

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :
Mlle : MAZOUZ SIHAM

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique
Spécialité: physique des Matériaux

Thème :

*Étude des propriétés structurales et
électroniques du Graphène*

Soutenu le 23 /06 /2019

Devant le jury

Mr : ABDICHE Ahmed	: Professeur à l'université de Tiaret	Président
Mr : HADJI Kouider	: Docteur à l'université de Tiaret	Examineur
Mr : GUEMOU M'hamed	: Docteur à l'université de Tiaret	Encadreur

ANNEE UNIVERSITAIRE 2018/2019

Liste des matières

Sommaire

Introduction général.....	5
---------------------------	---

Chapitre I : Graphène Propriétés et applications

I-1 Introduction	8
I-2 Les Allotropes de carbone.....	8
I-2-1 Les fullerènes	9
I-2-2 Diamant	10
I-2-3 Le Graphite	11
I-2-4 Les nanotubes de carbone	12
I-3 Graphène	13
I-3-1 Structure cristalline.....	13
I-3-2 Structure électronique	14
1.3 Propriétés optiques	15
I-4 Applications	16
➤ Batteries	16
➤ Cellule d'énergie	16
➤ Circuits informatiques.....	16
➤ Smartphone	16
Références de chapitre 1.....	17

Chapitre II : Méthode de Calcul

II-1 Introduction	19
II-2 L'Approximation Born-Oppenheimer	19
II-3 L'Approximation Hartree-Fock.	20
II-4 Théorèmes et Equations de Hohenberg-Kohn	21

Liste des matières

II-5 Equations de Kohn-Sham	22
II-5-1 Approximation de la densité locale (LDA)	24
II-5-2 Approximation du gradient generalise (GGA)	24
II-6 Résolution des équations de Kohn-Sham	25
II-7 La méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP- LAPW)	27
II-7-1 La méthode des ondes planes augmentées APW.....	27
II-8 Code de calcul (Wien2k)	29
Références de chapitre 2.....	32

Chapitre III : Résultats et discussions

III 1. Introduction	35
III 2. Propriétés structurales	36
III 3 . Propriétés Electroniques	41
III 3.1. densité d'états (DOS)	43
Références de chapitre 3.....	45
Conclusion général	47

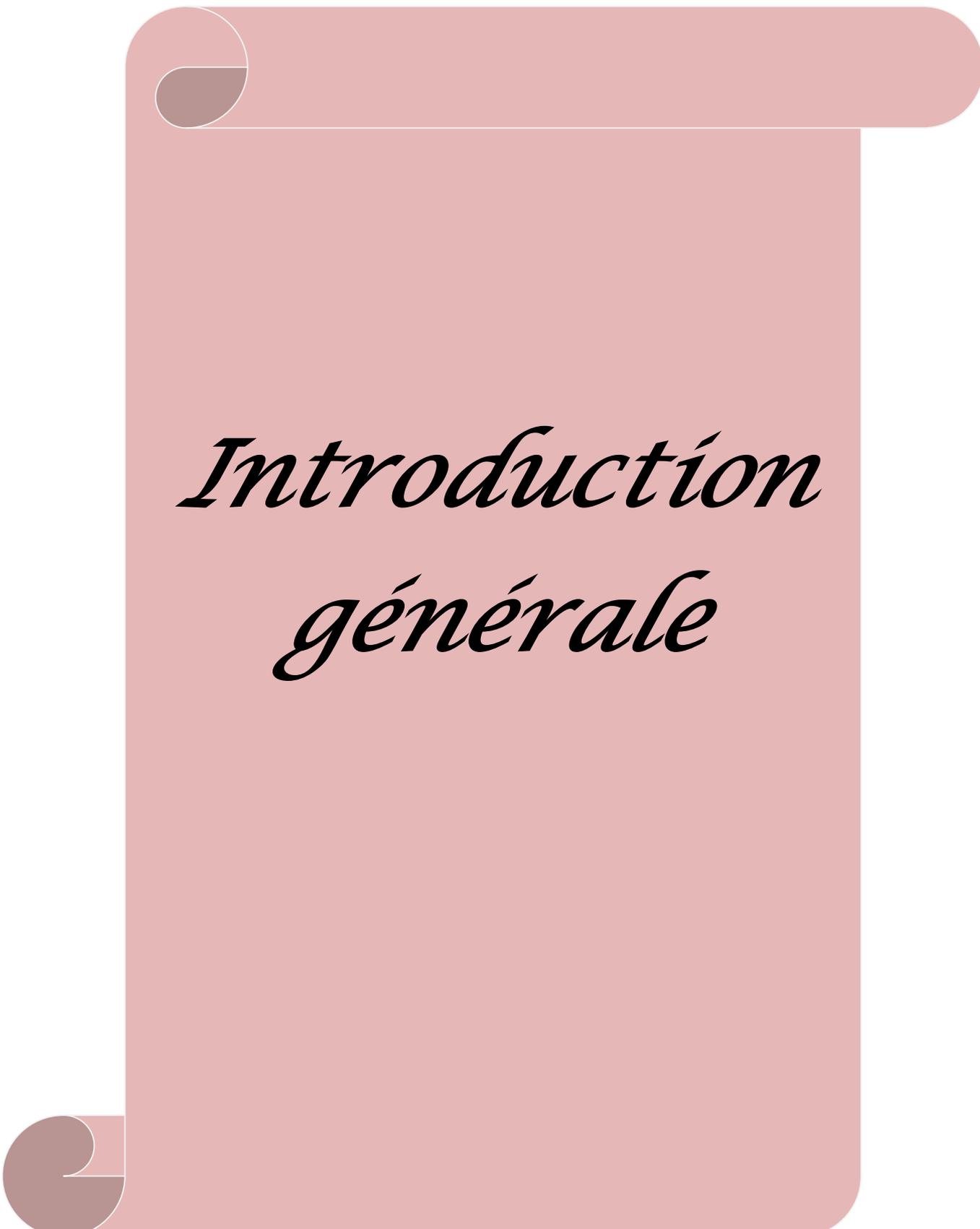
Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Les allotropes de carbone.....	09
Figure I.2 : Le Fullerène C ₆₀	10
Figure I.3 : Structure du diamant.....	11
Figure I.4 graphite	11
Figure I.5 : Deux types de nanotubes de carbone, SWCNT et MWCN	12
Figure I.6 Graphène	13
Figure I.7 : Structure cristalline du graphène.....	14
Figure I.8 : Structure électronique du graphène.	14
Figure I.9 : La structure de bandes d'énergie du graphène isolé (calcul ab-initio).	15
Figure II.1 : Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs DFT.....	25
Figure II.2 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.....	26
Figure II.3 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a)Potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.....	28
FIG.II.4 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	28
Figure .II.5. la structure de programme de wien2K.....	30
Figure III-1: a) Structure cristalline du graphène. La cellule unitaire contient deux atomes de carbone et les vecteurs du réseau forment un angle de 120°C. b) Diagramme schématique des liaisons dans le plan de graphène et des orbitales perpendiculaire à ce plan.....	36
Figure III-2 : variation de l'énergie totale en fonction de volume avec l'approximation GGA.....	37
Figure III-3 : variation de l'énergie totale en fonction du volume avec l'approximation WC.....	37

Liste des figures

Figure III-4: variation de l'énergie totale en fonction du volume avec l'approximation LDA.....	38
Figure III-5 : variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a avec l'approximation GGA.....	38
Figure III-7 : variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a avec l'approximation WC.....	39
Figure III-8 : variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a avec l'approximation LDA.....	39
Figure III-9 : Structure de bande du graphène calculée par : a) GGA et b) mBJ.....	41
Figure III-10 : Densité d'état du graphène.....	43



*Introduction
générale*

Introduction générale

Introduction générale

Le carbone, connu depuis l'Antiquité sous le nom charbon, est un élément du tableau périodique défini comme étant l'atome de base de toutes les molécules organiques des êtres vivants sur Terre. Il peut aussi se retrouver sous plusieurs formes appelées allotropes du carbone. Le Diamant et le graphite, qui est un empilement de plusieurs feuilles de carbone, sont deux formes très connus et très étudiées.

Plusieurs chercheurs ont pu obtenir le carbone sous d'autres forme et structures relativement intéressantes, comme le fullerène C₆₀ et les nanotubes de carbone très rapidement utilisés et exploités dans plusieurs domaines et diverses technologies pendant les dernières années.

Les matériaux 2D sont étudiés théoriquement depuis plus d'un siècle, mais les scientifiques ont longtemps cru qu'une telle structure ne pouvait exister réellement. Il a fallu attendre l'année 2004 pour qu'une équipe de l'Université de Manchester réussisse à isoler le graphène. Ce dernier a été isolé par exfoliation par un procédé qui s'est avéré très simple : en tirant sur du ruban adhésif appliqué sur la surface du graphite. Grace à cette découverte les deux chercheurs André Geim et Konstantin Novoselov ont eu le prix Nobel de physique en 2010.

Depuis cette découverte, Le graphène, comme arrangement quasi-bidimensionnelle de structure hexagonale, souvent comparé à un réseau en nid d'abeille, a été le matériau le plus étudié pour ses propriétés mécaniques, électronique et thermiques fascinantes (flexible, résistant sous forte pression, excellent conducteur thermique et électrique, transparent,...), qui font de lui un matériau de choix et lui confère une place très importante dans la technologie des futures dispositifs et applications dans pratiquement divers domaines.

Dans ce mémoire, nous allons passer en revue les propriétés du graphène à savoir les propriétés structurales et électroniques dans le premier chapitre, puis dans le deuxième chapitre, en va détailler la méthode de calcul basée sur la théorie de la

Introduction générale

fonctionnelle de la densité (**DFT**), implémentée dans le code de calcul **Wien2K**. Le troisième chapitre sera consacré aux résultats et discussions relatifs aux caractérisations structurales et électroniques du graphène comparées à d'autres études théoriques et expérimentales.

CHAPITRE I

« Graphène : propriétés et applications »

I-1 Introduction:

Le graphène, par définition, est un cristal constitué d'une simple feuille d'atomes de carbone repartis régulièrement sur un réseau bidimensionnel hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue l'élément structurel de base des autres allotropes du carbone, comme le graphite de nos mines de crayon, qui est un empilement régulier de feuilles de graphène, les fullerènes et les nanotubes de carbone – découverts respectivement en 1985 et 1991. Ces derniers sont obtenus en refermant une feuille de graphène comme un ballon de football ou en l'enroulant sur elle-même. [1]

Konstantin Novoselov et Andre Geim ont pu isoler, en 2004, un seul plan de graphène suffisamment large pour être identifié et caractérisé. Pour ces travaux, ces deux chercheurs de l'université de Manchester ont reçu le prix Nobel de physique en 2010. Le graphène s'est vite avéré être un matériau fascinant, grâce à ses propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles.

Depuis 2004, ce matériau a fait l'objet de plusieurs études et travaux de recherches variées, des plus fondamentales aux plus appliquées. En effet, il possède une haute mobilité électrique supérieure à $2.10^5 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$, une bande interdite modulable (pour le cas d'une bicouche de graphène) et c'est un conducteur transparent [2] puisque, dans la région optique, il absorbe seulement 2.3% de la lumière. Il présente aussi une bonne flexibilité [3] et une excellente tenue mécanique, de plus sa conductivité thermique est dix fois plus élevée que celle du cuivre [4].

I-2 Les Allotropes de carbone :

Le carbone, élément de base constituant le graphène, existe aussi sous d'autres formes allotropiques. Le graphite est une forme allotropique, qui consiste à un empilement de feuilles de carbone de structure hexagonale. Le diamant est une autre forme de carbone. Il existe aussi les fullerènes, dont le C_{60} qui est une molécule sphérique constituée de 20 hexagones et 12 pentagones. Lorsqu'une feuille de graphène est enroulée il s'agit d'un nano tube de carbone.

