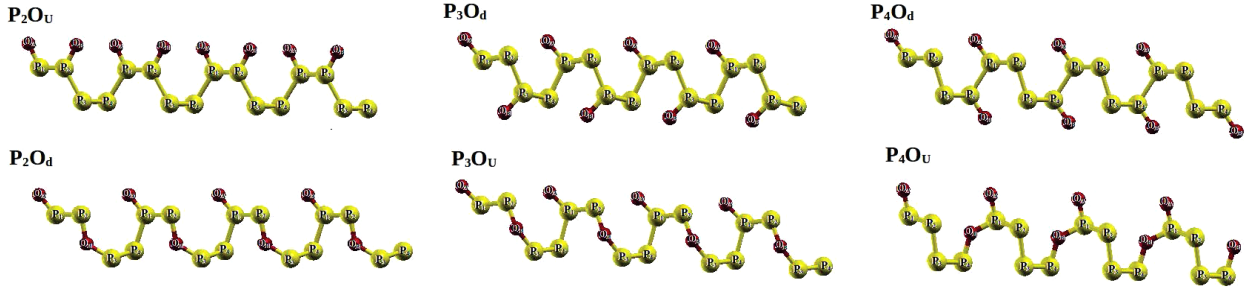


Figure 1. Side view illustrating the P–O bonds of the optimized configurations corresponding to the six oxidized phosphorene.

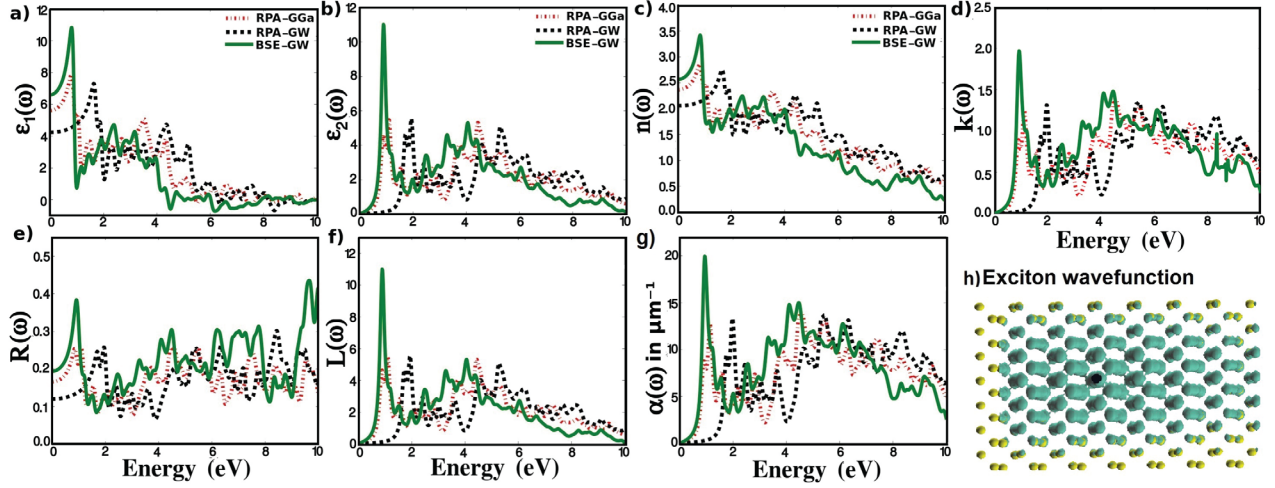


Figure 2. Optical properties of pure phosphorene for E_{\perp} polarization of the electric field vector. (a) Real part and (b) imaginary part of the dielectric function, (c) real part and (d) imaginary part of the refractive index, (e) lectivity function, (f) EELs function and (g) absorption coefficient using the three approximations GW–BSE, GW–RPA and GGA–RPA. (h) Exciton wave function calculated through GW–BSE.

the armchair direction. Our description of the excitonic effect matches with the previous work [17].

3.2. Oxidation effect

3.2.1. Dielectric functions. The dielectric function of PO conformers, plotted in figure 3, are calculated using three different approximations. A first analysis shows a behavior similar to pure phosphorene. In particular, the first peak observed in the PO conformers, obtained using GW–RPA and GGA–RPA, has an identical shape with a considerable shift to high energies for GW–RPA. Whereas, the form of the peak is changed by using the BSE equation. This result is consistent with that reported previously for pure phosphorene. The optical band gaps are listed in table 1. The PO bridge structures exhibit the maximum optical band gaps of 2.02, 1.82 and 1.78 eV for $P_4O_u^B$, $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$ respectively. For the dangling structures, $P_3O_d^B$ has a gap of 1.80 eV, while $P_2O_u^B$ and $P_4O_d^B$ show the smallest optical band gaps, 0.86 and 0.97 respectively.

Table 1 reports the binding energy of the excitons. In dangling configurations, the smallest excitonic binding energy E_b^{exc} of 0.32 eV is found for $P_2O_u^B$ followed by $P_4O_d^B$ and $P_3O_d^B$ with 0.36 eV and 0.57 eV respectively. The bridge structures, namely, $P_3O_u^B$ and $P_2O_d^B$, show higher values of 1.09 eV and 0.91 eV with an optically active exciton located at 1.78 and 1.82 eV, respectively. The variation in the binding energy is

Table 1. Electronic E_g^{ele} and optical E_g^{opt} gaps calculated using GW and BSE–GW, respectively, excitonic binding energy E_b^{exc} (all the energies are in (eV)), dielectric constant, corresponding to pure and O -functionalized phosphorene along the x -direction of the bright (br) and the dark (dk) excitons.

	E_g^{ele}	ϵ_r	E_g^{opt} (br)	E_g^{opt} (dk)	E_b^{exc} (br)	E_b^{exc} (dk)
P	1.72	6.59	0.90	1.06	0.82	0.66
$P_2O_u^B$	1.19	6.48	0.86	0.28	0.32	0.91
$P_2O_d^B$	2.73	2.96	1.82	1.56	0.91	1.16
$P_3O_u^B$	2.88	3.06	1.78	1.40	1.09	1.14
$P_3O_d^B$	2.38	4.28	1.80	1.62	0.57	0.76
$P_4O_u^B$	2.41	2.61	2.02	1.22	0.39	1.19
$P_4O_d^B$	1.33	4.92	0.97	0.73	0.39	0.52

due to the huge deformation found in the bridge structures. It follows that the bridge structures have the highest binding energy resulting from the larger quasiparticles band gap and the huge deformation of these structures. Furthermore, at energies lower than the energy of the first bright exciton, the presence of an optically inactive dark exciton can be observed in all semi-oxidized configurations of phosphorene. Thus, the excitonic effect in PO conformers is dominated by dark excitons. As listed in table 1, the binding energy corresponding to the dark excitons is 0.91, 0.73 and 0.52 eV for

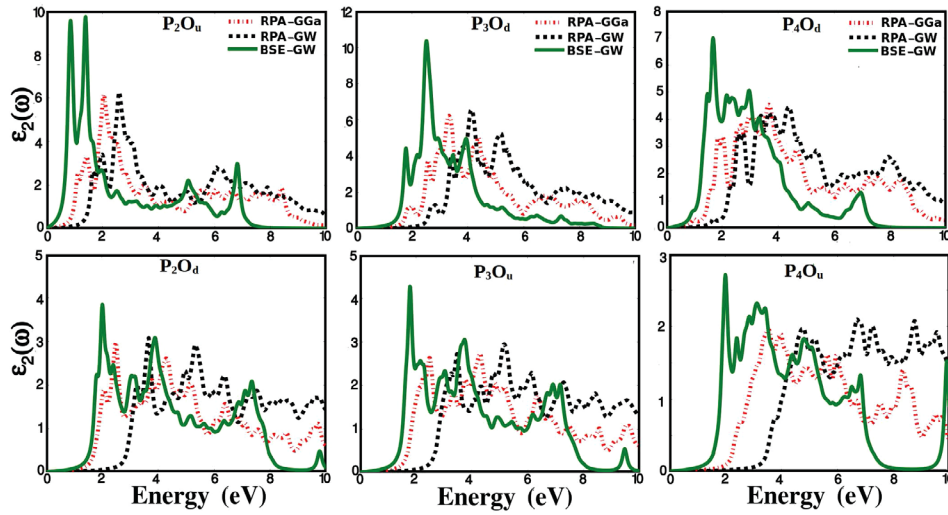


Figure 3. Imaginary part of dielectric function using GW–BSE, GW–RPA and GGA–RPA approximations for dangling structures (top) and bridge ones (bottom).

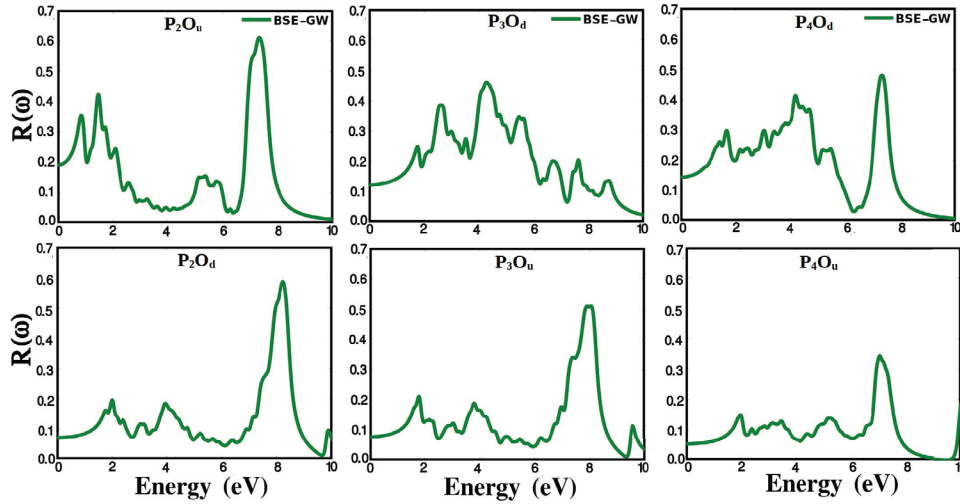


Figure 4. Reflectivity of the six O-phosphorene conformers obtained by using the GW–BSE method.

the conformers $P_2O_u^B$, $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$ respectively. However, the bridge structures $P_4O_u^B$, $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$ exhibit the highest values of the binding energy that are of the same order of magnitude, namely 1.19, 1.16 and 1.14 eV respectively. The strong binding energy of dark excitons arises from the weak dielectric screening (the small dielectric constant).

It is noteworthy to mention that the main responsible for larger excitonic binding energy in the bridge structure is the dielectric constant which reduces the dielectric screening of the Coulomb interaction between electrons and holes. This result is in good agreement with [43] where the increase in the oxidation degree in graphene oxide is accompanied by the increase in the excitonic binding energy which results in the decrease of the Bohr radius. It follows that in the O-functionalized structures, the main optical features are dominated by the excitonic states. Therefore, the following sections report the results of the optical properties calculated using the BSE solution to include the correlation between quasi-electrons and quasi-holes in the excited states.

3.2.2. Refractive index and lectivity. The effect of oxidation on the lectivity of phosphorene is presented in figure 4. All bridge structures can lect the light in the UV region with a maximum value around 58%, 50% and 34% observed at 8.21, 8.04 and 7.06 eV in $P_2O_d^B$, $P_3O_u^B$ and $P_4O_u^B$ respectively. In the visible range of the spectrum, these three conformers show a value of $R(x)$ larger than 15% indicating the potential use of these materials in the visible application for transparent electronics. On the other hand, in the UV region, dangling configurations $P_2O_u^B$, $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$ show a maximum value of 60%, 45% and 47% at 7.32, 4.29 and 4.19 eV and a value around 42%, 38% and 29% observed at the energy 1.48, 2.58 and 1.68 eV of the visible part of the spectrum respectively.

3.2.3. Optical absorption. Figure 5 shows that dangling structures, especially $P_2O_u^B$ and $P_3O_d^B$, have the maximum value of absorption coefficient. More precisely, the maximum value of $22.01 \mu\text{m}^{-1}$, observed at 1.46 in $P_2O_u^B$, corresponds to the high part of the IR region while in $P_3O_d^B$, the maximum value of $20.29 \mu\text{m}^{-1}$ is located at 2.62 eV in the visible

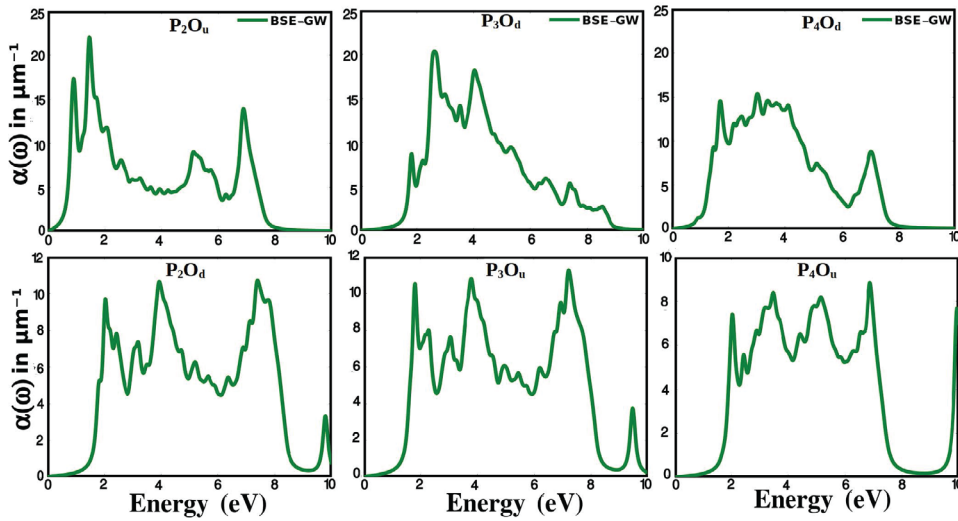


Figure 5. Absorption coefficient of the six O-phosphorene conformers using the GW–BSE method. The top line displays dangling structures, while the bottom one corresponds to bridge conformers.

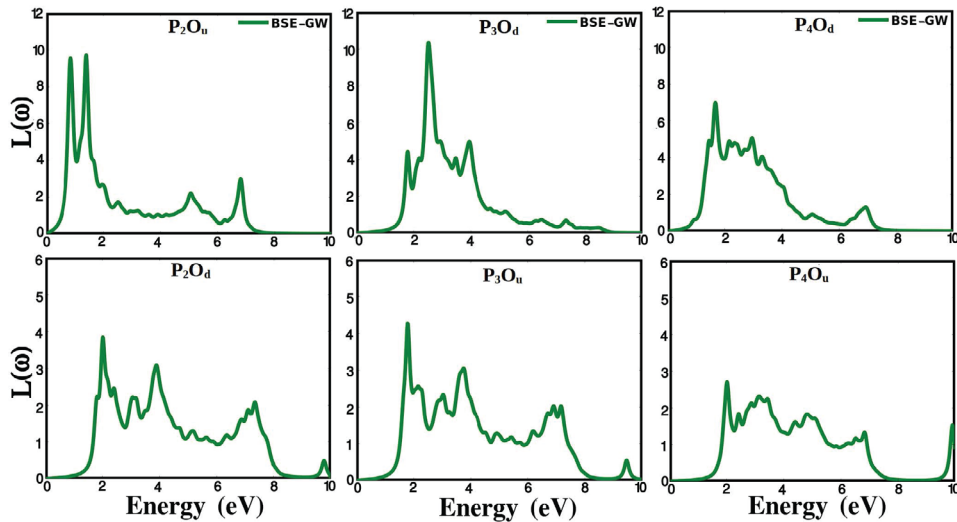


Figure 6. Electron energy loss spectra of the three dangling structures (in the top line) and the three bridge structures (in the bottom line) obtained using GW–BSE method.

region. The remaining $P_4O_d^B$ configuration can absorb 14.57 and $15.89 \mu\text{m}^{-1}$ in the visible light spectrum at 1.71 eV and 3.072 eV, respectively. It follows that $P_2O_u^B$ has a significant absorption in the IR region that is similar to pure phosphorene, while the other dangling configurations can only absorb visible light. Moreover, the strong absorption characterizing the dangling structures is desired for efficient photodetection.