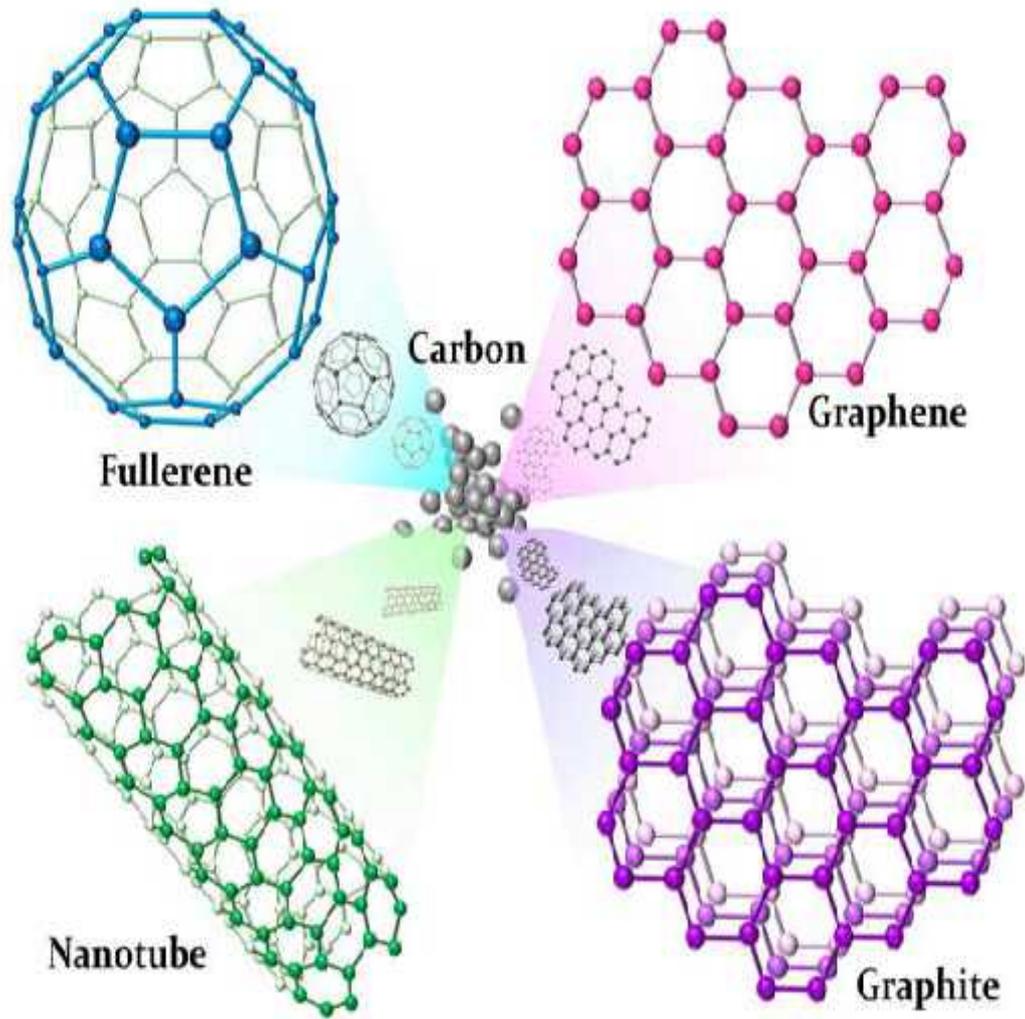


Figure I.1 : Les allotropes de carbone [5]

I-2-1 Les fullerènes :

Un autre polymorphe du carbone, le fullerène a été découvert en 1985 en faisant jaillir un arc électrique entre les deux tiges carbone dans un milieu partiellement composé d'hélium. Il existe plusieurs formes de fullerène C_{60} , C_{70} , ...l'indice nous indique le nombre d'atomes de carbone dans la structure.



Figure I.2 : Le Fullerène C₆₀ [6]

I-2-2 Diamant :

Le diamant qui est transparent dans le visible représente une autre forme allotropique de carbone, possède une conductivité thermique élevée et il est relativement dure par rapport à de nombreux matériaux.

La structure de diamant se compose uniquement de l'élément de carbone, les atomes de carbone en position de tétraèdres réguliers stable qui forme la structure du diamant. Dans cette structure les atomes de carbones sont unis par des liaisons covalente chaque atome est lié par une liaison aux quatre atomes voisins les plus proches **voir figure I.3.**

Les deux atomes de carbone sont liés d'une façon tétraédrique aux positions (0, 0, 0) et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. La distance des deux atomes de carbone voisins est de 1.545 Å. La taille des atomes de carbone conduit à des liaisons courtes, ainsi le chevauchement des orbitales d'électrons de deux atomes de carbone adjacents. Le diamant est un semi-conducteur avec une large bande interdite indirecte de 5.47eV [7].

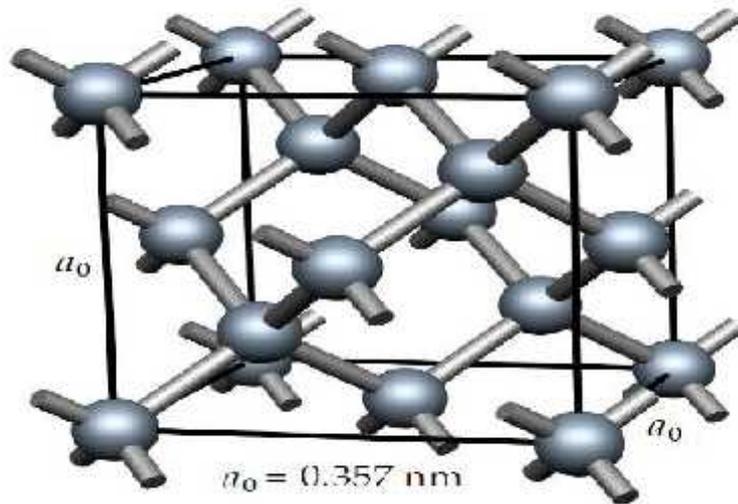


Figure I.3 : Structure du diamant.[8]

I-2-3 Le Graphite :

Le carbone peut aussi cristalliser dans une structure graphite représentée dans la **figure I.4**. La distance entre deux atomes de carbone liés est alors d'environ 140pm, et la distance entre plans est de 335pm. Elle se constitue de feuilles hexagonales d'atomes de carbone.

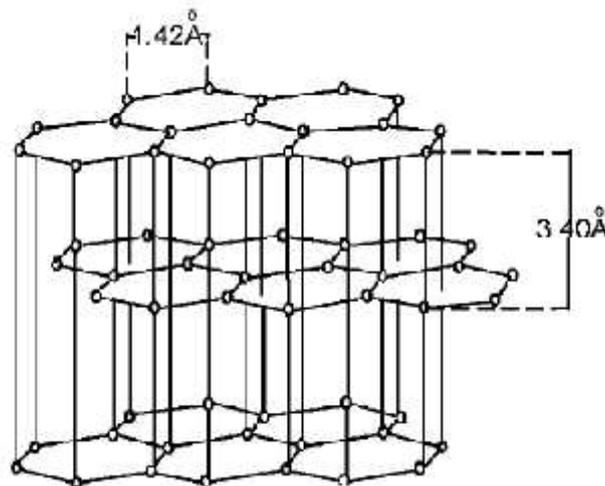


Figure I.4 : graphite [9]

I-2-4 Les nanotubes de carbone :

Les scientifiques examinent la possibilité de produire des nanotubes de carbone dont la paroi a l'épaisseur d'un atome, en vue de leur utilisation en nanoélectronique, les matériaux nano-composites et les piles à combustibles. Ils présentent des propriétés mécaniques et électriques inhabituelles. Etant creux, ils peuvent encapsuler diverses substances organiques ou inorganiques. On peut aussi s'en servir comme conducteurs ou semi-conducteurs selon leur structure. Ces matériaux de forme unidimensionnelle de carbone ont été découverts vers l'année 1991.

Le premier nanotube a été découvert avec des parois contenant plusieurs couches de carbone appelé carbone nanotube multi-parois MWCTNs (multi-wall carbon nanotubes). Plus récemment un autre type de nanotube a été découvert avec une seule paroi appelé SWCTNs (Single-wall carbon nanotubes).

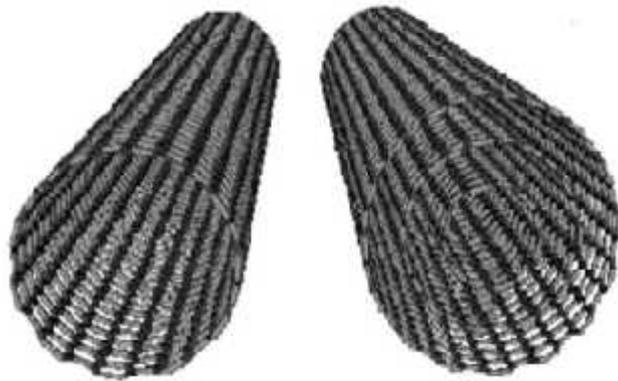


Figure I.5 : Deux types de nanotubes de carbone, SWCTN et MWCTN [10]

I-3 Graphène :

Le graphène est une couche bidimensionnelle (**2D**) de carbone composée uniquement d'atomes de carbone hybridé sp^2 arrangé en hexagone, à la façon d'un motif de nid d'abeille. En d'autres mots, il s'agit d'une feuille de carbone d'un seul atome d'épaisseur. Celle-ci est à la base de toutes les formes graphitiques, car son motif 2D de base peut adopter plusieurs structures différentes dont chacune possède des propriétés uniques tout aussi intéressantes.

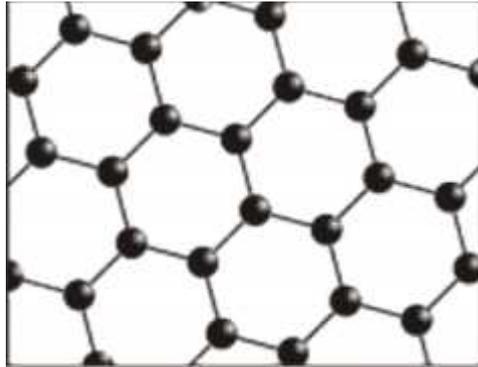


Figure I.6 Graphène

I-3-1 Structure cristalline :

Isolé pour la première fois en 2004 par Novoselov avec Geim [11], le graphène est un arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau en nid d'abeilles (**Figure 2.1a**). L'isolement a été effectué en utilisant la technique d'exfoliation mécanique à l'aide d'un ruban adhésif à partir d'un échantillon de graphite.

La structure cristallographique du graphène est constituée d'une cellule unitaire hexagonale avec 2 atomes de carbone et les vecteurs de réseau forment un angle de 120° . La distance entre atomes de carbone est 1.42 \AA et la norme des vecteurs de base (\vec{a}_G, \vec{b}_G) du réseau sont exprimées par: $|\vec{a}_G| = |\vec{b}_G| = 2.46 \text{ \AA}$ [12].

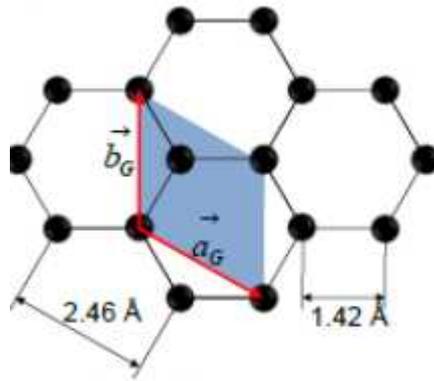


Figure I.7 : Structure cristalline du graphène.

I-3-2 Structure électronique :

La structure de bandes d'énergie du graphène a été calculée pour la première fois en 1947 par Wallace [13]. Dans ses calculs, il a négligé l'interaction entre plans de carbone et supposé que la conduction se produit exclusivement dans le plan de carbone. Enfin, il a montré que ce matériau (appelé graphène par la suite) possède un comportement semi-métallique.

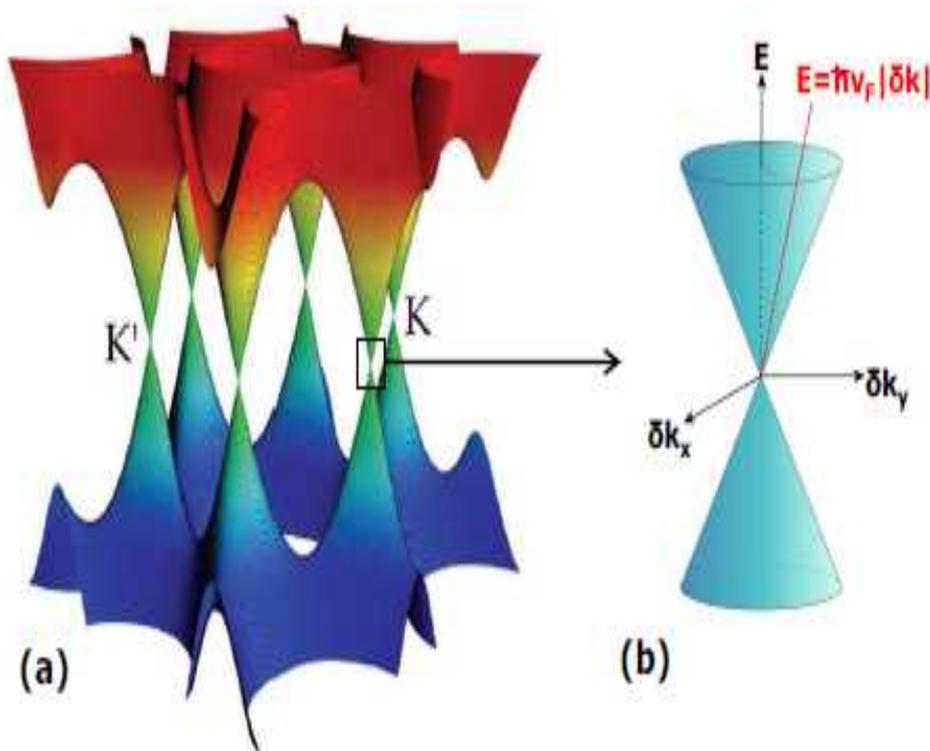


Figure I.8 : Structure électronique du graphène. [14]

D'autre part, les calculs « ab-initio » développés beaucoup plus tard par Varchonet al. [11], ont permis d'obtenir la structure de bandes du monoplan de graphène isolé (**Figure**

Graphène : Propriétés et applications

1.9a). Au point de haute symétrie K de la zone de Brillouin (point de Dirac), les bandes π et π^* se touchent au niveau de Fermi (0eV), (ligne tiret en noir) et la relation de dispersion $E(k)$ est linéaire (E: énergie et k: module du vecteur du réseau réciproque). La caractéristique importante du graphène est la forme linéaire de la relation de dispersion.

La **figure 1.9c** montre la structure de bandes pour le cas du graphène (courbe noire), biplan de graphène (courbe verte) et graphite (courbe bleue). Dans le cas du biplan de graphène et du graphite, la relation de dispersion est parabolique au point K et il existe un écart entre les bandes π et π^* , plus bas pour le biplan de graphène ($\sim 0.33\text{eV}$) que pour le graphite ($\sim 0.70\text{eV}$) [15].

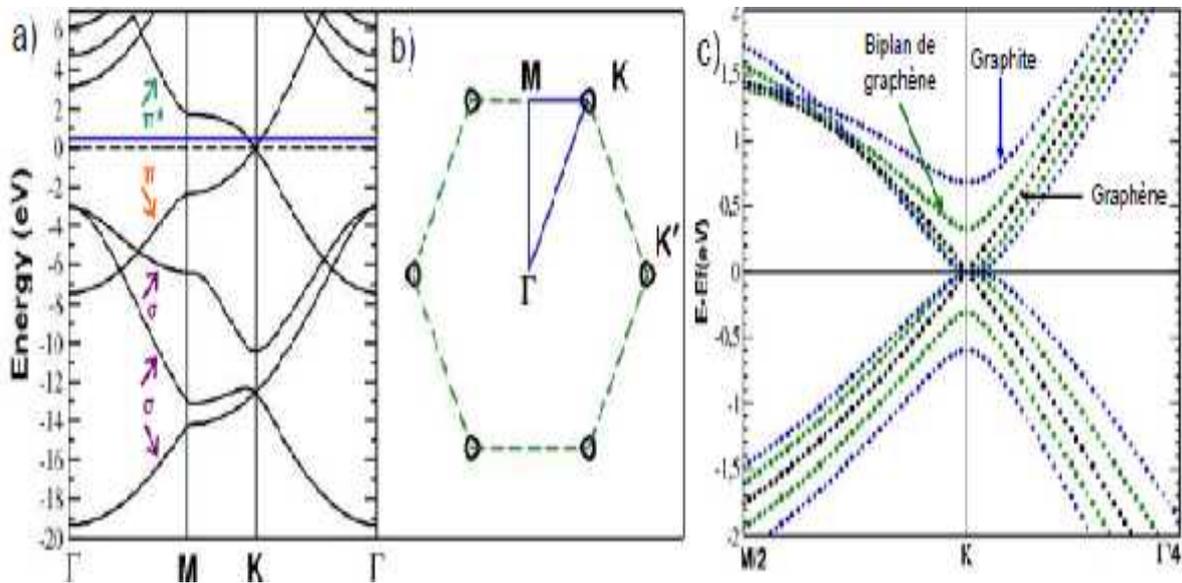


Figure I.9 : La structure de bandes d'énergie du graphène isolé (calcul ab-initio). [15]

1.3 Propriétés optiques :

Le graphène étant non seulement très conducteur, mais aussi extrêmement rigide, avec une résistance à la traction de plus de 130 GPa, il présente une autre propriété particulière, qui est sa haute transparence optique. Ce matériau étant constitué d'une couche mince d'atome de carbone, les photons peuvent passer facilement à travers sa maille. Il absorbe 2.3% de la lumière blanche incidente et 2,8% de la lumière verte.

I-4 Applications :

Ces derniers temps, la communauté scientifique s'est rendu compte que le matériau de l'avenir est le graphène par excellence. Ce dernier peut être considéré comme le matériau le plus résistant et le plus mince au monde, aussi il a une meilleure conduction de l'électricité et de la chaleur. En outre, il n'est épais que d'un seul atome, en plus il est le matériau le plus dur du monde et à la fois le plus flexible. C'est un candidat potentiel pour diverses applications et technologies dans l'avenir.

Voici quelques applications probables dont on peut employer le graphène :

➤ **Batteries :**

Le temps de charge limité des batteries représente une contrainte majeure et un problème sérieux des dispositifs, étant donné qu'elles ont constamment besoin d'être rechargées. Récemment, des ingénieurs de l'université de NORTHWESTERN ont découvert que les anodes en graphène conservaient beaucoup mieux l'énergie que les anodes de graphite avec un temps de chargement jusqu'à 10 fois plus rapide.

➤ **Cellule d'énergie :**

En 2013, il a été constaté que le graphène pourrait alimenter les cellules solaires et remplacer le platine (un élément de base dans de telles applications mais de coût très cher). Il possède une conductivité catalytique nécessaire pour exploiter et transformer l'énergie solaire d'une façon optimale.

➤ **Circuits informatiques :**

Dans l'objectif de pouvoir remplacer le silicium par le graphène dans les puces informatiques et par conséquent dans les circuits informatiques, des chercheurs se sont intéressés par l'électronique à base de graphène qui s'est avéré très intéressant. Les travaux sont en phase d'essai mais le désavantage majeur est que les méthodes employées restent coûteuses.

➤ **Smartphone :**

Le graphène peut être considéré comme alternative pour la fabrication des smartphones. Il pourrait être utilisé pour la création des dispositifs mobiles incassables. Les utilisateurs pourront ainsi tordre et plier leur téléphone à volonté.

Références

Chapitre 1

- [1] La Science au présent 1999 « Des gouttes comme des billes » ; « Un petit mystere de la vie quotidienne resolu» ,
- [2] R. R. Nair, P. Blake, a N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and a K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
- [3] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- [4] A. a Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- [5] L.-C. Cheng, X. Jiang, J. Wang, C. Chen, et R.-S. Liu, « Nano–bio effects: interaction of nanomaterials with cells », *Nanoscale*, vol. 5, no 9, p. 3547,
- [6] Philipp WAGNER, « Modélisation du graphène avec les techniques ab initio », UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES, France, 2013
- [7] C. Kittel et J. F. Masi, « *Introduction to Solid State Physics* », *Phys. Today*, vol. 7, no 8, p. 18-19, août 1954
- [8] X. Jia, J. Campos-Delgado, M. Terrones, V. Meunier, et M. S. Dresselhaus, « Graphene edges: a review of their fabrication and characterization », *Nanoscale*, vol. 3, no 1, p. 86-95, 2011.
- [9] F. Xia, T. Mueller, Y. Lin, A. Valdes-Garcia, et P. Avouris, « Ultrafast graphene photodetector », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no 12, p. 839-843, déc. 2009.
- [10] A. Eatemadi *et al.*, « Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no 1, p. 393–393, 2014.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and a aFirsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [12] U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, and K. Heinz, *Surf. Rev. Lett.* **6**, 1129 (1999).
- [13] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947)
- [14] M.I. Katsnelson, *MaterialsToday*, 10, 20, (2007)

Références

[15] F. Varchon, Thesis: Propriétés Electroniques et Structurales Du Graphène Sur Carbure de Silicium, Université Joseph Fourier, 2008.

CHAPITRE II

« méthode de calcul »

°II-1 Introduction

A la fin du XIX ième siècle, la mécanique classique n'a pas pu répondre et décrire le comportement à l'échelle microscopique de certaines particules. Ces limites sont à l'origine d'importantes révolutions scientifiques dans l'objectif était de répondre aux besoins incessants des industries faces aux contraintes technologiques d'une part, et d'aller voir le monde de l'infiniment petit d'autre part. Ces révolutions ont contribué considérablement au succès de la physique moderne, suivi de la naissance de la mécanique quantique qui est une théorie mathématique et physique décrivant la structure et l'évolution dans le temps et dans l'espace des phénomènes physiques à l'échelle de l'atome et en dessous, cette théorie qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires en résolvant l'équation de Schrödinger.

Parmi les méthodes **ab-initio** (calculs à partir des premiers principes). La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), qui a été présentée pour la première fois dans un article de Hohenberg et Kohn en 1964, est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle l'état fondamental est totalement déterminé par la densité électronique (\mathbf{r}) , cette dernière occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \dots, \dots, \vec{r}_N)$.

II-2 L'Approximation Born-Oppenheimer

Puisque les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes, c'est dans cette considération que l'approximation de Born-Oppenheimer était présentée. L'approximation décrite par Born et Oppenheimer en 1927 est à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière condensée, elle néglige l'énergie cinétique T_n des noyaux devant celle des électrons et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H = T_e + U_{ee} + U_{ee} \quad \text{II.1}$$

L'équation de Schrödinger est résolue comme suit : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons.

$$H^{\text{el}} = \sum_i - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi \epsilon_0 |R_{\alpha} - R_{\beta}|} + \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{II.2}$$

II-3 L'Approximation Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer réduit de manière très significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ , la solution de l'équation de Schrödinger est toujours difficile. L'approximation Hartree-Fock est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio. Il n'existe de solutions exactes à l'équation de Schrödinger que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène. Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes polyélectroniques [4], et notamment à la présence de termes de répulsion coulombienne – termes de la forme $(1/r_{ij})$ – qui couplent le mouvement des électrons entre eux. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule qui se déplace dans un potentiel moyen créé par la présence de ses autres électrons. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen.