In bridge structures, the absorption coefficients show lower values. More precisely, $P_3O_u^B$ has maximum values of 10.53 and $10.80 \mu\text{m}^{-1}$ located at 1.81 eV and 3.80 eV that coincide with the low energy part of the visible and the ultraviolet light spectrum, respectively. $P_4O_u^B$ and $P_2O_d^B$ display the same behavior with maximum heights of $(7.72, 8.83) \mu\text{m}^{-1}$ and $(9.69, 10.63) \mu\text{m}^{-1}$ located at energy ranging between the visible part and the ultraviolet part of the light spectrum, namely $(3.18, 6.87)$ eV and $(2.03, 3.93)$ eV respectively. These results reveal how it is useful to use these structures for device applications in different parts of the light spectrum.

3.2.4. Electron energy loss spectra (EELS). Figure 6 presents the EELS spectra for phosphorene half oxides. The observed peaks arise directly from the excitation of collective excitation of the system, namely the plasmons. The dangling structures are characterized by the highest plasma peaks. In $P_3O_d^B$, it is located in the visible region at the energy 2.53 eV with a height of 10.34 . However, $P_2O_u^B$ shows two plasmon peaks in the IR region with the same height 9.6 , one is around 0.868 eV and the other is around 1.41 eV. The lowest plasmon height of 6.99 is observed in $P_4O_d^B$ in the last part of the IR region. In bridges structures, the plasmon peaks are shifted to the first part of the visible spectrum and have lower amplitudes. The highest peak with a height of 4.27 is observed in $P_3O_u^B$ at the energy 1.78 eV. In $P_2O_d^B$ and $P_4O_u^B$, the first peak is located at the same energy 2.02 eV with a magnitude of 3.84 and 2.71 respectively. The energy associated with the EELS peak coincides with the optical gap energy of these configurations, which is important for optoelectronic device applications.

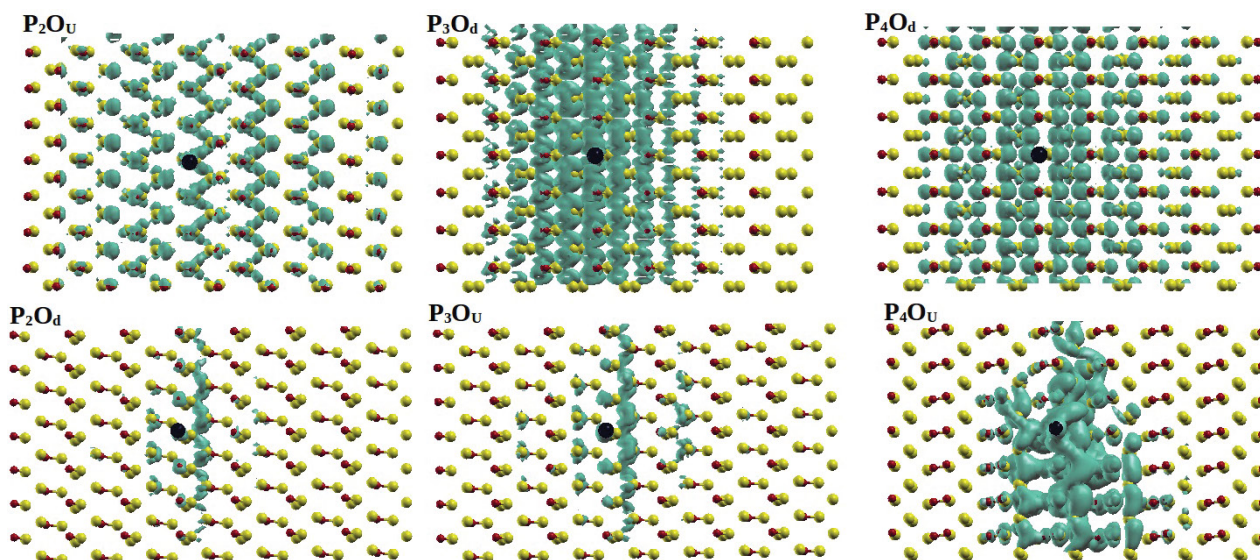


Figure 7. Electron wave functions of the first bound excitons in oxidized phosphorene. The black balls represent the holes.

3.2.5. Wave functions. For phosphorene oxides (PO), the first exciton is optically dark, which renders these materials suitable for applications associated with long-lifetime dark excitons. To study the excitonic effects, one can analyse the character of the exciton's real-space wave function. In all the structures, the hole is fixed on one O atom as displayed in figure 7. In bridge conformers, the wave function is extended on the zigzag direction with a smaller dispersion in the armchair direction for $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$ compared to $P_4O_u^B$. This is due to the small value of the dielectric constant reported in table 1. On the contrary, the dangling structures show a high electronic charge density in the armchair direction. Therefore, the strong excitonic effects observed in the bridge structures are responsible for the strong charge distribution localized around the hole. The obtained result is in good agreement with recent works on oxidized graphene and fluorinated graphene [43, 44]. It follows that PO configurations are promising candidates for luminescence and photovoltaic devices.

4. Conclusion

Using the first-principles many-body perturbation theory, the effect of oxygen arrangements and excitons on the optical properties of phosphorene were investigated. The results demonstrated that oxidation is a way to extend the absorption spectrum along the different part of the light spectrum. In addition, it was shown that, unlike pure phosphorene, the EELS peaks are shifted from the IR region to the visible range of the spectrum in the PO. The oxidation also increased the activity of phosphorene to more than 50% in the UV range of the spectrum. Furthermore, it was found that the first exciton in all the oxidized conformers is optically dark, making these materials suitable for long-lived applications. The excitonic binding energy in the bridge structures is larger compared to those in the dangling configurations. This work permits to understand the effect of oxidation and excitons on the optical

properties of phosphorene, which can be used in the design of promising optoelectronic devices.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge financial support from Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST)-Morocco.

ORCID iDs

L B Drissi  <https://orcid.org/0000-0002-1966-9025>

References

- [1] Koenig S P, Doganov R A, Schmidt H, Castro Neto A H and Ozyilmaz B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103106
- [2] Sisakht E T, Zare M H and Fazileh F 2015 *Phys. Rev. B* **91** 085409
- [3] Koda D S, Bechstedt F, Marques M and Teles L K 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 3862–9
- [4] Hashmi A, Farooq U and Hong J 2016 *Current Appl. Phys.* **16** 318–23
- [5] Kistanov A A, Cai Y, Zhou K, Dmitriev S V and Zhang Y W 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 6876–84
- [6] Wei Q and Peng X 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 251915
- [7] Peng B, Zhang D, Zhang H, Shao H, Ni G, Zhu Y and Zhu H 2017 *Nanoscale* **9** 7397
- [8] Fei R and Yang L 2014 *Nano Lett.* **14** 2884–9
- [9] Kong L J, Liu G H and Zhang Y J 2016 *RSC Adv.* **6** 10919–29
- [10] Hu W, Lin L, Yang C, Dai J and Yang J 2016 *Nano Lett.* **16** 1675–82
- [11] Rudenko A N and Katsnelson M I 2014 *Phys. Rev. B* **89** 201408
- [12] Liang L, Wang J, Lin W, Sumpter B G, Meunier V and Pan M 2014 *Nano Lett.* **14** 6400–6
- [13] Rodin A S, Carvalho A and Castro Neto A H *Phys. Rev. Lett.* **112** 176801
- [14] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F and Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 2794–805

- [15] Kou L, Chen C and Smith S C 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2794–805
- [16] Tran V, Soklaski R, Liang Y and Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235319
- [17] Pan Y, Wang Y, Ye M, Quhe R, Zhong H, Song Z and Lu J 2016 *Chem. Mater.* **28** 2100–9
- [18] Ak D, Sahin H and Peeters F M 2014 *Phys. Rev. B* **90** 205421
- [19] Srivastava A, Khan M S, Gupta S K and Pandey R 2015 *Appl. Surf. Sci.* **356** 881–7
- [20] Sorkin V, Cai Y, Ong Z, Zhang G and Zhang Y W 2017 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **42** 1–82
- [21] Wang G, Slough W J, Pandey R and Karna S P 2016 *2D Mater.* **3** 025011
- [22] Ziletti A, Carvalho A, Campbell D K, Coker D F and Neto A C 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 046801
- [23] Dhanabalan S C, Ponraj J S, Guo Z, Li S, Bao Q and Zhang H 2017 *Adv. Sci.* **4** 1600305
- [24] Ziletti A, Carvalho A, Trevisanutto P E, Campbell D K, Coker D F and Neto A C 2015 *Phys. Rev. B* **91** 085407
- [25] Wang G, Pandey R and Karna S P 2015 *Nanoscale* **7** 524–31
- [26] Hao F and Chen X 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 234304
- [27] Edmonds M T, Tadich A, Carvalho A, Ziletti A, O'Donnell K M, Koenig S P and Fuhrer M S 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 14557–62
- [28] Drissi L B, Sadki S and Sadki K 2016 *J. Phys.: Condens. Matter.* **28** 145501
- [29] Dai J and Zeng X C 2014 *RSC Adv.* **4** 48017–21
- [30] Giannozzi P *et al* 2009 *J. Phys.: Condens. Matter.* **21** 395502
- [31] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865–8
- [32] Hedin L and Lundquist S 1970 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4** 2064
- [33] Troullier N and Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [34] Marini A, Hogan C, Gruning M and Varsano D 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 1392
- [35] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [36] Amin B, Ahmad I, Maqbool M, Goumri-Said S and Ahmad R 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 023109
- [37] Nath P, Chowdhury S, Sanyal D and Jana D 2014 *Carbon* **73** 275–82
- [38] Cudazzo P, Attaccalite C, Tokatly I V and Rubio A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 226804
- [39] Wei W, Dai Y, Huang B and Jacob T 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 8789–94
- [40] Chernikov A, Berkelbach T C, Hill H M, Rigosi A, Li Y, Aslan O B and Heinz T F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 076802
- [41] Wang G, Loh G C, Pandey R and Karna S P 2015 *Nanotechnology* **27** 055701
- [42] Mohan B, Thakur R and Ahluwalia P K 2016 *AIP Conf. Proc.* **1731** 050026
- [43] Lee D, Seo J, Zhu X, Lee J, Shin H J, Cole J M and Su H 2013 *Sci. Rep.* **3** 2250
- [44] Wei W and Jacob T 2013 *Phys. Rev. B* **87** 115431

Contribution 4

Phosphorene under strain :electronic,
mechanical and piezoelectric responses :
Journal of Physics and Chemistry of Solids,
(2018).

Résumé

Le phosphorène est un semi-conducteur de type p avec un gap direct situé au point Γ de la zone de Brillouin. Le gap a une valeur de 1.51 eV situé entre le gap nul des éléments du groupe IV (comme le graphène, le silène, le germanène) et le grand gap des dichalcogénures de métaux de transition (TMDS) comme le MoS_2 et le WSe_2 . Phosphorene possède aussi une mobilité plus élevée de $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$. En comparaison avec les matériaux 2D, le phosphorene présente une anisotropie structurale unique, ce qui donne un avantage dans sa propriété physique. En particulier, le module de Young et le coefficient de Poisson montrent une grande anisotropie, ainsi que la variation de la contrainte en fonction de la déformation uniaxiale montre qu'il est plus difficile d'appliquer la déformation de contrainte suivant la direction zigzag en la comparant à la direction fauteuil, ce qui donne une flexibilité supérieure dans cette direction (fauteuil). Basées sur les études théoriques, les propriétés élastiques du phosphorene, peuvent être ajustées quand la déformation de contrainte est appliqué le long de la direction fauteuil et zigzag, ainsi que l'adsorption par les atomes d'oxygène avec une concentration de 12.5%, 25%, 50%, 75%, et 100% indique que la résistance et le module de Young ont été modifiés sous l'effet du degré d'oxydation.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la contrainte uniaxiale le long de la direction fauteuil et zigzag sur les propriétés élastiques du phosphorene via oxydation. Notre résultat montre que toutes les structures satisfont les critères de la stabilité mécanique, ainsi que, le coefficient de Poisson dans toutes les structures ne dépasse pas 0.5 ce qui correspond à des matériaux incompressibles. En outre, d'après les traces polaires des constantes élastiques nous avons trouvé que dans toutes les structures, les ondes sonores longitudinales se propagent plus rapidement que les ondes sonores transversales, de plus le module de Young montre une flexibilité plus élevée le long de la direction fauteuil. Et, nous avons trouvé également que l'oxyde du phosphorene conduit à des structures avec une température de Debye plus élevée.

Accepted Manuscript

Oxidation effect on elastic behavior of phosphorene

K. Sadki, S. Sadki, L.B. Drissi

PII: S0022-3697(18)32170-X

DOI: [10.1016/j.jpcs.2018.10.008](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.10.008)

Reference: PCS 8760

To appear in: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*

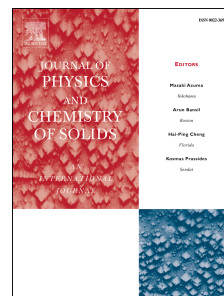
Received Date: 13 August 2018

Revised Date: 3 October 2018

Accepted Date: 6 October 2018

Please cite this article as: K. Sadki, S. Sadki, L.B. Drissi, Oxidation effect on elastic behavior of phosphorene, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.10.008>.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.



Oxidation effect on elastic behavior of phosphoreneK. Sadki¹, S. Sadki¹, L. B. Drissi^{1,2,*}

1-LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science,

Mohammed V University in Rabat, Morocco *and*

2- CPM, Centre of Physics and Mathematics,

Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco

Abstract

The effect of oxygen arrangements on the elastic properties as well as Debye temperature and sound velocities of phosphorene are studied using density functional theory calculations. The non circular polar plots of Young modulus, Poisson ratio, sound velocities and Debye temperature confirm the important anisotropy in the six half-oxidized phosphorene configurations. It is shown that along zigzag direction, bridge structures are more stiffer due to their highest buckling parameters, while dangling configurations result a super flexibility in armchair direction. All the oxidized conformers can conserve volume well under strains and two of them appear as flower petal structures. Compressional waves propagate faster than shear modes. The high values in Debye temperatures indicate high lattice thermal conductivity in phosphorene oxides. The results show that oxygen adsorbates and tensile strain can engineer physical properties in phosphorene which expose the great potential of the new derivatives in mechanical devices.

Keywords: Phosphorene oxides; mechanical properties; strain effect; Debye temperatures.

I. INTRODUCTION

Like graphene, phosphorene is a 2D crystal experimentally fabricated by exfoliating its bulk counterpart black phosphorus (BP) already discovered more than one century ago [1, 2]. Phosphorene is a single atomic layer of BP where the layers are held together by van der Waals forces. This new material is the most stable form among phosphorus allotropes under normal conditions [3]. With a direct bandgap of about 2 eV and strong excitonic effects, monolayer BP has a further significant for optoelectronic applications [4, 5]. Furthermore, the high carrier mobility and the on/off ratio up to 10^5 [6] makes phosphorene a superior candidate material for future high performance field-effect applications [7]. Extensive theoretical and experimental studies, conducted in recent years, have shown an intrinsically piezoelectric response, excellent electrical conductivity, and mechanical stability for phosphorene [8, 9].

Phosphorene is a non-planar puckered structure, with two non-equivalent directions, namely armchair (AC) and zigzag (ZZ) originating from its symmetry C_{2h} [10]. This unique structural arrangement results in exceptional anisotropic properties [11, 12]. The band structure is dispersive in the zigzag direction but appears almost flat along AC [13]. Effective mass, electrical and thermal conductivity, optical response, and other key properties exhibit greater directional anisotropy [8, 14]. Phosphorene is also characterized by the excitonic nature of the photoluminescence observed in the AC direction, resulting from the strong extension of its wave function and its strongly polarized emission in this direction [14, 15]. Besides that, phosphorene is a super flexible material that can withstand much higher in-plane tensile and compressive strain in the armchair direction [9, 16]. Thus, phosphorene has a promising potential for new devices requiring anisotropic properties [17].