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad \text{II.3}$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + \mu_i(\vec{r}_i) \quad \text{II.4}$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - R_k^0|} \quad \text{II.5}$$

Le potentielle que subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux k .

$$\mu_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{II.6}$$

C'est le potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad \text{II.7}$$

V_H : Le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation (1) de Schrödinger.

On trouve :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.8}$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad \text{II.9}$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N \quad \text{II.10}$$

En 1930 et afin de tenir compte du principe d'antisymétrie, appelé aussi le principe d'exclusion de Pauli qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace Fock a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

En exprimant la fonction d'onde à l'aide d'un déterminant de Slater[5], l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une série de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes.

Ces contraintes et limitations ont été contournées en partie par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue.

II-4 Théorèmes et Equations de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964). Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 01 : la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.11}$$

Donc la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état, mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 02 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{II.12}$$

Avec ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{II.13}$$

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad \text{II.14}$$

Avec :

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II-5 Les équations de Kohn-Sham-KS :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham supposent qu'il existe un système fictif de N électrons **indépendants** ayant la densité dans son état fondamental. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont

connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur fictif, les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation (II.15) est donnée par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.15}$$

$\psi_i(\vec{r})$: la fonction d'onde de l'électron i.

$V_{xc}(\vec{r})$: le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: le terme de HARTREE donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{II.16}$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{II.17}$$

Donc les équations (II.18) de KOHN –SHAM peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.18}$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad \text{II.19}$$

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j c_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad \text{II.20}$$

Avec $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: Les fonctions de base.

c_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients c_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation(II.21) séculaire est

définie comme suit :

$$(H - \phi \epsilon_i S) C_i = 0 \quad \text{II.21}$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on est obligé de passer par d'autres approximations pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation.

II-5-1 L'approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation connu sous le nom LDA, est largement utilisée car elle donne de très bons résultats, son idée est de remplacer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad \text{II.22}$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho]$: est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] \rho(r) d^3r \quad \text{II.23}$$

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée de deux termes :

$$\epsilon_{xc}\rho(r) = \epsilon_x\rho(r) + \epsilon_c\rho(r) \quad \text{II.24}$$

Où $\epsilon_x\rho(r)$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_c\rho(r)$ l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [6], Ceperly et Alder [7], Perdew et Zunger [8], Kohn et Sham [9], Hedin et Lundqvist [10] et Perdew et Wang [11].

II-5-2 Approximation du gradient généralisée (GGA)

Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleurs approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées (gradient) propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système.

C'est l'idée de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [12]. Cette dernière considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, une expression similaire à l'équation (II.25) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient, $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad \text{II.25}$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. Les travaux de Perdew et ces collaborateurs [13] qui sont appliqués sur plusieurs systèmes ont montré des résultats prometteurs.

II-6 Résolution des équations de Kohn-Sham :

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, Le choix d'une base pour les fonctions d'ondes est indispensable pour la résolution des équations de Kohn-Sham que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j c_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad \text{II.26}$$

Où $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ sont les fonctions de base et les c_{ij} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure . (II.1) En commençant par introduire la densité de charge initiale ρ_{in} . Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_j |\psi_j(k, r)| \quad \text{II.27}$$

Méthode de Calcul

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{II.28}$$

Où : i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

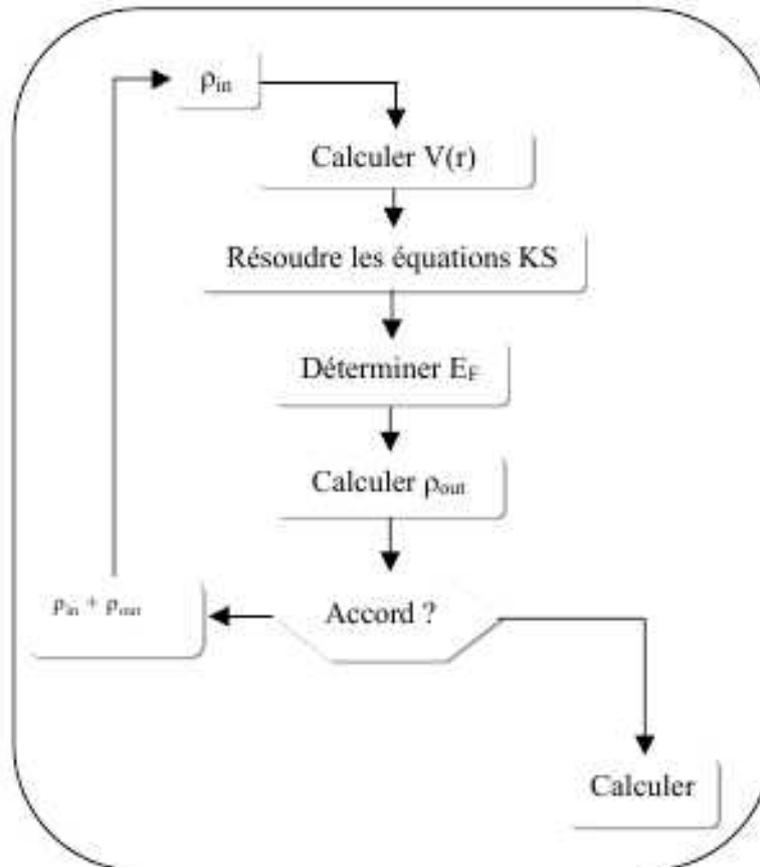


Figure II.1 : Schéma de l'auto-cohérence dans les calculs DFT

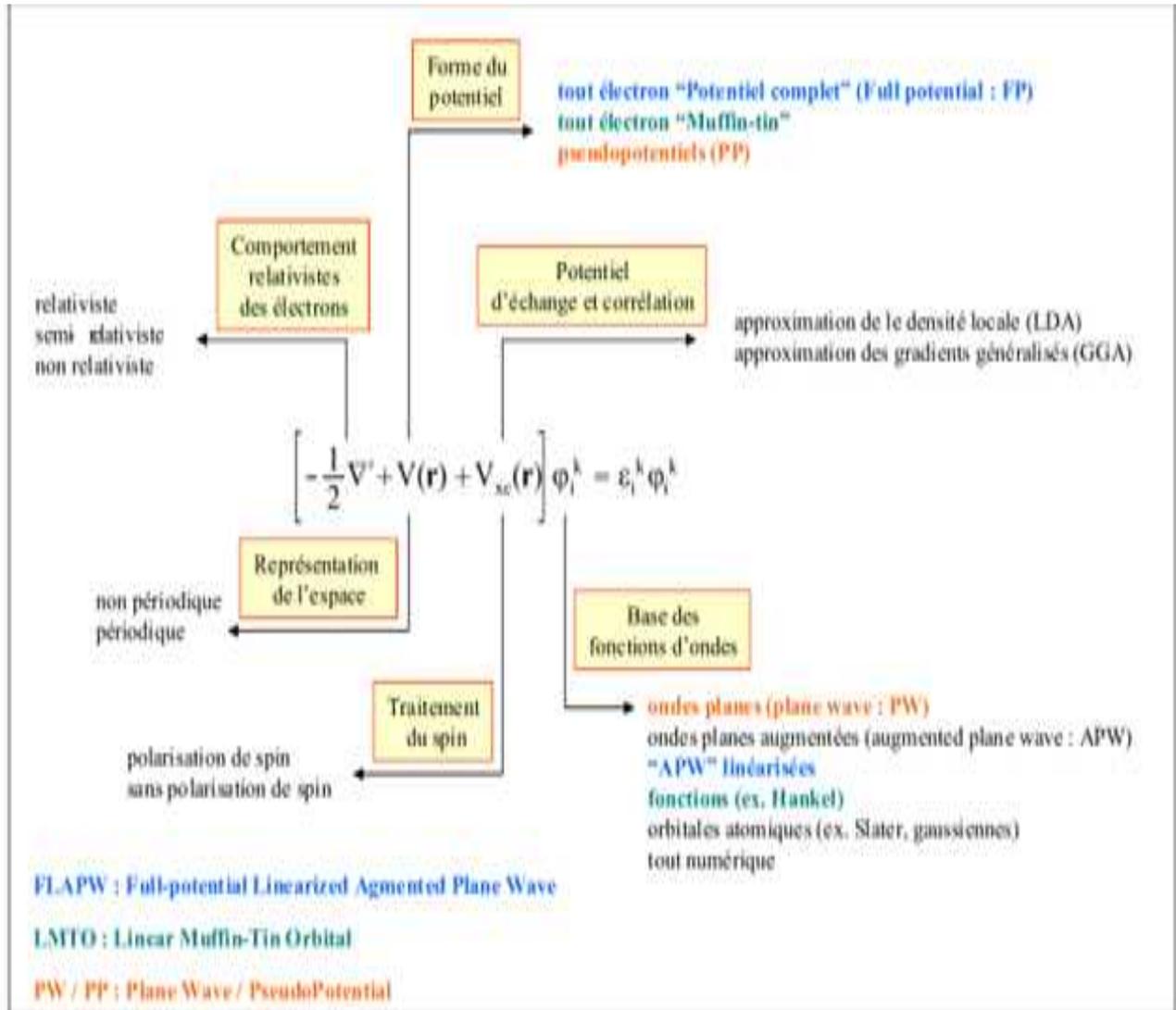


Figure II.2 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.

II-7 La méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP- LAPW) :

La méthode LAPW [14] développée par Andersen [15] est une modification de la méthode des ondes planes augmentées APW introduite par Slater [16]. Avant d'entamer les détails de la méthode LAPW, nous présenterons les différents aspects de la méthode APW.

II-7-1 La méthode des ondes planes augmentées APW::

L'objectif de la méthode APW développée par Slater en 1937 dans son article est de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique.

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel « Muffin tin » et considère que la cellule unitaire est divisée en deux types de régions (voir FIG II.3).

Des sphères appelées « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon R , qui ont un potentiel et une fonction d'onde de forme muffin-tin présentant une symétrie sphérique (alors, le potentiel varie fortement)

Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères et dans lesquelles les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Par conséquent, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin (MT) et ondes planes dans la région interstitielle.

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r \geq r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < r_0 \end{cases} \quad \text{II.29}$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}(\mathbf{r})$: Les harmoniques sphériques.

$C_{\mathbf{G}}$: Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [9] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.30}$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère (MT).

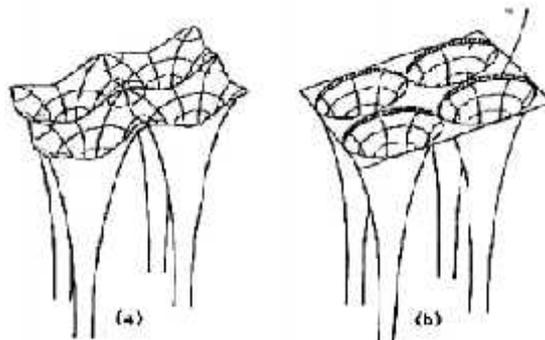


Figure II.3 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions :

(a) Potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin

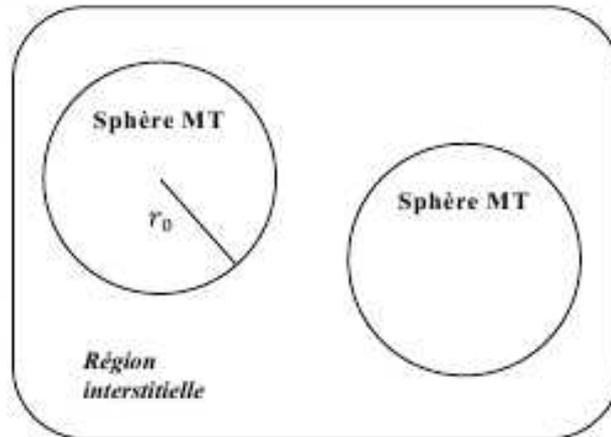


Figure II.4 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle

II-8 Code de calcul (Wien2k) :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [17]. Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

Méthode de Calcul

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la FIG....

Méthode de Calcul

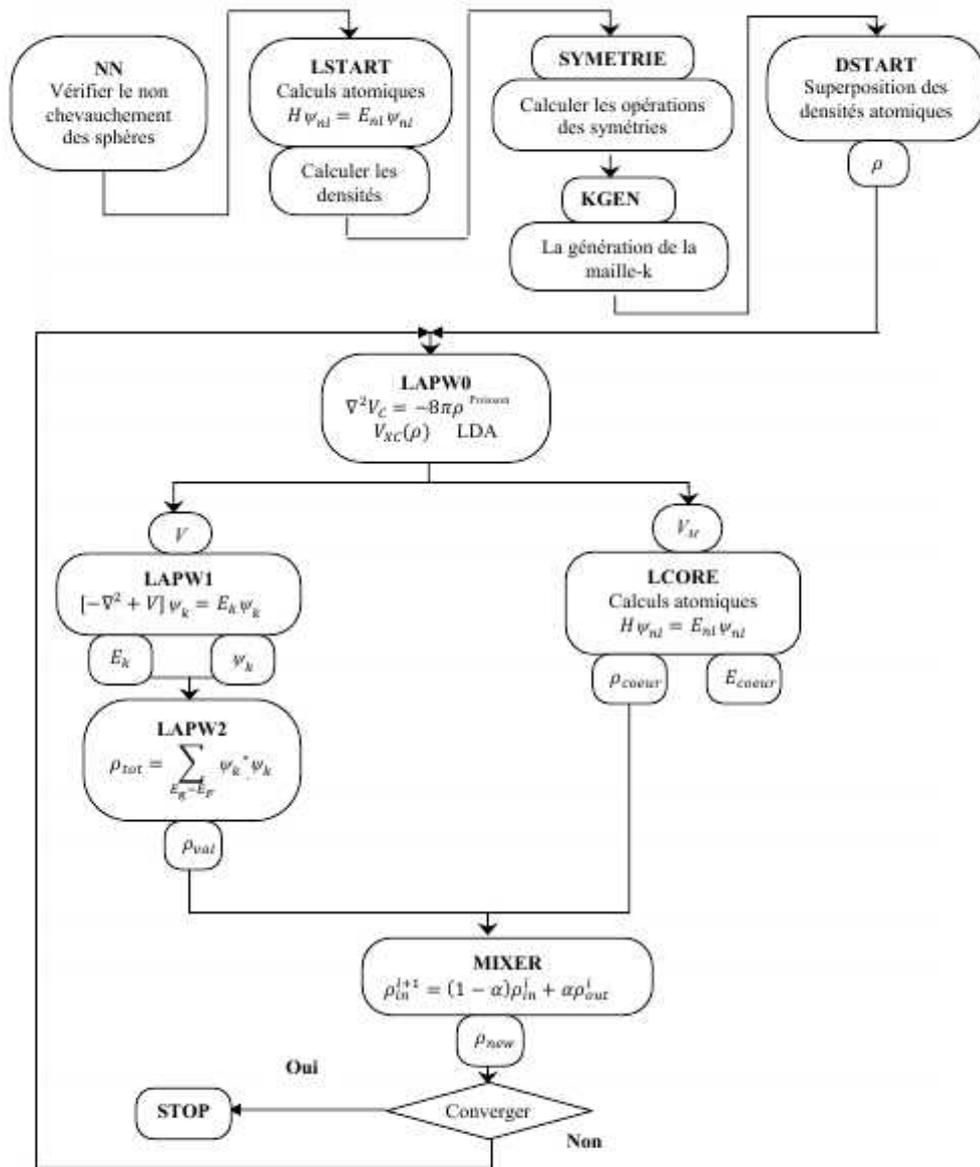


FIG.III.5: la structure du programme Wien2k

Références

Chapitre 2:

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
- [2] D.R. HARTREE. "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field". Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89–110.
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61,126(1930) ; ibid 62,795(1930).
- [4] J.C. Slater. « A simplification of the Hartree-Fock method ». Phys. Rev. 81, (1951) 385–390.
- [5] P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964).
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [7] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [8] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [9] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [10] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [11] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [12] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73. 235116 (2006).
- [13] D. J. Singh, planewave, pseudo-potential and LAPW method, (kluwell academic Boston 1994).
- [14] O. K. Andersen: Phys. Rev. B12. 3060 (1975).
- [15] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn.Universitat Vienna, Austria), 2001.ISBN 3-9501031-1-2)

CHAPITRE III

« Résultat et discussions »

1. Introduction

Le carbone est un matériau très peu abondant dans la terre et absolument nécessaire à l'existence des êtres vivants et à la synthèse de très nombreuses molécules dans l'industrie. Il peut se lier à d'autres atomes de carbone pour former des chaînes et des cycles complexes. La première classe des allotropes de carbone connue depuis longtemps est le Diamant distingué par les liaisons de type sp^3 . L'arrangement tétraédrique des atomes de carbone lui confère une extrême résistance mécanique et une excellente conductivité thermique. Une deuxième classe assez importante des allotropes du carbone est le graphite qui est formé par des liaisons de type sp^2 , longtemps utilisé dans les crayons de papier. Il correspond à un empilement de milliers de mono couches de carbone. Il est relativement fragile à cause de la force reliant les plans de carbone qui est de type Van der Waals. La distance entre deux atomes de carbone liés est de 0,142nm. [1]

Et puis, sont apparus les nanotubes de carbone et les fullerènes sont deux formes synthétiques de carbone. Les nanotubes ont été observés pour la première fois en 1991 [2]. Il s'agit d'une structure formée par l'enroulement d'un feuillet de graphène ou de l'enroulement concentrique de plusieurs feuillets. Les fullerènes, dont la première synthèse date de 1985 [3] présentent une géométrie sphérique.

Dans cette partie du mémoire, consacrée à l'exploration des propriétés fascinantes du graphène, comme étant un matériau bidimensionnel qui a attiré, ces dernières années, l'attention de plusieurs laboratoires et équipes de recherches dans le monde par ses excellentes propriétés électroniques, mécaniques, thermiques, etc... Sa structure électronique est composée de 6 électrons dont 4 de valence avec une orbitale **S** et trois orbitales **P** (P_x, P_y, P_z) présentant des hybridations de type SP^2 ou SP^3 suivant la structure.

La formation de trois liaisons covalentes de type sigma (σ), par l'hybridation sp^2 entre l'orbitale **s** et deux orbitales **p** (p_x, p_y), est à l'origine de la structure planaire trigonale du graphène. Par conséquent, la structure hexagonale du graphène en résulte. Ces liaisons entre atomes de carbone sont aussi responsables de sa robustesse. Quant à l'orbitale p_z , perpendiculaire au plan de liaison, elle peut se coupler avec les mêmes orbitales p_z des atomes de carbones voisins ce qui mène à la formation de la bande à moitié remplie, responsable de la conductivité du graphène.

Notre étude a pour objectif de calculer les propriétés structurales, électroniques du Graphène et de comparer nos résultats avec d'autres travaux théoriques et les données expérimentales existantes, en utilisant une méthode de calcul à partir des premiers principes « ab-initio ».

Nous présentons dans ce chapitre une application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (**FP-LAPW**) implémentée dans le programme **WIEN2K** [4]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les deux approximations usuelles, à savoir l'approximation de la densité locale (LSDA) paramétrisée par Perdew et Wang [5], l'approximation

généralisée du gradient (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof[6] pour les paramètres de maille. Afin d'améliorer la valeur du gap énergétique, en plus de l'approximation GGA, l'approximation modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ) a été également utilisée. Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement le système étudié. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}). Le choix particulier des rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

Dans cette étude, Nous avons utilisé un produit $R_{MT}K_{Max}=7$. Le rayon muffin tin R_{mt} utilisé durant nos calculs est 1.3.

Concernant le choix de la grille des points spéciaux K -points dans la zone de Brillouin irréductible, nous avons choisi un $K=250$ points.

2. Propriétés structurales :

La première étape essentielle, dans les calculs ab initio, précédant l'obtention par calcul de toutes les autres propriétés d'un matériau donné est la détermination des propriétés structurales à partir de sa structure microscopique.

Les propriétés de l'état fondamental de notre matériau sont obtenues, en utilisant un calcul non relativiste, par minimisation de l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnagan [7] dans une première étape et par minimisation de cette énergie en fonction du rapport c/a dans une deuxième étape.

. La procédure consiste à chercher l'équilibre du système en deux étapes, Une fois l'équilibre atteint, nous pouvons calculer les propriétés structurales :

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad \text{III.1}$$

Où le module de rigidité B_0 est donné par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad \text{III.2}$$

$$V = \sqrt{\frac{3}{2}}(a^2 * c)$$

La structure en nid d'abeilles du graphène est décrite par un réseau de Bravais trigonal (hexagonal) avec un motif de deux atomes identiques A et B par maille élémentaire, la distance entre deux atomes voisins est 1.42 Å, d'où les paramètres de mailles $a_G = b_G = 2.46$ Å forment un angle de 120°, les positions atomiques sont choisies (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 0).

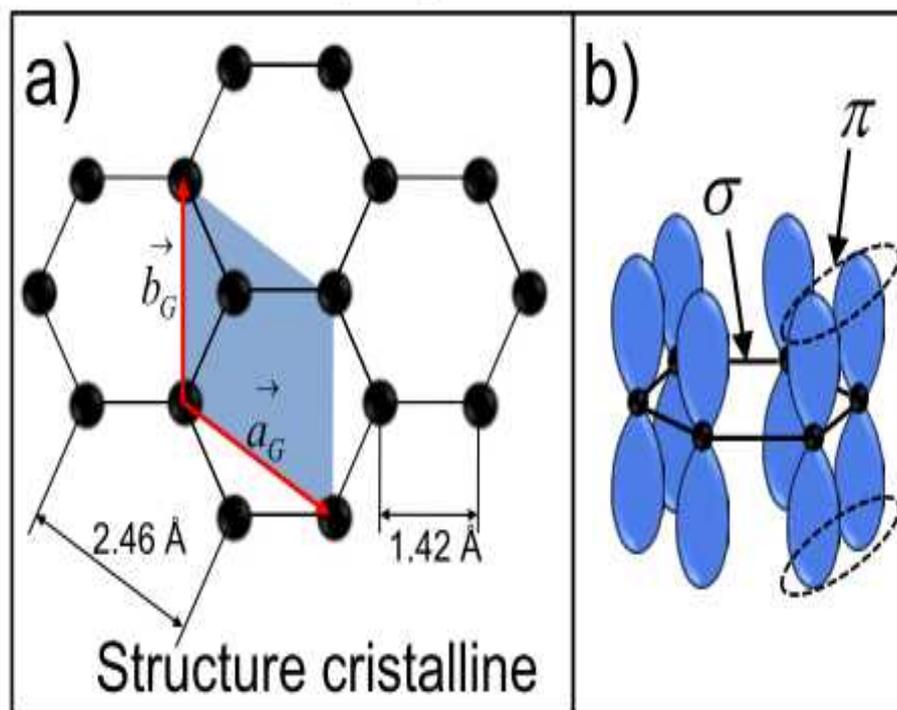


Figure III-1: a) Structure cristalline du graphène. La cellule unitaire contient deux atomes de carbone et les vecteurs du réseau forment un angle de 120°. b) Diagramme schématisant les liaisons σ dans le plan de graphène et des orbitales π perpendiculaire à ce plan.[8]

les Fig.III.(2-7) montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume et la variation de l'énergie en fonction du rapport c/a respectivement, du graphène dans une structure Wurtzite, utilisant les approximations WC, LDA et GGA respectivement.