Preliminary experiments on phosphorene-based devices have shown that h-BN is a better substrate than S_iO_2 and Al_2O_3 which severely distort the crystallographic structure of the monolayer [18]. On the other hand, Al_2O_3 passivation keeps the pure phosphorene stable in the ambient air for two months, while other substrates such as $OTS/S_iO_2/S_i$ and $H-Si(111)$ improve the concentration of atmospheric adsorbates [19, 20]. To protect phosphorene from structural and chemical degradation, graphene has been used as an active layer [21]. The placement of phosphorene on the h-BN substrate enhances its elastic modulus and carrier mobility with respect to the free-standing structure [22, 23]. However, due to weak van der Waals interactions between phosphorene and h-BN, the major electronic characteristics of phosphorene remain preserved near the Fermi level.

The $MoSe_2$ substrate also retains the electronic properties of phosphorene, since CBM and VBM are located at the K-point of the first Brillouin zone of $MoSe_2$ [24, 25]. The calculated exciton binding energy in free-standing phosphorene is twice the value measured for monolayer phosphorene on an SiO_2/Si substrate due to the increased screening from the substrate [26, 27].

To modulate the properties of phosphorene to make this material multifunctional, several effective methods have been investigated, namely the presence of external electric field [28, 29], the chemical modification of its surface [30, 31], the application of strains [32] and so on. Under uniaxial deformation, the band gap of phosphorene exhibits a direct-indirect-direct transition as tensile strain increases. The maximum value of the band gap is reached at 4% and 6%, while a metallic character is observed at 26% and 29% along zigzag and armchair direction, respectively [9, 33, 34]. Uniaxial strain can also conveniently tune effective masses, electron mobility and electrical conductance [8].

One disadvantage of phosphorene, in comparison with other 2D materials, is its strong reaction with oxygen and water owing to the lone pairs of electrons on its surface. To engineer O-defects and fabricate air-stable phosphorene, many techniques such as oxygen plasma etching and atomic layer deposition Al_2O_3 , have been used [35, 36]. The experimental study demonstrated that degradation becomes lower when phosphorene is only exposed to O_2 or H_2O [37]. It has also been reported that phosphorene is stable at 50% oxidation rate [38]. Compared to pristine phosphorene, phosphorene oxides are more flexible structures with higher critical strain at a ratio of 12.5% [31]. Moreover, oxidation extends the absorption spectrum of new derivatives along different parts of the light spectrum [39]. The electronic structure, the Young's modulus and the piezoelectric coefficients are also very sensitive to the degree of oxidation [30, 31, 35, 40, 41].

It follows that oxidation occurs upon exposure to air and consequently it can stabilize phosphorene and modulate its properties depending on both the concentration and the position of chemisorption oxygen atoms. Thus, for potential nanodevices based on phosphorene, it is a real challenge to understand the effect of different arrangements of oxygen-functionals on its mechanical and electronic properties. This work uses the density functional theory to study how the strains influence different oxidized phosphorene configurations in the P_4O_2 forms reported experimentally in [38]. Young's modulus, Poisson's ratio, stability, sound velocities and Debye temperatures under strains are all carefully examined. It is shown among other things that all configurations are mechanically stable. All structures show a super flexible behavior in the armchair direction, except the most buckled one. This latter configuration also displays the most anisotropic plot of Debye's

temperature revealing a robust bond of its atoms. The non circular polar plots of Young's moduli and Poisson's ratios confirm the strong anisotropic behavior of O-phosphorene configurations. The polar diagrams of Poisson ratio do not exceed 0.5, that is the value for perfectly incompressible materials. Moreover, an auxetic behavior is observed in the two dangling structures ($P_4O_d^B$ and $P_3O_d^B$) for a specific range of the arbitrary direction θ . All the longitudinal sound waves propagate faster than transversal modes. Finally, oxygen arrangements have a significant effect on the temperature of Debye compared to pure phosphorene. It is worth noting that the passivation of phosphorene oxides should have a significant impact on the obtained results inherited from the introduced substrate, in agreement with the pure phosphorene already reported.

This document is organized as follows. Section 2 presents the calculation methodology. The results are reported and discussed in section 3. The conclusion is given in the last section.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

The present results are obtained using density functional theory (*DFT*) formalism implemented in Quantum ESPRESSO simulation package [42]. The generalized gradient approximation (*GGA*) with Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE*) [43] is employed for the exchange correlation functional [44]. A norm-conserving pseudo-potential description of the electron-electron is used with kinetic energy cutoff of 70Ry for plane wave expansion. To eliminate the interaction emerging from periodic boundary conditions along z direction, the closest distance between the layer and its periodic image is set to be larger than 26Å. The Brillouin zone is sampled with $14 \times 12 \times 1$ -Monkhorst-Pack k-point mesh. For stretch or compression of the lattice, the magnitude of the strain parameter ε is increased in steps of 0.001 up to a maximum strain of 5% to warrant that the linear elastic regime is carefully explored. Near the equilibrium positions, tensile strains are applied along x- and y-directions that are parallel and perpendicular to the pucker respectively.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The starting point is a unit cell composed of four P-atoms: (P_1, P_2) that form the upper plane and (P_3, P_4) in the lower plane and two O-atoms (O^A, O^B) (see Fig.1). The first oxygen atom O^A decorates P_1 -atom in top, while O^B bonds P_2, P_3 or P_4 atom in up (O_u^B) or down (O_d^B) side of the plane, respectively. Consequently, the half *O*-functionalization with either single-side or

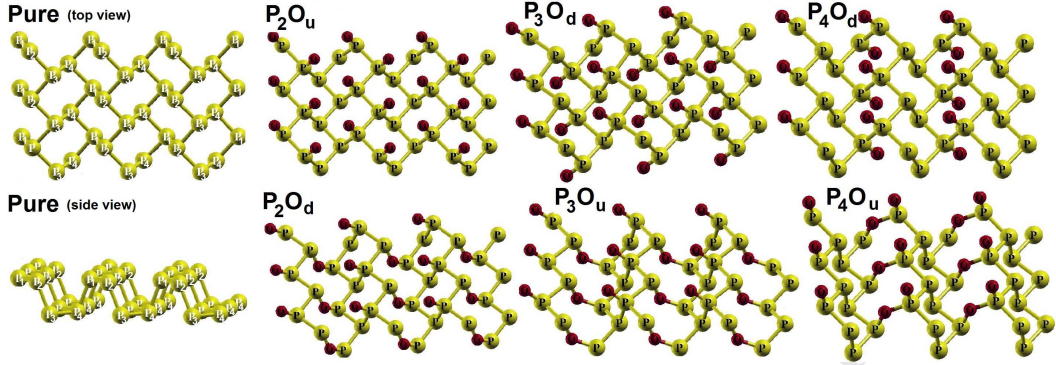


FIG. 1: Optimized configuration of six half-oxidized phosphorene configurations. Pure phosphorene is added in top and side view to illustrate the positions of the atoms P_1 , P_2 , P_3 and P_4 in the basic unit cell and to show the buckling between (P_1, P_2) - and (P_3, P_4) -plane.

double-side generates nine possible configurations [41], namely $P_2O_u^B$, $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$ that are characterized by two surface dangling bonds $P = O$ per unit cell, $P_2O_d^B$, $P_3O_u^B$, $P_4O_u^B$ with one dangling bond $P = O$ and one bridging oxygen motif $P-O^B-P$, and three configurations that consist of two bridging oxygen motifs [41]. These three latest ones will not be considered in this work because they are energetically less favorable due to their two bridging motifs. As reported in Table I, buckling parameter Δ is stronger in structures with bridging oxygens compared to those with dangling oxygen motifs plotted in Fig.1. In this work, the puckering Δ is defined as the difference between the Cartesian coordinates z of the upper (P_1 , P_2)-plane and the lower (P_3 , P_4)-plane.

Puckered structures of oxidized configurations lead to anisotropic mechanical properties. The strain energy density is defined as $E_s = (E_{tot} - E_0)$ where E_{tot} is the total energy of the strained system and E_0 is the total energy of the strain-free system. To assess mechanical response of structures, we use the method energy-vs-strain described for anisotropic systems in [45] and references therein.

A. A-ratio

O-functionalized structures display an anisotropic elastic behavior as their A-ratio reported in Table-I, are largely different than 1. Configuration $P_3O_d^B$ displays the highest anisotropy with A-ratio=(1+0.72) followed by (1-0.60) for $P_3O_u^B$ and (1+0.45) found for $P_2O_u^B$. Finally $P_4O_u^B$ has

A-ratio of (1-0.38) followed by $P_2O_d^B$ with (1-0.28) and then (1-0.20) obtained for $P_4O_d^B$. Moreover, mechanical stability analysis shows that the linear elastic constants, corresponding to the six oxidized formers, satisfy Born conditions given in eq(1). It results that they are all mechanically stable and consequently, they have strong resistance to in-plane strains.

$$C_{44} > 0 \text{ and } C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0. \quad (1)$$

B. Young Modulus

By applying an axial tension along the arbitrary direction $\vec{n} = \cos \theta \vec{e}_x + \sin \theta \vec{e}_y$, where \vec{e}_x and \vec{e}_y are the unit vectors along x - and y -directions, Young modulus $\Upsilon_{\vec{n}}$ and Poisson ratio $\nu_{\vec{n}}$ are given by [46]

$$\Upsilon_{\vec{n}} = \frac{\Delta}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + (\frac{\Delta}{C_{44}} - 2C_{12})c^2s^2}, \quad (2)$$

and

$$\nu_{\vec{n}} = -\frac{(C_{11} + C_{22} - \frac{\Delta}{C_{44}})c^2s^2 - C_{12}(s^4 + c^4)}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + (\frac{\Delta}{C_{44}} - 2C_{12})c^2s^2}. \quad (3)$$

where $\Delta = C_{11}C_{22} - C_{12}^2$, $c = \cos \theta$ et $s = \sin \theta$.

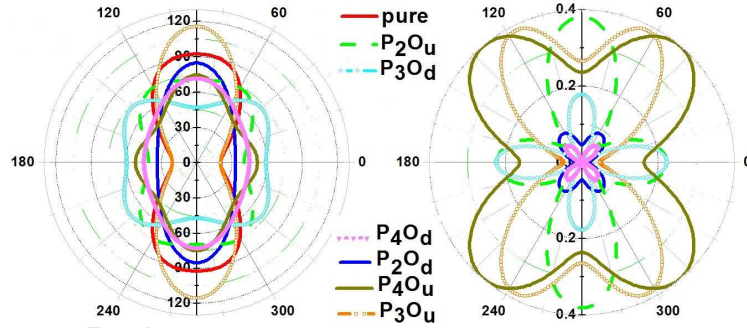


FIG. 2: n -dependence of Young modulus and Poisson ratio of six oxidized phosphorene configurations. Polar plot of Young modulus corresponding to pure case is displayed for comparison.

In-plane stiffness parameters Υ and Poisson's ratio ν along x and y directions are reported in Table I and \vec{n} -dependent plots are displayed in Fig.2. Configuration $P_3O_u^B$, that is the most buckled structure, has the largest in-plane stiffness $115.7 J/m^2$ along y -direction. It is 20% larger than pure phosphorene [9]. However, along x -axis, $P_3O_u^B$ exhibits the smallest contribution $\Upsilon_x = 20.6 J/m^2$

that matches the one of the pure case. This material represents the strongest \vec{n} -dependence which is an evidence of its anisotropic feature. The structure $P_3O_d^B$ behaves oppositely since it shows the highest value of $\Upsilon_x = 59.4J/m^2$ and the lowest $\Upsilon_y = 47.2J/m^2$. In $P_2O_u^B$, $P_2O_d^B$, $P_4O_d^B$ and $P_4O_u^B$, Young modulus takes maximal value along armchair direction and minimal one along zigzag axis. It follows that in all O-functionalized structures, except $P_3O_d^B$, it is more difficult to apply strain in zigzag direction compared to armchair one resulting a super flexibility in this direction. Furthermore, along zigzag direction, bridge structures are more stiffer due to their highest buckling parameters. Apart $P_3O_u^B$, Fig.2 shows that Υ_n plot of pure phosphorene is contained within the noncircular Υ_n plot of the five O-functionalized configurations in the regions $\theta \in \pm [0, \frac{2\pi}{9}]$ and their mirror symmetry while, the five Υ_n diagrams are in their turn inside the one displaying pure phosphorene in the interval $[\frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}] + k\pi$.

C. Poisson ratios

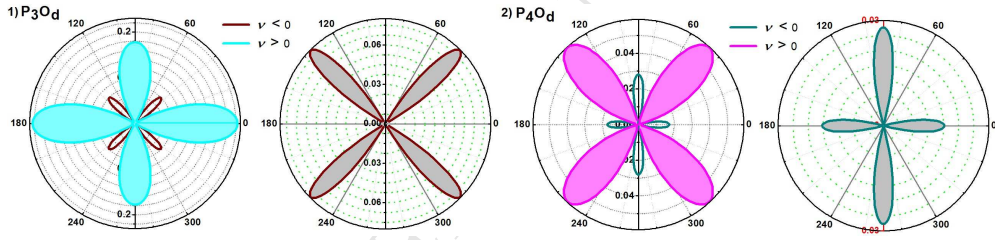


FIG. 3: Planar contours of positive and negative values of Poisson ratio corresponding to auxetic structures 1) P_3O_d and 2) P_4O_d . On the left: positive and negative values, on the right: a zoom showing only negative values.

Comparing Poisson ratios, one can observe that along x- and y-axis respectively, $P_3O_d^B$ and $P_2O_u^B$ conformers display the highest values of ν . However, the minimum Poisson's ratios of 0.018 and 0.046 are achieved for the same conformer $P_2O_d^B$ along x- and y-directions respectively. The \vec{n} -dependent plot confirms that the parameter ν_n takes its smallest value for $P_2O_d^B$ along x-direction while the highest Poisson ratio is found at $\theta = 5\pi/18 + k\pi$ for $P_4O_u^B$. Moreover, ν_n -plot describing $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$ appears as a flower petal structure. Fig.3 shows that Poisson ratio in these two materials turns out to be negative like hydrogenated SiC in armchair configuration [45]. In $P_3O_d^B$, Poisson ratio takes positive values along x- and y-directions and very small negative

Configurations	<i>Pure</i>	$P_2O_u^B$	$P_2O_d^B$	$P_3O_u^B$	$P_3O_d^B$	$P_4O_u^B$	$P_4O_d^B$
Δ	2.11	1.97	2.63	2.80	2.38	2.60	2.12
A-ratio	1.08	1.454	0.72	0.396	1.727	0.620	0.805
$\varepsilon_{C1}^{ar}, \varepsilon_{C2}^{ar}$	0.30, 0.74	0.27, 0.33	0.33, 0.37	0.38, 0.41	0.37, 0.40	0.30, 0.32	0.38, 0.40
$\varepsilon_{C1}^{zig}, \varepsilon_{C2}^{zig}$	0.21, 0.33	0.24, 0.29	0.23, 0.30	0.24, 0.31	0.23, 0.27	0.22, 0.29	0.35, 0.36
Υ_x	20.7	40.6	33.3	20.6	59.4	51.9	44.8
Υ_y	92.1	69.8	85	115.7	47.2	75	72.3
ν_x	0.165	0.22	0.018	0.047	0.26	0.16	-0.017
ν_y	0.73	0.38	0.046	0.26	0.18	0.23	-0.028
Θ_{D_x}	390.6	582.8	570	442.3	704	672.6	671
Θ_{D_y}	698.5	726	899.4	969	637	788	856

TABLE I: Buckling parameter in \AA , A-ratio, critical points, in-plane stiffness Υ in J/m^2 , Poisson ratio ν and Debye temperature in K of pure and O-functionalized phosphorene along the Cartesian axis x and y.

values ranging from -0.076 to -0.003 in quadrants. In contrast, negative values of ν_n correspond in $P_4O_d^B$ to small regions around x- and y-directions as displayed in Fig.3. Finally, notice that all the oxidized conformers can conserve volume well under strains as their Poisson ratio $\nu(\theta)$ did not exceed 0.5 the value for perfectly incompressible materials.