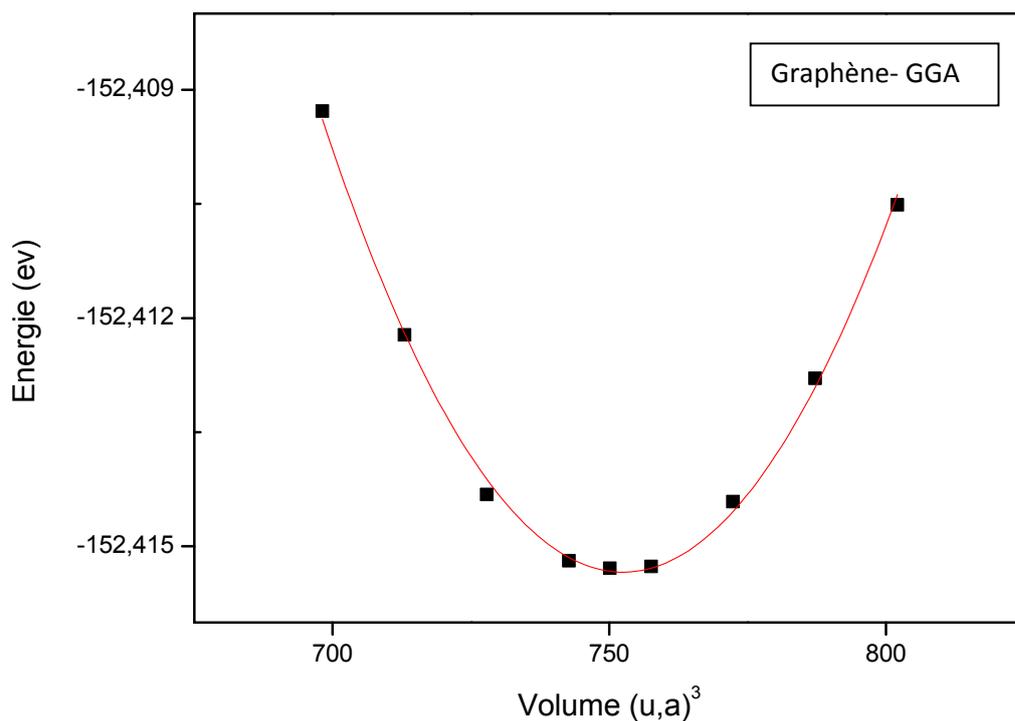


Figure III-2 : variation de l'énergie totale en fonction de volume avec l'approximation GGA

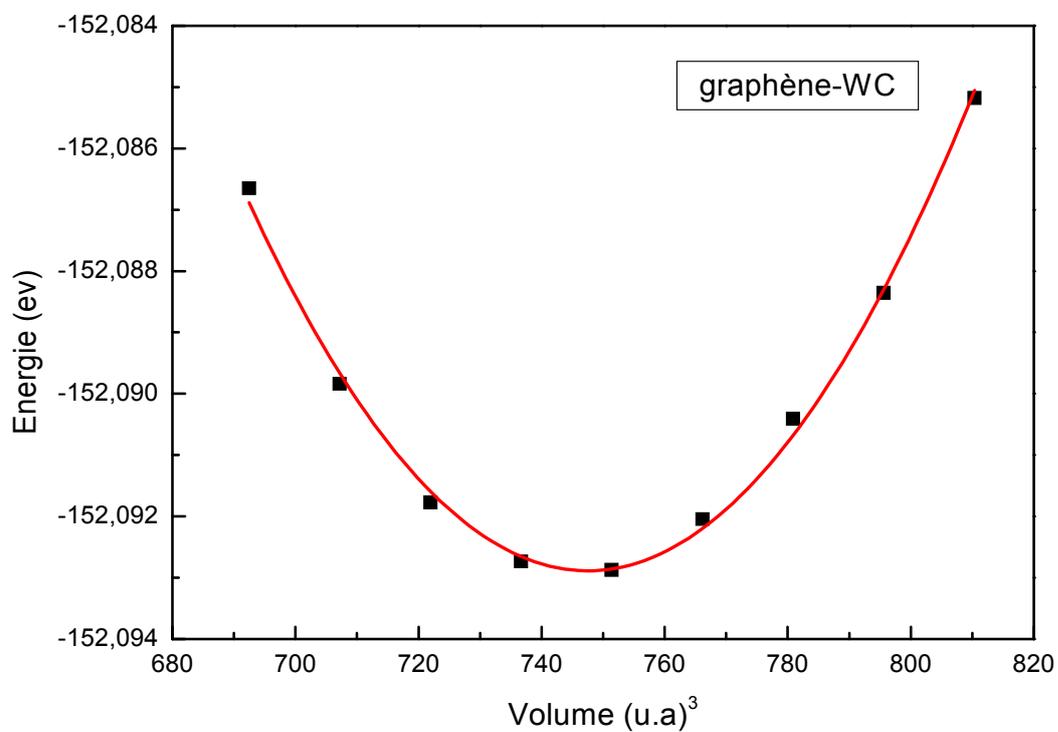


Figure III-3 : variation de l'énergie totale en fonction du volume avec l'approximation WC

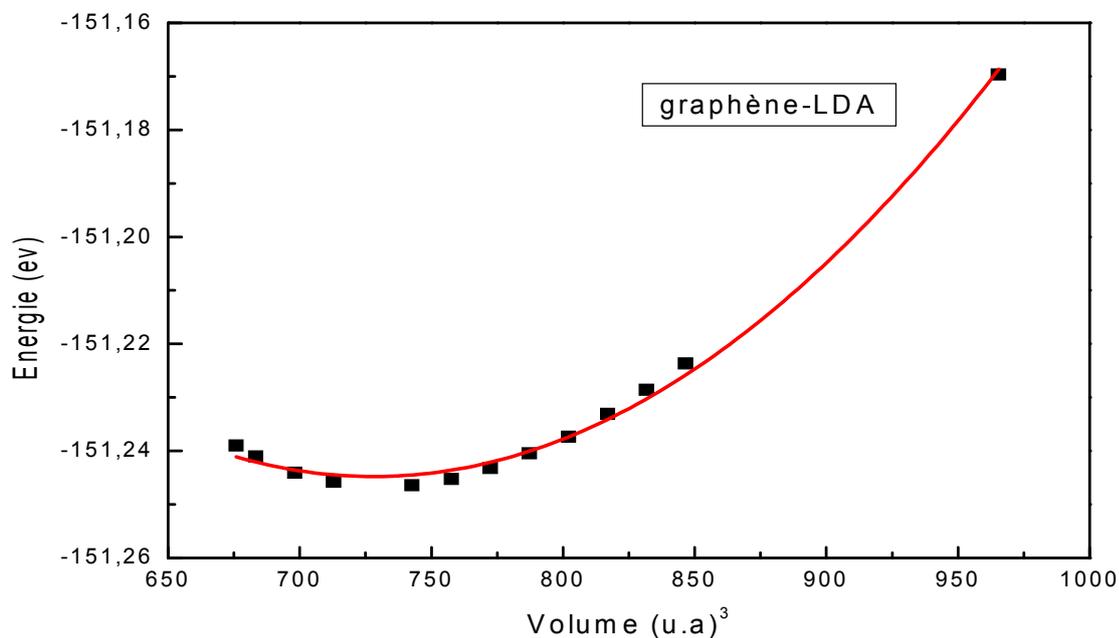


Figure III-4: variation de l'énergie totale en fonction du volume avec l'approximation LDA

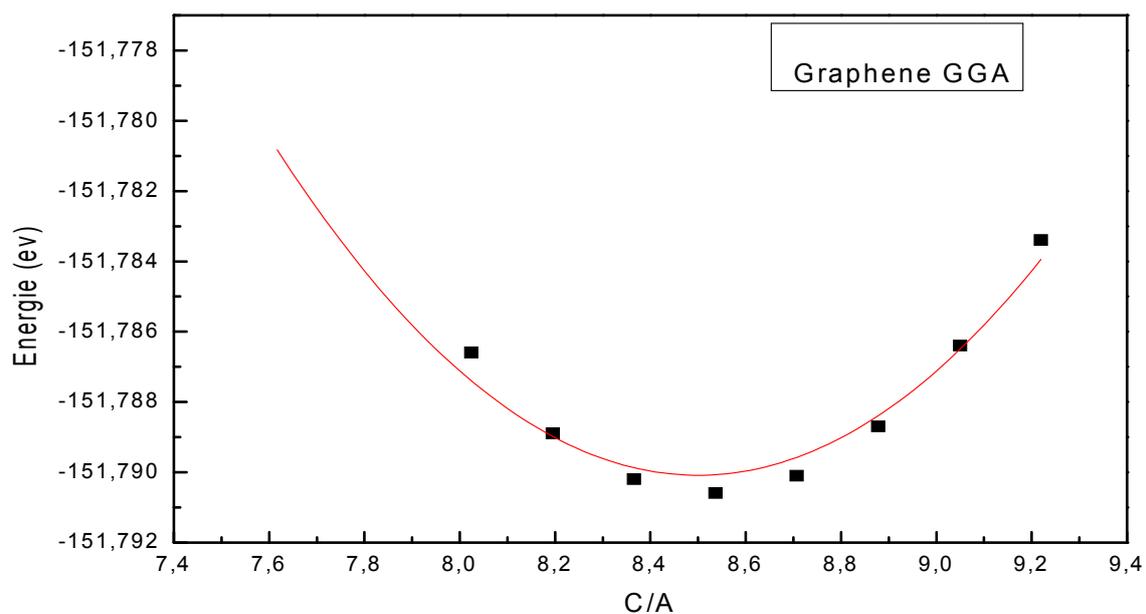


Figure III-5 : variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a avec l'approximation GGA

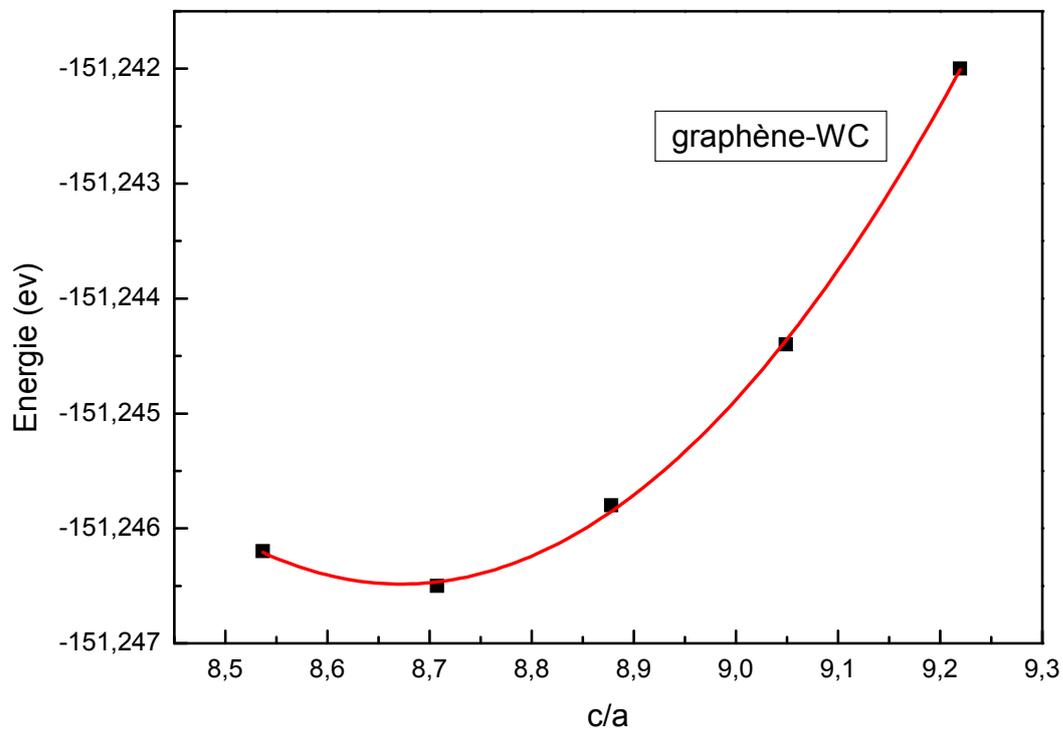


Figure III-7 : variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a avec l'approximation WC