D. Sound velocities

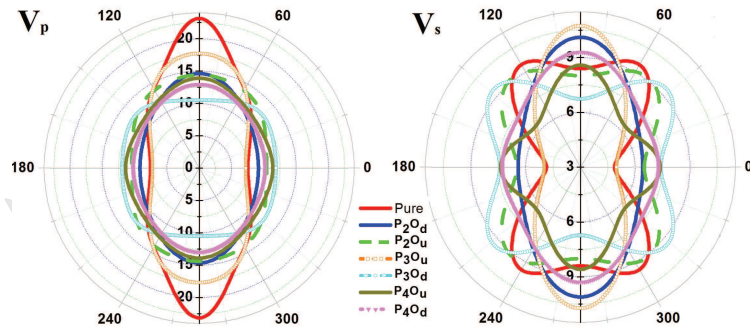


FIG. 4: Polar plots of longitudinal and transversal sound velocities of half-oxidized phosphorene configurations. Pure case is given for comparison [9].

Acoustic waves propagate in the elastic media in longitudinal (P) and shear (S) modes with velocities V_p and V_s . In term of Υ_n , ν_n and the material density ρ , their n -dependent classical expressions are:

$$V_{p_n} = \sqrt{\frac{\Upsilon_n}{\rho(1 - \nu_n^2)}} \text{ and } V_{s_n} = \sqrt{\frac{\Upsilon_n}{2\rho(1 + \nu_n)}}.$$

The noncircular shapes of sound velocities plotted in Fig.4 indicate that all the O-phosphorene configurations are anisotropic and depend mainly on θ that varies from 0 to 360° . One can see that the magnitude of sound velocities V_p , that correspond to longitudinal waves are all larger than the speeds of shear modes V_s . Moreover, both the compressional and the shear waves propagate faster along y-direction than along x-axis in all conformers except $P_3O_d^B$ due to its auxetic behavior. Indeed, this $P_3O_d^B$ system shows (i) the fastest V_p and V_s in the regions $\theta \in \pm([0, \frac{2\pi}{9}], [\frac{7\pi}{9}, \pi])$ and $\theta \in \pm([0, \frac{5\pi}{18}], [\frac{13\pi}{18}, \pi])$ respectively, and (ii) the lowest V_p and V_s for θ in the intervals $\pm[\frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}]$ and $\pm[\frac{7\pi}{18}, \frac{11\pi}{18}]$ respectively. However, $P_3O_u^B$ has the smallest value of V_p along x-axis and the highest value of V_s along y-direction. Compared to pure phosphorene [9], one can highlight two main results for polar plots describing V_p and V_s of the six phosphorene oxides: (i) they are all contained inside the one of pure phosphorene for $\theta \in \pm[\frac{7\pi}{18}, \frac{11\pi}{18}]$ and $\theta \in \pm[\frac{3\pi}{10}, \frac{7\pi}{18}]$ and their mirror symmetry respectively, and (ii) the ones associated to $P_3O_u^B$ coincide nearly with the pure case in x-direction. Consequently, in dependence of n - *direction*, oxidation modulates longitudinal and transverse sound velocities in pure phosphorene. Notice also that the obtained speeds are very comparable to isotropic graphene having $V_p = 23.8Km/s$ and $V_s = 9.30Km/s$ [47].

E. Debye temperatures

Along the arbitrary direction $\vec{n} = \cos\theta\vec{e}_x + \sin\theta\vec{e}_y$, Debye temperature $\Theta_{D_{\vec{n}}}$ is calculated using the following equation :

$$\Theta_{D_{\vec{n}}} = \frac{\hbar V_{m_{\vec{n}}}}{k_B} \left(\frac{4\pi N}{S} \right)^{\frac{1}{2}},$$

where \hbar is the reduced Planck's constant, k_B the Boltzmann's constant, N is the number of atoms in the cell, S is the atomic area of the unit cell and V_m that represents the average sound velocity in pristine phosphorene is expressed in term of V_p and V_s as follows:

$$V_{m_{\vec{n}}} = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_{p_{\vec{n}}}^3} + \frac{2}{V_{s_{\vec{n}}}^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}.$$

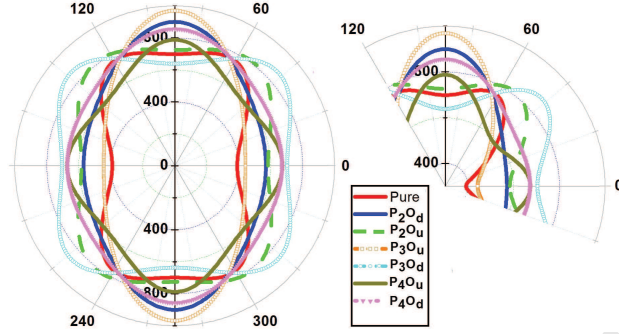


FIG. 5: Polar plots of Debye temperature the six oxidized configurations with a zoom nearby boundary. The plot corresponding to pure case is given for comparison [9].

A first analysis of polar plot in Fig.5 provides evidence that the configuration $P_3O_d^B$ has the highest value of Θ_D for $\theta \in [0, \frac{3\pi}{10}]$ and the lowest one in the region $[\frac{7\pi}{18}, \frac{11\pi}{18}]$. Θ_D plots are quite similar to the curves of V_s due to the fact that Debye theory is mainly based on standing waves that correspond to normal modes (see Fig.4). In the range $[0, \frac{\pi}{6}]$, half oxidation increases Debye temperatures in all configurations with respect to pure phosphorene. As listed in Table 1, $P_3O_u^B$ and pure phosphorene display the most anisotropic plots of Debye temperature that is 2 times higher in y-direction compared to x-one. In x-direction, Debye temperatures Θ_D of $P_3O_d^B$, $P_4O_u^B$ and $P_4O_d^B$ are comparable to the one of silicene that is 748.5K, while the one of $P_2O_u^B$, $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$, are comparable to arsenene with $\Theta_D = 423.4K$ [48]. Finally, notice that high Debye temperature indicates very robust atomic bonds in the material that will exhibit higher lattice thermal conductivity.

IV. CONCLUSION

In summary, we have reported the effects of an axial tension along the arbitrary direction \vec{n} on the elastic properties of O -functionalized phosphorene. Using first principle calculations, θ -dependences of elastic modulus, Debye temperature and sound velocities in the six configurations of phosphorene oxides are investigated. It is found that all structures satisfy the mechanical stability criteria. Polar plots show four main results for the configurations (i) they have strong resistance and are super flexible along armchair direction except $P_3O_d^B$ that shows opposite behavior, (ii) the Poisson ratios do not exceed 0.5, and both $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$ are auxetic structures, (iii) shear

waves propagate lower than compressional modes and oxidation makes the structures absorbing noise and vibrations more efficiently than pure phosphorene in some regions of θ , and finally (iv) whatever the arrangement of O-atoms, half oxidation increases Debye temperature with respect to pure phosphorene. It follows that half oxidations affect mainly the overall elastic behavior of pure phosphorene giving rise to promising materials with technological impact in nano-mechanical and electronic devices.

Acknowledgment 1 *The authors would like to acknowledge "Académie Hassan II des Sciences et Techniques-Morocco" for financial support.*

-
- [1] R. A. Doganov, E. C. O'Farrell, S. P. Koenig, Y. Yeo, A. Ziletti, A. Carvalho, A. H. C. Neto, Transport properties of pristine few-layer black phosphorus by van der Waals passivation in an inert atmosphere, *Nature communications*, 6, (2015) 6647.
 - [2] M. Zhao, X. Niu, L. Guan, H. Qian, W. Wang, J. Sha, Y. Wang, Understanding the growth of black phosphorus crystals, *Cryst Eng Comm*, 18(40), (2016) 7737-7744.
 - [3] X. Ling, , H. Wang, S. Huang, F. Xia, M. S. Dresselhaus, The renaissance of black phosphorus, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(15), (2015) 4523-4530.
 - [4] S. C. Dhanabalan, J. S. Ponraj, Z. Guo, S. Li, Q. Bao, H. Zhang, Emerging trends in phosphorene fabrication towards next generation devices, *Advanced Science*, 4(6), (2017) 1600305.
 - [5] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, L. Yang, Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus, *Phys Rev B*, 89(23), (2014) 235319.
 - [6] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, Y. Zhang, Black phosphorus field-effect transistors, *Nature nanotechnology* 9, (2014) 372-377.
 - [7] Z. Y. Ong, Y. Cai, G. Zhang, Y. W. Zhang, Strong thermal transport anisotropy and strain modulation in single-layer phosphorene, *J. Phys. Chem. C*, 118 (43), (2014) 25272–25277.
 - [8] R. Fei, L. Yang, Strain-engineering the anisotropic electrical conductance of few-layer black phosphorus, *Nano letters*, 14(5), (2014) 2884-2889.
 - [9] L. B. Drissi, S. Sadki, K. Sadki, Phosphorene under strain: electronic, mechanical and piezoelectric responses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 112, (2018) 137.

- [10] A. S. Rodin, A. Carvalho, A. C. Neto, Strain-induced gap modification in black phosphorus, *Physical review letters*, 112(17), (2014) 176801.
- [11] G. Zhang, S. Huang, A. Chaves, C. Song, V. O. Özçelik, T. Low, H. Yan, Infrared fingerprints of few-layer black phosphorus, *Nature communications*, 8, (2017) 14071.
- [12] Q. Wei, X. Peng, Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus, *Applied Physics Letters*, 104(25), (2014) 251915.
- [13] R. Fei, A. Faghaninia, R. Soklaski, J. A. Yan, C. Lo, L. Yang, Enhanced thermoelectric efficiency via orthogonal electrical and thermal conductances in phosphorene, *Nano letters*, 14(11), (2014) 6393-6399.
- [14] V. Sorkin, Y. Cai, Z. Ong, G. Zhang, Y. W. Zhang, Recent advances in the study of phosphorene and its nanostructures, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 42(1), (2017) 1-82.
- [15] X. Wang, A. M. Jones, K. L. Seyler, V. Tran, Y. Jia, H. Zhao, F. Xia, Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus, *Nature nanotechnology*, 10(6), (2015) 517.
- [16] G. Wang, G. C. Loh, R. Pandey, S. P. Karna, Out-of-plane structural flexibility of phosphorene, *Nanotechnology*, 27(5), (2015) 055701.
- [17] F. Xia, H. Wang, Y. Jia, Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics, *Nature communications*, 5, (2014) 4458.
- [18] L. Shao, H. Ye, Y. Wu, D. Yin Xiao, P. Ding, F. Zeng, Q. Yuan. Interaction between phosphorene and the surface of a substrate. *Materials Research Express*, 3(2), (2016) 025013.
- [19] J. Na, Y. T. Lee, J. A. Lim, D. K. Hwang, G. T. Kim, W. K. Choi, Y. W. Song. Few-layer black phosphorus field-effect transistors with reduced current fluctuation. *ACS nano*, 8(11), (2014) 11753-11762.
- [20] J. D. Wood, S. A. Wells, D. Jariwala, K. S. Chen, E. Cho, V. K. Sangwan, M. C. Hersam. Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation, *Nano letters*, 14(12), (2014) 6964-6970.
- [21] Y. Cai, G. Zhang, Y. W. Zhang. Electronic properties of phosphorene/graphene and phosphorene/hexagonal boron nitride heterostructures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(24), (2015) 13929-13936.
- [22] J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang, and W. Ji, High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus, *Nat. Commun.* 5, (2014) 4475.
- [23] L. Li, G. J. Ye, V. Tran, R. Fei, et al., Quantum oscillations in a two-dimensional electron gas in black

- phosphorus thin films, *Nat. Nanotech.* 10, (2015) 608-613.
- [24] Q. Peng, Z. Wang, B. Sa, B. Wu, Z. Sun, Electronic structures and enhanced optical properties of blue phosphorene/transition metal dichalcogenides van der Waals heterostructures, *Scientific reports* 6, (2016) 31994.
- [25] S. Kaur, A. Kumar, S. Srivastava, K. Tankeshwar, van der Waals heterostructures based on allotropes of phosphorene and MoS_2 , *Physical Chemistry Chemical Physics* 19(33), (2017) 22023.
- [26] J. Yang, R. Xu, J. Pei, Y. W. Myint, F. Wang, Z. Wang, Y. Lu. Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene. *Light: Science & Applications*, 4(7), (2015) 312.
- [27] G. Zhang, A. Chaves, S. Huang, F. Wang, Q. Xing, T. Low, H. Yan. Determination of layer-dependent exciton binding energies in few-layer black phosphorus. *Science advances*, 4(3), (2018) 9977.
- [28] Y. Li, S. Yang, J. Li, Modulation of the electronic properties of ultrathin black phosphorus by strain and electrical field, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(41), (2014) 23970-23976.
- [29] N. D. Drummond, V. Zolyomi, V. I. Fal'Ko, Electrically tunable band gap in silicene, *Physical Review B*, 85(7), (2012) 075423.
- [30] G. Wang, R. Pandey, S. P. Karna, Phosphorene oxide: stability and electronic properties of a novel two-dimensional material, *Nanoscale* 7, (2015) 524.
- [31] F. Hao, X. Chen, Mechanical properties of phosphorene nanoribbons and oxides, *Journal of Applied Physics*, 118, (2015) 234304.
- [32] C. Wang, Q. Xia, Y. Nie, G. Guo, Strain-induced gap transition and anisotropic Dirac-like cones in monolayer and bilayer phosphorene, *Journal of Applied Physics*, 117(12), (2015) 124302.
- [33] X. Peng, Q. Wei, A. Copple, Strain-engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in two-dimensional phosphorene, *Phys. Rev. B* 90, (2014) 085402.
- [34] B. Sa, Y. L. Li, J. Qi, R. Ahuja, Z. Sun, Strain engineering for phosphorene: the potential application as a photocatalyst, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(46), (2014) 26560.
- [35] H. Yin, G. P. Zheng, J. Gao, Y. Wang, Y. Ma, Enhanced piezoelectricity of monolayer phosphorene oxides : a theoretical study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(40), (2017) 27508-27515.
- [36] S. Kim, J. Y. Lee, C. H. Lee, G. H. Lee, J. Kim, Recovery of the Pristine Surface of Black Phosphorus by Water Rinsing and Its Device Application, *ACS applied materials & interfaces*, 9(25), (2017) 21382-21389.
- [37] G. Wang, W. J. Slough, R. Pandey, S. P. Karna, Degradation of phosphorene in air: understanding at atomic level, *2D Materials*, 3(2), (2016) 025011.

- [38] M. T. Edmonds, A. Tadich, A. Carvalho, A. Ziletti, K. M. O'Donnell, S. P. Koenig, M. S. Fuhrer, Creating a stable oxide at the surface of black phosphorus, *ACS applied materials & interfaces* 7, (2015) 14557.
- [39] S. Sadki, L. B. Drissi, Tunable optical and excitonic properties of phosphorene via oxidation, *J. Phys: Condens. Matter* , 30(25), (2018) 255703.
- [40] A. Ziletti, A. Carvalho, P. E. Trevisanutto, D. K. Campbell, D. F. Coker, and A. H. Castro Neto, Phosphorene oxides: Bandgap engineering of phosphorene by oxidation, *Phys. Rev. B* 91, (2015) 085407.
- [41] L. B. Drissi, S. Sadki, K. Sadki, Half-oxidized phosphorene: band gap and elastic properties modulation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(14), (2016) 145501.
- [42] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal 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: Cond. Mat* 21, 395502, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, (2009).
- [43] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett* 77, (1996) 3865.
- [44] L. Hedin and S. Lundquist, Explicit local exchange-correlation potentials, *J. Phys. C: Solid State Phys* 4, (1970) 2064.
- [45] L. B. Drissi, K. Sadki, Elastic properties and sound velocities of silicane/graphane hybrids, *Mech. Mat.* 89, (2015) 151.
- [46] E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano and L. Colombo, Elastic properties of hydrogenated graphene, *Phys. Rev. B* 82, (2010) 235414.
- [47] Q. Peng, A. R. Zamiri, W. Ji, S. De, Elastic properties of hybrid graphene/boron nitride monolayer, *Acta Mechanica*, 223, (2012) 2591.
- [48] B. Peng, D. Zhang, H. Zhang, H. Shao, G. Ni, Y. Zhu, & H. Zhu, The conflicting role of buckled structure in phonon transport of 2D group-IV and group-V materials, *Nanoscale*, 9(22), (2017) 7397-7407.

Highlights

- Using DFT-QE, mechanical and thermodynamic properties of phosphorene semi-oxides are studied..
- Polar plots of elastic modulus confirm the important anisotropy of the structures.
- Dangling configurations result a super flexibility
- Volume is well conserved under strains in the conformers
- High lattice thermal conductivity is found.

Contribution 5

Strain engineering of electronic, elastic, and piezoelectric responses in oxygen decorated phosphorene : Journal of Physics and Chemistry of Solids, (2018).

Résumé

Comme le graphène, le phosphorène est un cristal bidimensionnel (2D) obtenu à partir d'un cristal 3D. Ce matériau présente une structure ondulée le long de la direction "fauteuil" et apparaît sous forme de deux demi couches le long de la direction zigzag. En raison de cette géométrie, la masse effective, la conductivité électrique et thermique, la réponse optique et d'autres propriétés du phosphorène présentent une anisotropie directionnelle plus intense, ce qui rend le phosphorène un candidat prometteur pour diverses applications électroniques, les batteries, l'optoélectronique et le photovoltaïque. Les études théoriques montrent que le phosphorène acquiert une transition semi-conducteur/métal lorsqu'une déformation de 26% et 29% est appliquée le long de la direction zigzag et fauteuil, respectivement. De plus, ce matériau présente une réponse piézoélectrique, une excellente conductivité électrique et une stabilité mécanique.

Motivé par l'anisotropie des propriétés mécaniques du phosphorène d'une part, et d'autre part l'effet d'arrangement d'atome d'oxygène sur les propriétés électroniques, optiques, et excitoniques. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet d'oxydation sur les propriétés électroniques, élastiques, et piézoélectriques du phosphorène semi-oxyde avec différentes configurations. Notre résultat montre que l'oxydation ainsi que la déformation uniaxiale peuvent être utilisées pour modifier la largeur du gap et l'élasticité des structures semi-oxydées. Nous avons montré ainsi que la largeur du gap est diminuée en fonction de la déformation uniaxiale, ainsi que les structures acquièrent une transition semi-conducteur/métal quand la déformation appliquée est coïncidée avec la région métastable dans les structures oxydées. En particulier, l'étude de la polarisation de toutes les configurations oxydées montre une réponse linéaire sous l'effet de la déformation.

Accepted Manuscript

Strain engineering of electronic, elastic, and piezoelectric responses in oxygen-decorated phosphorene

S. Sadki, K. Sadki, L.B. Drissi

PII: S0749-6036(18)31417-4

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.11.016>

Reference: YSPMI 5957

To appear in: *Superlattices and Microstructures*

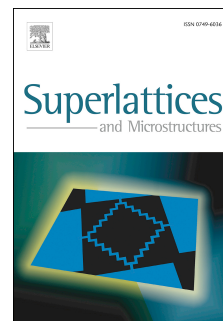
Received Date: 5 July 2018

Revised Date: 3 October 2018

Accepted Date: 21 November 2018

Please cite this article as: S. Sadki, K. Sadki, L.B. Drissi, Strain engineering of electronic, elastic, and piezoelectric responses in oxygen-decorated phosphorene, *Superlattices and Microstructures* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.11.016>.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.



Strain Engineering of electronic, elastic, and piezoelectric responses in oxygen-decorated phosphorene.

S. Sadki^{1*}, K. Sadki^{1†}, L. B. Drissi^{1,2‡}

1-LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science,

Mohammed V University in Rabat, Morocco *and*

2- CPM, Centre of Physics and Mathematics,

Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Morocco

Abstract

The electronic, elastic, and piezoelectric properties of semi-oxidized phosphorene subjected to uniaxial strains were studied using first-principles calculations based on the density functional theory. Both zigzag and armchair uniaxial loads caused significant changes in partial charges and band gaps as a semiconductor–metal transition occurs outside the metastable regions. The bridge structures exhibited great flexibility along the armchair direction resulting from the high buckling parameter in these structures. The calculations confirmed the linear response of polarization. The in plane and out of plane stress piezoelectric coefficients were comparable to 2D materials. The results demonstrated that both the uniaxial strain and the oxygen atom arrangement can be used to tune the anisotropic properties of phosphorene making the new derivatives ideal for flexible devices and energy conversion applications.

Keywords: Phosphorene oxides; strain effect; electronic properties; piezoelectric response; elastic regions.

* sdk.siham@hotmail.com

† kawtar.sadki10@gmail.com

‡ drissilb@gmail.com

I. INTRODUCTION

Black phosphorus is the most stable allotrope of phosphorus [1] where all layers are stacked together by weak van der Waals interactions [2]. In 2014, a new 2D monolayer material, namely phosphorene, was manufactured using mechanical cleavage followed by plasma thinning [3]. Unlike graphene, it is difficult to obtain phosphorene via mechanical exfoliation of phosphorus [4]. Phosphorene is a monolayer composed of four P atoms in its unit cell [5]. The covalent bond connecting each phosphorus atom to its three nearest neighbors forms a rippled honeycomb structure [6]. Phosphorene can be regarded essentially as a puckered structure along the armchair direction and appears as a bilayer configuration along the zigzag direction [7].

Phosphorene is a 2D p -type semiconductor with a direct band gap located at the Γ -point of the Brillouin zone [8, 9]. Its gap energy of 1.51eV bridges between the zero gap corresponding to group-IV elements like graphene, silicene, germanene [10] and the large gap of transition-metal dichalcogenides (TMDS) such as MoS_2 and WS_2 [11]. The phosphorene-based transistors exhibit an excellent I_{on}/I_{off} ratio of $10^4 - 10^5$, with a high carrier mobility on the order of $10^3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ comparable to that of MoS_2 ($200\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [12, 13]. An exciton binding energy of 800meV is observed at 1.2eV in the optical absorption spectra of phosphorene, which makes it very attractive for nanoelectronic devices [14].

Furthermore, because of its puckered structural characteristic, phosphorene exhibits anisotropic optical, mechanical, electronic as well as transport properties. Indeed, phosphorene absorbs the light polarization in the armchair direction, while it is transparent in the zigzag one [14]. Along the armchair axis, the dispersion energy spectra are more prominent and the effective mass of the charge carrier is smaller than in the other direction [15]. Consequently, the charge carrier can be easily driven in the armchair direction. In addition, the in-plane stiffness and the Poisson's ratio are both four times smaller along the armchair direction compared to the zigzag one [16]. Thus, it is more difficult to apply strain in the zigzag direction. The mechanical response of phosphorene indicates (i) an auxetic characteristic of this material along some specific directions of applied stress and (ii) a semiconductor-metal transition at higher strains [17]. In the 3d transition metal atom doped phosphorene, the strain is an effective way of transforming this material from a semiconductor into a metal or to a half-metal and of tuning its magnetic moment [18, 19]. Furthermore, phosphorene shows a large out of plane piezoelectric response due to its non-centrosymmetric point group [17]. The converting mechanical energy into electrical one gives this piezoelectric

material the advantages of large power densities as well as potential in the sensors and the energy harvesting [20].

Under ambient conditions, the presence of a lone pair of electrons on the phosphorene surface renders this material very reactive [21]. Phosphorene oxidizes [22] into two very distinctive classes: planar (2D) and tubular (1D) forms [23]. Chemical functionalization with oxygen atoms breaks the structural symmetry of phosphorene and consequently tunes its optoelectronic properties [23, 24]. The calculated band gaps in phosphorene oxides depend on the concentration and arrangement of the oxygen atoms [16, 23]. Oxidation also influences the optical response of phosphorene by extending its absorption spectrum along different parts of the light spectrum [25]. In addition, the oxygen functional groups on phosphorene significantly increase its critical strain and deal with new more flexible structures [26]. Consequently, the Young's modulus, ideal strength and Debye temperatures in phosphorene oxides are very sensitive to the oxidation ratio and show a strong anisotropy along the zigzag and armchair directions [26, 27]. The stiffness constants are decreased to $16Nm^{-1}$ and $33Nm^{-1}$ along x and y directions in phosphorene oxides due to the increased $P - P$ bond compared with pure phosphorene [28]. It follows that the sizable band gap, the flexibility, the stability, and the piezoelectric properties of phosphorene oxides make these new materials suitable for applications such as sensors, field effect transistor, electric field generators and optoelectronics.

All the reported results motivates us to study the uniaxial strain's effect on the structural, electronic, elastic, and piezoelectric properties of semi-oxidized phosphorene. Using first-principles density functional theory simulations, and the Berry phase method, this paper investigates the six most stable configurations of phosphorene oxides. Band gaps, buckling, partial charge, and piezoelectric coefficients under strains are all carefully examined. A semiconductor-metal transition occurs outside the metastable regions in all configurations. The bucklings display a small magnitude for load along the zigzag strain with respect to the armchair one. Consequently, the metastable region is larger along zigzag direction. The examination of the individual partial charge indicates a change between the phosphorene oxide structures. Electrical polarization displays a linear response to applied strain and all structures exhibit higher piezoelectric coefficients than pure phosphorene. Our calculations show that semi-oxidation is a way to achieve more flexible piezoelectric structures, especially in the armchair direction, which leads to the use of these new materials in sensors and mechanical to electrical energy conversion devices.

This paper is organized as follows. Section 2 presents computational methodology. The results

are reported and discussed in section 3. The conclusion is given in the last section.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

The present results are obtained using density functional theory (*DFT*) formalism implemented in Quantum ESPRESSO simulation package [29]. The generalized gradient approximation (*GGA*) with Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE*) [30] is employed for the exchange correlation functional [31]. A norm-conserving pseudo-potential description of the electron-electron is used with kinetic energy cutoff of $70Ry$ for plane wave expansion. To eliminate the interaction emerging from periodic boundary conditions along z direction, the closest distance between the layer and its periodic image is set to be larger than 26\AA . The Brillouin zone is sampled with $14 \times 12 \times 1$ -Monkhorst-Pack k -point mesh. For stretch or compression of the lattice, the magnitude of the strain parameter ε , that is equal to $\varepsilon = ((a' - a)/a)$ where a' and a correspond to the lattice constant under and without strain, respectively, is increased in steps of 0.001 up to a maximum strain of 5% to warrant that the linear elastic regime is carefully explored. Near the equilibrium positions, tensile strains are applied along x - and y -directions that are parallel and perpendicular to the pucker respectively. In order to calculate the piezoelectric coefficients, we use the Berry phase expressions of the modern theory of polarization, for a small interval of strains ranging from 0 to 0.015 [32]. The Bader charge population analysis is also used to calculate the charge transfer between phosphorene and oxygen atoms under an uniaxial strain increasing by 5% [33].

III. RESULTS AND DISCUSSION

Phosphorone structures

According to [16], the half-oxidized phosphorene configurations are generated by adsorbing two oxygen atoms, one of them O_A is fixed in all the resulting structures at the top of the atom P_1 , while the second oxygen atom O_B is attached either on up-side (O_u^B) or down-side (O_d^B) of the atom P_2 , P_3 or P_4 . Notice in passing that the O-half-functionalization generates nine possible configurations under ambient conditions, namely (i) three structures with two surface dangling, (ii) three configurations with one dangling and one bridging oxygen motif, (iii) and three derivatives with two bridging oxygen motifs per unit cell. This work investigates only the six stable structures shown in Fig.1, because the existence of two bridge positions in the elementary cell of the struc-

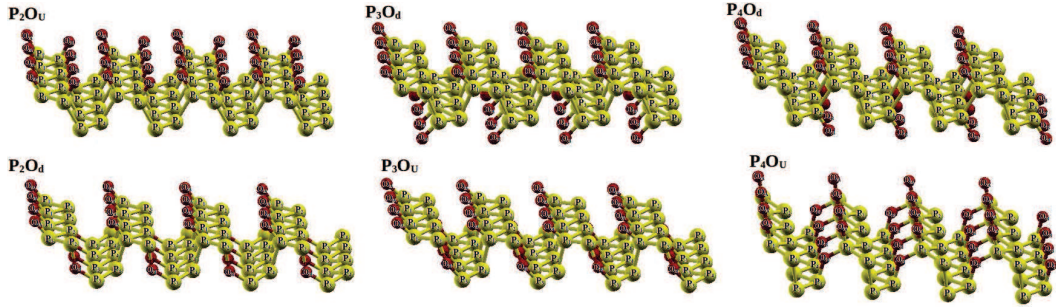


FIG. 1: Six configurations of phosphorene half oxides. In all structures one of oxygen (O_A) is added at the top of P_1 atom, while the second oxygen (O_B) is located in different P_2 , P_3 , and P_4 . Yellow and red balls correspond to P and O atoms respectively.

tures (iii) causes a significant lattice deformation leading to energetically less favorable structures not considered in what follows [16, 21, 24].

The phosphorene structures are divided into two groups, the first one is characteristic of only dangling structures $P = O$, where in each unit cell the oxygen atoms form two bonds on the surface on one side or both sides leading to three structures named $P_2O_u^B$, $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$. On other hand, the second group is characterized by one dangling bond $P = O$ on the surface and one bridge bond $P - O - P$ which is fixed between the two half-layers of phosphorene giving three bridge structures referred to as $P_2O_d^B$, $P_3O_u^B$ and $P_4O_u^B$. As already reported in the previous work [16], the oxidation gives rise to high buckling parameter for bridge structures in comparison to phosphorene, while the dangling structures show a small change in this parameter. The high buckling observed in bridge structures has a significant effect on the modification of structural, electronic, and mechanical properties of phosphorene [16, 17].

Yielding points

Fig.2 illustrates the effect of stretching along the armchair and the zigzag directions on the strain energy and the tensile force.

Table I lists the values of the critical strain points ε_{C1} and ε_{C2} defined as the maxima of stress and strain energy curve, respectively. Two qualitative information can be deduced for all conformers. First, both ε_{C1} and ε_{C2} take large values along the armchair direction compared to the zigzag axis. Second, the metastable region $\varepsilon_{C1} < \varepsilon < \varepsilon_{C2}$ is smaller along the armchair direction. Under the armchair tension, the elastic range is maximal in $P_3O_u^B$ with a yielding point $\varepsilon_{C2}^{ar} = 0.41$. For

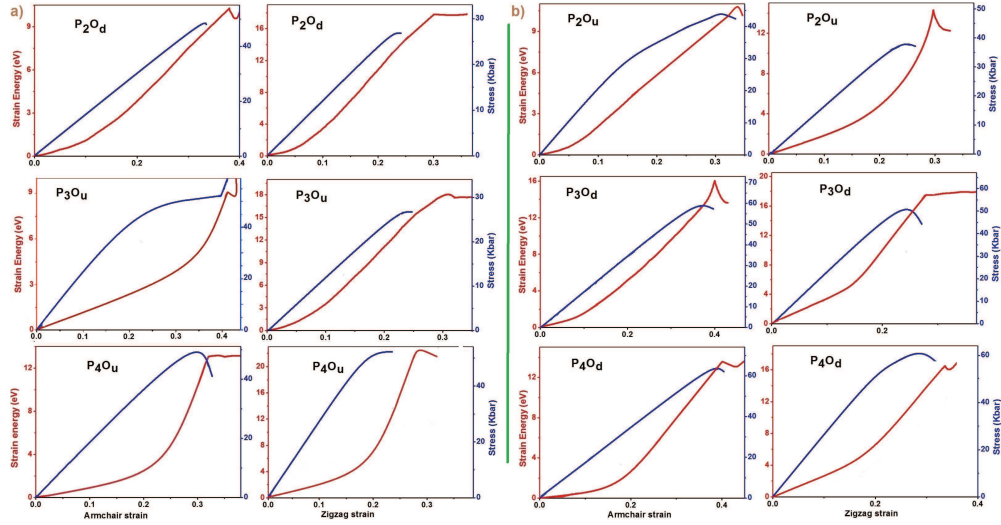


FIG. 2: The effect of uniaxial tension (armchair and zigzag) on strain energy and tensile force in phosphorene oxides: a) configurations with bridging oxygens b) configurations having dangling motifs.

zigzag strain, the elastic region is maximal for $P_4O_d^B$ with $\varepsilon_{C2}^{zig} = 0.36$. It follows that in the zigzag direction, the dangling configurations have a smaller metastable range than the bridging ones. The anisotropy originating from the system's symmetry is the main responsible of the difference in the results along the armchair and the zigzag directions [34]. Besides, the large buckling of the phosphorene oxide structures along the armchair axis as well as the absence of bonds parallel to the zigzag strain allow the material to sustain external strains by changing the pucker angle without breaking the bond length in the armchair direction [35]. This leads to great flexibility in the armchair direction rather than in the the zigzag one [34].