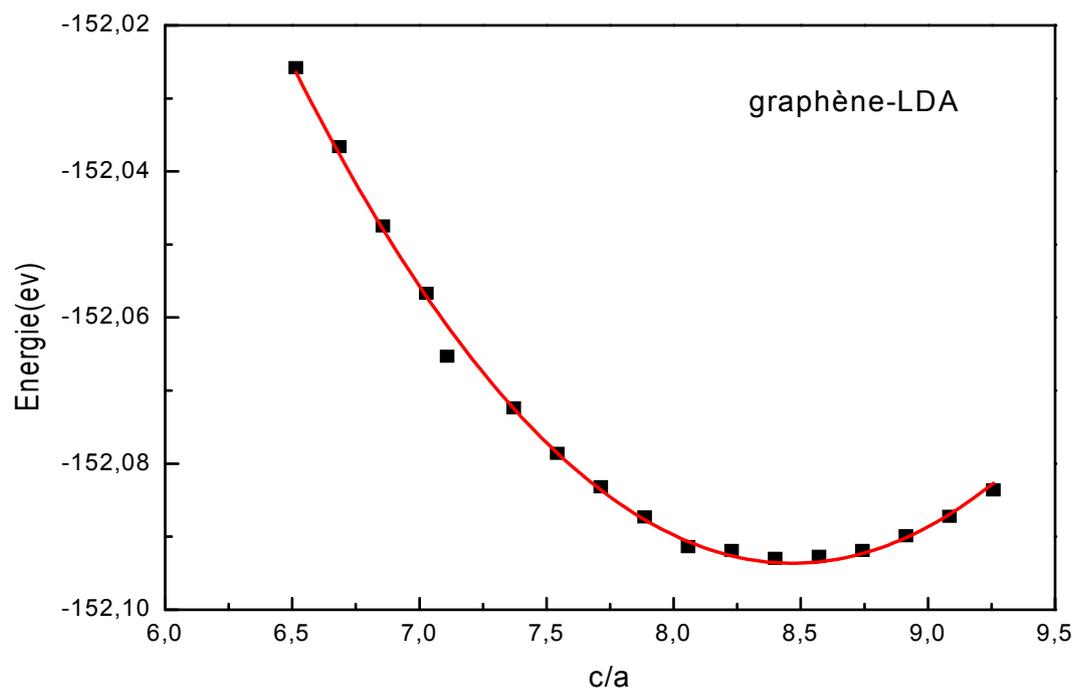


Figure III-8 : variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a avec l'approximation LDA

Résultats et discussions

Le tableau (III.1) résume les propriétés structurales de la géométrie d'équilibre du graphène (le paramètre de réseau, le module de compressibilité B et sa première dérivée B'),

Matériau	Notre travail			Autres travaux théoriques	Données expérimentales
	GGA	LDA	WC		
Graphène a(Å)	2,4758	2,4475	2,4785	2.46 ^a	2.46 ^d
C (Å)	21,0508	21,3141	20,7842	2,45 ^b 2,461 ^c	2.454 ^e 2.45 ^b 2.46 ^b
B(GPa)	44,0333	46,9688	44,5694		
B'(GPa)	3,1157	3,7167	3,1801		

^aRef. [9], ^bRef. [10], ^cRef.[11], ^dRef.[12], ^eRef. [13].

Tableau III-1 : Propriétés structurales du graphène dans sa structure Hexagonale (le paramètre de réseau, le module de compressibilité B et sa première dérivée B').

Du fait que la GGA surestime les deux premiers paramètres de maille à savoir a et b, sont en bon accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques. Les forces de type **Van der Walls** sont à l'origine des interactions entre les couche du graphite (empilement de plusieurs plan de graphène), de cet fait, on a choisi un paramètre c = 20°A pour éviter ces interaction comparable à celui choisi [14]Par contre d'autre auteurs ont choisi un c de l'ordre de 10°A et parfois de l'ordre de 6.71°A[15], dans le sens d'éviter toujours ce type d'interaction .

3. Les Propriétés Electroniques

Le carbone présente une configuration électronique avec quatre électrons de valence. Les orbitales s et p se combinent, pour chaque atome C, pour former une hybridation sp^2 . Ces orbitales sont orientées dans le plan vers les trois proches voisins formant un angle de 120° , qui se combinent entre eux pour donner naissance aux liaisons covalentes de type sigma responsables de la cohésion structurales en nid d'abeilles.

La structure de bande d'énergie du graphène calculée en utilisant les deux approximations GGA et mBJ, suivant les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin de l'espace réciproque, sont représentées, sur les figures III.9 , respectivement.

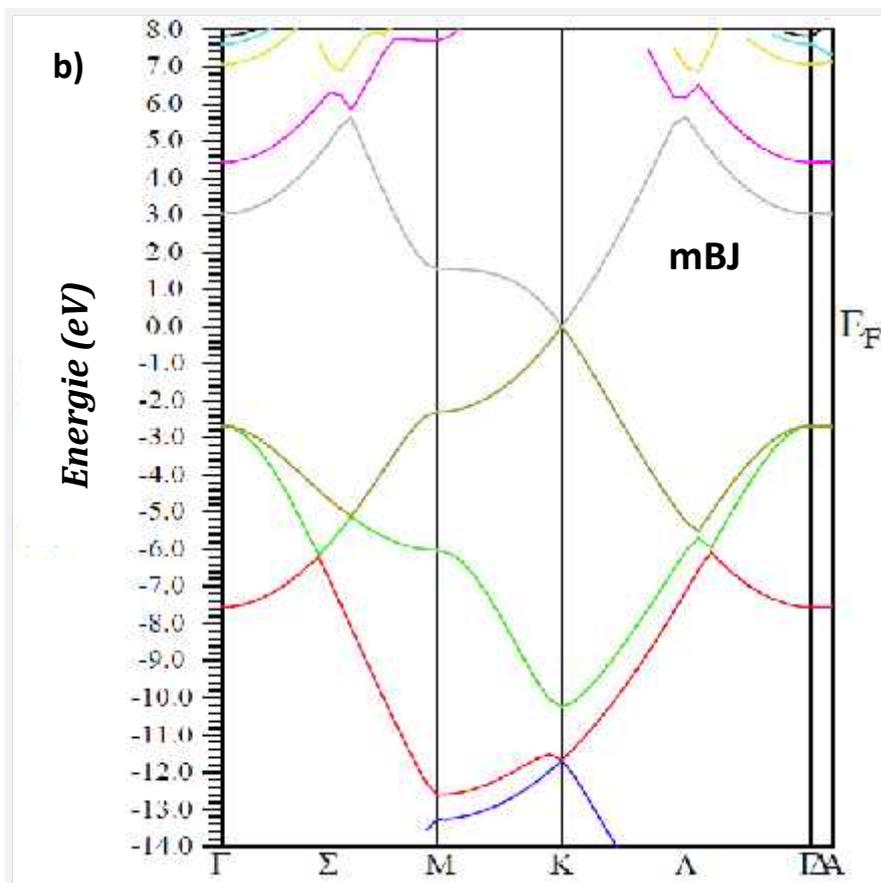
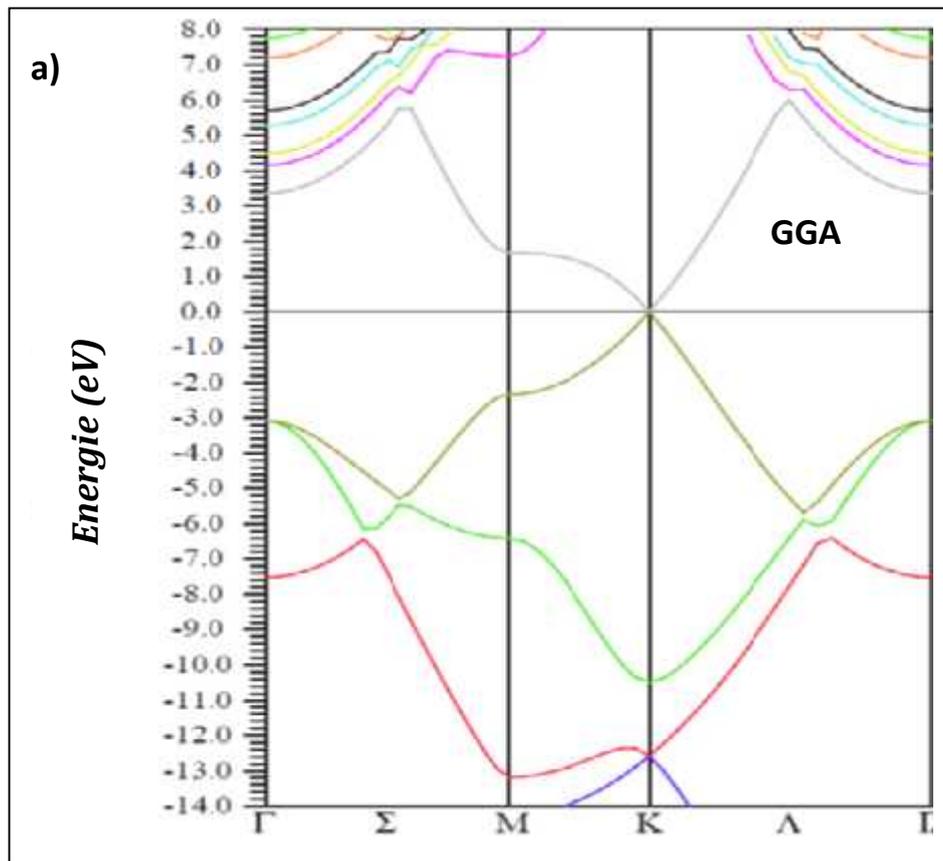


Figure III-9 : Structure de bande du graphène calculée par : a) GGA et b) mBJ

Il est très claire sur les deux figures que la largeur de la bande interdite est nulle et les bandes de valences et les bandes de conduction se rejoignent aux points K et K' de la première zone de Brillouin. Le graphène peut être considéré comme un semi-conducteur à gap nul ou un semi-métal avec une variation linéaire de la dispersion au voisinage de niveau de Fermi. Les points de contact situés en K et K' sont dénommés points de Dirac et la structure zoomée sur la figure III.9 représente un cône de Dirac. Ce résultat est en bon accord avec d'autres recherches [16, 17 et 18]

Les porteurs de charge dans le graphène sont des particules gouvernées par les lois de la mécanique relativiste, on peut rappeler que l'énergie E d'une particule relativiste de masse « m » et de quantité de mouvement « p » est telle que : $E = mc^2 + pc$ avec c la vitesse de la lumière. Pour les particules sans masse, l'énergie est donnée par : $E = pc$, à noter que dans le graphène $V_e = c/300$, c'est cette analogie qui est à l'origine de l'expression « électrons pseudo-relativiste » pour qualifier les états électroniques du graphène proche du niveau de Fermi. La dispersion au voisinage de niveau de Fermi aux points K et K' se présente comme deux cônes opposés.