Finally, one can deduce that half oxidation reduces the elastic range of pure phosphorene. Moreover, ε_{C1} and ε_{C2} in phosphorene oxides are much higher compared to other 2D hexagonal puckered materials such as borophene and MoS_2 [36].

Buckling

We start with the conformers $P_3O_u^B$, $P_2O_d^B$ and $P_4O_u^B$ that correspond to structures with bridging oxygens and that are characterized by the highest values of the buckling parameters. Under the two considered uniaxial strains, the bucklings decrease to minimal values with a great slope along the armchair direction relative to the zigzag one. In the armchair direction, the minimal bucklings are observed at the strains 0.30, 0.33 and 0.41 which correspond to the values of the critical

strains reported previously for $P_4O_u^B$, $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$ respectively. Along the zigzag-axis, the bucklings vary with small magnitudes lower than 5%. Moreover their values are about half of those in the armchair direction (see Fig.3-c). A similar attitude of buckling is found for the conformers $P_2O_u^B$, $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$. Along the armchair axis, the decrease in the corresponding curves is less pronounced compared to the conformers with bridging motifs (see Fig.3-d and -c). The minimal buckling is observed at $\varepsilon = 0.29$ in $P_2O_u^B$ where O-functionalization is single-sided and at $\varepsilon = 0.30$ for O-double sided structures $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$. Under zigzag strain, the variations of the puckered distances, in $P_2O_u^B$, $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$, are of the order of 3.5%, 7.98% and 9.81% with respect to undeformed bucklings.

Band Gap

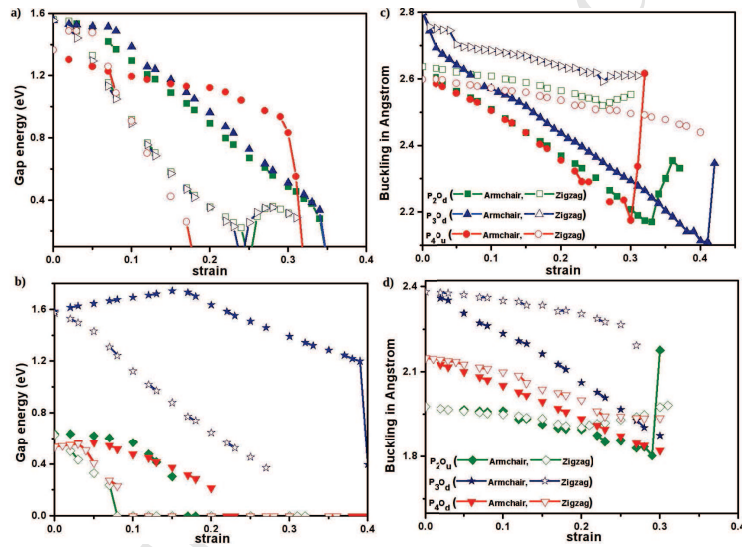


FIG. 3: Band gaps in (eV) and buckling parameter in (\AA) as functions of the applied armchair and zigzag strains ε for O-phosphorene conformers. (a) and (c) with dangling oxygen bonds, (b) and (d) having bridging oxygen bonds.

Compared to pure phosphorene, the band gap is lowered to 0.54 and 0.64eV in $P_4O_d^B$ and $P_2O_u^B$ respectively, and is increased to 1.36 , 1.55 , 1.56 and 1.57eV corresponding to $P_4O_u^B$, $P_3O_d^B$, $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$ respectively.

Under both the armchair and the zigzag strains, the band gaps of $P_2O_d^B$, and $P_3O_u^B$ present the same attitude as displayed in Fig.3-a. Their gap size decreases continuously with the uniaxial

strain and these systems become metallic for strain in the metastable region. The semiconductor-metal transition is due to the strain break of the P-P bonds connecting the atoms in the materials. The situation is a little bit different for $P_4O_u^B$ that starts with a small decrease in the armchair direction until the strain point $\varepsilon = 0.3$ then it shows a big decrease to become metallic at $\varepsilon = 0.32$. However, under zigzag strain, the transition to the metallic phase occurs for $P_4O_u^B$ before reaching the metastable region. It follows that bridge structures can keep their semiconductor status for large tensile strain in the armchair direction compared to the zigzag one.

In structures with dangling oxygens, the band gap curves increase slowly with the armchair strain to achieve their maximum values of 1.75 and 0.57 eV for $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$ respectively at 16% and 5%. After that, the plots decrease until the metallization of the conformers while $P_2O_u^B$ acquires metallic status at 15%. In the zigzag direction, the three curves decrease and the systems acquire a metallic character (i) for ε outside the metastable range, namely $\varepsilon = 0.27$ in $P_3O_d^B$ in the opposite to (ii) $P_2O_u^B$ and $P_4O_d^B$ that drop to metallic status at small strain of 0.08, 0.09 respectively as shown in Fig.3-b. This can be explained by the larger band gap and buckling parameter of $P_3O_d^B$ compared to $P_2O_u^B$ and $P_4O_d^B$ structures.

Finally, one can deduce that the puckered structures of phosphorene oxides reduce their symmetry, consequently, the same strain applied along different directions results in different values of the band gap.

Partial charge

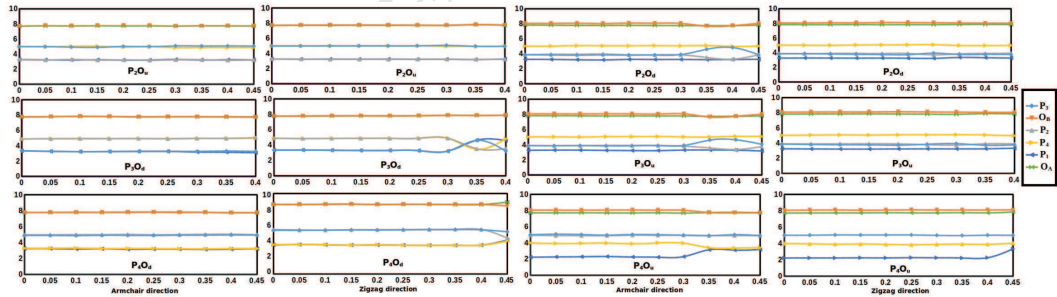


FIG. 4: Analysis of the change in the individual partial charge corresponding to P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , O_1 and O_2 atoms along the zigzag and armchair direction in both dangling and bridge structures.

The examination of the change of the individual partial charge corresponding to P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , O_1 and O_2 atoms in term of the zigzag and the armchair strains reveals the two following main results: (1) In dangling configurations, no significant change is observed along armchair direction,

whereas under the zigzag load; the increase in the charge density of the lower half-layer of $P_2O_u^B$ composed of P_3 and P_4 atoms is accompanied with reduction of the partial charge of P_1 and P_2 located in the upper half layer due to complete oxidation of this layer.

However, the charge in $P_3O_d^B$ and $P_4O_d^B$ structures transfers between the atoms in the same layer due to the present symmetry in this structure. (2) In the bridge structures, the charges remain the same in all atoms in the armchair direction until 35% then a small change is observed for O atoms of $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$ and a big change is observed for (P_2, P_3) and (P_1, P_4) atoms due to the oxygen atom located between the two half layers (P_2, P_3). Consequently, the same quantity of charge is transferred from P_2 and P_3 atoms towards O_B atom. Along the zigzag direction, all atoms have the same attitude with a smaller change observed for P_2 and P_4 atoms in $P_2O_d^B$ and $P_3O_u^B$. The $P_4O_u^B$ configuration shows a big change in P_2 and P_3 above $\varepsilon = 0.4$.

Piezoelectric parameters

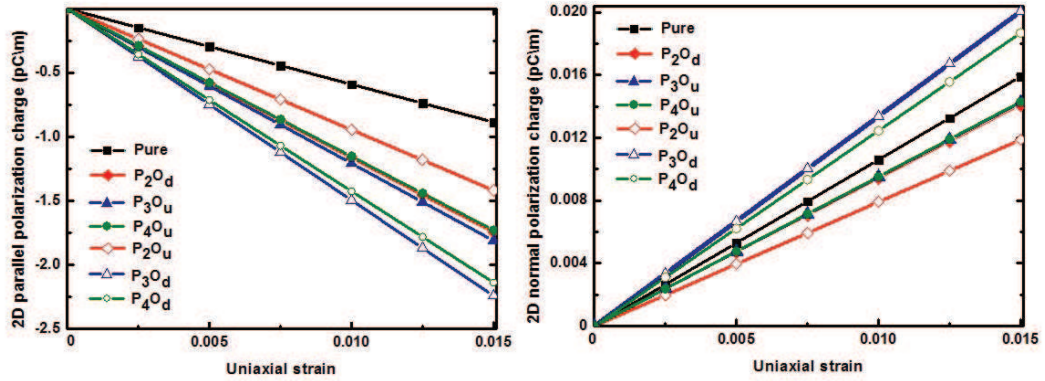


FIG. 5: Variation of parallel and normal polarization in term of uniaxial strain in pure and phosphorene oxides.

Fig.5 displays the in-plane and out of plane polarization charge in the phosphorene-oxide conformers. The calculated values of normal polarization, stress and strain piezoelectric coefficients are listed in Table-I. For small interval of strains ranging from $[0.0, 0.015]$, the polarization shows a linear response in all conformers. The piezoelectric stress coefficients e_{11} and e_{31} are determined by fitting the in plane and out of plane polarization charge change per unit area corresponding to the following equations:

$$P_1(\varepsilon_{11}) - P_1(0) = e_{11}\varepsilon_{11}, \text{ and } P_3(\varepsilon_{11}) - P_3(0) = e_{31}\varepsilon_{11}. \quad (1)$$

	Δ	E_g^{GGA}	E_g^{GW}	ϵ_{C1}^{ar}	ϵ_{C2}^{ar}	ϵ_{C2}^{zig}	ϵ_{C2}^{zig}	P_3	e_{11}	e_{31}^P	d_{11}	d_{13}
P	2.11	0.89	1.72	0.30	0.74	0.21	0.33	0.64	-59	1.06	-9.49	0.0258
$P_2O_u^B$	2.63	1.56	2.73	0.33	0.37	0.23	0.30	0.87	-116.34	0.93	-3.65	0.0268
$P_2O_d^B$	1.97	0.64	1.19	0.27	0.33	0.24	0.29	0.88	-94.53	0.79	-3.44	0.0128
$P_3O_u^B$	2.38	1.55	2.38	0.37	0.40	0.23	0.27	0.975	-149.55	1.33	-2.94	0.0183
$P_3O_d^B$	2.80	1.57	2.88	0.39	0.41	0.24	0.31	0.87	-120.76	0.95	-3.47	0.0268
$P_4O_u^B$	2.12	0.54	1.33	0.38	0.40	0.35	0.36	0.95	-142.53	1.24	-3.08	0.0285
$P_4O_d^B$	2.60	1.36	2.41	0.30	0.32	0.22	0.29	0.90	-115.33	0.95	-2.79	0.0142

TABLE I: Buckling parameter Δ in Å, critical points ϵ_{C1} , ϵ_{C2} , gap energy E_g (eV), normal polarization P_3 (C/m²), stress and strain piezoelectric coefficients in (pC/m) and (pm/V) of pure and oxidized phosphorene.

It follows that the piezoelectric strain coefficients are calculated in terms of e_{11} , e_{31} and the elastic constants C_{ij} using the relations:

$$d_{11} = \frac{e_{11}}{C_{11} - C_{12}}, \quad d_{31} = \frac{e_{31}}{C_{11} + C_{12}}. \quad (2)$$

Under the oxidation, the piezoelectric stress coefficient e_{11} of the conformer $P_3O_u^B$ is almost twice that of pure phosphorene with ($-59pC/m$) [17]. The oxidation increases the value of e_{11} in all conformers in accordance with the theoretical study investigating phosphorene full oxidized [37]. On the other hand, the maximum absolute value of the piezoelectric stress coefficients e_{11} and e_{31} correspond to the $P_3O_d^B$ conformer, while the lowest value is obtained for $P_2O_u^B$.

For the piezoelectric strain coefficients d_{11} , a decrease is observed in all phosphorene oxide conformers compared to pure phosphorene. Moreover, the d_{11} value calculated for pure phosphorene is three times that of oxidized conformers. More precisely, the $P_3O_d^B$ conformer exhibits the highest piezoelectric stress coefficient, while the $P_2O_u^B$ conformer displays the lowest one. The calculated values of the piezoelectric coefficients of phosphorene oxides are comparable to 2D metal dichalcogenides, 2D group-II oxides and group IV – IV and III – V compounds such as *SiC*, *BSb*, *MoS₂* and *GaN* respectively [38]-[41]. To illustrate this, the piezoelectric strain coefficient $d_{11} = 3.64 \times 10^{-1} pm/V$ of *MoS₂* sheet [38] is comparable to phosphorene oxides, while the coefficients d_{31} of (H,F)-Janus *SiC* sheets ranging in the interval $[0.098, 0.37] pm/V$ are larger [39]. Moreover, the piezoelectric stress coefficients e_{11} are much higher in the six PO conformers compared to *GaS*, *GaSe* and *InSe* monolayers having $e_{11} = (3.39, 5.22 \text{ and } 5.17) \times 10^{-1} pC \cdot m^{-1}$ respectively [41].

IV. CONCLUSION

In summary, this work reported the effects of uniaxial strain along the armchair and zigzag directions on the elastic, electronic and piezoelectric properties of *O*-functionalized phosphorene. Using first principle calculations, we determined the variation of band gap energies and buckling parameters in terms of tensile strains. It was also found that all bridge structures showed a semiconductor-metal transition along the armchair direction at a high tensile, because of the high buckling parameter in these structures relative to the dangling structures. It follows that when uniaxial strains tune band gaps and buckling parameters, half oxidation mainly affects the overall elastic behavior of pure phosphorene giving rise to promising materials having a technological impact in nano-mechanical and electronic devices. The metastable regions vary in terms of the *O*-arrangement and the critical strain points take their highest values along the armchair axis leading to great flexibility in that direction. Moreover, the stress and strain piezoelectric coefficients are found to be comparable with two-dimensional materials.

Acknowledgment 1 *The authors would like to acknowledge financial support from the Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRS)-Morocco.*

-
- [1] Z. Zhu, D. Tománek, Semiconducting layered blue phosphorus: A computational study, *Physical review letters* 112(17), (2014) 176802.
 - [2] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, Y. Zhang, Black phosphorus field-effect transistors, *Nature nanotechnology* 9, (2014) 372-377.
 - [3] W. Lu, H. Nan, J. Hong, Y. Chen, C. Zhu, Z. Liang, Z. Zhang, Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization, *Nano Research* 7(6), (2014) 853-859.
 - [4] W. Hu, J. Yang, Defects in phosphorene, *The Journal of Physical Chemistry C* 119, (2015) 20474.
 - [5] P. Li, I. Appelbaum, Electrons and holes in phosphorene, *Physical Review B* 90, (2014) 115439.
 - [6] Y. Liu, Z. Qiu, A. Carvalho, Y. Bao, H. Xu, S. J. Tan, J. Lu, Gate-Tunable Giant Stark Effect in Few-Layer Black Phosphorus, *Nano Letters* 17(3), (2017) 1970-1977.
 - [7] L. Kou, C. Chen, S. C. Smith, Phosphorene: fabrication, properties, and applications, *The journal of physical chemistry letters* 6, (2015) 2794.