Le tableau (III.2) résume les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie en utilisant les deux approximations (GGA, mBJ). Nos résultats sont en bon accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Matériau	Notre travail		Un Seule travail théorique
	GGA	mBJ	
Graphène			
$E_{(K-K)}$	0	0	0^a
$E_{(K-\Gamma)}$	3.3567	3,0194	
$E_{(K-\Lambda)}$	3.0194	3,0194	
$E_{(K-M)}$	1.6781	1,4546	

^aRef. [19]

3.1. Densité d'état :

Pour obtenir une idée plus précise de la structure électronique et sa nature, nous avons aussi calculé par la méthode **FP-LAPW** les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du graphène. Celle-ci est représentée dans la Figure III.10. Les (TDOS) et les (PDOS) sont calculées en utilisant l'approximation mBJ avec un maillage de 250 spéciale K-points. Dans les calculs nous avons distingué les électrons de cœur $1s^2$ de ceux de valence $2s^2 2p^2$.

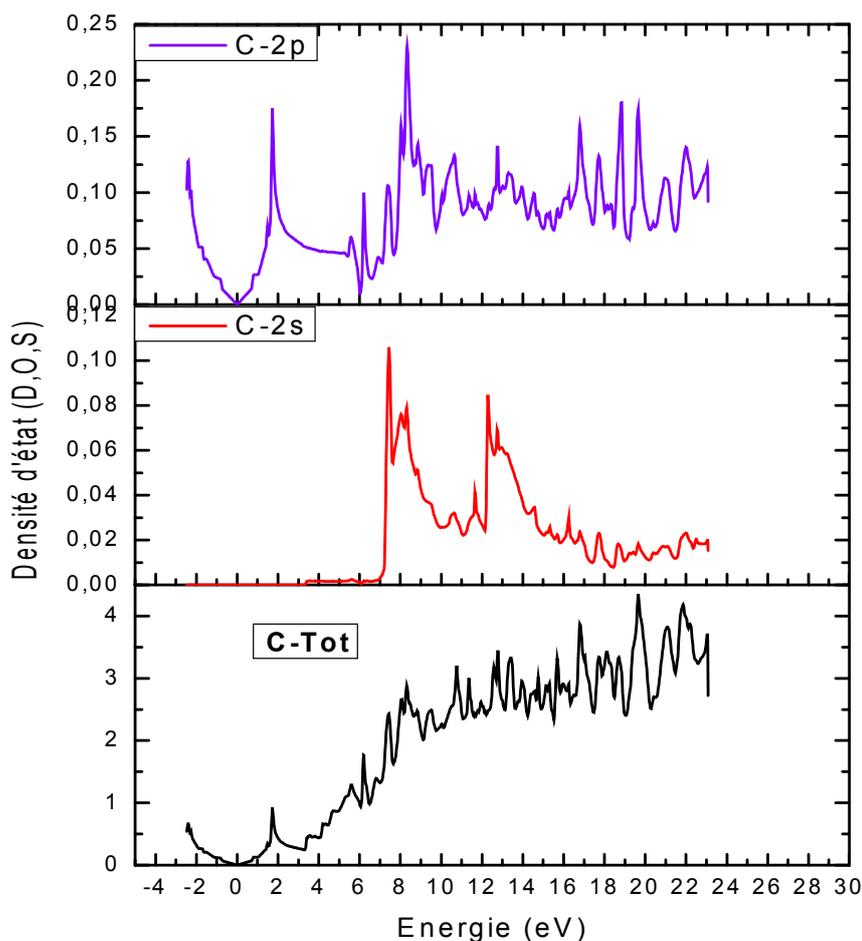


Figure III-10 : Densité d'état du graphène

D'après la figure, le spectre DOS de notre composé présente trois régions, une région de valence (VB) en dessous du niveau de Fermi, et deux régions de conduction (CB1 et CB2) en dessus du niveau de Fermi. L'orbitale C-2p est responsable de la formation de la bande de valence et de la première région de conduction. La deuxième région de conduction est aussi dominée par l'orbitale C-2p avec une légère contribution de l'orbitale C-2s.

D'après le calcul de la densité d'état électronique du graphène, on a aussi remarqué que les principaux pics de l'orbitale C-2p sont à l'origine des principaux pics de la densité totale à 1.72 eV, 6.21 eV, 7.43 eV, 8.33 eV... etc

La contribution dominante de l'orbitale C-2p, dans les régions proches du niveau de Fermi, confirme que les liaisons σ , formées par les électrons des orbitales p_z des atomes adjacents, sont à l'origine du phénomène de conduction électrique dans le graphène.

Références

Chapitres 3 :

[1] Nan Meng fabrication et caractérisation de transistor a bas de Graphene Nano Ruban en vue d'application haut fréquence

[2] S .Iijima , *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 334 (6348) 56-8 (1991).

[3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien *et al.*, *C60 buckminsterfullerene*, Nature 318 (6042) 162-3 (1985).

[4] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542(1927).

[5] P.-G. Reinhard, E. Suraud, Introduction to Cluster Dynamics, Wiley, New York, 2003.

[6] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, H. Aourag, Physica B 252 (1998) 229.

[7] J.A. Perri, S. Laplaca, B. Post, Acta Crystallogr. 11 (1958) 310

[8] José Antonio MORÁN MEZA Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM) UNIVERSITE PARIS-SUD 2013

[9] U. Starke, J. Bernhardt, J. Sc, and K. Heinz, Surf. Rev. Lett. 6, 1129 (1999).hardt

[10] Karpan VM, Giovannetti G, Khomyakov PA, Talanana M, Starikov AA, Zwierzycki M, et al. PRL 2007;99:176602.

[11] Reich S, Maultzsch J, Thomsen C. Phys Rev B 2002;66:035412.

[12] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V.

[13] Alpha Diaye TN, Coraux Johann, Plasa Tim N, Busse Carsten, Michely Thomas. N J Phys 2008;10:043033.

[14] Mohamed lemine OULD NE(Etude électronique, Optique et électrique des couches minces cas du : monocouche et bicouche de graphène) 2017

[15]A. Laref, A. Ahmed, S. Bin-Omran, S.J. Luo, Carbone81 (2015) 179-192

Références

- [16] Fox, M, « Optical Properties of Solids. Oxford Master Series in Condensed
- [17] JS. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sahin, S. Ciraci, *Phy. Rev. Lett.* 102(2009)236804.
- [18] H. Behera, G. Mukhopadhyay, arXiv:1201.1164v1[condmat.mes-hall]. *Matter Physics* », Oxf. Univ. Press N. Y., p. 305, 2001.
- [19] F. Nasehnia, S. Mohammadpour Lima, M. Seifi, E. Mehran, *Computational Materials Science*, 114 (2016) 112-120



*Conclusión
general*

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre modeste travail représente une contribution à l'exploration des propriétés structurales et électroniques du graphène. Ce dernier qui a attiré, ces dernières années, l'attention de plusieurs équipes et laboratoires de recherche, est aussi appelé le matériau miracle à cause de ses propriétés attrayantes et fascinantes qui font de lui un matériau de choix dans plusieurs domaines et axes de recherche et il peut aussi être une autre alternative du Silicium dans le domaine de la technologie et la fabrication des semi-conducteurs, en particulier.

Notre simulation numérique est basée sur un calcul ab-initio en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code de calcul Wien2k. Quant à l'énergie d'échange et de corrélation, on a utilisé quatre principales approximations à savoir l'approximation du gradient généralisée (GGA), l'approximation de la densité Locale(LDA), et l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ).

Le graphène, isolé pour la première fois par Andre Geim et Konstantin Novoselov, est le premier matériau à deux dimensions jamais obtenu avant 2004, il se trouve à l'état naturel dans les cristaux de graphite. Par conséquent, la première contrainte rencontrée, par rapport aux étapes de simulation numérique, est le choix du paramètre C, qu'on doit choisir de telle manière à éviter les interactions de type Van der Waals entre les différentes couches de carbone.

Après avoir fixé la distance C perpendiculaire au plan du graphène hexagonale à 20\AA et optimiser le rayon muffin tin d'une part et le nombre de K-points d'autre part, on a pu tracer la variation de l'énergie en fonction du volume et en fonction du rapport c/a, en deux étapes, pour arriver à calculer le paramètre de maille **a** et le bulk modulus **B** du graphène qui sont trouvés en très bon accord avec d'autres travaux de recherche.

Pour les propriétés électroniques et à travers notre contribution, il était clairement visible que la largeur de la bande interdite du graphène est nulle et les bandes de valences et les bandes de conduction se rejoignent aux points K et K' de la première zone de Brillouin. A partir de là, le graphène peut être considéré comme un semi-conducteur à gap nul ou un semi-métal avec une variation linéaire de la dispersion au voisinage de niveau de Fermi. Les points de contact situés en K et K' sont dénommés points de Dirac et la structure de bande d'énergie montre un cône de Dirac. Nos résultats sont très comparables avec d'autres travaux de recherche.

Conclusion générale

Une autre propriété relativement importante a été aussi explorée, il s'agit de la densité d'état électronique. Cette dernière nous a permis de voir la contribution des deux orbitales à savoir l'orbital s et l'orbital p du carbone par rapport à la contribution totale. La densité d'état totale est dominée par l'orbitale p dans la zone proche du niveau de Fermi, qui peut confirmer que l'état C-2p est à l'origine de la conduction électrique du graphène.

A la fin de notre travail et comme perspective, on a l'envie de caractériser le graphène dopé Bore ou dopé Nitrogène, dans l'objectif d'avoir une largeur de bande interdite non nulle qui pourra représenter une autre alternative pour diverses applications en optoélectronique dans l'avenir.

Résumé :

Notre étude est basée essentiellement sur l'exploration des propriétés structurales et électroniques (structure de bande et densité d'état électronique) du Graphène en utilisant un calcul ab- initio par la méthode FP-LAPW couplée aux approximations GGA,LDA ,et mBJ.

Ainsi nous avons confirmé la structure cristalline hexagonale parfaite du Graphène et trace sa structure de bande d'énergie sur la quelle il est clairement visible un comportement pseudo relativiste des électrons proche du niveau de fermi Une variation linéaire de l'énergie de Fermi (E)en fonction du vecteur d'onde \mathbf{K} a été également démontrée .

La densité d'état en particulier la domination de l'orbitale (P) par rapport à l'orbitale (S) du carbone a été discuté .

Notons que le Graphène, notre sujet d'étude est un candidat potentiel pour diverses applications et technologies futures.

Abstract

Our study is based mainly on the exploration of the structural and electronic properties (band structure and electronic state density) of Graphene using an ab- initio calculation by the FP-LAPW method coupled to the approximations GGA, LDA, and mBJ.

Thus we have confirmed the perfect hexagonal crystalline structure of Graphene and traced its energy band structure on which it is clearly visible a relativistic pseudo-electron behavior close to the fermi level. A linear variation of the Fermi energy (E) according to the wave vector K has also been demonstrated.

The density of state, in particular the dominance of the orbital (P) compared to the orbit (S) of the carbon was discussed.

Note that the Graphene, our subject of study is a potential candidate for various future applications and technologies..

الهيكليّة والإلكترونيّة (بنية)
بتقديرات FP-LAPW طريقة ab initio الإلكترونيّة للجرافين
mbj. LDA GGA
هو بنية نطاق الجرافين هذا الهيكل
توضيح تباين فيرمي. الجرافين
K. لمتجه فيرمي (E)
(S) سيما هيمنة (P)
التطبيقات والتقنيّات المستقبلية للعديد للجرافين هو