- [8] Y. Pan, Y. Wang, M. Ye, R. Quhe, H. Zhong, Z. Song, J. Lu, Monolayer Phosphorene–Metal Contacts, *Chemistry of Materials* 28, (2016) 2100.
- [9] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, X. Xu, D. Tomanek, P. D. Ye, Z. Luo, Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility, *ACS nano* 8(4), (2014) 4033-4041.
- [10] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram, M. Bhaskaran, Elemental analogues of graphene: silicene, germanene, stanene, and phosphorene, *small*, 11(6), (2015) 640-652.
- [11] W. Hu, L. Lin, C. Yang, J. Dai, J. Yang, Edge-modified phosphorene nanoflake heterojunctions as highly efficient solar cells, *Nano letters* 16, (2016) 1675.
- [12] M. Moreno-Moreno, G. Lopez-Polin, A. Castellanos-Gomez, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero, Environmental effects in mechanical properties of few-layer black phosphorus, *2D Materials* 3, (2016) 031007.
- [13] P. Kumar, B. S. Bhadoria, S. Kumar, S. Bhowmick, Y. S. Chauhan, A. Agarwal, Thickness and electric-field-dependent polarizability and dielectric constant in phosphorene, *Physical Review B* 93, (2016) 195428 .
- [14] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, L. Yang, Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus, *Phys Rev B* 89(23), (2014) 235319.
- [15] A. Srivastava, M. S. Khan, S. K. Gupta, R. Pandey, Unique electron transport in ultrathin black phosphorene: Ab-initio study, *Applied Surface Science* 356, (2015) 881-887.
- [16] L. B. Drissi, S. Sadki, K. Sadki, Half-oxidized phosphorene: band gap and elastic properties modulation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(14), (2016) 145501.
- [17] L. B. Drissi, S. Sadki, K. Sadki, Phosphorene under strain: electronic, mechanical and piezoelectric responses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 112, (2018) 137.
- [18] X. Cai, C. Niu, J. Wang, W. Yu, X. Ren, Z. Zhu, Magnetic engineering in 3d transition metals on phosphorene by strain, *Physics Letters A*, 381, (2017) 1240.
- [19] C. Zhai, X. Dai, W. Li, Y. Ma, T. Wang, Y. Tang, Strain tuning of magnetism in transition-metal atom doped phosphorene, *Superlattices and Microstructures* 101, (2017) 56.
- [20] T. Hu, J. Dong, Two new phases of monolayer group-IV monochalcogenides and their piezoelectric properties, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(47), (2016) 32514-32520.
- [21] A. Ziletti, A. Carvalho, D. K. Campbell, D. F. Coker, A. C. Neto, Oxygen defects in phosphorene, *Physical Rev. Lett* 114, (2015) 046801.
- [22] S. Nahas, B. Ghosh, k, S. Bhowmic, A. Agarwal, First-principles cluster expansion study of function-

- alization of black phosphorene via fluorination and oxidation, *Physical Review B* 93, (2016) 65413.
- [23] A. Ziletti, A. Carvalho, P. E. Trevisanutto, D. K. Campbell, D. F. Coker, and A. H. Castro Neto, Phosphorene oxides: Bandgap engineering of phosphorene by oxidation, *Phys. Rev. B* 91, (2015) 085407.
- [24] M. T. Edmonds, A. Tadich, A. Carvalho, A. Ziletti, K. M. O'Donnell, S. P. Koenig, M. S. Fuhrer, Creating a stable oxide at the surface of black phosphorus, *ACS applied materials & interfaces* 7, (2015) 14557.
- [25] S. Sadki and L. B. Drissi, Tunable optical and excitonic properties of phosphorene via oxidation, *J. Phys:Condens. Matter* 30, (2018) 255703.
- [26] F. Hao, X. Chen, Mechanical properties of phosphorene nanoribbons and oxides, *Journal of Applied Physics*, 118, (2015) 234304.
- [27] L. B. Drissi, S. Sadki and K. Sadki, Oxidation effect on elastic behavior of phosphorene, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2018).
- [28] G. Wang, R. Pandey, S. P. Karna, Phosphorene oxide: stability and electronic properties of a novel two-dimensional material, *Nanoscale* 7, (2015) 524.
- [29] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal 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, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys: Cond. Mat* 21, (2009) 395502.
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett* 77, (1996) 3865.
- [31] L. Hedin and S. Lundquist, Explicit local exchange-correlation potentials, *J. Phys. C: Solid State Phys* 4, (1970) 2064.
- [32] R. Resta, Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach, *Reviews of modern physics*, 66(3), (1994) 899.
- [33] R. F. Bader, A quantum theory of molecular structure and its applications, *Chemical Reviews*, 91(5), (1991) 893-928.
- [34] V. Sorkin, Y. Cai, Z. Ong, G. Zhang, Y. W. Zhang, Recent advances in the study of phosphorene and its nanostructures, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 42(1), (2017) 1-82.

- [35] G. Wang, G. C. Loh, R. Pandey, S. P. Karna, Out-of-plane structural flexibility of phosphorene, *Nanotechnology*, 27(5), (2015) 055701.
- [36] J. Yuan, N. Yu, K. Xue, X. Miao, 8654-8660, Ideal strength and elastic instability in single-layer 8-Pmmn borophene, *RSC Advances*, 7(14), (2017).
- [37] H. Yin, G. P. Zheng, J. Gao, Y. Wang, Y. Ma, Enhanced piezoelectricity of monolayer phosphorene oxides: a theoretical study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (40), (2017) 27508-27515.
- [38] W. Li, J. Li, Piezoelectricity in two-dimensional group-III monochalcogenides. *Nano Research*, 8(12), (2015) 3796-3802.
- [39] L. B. Drissi, K. Sadki, M. H. Kourra, M. Bousmina, Strain-engineering of Janus SiC monolayer functionalized with H and F atoms, *Journal of Applied Physics*, 123(18), (2018) 185106.
- [40] M. Noor-A-Alam, H. J. Kim, Y. H. Shin, Dipolar polarization and piezoelectricity of a hexagonal boron nitride sheet decorated with hydrogen and fluorine, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(14), (2014) 6575-6582.
- [41] W. Li, J. Li, Piezoelectricity in two-dimensional group-III monochalcogenides, *Nano Research*, 8(12), (2015) 3796-3802.

Highlights

- We study the six configurations of phosphorene oxides.
- We determine the strain and stress piezoelectric coefficients.
- We show uniaxial strain on the buckling parameter of semi-oxidized phosphorene.
- We identify elastic, metastable and plastic regions.
- We examine the strain dependence of the individual partial charge in phosphorene.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été motivé par les caractéristiques uniques du phosphorène, en particulier, son anisotropie structurale qui le distingue des autres matériaux 2D. Cette caractéristique typique affecte ses propriétés de transport, électriques, mécaniques, thermoélectriques et optiques, ce qui rend le phosphorène un candidat prometteur pour diverses applications électroniques, les batteries, l'optoélectronique et le photovoltaïque. Cette thèse est une contribution à l'étude des propriétés optoélectroniques et mécaniques du phosphorène et ses dérivées par l'usage des méthodes *ab initio*.

Dans le premier chapitre nous avons tout d'abord rappelé les notions de base de l'approximation de Born Oppenheimer, et l'approximation de Hartree-Fock. En raison du fait que l'ensemble de ces approximations ne traite pas correctement les corrélations entre les électrons, la DFT fut proposé. Pour trouver l'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation deux approximations ont été présentées, la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA). Par ailleurs, compte tenu du fait que la DFT est une théorie de l'état fondamental, qui ne traite pas les états excités, alors les résultats obtenus sont en général sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux. Afin de surmonter cette problématique, nous avons présenté la théorie de perturbation à N corps, qui est basée sur le formalisme de la fonction de Green.

Dans le deuxième chapitre, nous avons en premier lieu introduit les constantes élastiques des semi-conducteurs qui sont : le tenseur de déformation, le tenseur des contraintes, le module de Young, le coefficient de Poisson, le module de cisaillement et le module de compressibilité. Nous avons aussi donné les critères nécessaires pour satisfaire les conditions de la stabilité mécanique d'un matériau. Ensuite, nous avons présenté les transitions optiques, les deux types d'excitons : qui sont l'exciton de WannierMott, et l'exciton de Frenkel, et nous avons aussi défini la différence entre eux. L'équation de Bethe-Salpeter qui est cruciale dans l'étude de l'effet excitonique, est aussi utilisée pour traiter les énergies d'excitation et la fonction diélectrique. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons donné quelques notion de base du magnétisme, ainsi que les trois paramètres responsables de la stabilité magnétique qui sont : le moment magnétique, le couplage spin-orbite, et l'énergie d'anisotropie magnétique.

Dans le troisième chapitre, nous avons fait une présentation succincte du phosphorène, ses dérivés et ses méthodes de fabrication. Puis nous avons trouvé qu'en raison de la grande mobilité des porteurs de charge, de la nature de la largeur de gap, de la flexibilité mécanique, et du caractère d'anisotropie de ce matériau, le phosphorène peut être utilisé dans de nombreuses applications telles que l'électronique, les batteries, l'optoélectronique et le photovoltaïque. Par ailleurs, nous avons montré que la fonctionnalisation du phosphorène par des groupements oxygénés est une approche efficace pour protéger et aussi pour varier les propriétés physiques du phosphorène.

Le quatrième chapitre de ce travail est dédié à présenter nos contributions dans le domaine qui portent sur le contrôle des propriétés électroniques, mécaniques, optiques et piézoélectrique du phosphorène oxydé.

Conclusion générale

Dans la première publication, les calculs de simulation numérique traitent l'effet de la semi-oxydation sur les propriétés électroniques et la stabilité du phosphorène.

Dans la deuxième publication, nous avons mené une étude des propriétés électroniques, élastiques et piézoélectriques du phosphorène sous l'effet de la contrainte uniaxiale. Nous avons trouvé que les contraintes uniaxiales peuvent modifier la largeur du gap, l'élasticité et la charge locale des atomes du phosphorène.

Dans la troisième publication, nous avons effectué une étude des propriétés optiques et excitoniques du phosphorène via oxydation par l'usage des trois approximations différent tels que : DFT-GGA, GW -RPA et GW-BSE. Dans cette étude, nous avons trouvé que l'oxydation est un moyen efficace d'étendre les coefficients optiques le long des différentes parties du spectre lumineux.

La quatrième publication détaille l'effet de la déformation sur les propriétés mécaniques et thermodynamiques du phosphorène semi-oxyde. Nous avons trouvé que le module de Young, le coefficient de Poisson, les vitesses du son et la température de Debye montrent une forte dépendance en fonction de la direction zigzag et fauteuil.

La dernière contribution a été consacrée à l'étude des propriétés électroniques, élastiques et piézoélectriques du phosphorène oxydé avec différentes configurations sous l'effet de la déformation uniaxiale appliquée le long de la direction fauteuil et zigzag. Dans cette étude, nous avons montré que l'oxydation ainsi que la déformation uniaxiale peuvent être utilisées pour modifier la largeur du gap, l'écart de hauteur entre les deux demi-couches ainsi que l'élasticité des structures semi-oxydées. En particulier, l'étude de la polarisation de toutes les configurations oxydées montre une réponse linéaire sous l'effet de la déformation.

Si cette thèse a permis d'étendre notre compréhension des propriétés électroniques, mécaniques, optiques et piézoélectriques du phosphorène semi-oxyde, ainsi que l'effet de la déformation uniaxiale sur les propriétés physiques de ce matériau. Il reste encore plusieurs aspects qui peuvent être étudié pour la poursuite de ces travaux. À titre d'exemple, il serait intéressant d'analyser l'effet de la déformation uniaxiale sur les propriétés des transports du phosphorène oxyde afin d'étendre la recherche sur toutes les autres propriétés importantes de ce matériau.

Bibliographie

- [1] D. Sholl, J. A. Steckel, Density functional theory : a practical introduction, John Wiley & Sons, (2011).
- [2] E. Cancès, C. Le Bris, Y. Maday, Méthodes mathématiques en chimie quantique Une introduction, Mathématiques et Applications, Springer, 261-297, 2006.
- [3] M. Güler, E. Güler, Crystals, 7(6), (2017) 161.
- [4] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, A. J. Joannopoulos, Reviews of modern physics, 64(4), (1992) 1045.
- [5] J. K. Labanowski, J. W. Andzelm, Density functional methods in chemistry, Springer Science & Business Media, (2012).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.
- [7] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, Computational materials science : from ab initio to Monte Carlo methods, Springer, (2018).
- [8] T. J. Zuehlsdorff, Computing the Optical Properties of Large Systems, Springer, (2015).
- [9] E. Engel, R. M. Dreizler, Density functional theory : an advanced course, Springer Science & Business Media, (2011).
- [10] X. Blase, I. Duchemin, D. Jacquemin, Chem. Soc. Rev, 47, (2018) 1022-1043.
- [11] W. Wei, T. Jacob, Physical review B, 87(11), (2013) 115431.
- [12] Y. Li, Y. L. Li, B. Sa, R. Ahuja, Catalysis Science & Technology, 7(3), (2017) 545-559.
- [13] K. Tanaka, M. Koiwa, Intermetallics (Barking) 4 (1996) S29-S39.
- [14] S. Boucetta, G. Uğur, Journal of Magnesium and Alloys, 4(2), (2016) 123-127.
- [15] R. Fei, L. Yang, Nano letters, 14(5), (2014) 2884-2889.
- [16] Z. D. Sha, Q. X. Pei, Y. Y. Zhang, Y. W. Zhang, Nanotechnology, 27(31), (2016) 315704.
- [17] L. Li, J. Kim, C. Jin, G. J. Ye, D. Y. Qiu, H. Felipe, K. Watanabe, Nature nanotechnology, 12(1), (2017) 21.
- [18] G. Wang, R. Pandey, S. P. Karna, Nanoscale, 7(2), (2015) 524-531.

Bibliographie

- [19] K. S. Novoselov, S. V. Morozov, T. M. G. Mohinddin, L. A. Ponomarenko, D. C. Elias, R. Yang, J. Giesbers, *physica status solidi (b)*, 244(11), (2007) 4106-4111.
- [20] P. Avouris, *Nano letters*, 10 (11), (2010) 4285-4294.
- [21] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *science*, 306(5696), (2004) 666-669.
- [22] J. Maassen, W. Ji, H. Guo, *Nano letters*, 11(1), (2010) 151-155.
781-794.
- [23] D. Li, R. B. Kaner, *Nat Nanotechnol*, 3, (2008) 101.
- [24] D. Usachov, O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. K. Adamchuk, C. Laubschat, *Nano letters*, 11(12), (2011) 5401-5407.
- [25] Y. Cai, G. Zhang, Y. W. Zhang, *Scientific reports*, 4, (2014) 6677.
- [26] J. Pang, A. Bachmatiuk, Y. Yin, B. Trzebicka, L. Zhao, L. Fu, M. H. Rummeli, *Advanced Energy Materials*, 8(8), (2018) 1702093.
- [27] Y. Zhang, Z. F. Wu, P. F. Gao, D. Q. Fang, E. H. Zhang, S. L. Zhang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(3), (2017) 2245-2251.
- [28] P. W. Bridgman, *J. Am. Chem. Soc.* 36(7), (1914) 1344-1363.
- [29] X. Peng , Q. Wei and A. Copple *Phys. Rev. B*, 90 (2014) 085402.
- [30] L. Kou, C. Chen, S. C. Smith, *The journal of physical chemistry letters* 6, (2015) 2794-2805.
- [31] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, Y. Zhang, *Nat. Nanotech.* 9, (2014) 372–377.
- [32] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang and L. Yang, *Phys. Rev. B* 89, (2014) 235319.
- [33] P. Cudazzo, C. Attaccalite, I. V. Tokatly, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* 104, (2010) 226804.
- [34] Q. Wei and X. Peng, *Appl. Phys. Lett* 104, (2014) 251915.
- [35] L. B. Drissi, S. Sadki, K. Sadki, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 112, (2018) 137-142.
- [36] D. çakır, H. Sahin, F. M. Peeters, *Physical Review B*, 90(20), (2014) 205421.
- [37] F. Hao, X. Chen, *Journal of Applied Physics*, 118(23), (2015) 234304.
- [38] Z. Ziletti, A. Carvalho, P. E. Trevisanutto, D. K. Campbell, D. F. Coker, and A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* 91, (2015) 085407.
- [39] L. B. Drissi, S. Sadki, K. Sadki, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(14), (2016) 145501.

-
- [40] M. T. Edmonds, A. Tadich, A. Carvalho, A. Ziletti, K. M. O'Donnell, S. P. Koenig, M. S. Fuhrer, *ACS applied materials & interfaces*, 7(27), (2015) 14557-14562.
- [41] J. Dai, X. C. Zeng, *Rsc Advances*, 4(89), (2014) 48017-48021.
- [42] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory : properties and predictions*, Oxford University Press, (2014).
- [43] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics* (3rd edn), Wiley, New York (1998).
- [44] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84, (1927).
- [45] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89.
- [46] V. Fock, *Z. Phys.* 61, (1930) 126.
- [47] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133-1138.
- [48] G. R. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford : Oxford University Press (1994).
- [49] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* (1980) 566-569.
- [50] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [51] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, (1988) 785.
- [52] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, (1988) 3098.
- [53] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, (1940) 1169.
- [54] D. J Singh., L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*, Springer Science & Business Media, (2006).
- [55] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43(20), (1979) 1494.
- [56] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41, (1990) 7892-7895.
- [57] P.E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, *Phys. Rev. B*, 50, (1994), 17953-17979.
- [58] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1993.
- [59] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 40, (1989) 2980.
- [60] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter, *Phys. Rev. B* 58, (1998) 3641.
- [61] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13(12), (1976) 5188.
- [62] N. Papanikolaou, R. Zeller, and P. H. Dederichs, *J. Phys. : Condens. Matter* 14, (2002) 2799.
- [63] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, *Computational Nanoscience* 31, (2006) 131-158.

- [64] E. Maggio, G. Kresse, *Journal of chemical theory and computation*, 13(10), (2017) 4765-4778.
- [65] J. Zablouil, R. Hammerling, L. Szunyogh, P. Weinberger, *Electron Scattering in Solid Matter : a theoretical and computational treatise*, Springer Science and Business Media, (Vol. 147), (2006).
- [66] B. A. Lippmann et J. Schwinger, *Phys. Rev.* 79, (1950) 469.
- [67] L. Hedin, *Phys. Rev.* 139A, (1965) 796-823.
- [68] L. Hedin, S. Lundquist, *J. Phys. C : Solid State Phys* 4, (1970) 2064.
- [69] C. Friedrich, A. Schindlmayr, *NIC Series*, 31, (2006) 335.
- [70] F. Z. Ramadan, *Contributions à l'étude des propriétés optiques, magnétiques et électroniques de nanomatériaux hybrides*, thèse de Doctorat, LPHE-MS Faculté des Sciences de Rabat, (2016).
- [71] X. Blase, I. Duchemin, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.* 47, (2018) 1022-1043.
- [72] L. Hedin, *Physical Review*, 139(3A), (1965) A796.
- [73] M. S. Hybertsen, S. G. Louie, *Physical Review B*, 34(8), (1986) 5390.
- [74] J. Korringa, *Physica* 13, (1947) 392.
- [75] W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* 94, (1954) 1111.
- [76] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, second edition, Springer (1982); reprint by Dover (2002).
- [77] E. N. Economou, *Green's functions in quantum physics*, New York : Springer 3, (1983).
- [78] Y. Sun, S. E. Thompson, T. Nishida, *Strain effect in semiconductors : theory and device applications*, Springer Science & Business Media, (2009).
- [79] J. L. Ferracane, *Materials in dentistry : principles and applications*, Lippincott Williams & Wilkins, (2001).
- [80] K. Sadki, *Contributions A L'étude Des Propriétés Electroniques, Piézoélectriques Et Mécaniques Des Nanomatériaux Hybrides A Base De Silicène Et Graphène*, thèse de Doctorat, LPHE-MS Faculté des Sciences de Rabat (2016).
- [81] T. K. Wong, *Semiconductor strain metrology : principles and applications*, Bentham Science Publishers, (2012).
- [82] C. Truesdell *Rational mechanics*, New York : Academic Press, (1983).
- [83] R. L. Huston, *Principles of biomechanics*. Washington, DC : CRC Press ; 2009.
- [84] T. H. Williamson, *Intraocular Surgery : A Basic Surgical Guide*, Springer, (2016).

- [85] M. J. Madou, *Fundamentals of microfabrication : the science of miniaturization*, CRC press, (2002).
- [86] M. Levy, H. Bass, R. Stern, *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases, Four-Volume Set*, Academic Press, (2000).
- [87] J. F. Lamond, J. H. Pielert, *Significance of tests and properties of concrete and concrete-making materials*, West Conshohocken, PA : ASTM, (2006).
- [88] J. B. Wachtman, W. R. Cannon, M. J. Matthewson, *Mechanical properties of ceramics*, John Wiley & Sons, (2009).
- [89] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Sol.* 24 (7), (1963) 909.
- [90] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, *Journal of Applied Physics*, 84(9), (1998) 4891-4904.
- [91] E. Schreiber, O. L. Anderson, and N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, (1973).
- [92] M. Fox, *Optical properties of solids. Vol. 3*, Oxford university press, (2010).
- [93] H. Haug, S. Schmitt-Rink, *Progress in Quantum Electronics*, 9, (1984) 3-100.
- [94] G. H. Wannier, *Physical Review*, 52(3), (1937) 191.
- [95] J. Frenkel, *Physical Review*, 37(1), (1931) 17.
- [96] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Halsted Press, les edition edition, (1988).
- [97] T. Cheiwchanchamnangij, W. R. Lambrecht, *Physical Review B*, 85(20), (2012) 205302.
- [98] M. Rohlfing, S. G. Louie, *Physical Review B*, 62(8), (2000) 4927.
- [99] W. TheiB, *Thin Solid Films*, 276(1-2), (1996) 7-12.
- [100] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, S. Goumri-Said, R. Ahmad, *Journal of Applied Physics*, 109(2), (2011) 023109.
- [101] A. Chernikov, T. C Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, T. F. Heinz, *Physical review letters*, 113(7), (2014) 076802.
- [102] M. Gerl, J. P. Issi, *Physique des matériaux*, PPUR presses polytechniques, (Vol. 8), (1997).
- [103] J. Stohr and H. C. Siegmann. *Magnetism : From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer, 2006.
- [104] J. Stöhr, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3), (1999) 470-497.

Bibliographie

- [105] H. Zhang, C. Lazo, S. Blügel, S. Heinze, Y. Mokrousov, *Physical review letters*, 108(5), (2012) 056802.
- [106] J. Sivek, H. Sahin, B. Partoens, F. M. Peeters, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(19), (2016) 195301.
- [107] J. He, P. Zhou, N. Jiao, S. Y. Ma, K. W. Zhang, R. Z. Wang, L. Z. Sun, *Scientific reports*, 4, (2014) 4014.
- [108] P. Bruno, *Phys. Rev. B*39, (1989) 865.
- [109] S. Brahim, H. Bouzar, S. Lounis, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(49), (2016) 496002.
- [110] S. Lounis, A. T. Costa, R. B. Muniz, & D. L. Mills, *Physical Review B*, 83(3), (2011) 035109.
- [111] M. dos Santos Dias, B. Schwefflinghaus, S. Blügel, & S. Lounis, *Physical Review B*, 91(7), (2015) 075405.
- [112] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, G. E. Bauer, *Physical review letters*, 88(11), (2002) 117601.
- [113] R. Wieser, *Phys. Rev. Lett.* 110, (2013) 147201.
- [114] T. Gilbert, *IEEE Trans. Magn.* 40, (2004) 3443-3449.
- [115] S. K. Kim, *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(26), (2010) 264004.
- [116] J. Ibanez-Azpiroz, M. dos Santos Dias, S. Blügel, S. Lounis, *Nano letters*, 16(7), (2016) 4305-4311.
- [117] J. Ibanez-Azpiroz, M. dos Santos Dias, S. Blügel, S. Lounis, *Physical Review B*, 96(14), (2017) 144410.
- [118] D. Warschauer, *Journal of Applied Physics*, 34(7) (1963), 1853-1860.
- [119] S. Narita, Y. Akahama, Y. Tsukiyama, K. Muro, S. Mori, S. Endo, H. Kanzaki, *Physica B+ C*, 117, (1983), 422-424.
- [120] S. H. Aldave, M. N. Yogeesh, W. Zhu, J. Kim, S. S. Sonde, A. P. Nayak, D. Akinwande, *2D Materials*, 3(1), (2016) 014007.
- [121] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, A. H. C. Neto, *Nature Reviews Materials*, 1, (2016) 16061.
- [122] H. Liu, Y. Du, Y. Deng, D. Y. Peide, *Chemical Society Reviews*, 44(9), (2015) 2732-2743.
- [123] H. Du, X. Lin, Z. Xu, D. Chu, *Journal of Materials Chemistry C*, 3(34), (2015) 8760-8775.
- [124] A. S. Rodin, A. Carvalho, A. C. Neto, *Physical review letters*, 112(17), (2014) 176801.

-
- [125] C. Wang, Q. Xia, Y. Nie, G. Guo, *Journal of Applied Physics*, 117(12), (2015) 124302.
- [126] M. Ezawa, *New Journal of Physics*, 16(11), (2014) 115004.
- [127] J. Guan, Z. Zhu, D. Tománek, *Physical review letters*, 113(4), (2014) 046804.
- [128] D. J. P. de Sousa, L. V. de Castro, D. R. da Costa, J. M. Pereira Jr, *Physical Review B*, 94(23), 235415, (2016).
- [129] S. C. Dhanabalan, J. S. Ponraj, Z. Guo, S. Li, Q. Bao, H. Zhang, *Advanced Science* (2017).
- [130] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, *Phys. Rev. B* 83, (2011) 245213. *C*, 118(41), (2014) 23970-23976.
- [131] Y. Li, S. Yang, J. Li, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(41), (2014) 23970-23976.
- [132] N. D. Drummond, V. Zolyomi, V. I. Fal'Ko, *Physical Review B*, 85(7), (2012) 075423.
- [133] L. Wang, A. Kutana, X. Zou, B. I. Yakobson, *Nanoscale*, 7(21), (2015) 9746-9751.
- [134] T. Li, *Physical Review B*, 85(23), (2012) 235407.
- [135] G. Wang, G. C. Loh, R. Pandey, S. P. Karna, *Nanotechnology*, 27(5), (2015) 055701.
- [136] G. Qin, Q. B. Yan, Z. Qin, S. Y. Yue, M. Hu, G. Su, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(7), (2015) 4854-4858.
- [137] A. Jain, A. J. McGaughey, *Scientific reports*, (2015) 5.
- [138] L. Lindsay, W. Li, J. Carrete, N. Mingo, D. A. Broido, T. L. Reinecke, *Physical Review B*, 89(15), (2014) 155426.
- [139] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, P. Ordejón, *Physical review letters*, 92(7), (2004) 075501.
- [140] D. K. Efetov, P. Kim, *Physical review letters*, 105(25), (2010) 256805.
- [141] Z. Guo, D. Zhang, and X.-G. Gong, *Appl. Phys. Lett.* 95, (2009) 163103.
- [142] X. Li, K. Maute, M. L. Dunn, and R. Yang, *Phys. Rev. B* 81, (2010) 245318.
- [143] G. Wang, W. J. Slough, R. Pandey, S. P. Karna, *2D Materials*, 3(2), (2016) 025011.
- [144] A. Ziletti, A. Carvalho, D. K. Campbell, D. F. Coker, A. C. Neto, *Physical review letters*, 114(4), (2015) 046801.
- [145] J. Kang, J. D. Wood, S. A. Wells, J. H. Lee, X. Liu, K. S. Chen, M. C. Hersam, *ACS nano*, 9(4), (2015) 3596-3604.

Bibliographie

- [146] B. Sa, Y. L. Li, J. Qi, R. Ahuja, Z. Sun, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(46), (2014) 26560-26568.
- [147] Y. Cai, Q. Ke, G. Zhang, Y. W. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(6), (2015) 3102-3110.
- [148] D. Hanlon, C. Backes, E. Doherty, C. S. Cucinotta, N. C. Berner, C. Boland, S. Zhang, *Nature communications*, 6, (2015) 8563.
- [149] A. Favron, E. Gaufrès, F. Fossard, A. L. Phaneuf-L'Heureux, N. Y. Tang, P. L. Lévesque, R. Martel, *Nature materials*, 14(8), (2015) 826.
- [150] G. Wang, R. Pandey, S. P. Karna, *Nanoscale*, 7(2), (2015) 524-531.
- [151] W. J. Slough, A. K. Kandalam, R. Pandey, *The Journal of chemical physics*, 132(10), (2010) 104304.
- [152] X. Peng and Q. Wei, *Mater. Res. Express* 1, (2014) 045041.
- [153] L. Kou, C. Chen, S. C. Smith, *The journal of physical chemistry letters*, 6(14), (2015) 2794-2805.
- [154] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, H. L. Stormer, *Solid State Communications*, 146(9), (2008) 351-355.
- [155] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nature nanotechnology*, 7(11), (2012) 699-712.
- [156] H. Wang, X. Wang, F. Xia, L. Wang, H. Jiang, Q. Xia, S. J. Han, *Nano letters*, 14(11), (2014) 6424-6429.
- [157] W. Zhu, M. N. Yogeesh, S. Yang, S. H. Aldave, J. Kim, S. S. Sonde, L. Tao, N. Lu, and D. Akinwande, *Nano Lett.* 15, (2015) 1883–1890.
- [158] W. Li, Y. Yang, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, *Nano Lett.* 15, (2015) 1691–1697.
- [159] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Xu, F. Li, and H.-M. Cheng, *ACS Nano* 5, (2011) 5463–5471.
- [160] Y. Li, D. Wu, Z. Zhou, C. R. Cabrera, and Z. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* 3, (2012) 2221–2227.
- [161] L. Kou, T. Frauenheim, C. Chen, *J Phys Chem Lett.* 5(15), (2014) 2675.
- [162] S. Bagheri, N. Mansouri, E. Aghaie, *International journal of hydrogen energy*, 41(7), (2016) 4085-4095.
- [163] V. Sorkin, Y. Cai, Z. Ong, G. Zhang, Y. W. Zhang, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 42(1), (2017) 1-82.
- [164] V. Sorkin, Y. Cai, Z. Ong, G. Zhang, Y. W. Zhang, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 42(1), (2017) 1-82.

Résumé

Cette thèse est une contribution à l'étude des propriétés physiques d'une nouvelle classe de matériaux, notamment les matériaux à base de phosphorène et ses dérivées. À ce propos, nous avons commencé par détailler les outils de base des méthodes numériques, tel que la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter cruciale pour l'effet excitonique. Ensuite, nous avons exploré les caractéristiques physiques des matériaux 2D telles que la stabilité thermodynamique, les constantes élastiques, les propriétés optiques ainsi que le magnétisme et l'effet du couplage spin-orbite. Les méthodes de fabrication du phosphorène et ses dérivées ainsi que leurs domaines d'applications sont également présentés. Conscients de la dégradation du phosphorène aux conditions ambiantes lors de son exposition à l'air, ce qui constitue un obstacle pour la performance des dispositifs à base de ce matériau, nous avons étudié l'effet de l'oxydation sur les propriétés physiques du phosphorène. Les résultats obtenus ont montré que ces nouvelles dérivées sont adaptées pour des applications électroniques, optiques et photovoltaïques.

Mots-clefs: Phosphorène, oxydation, stabilité thermodynamique, propriétés mécaniques, propriétés optiques et excitoniques.

Abstract

This thesis is a contribution to the study of the physical properties of a new class of materials, especially phosphorene-based materials and its derivatives. In this regard, we began by detailing the basic tools of numerical methods, such as solving the crucial Bethe-Salpeter equation for the excitonic effect. Then, we explored the physical characteristics of 2D materials such as thermodynamic stability, elastic constants, optical properties as well as magnetism and the effect of spin-orbit coupling. The fabrication methods of phosphorene and its derivatives as well as their fields of application are also presented. Conscious of the degradation of phosphorene at ambient conditions during its exposure to air, which constitutes an obstacle for the performance of devices based on this material, we have studied the effect of oxidation on the physical properties of phosphorene. The results obtained have shown that these new derivatives are suitable for electronic, optical and photovoltaic applications.

Keywords: Phosphorene, oxidation, thermodynamic stability, mechanical properties, optical and excitonic properties.