

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

Pour obtenir le diplôme de
Master II

Filière Physique
Spécialité : physique des Matériaux

Etudiant (e): Mme HACINI Amel

Date de Soutenance : 07 /07/2021

Thème :

*Etude ab initio des propriétés structural, mécaniques
et électroniques des allotropes (Diamant, Graphite et
Graphène) du Carbone.*

Devant le jury :

Mr.ADJADJ AzeEddine	MCB	Président
Mr.BENABDELLAH Ghlamallah	MCB	Examineur
Mr.RIANE RABAH	Pr	Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2020/2021

Remerciements

J'aimerai tout d'abord remercier, énormément notre Grand Dieu, que ma donné la patience et la santé pour pouvoir poursuivre mes études et finaliser mon projet de fin d'études.

*Au terme de notre mémoire, je tiens particulièrement à remercier mon encadreur monsieur le professeur **RIANE RABAH**, pour le soutien, laide et les conseils précieux qu'il ma apportés tous au long de se travail, je lui exprime toute ma gratitude.*

*Je remercie monsieur **ADJADJ AzeEddine**, Docteur à l'université de Tiaret, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Mes remerciements les plus vifs à monsieur **BENABDELLAH Ghlamallah** Docteur à l'université de Tiaret, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire de fin d'études

A ma très chère mère et mon très cher père

***En témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les
sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation
ainsi que ma formation***

A ma grande sœur ASMA

A ma très chère sœur ABIR

A la famille HACINI

A mes chères amies

A toute la promotion de master 2 physique et chimie

Sommaire

Sommaire

	Page
Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Introduction générale	01
Chapitre I : Généralité sur le Carbone et ces Allotropes	
I.1 Introduction	03
I.2 Les Allotropes du carbone	03
I.2.1 Structure cristalline du diamant	05
I.2.2 Structure cristalline du graphite	05
I.2.3 Définition et structures du graphène	07
I.3 Propriétés physiques et chimiques du carbone et ses allotropes	09
I.3.1 Le diamant	09
I.3.2 Le graphite	10
I.3.3 Le graphène	11
I.4 Synthèse du carbone	13
I.4.1 Le diamant	13
I.4.2 Le graphite	14
I.4.2.1 Historique	14
I.4.2.2 Synthèse	15
I.4.3 Le graphène	15
I.4.3.1 Historique	15
I.4.3.2 Synthèse	16
I.5 Applications du carbone	18
I.5.1 Le diamant	18
I.5.2 Le graphite	19
I.5.3 Le graphène	20
Référence de chapitre 1	22

Chapitre II : Méthodes de Calcule	
II.1 Introduction	27
II.2 Equation de Schrödinger	27
II.3 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	28
II.4 Approximations	30
II.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	30
II.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	32
II.5 Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule	33
II.6 Procédure de calcul dans la DFT	34
II.7 Les systèmes à spin polarisé	35
II.8 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW)	37
II.9 Introduction	37
II.10 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	38
II.11 Méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (LAPW)	39
II.12 Méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales (APW +Lo)	41
II.13 Potentiel Total	42
II.14 Densité de charge	43
II.15 Ionicité	44
II.16.1 Modèle de Philips	45
II.16.2 Modèle de Gracia et Cohen	45
II.16.3 Modèle de Zaoui	46
II.17 Le code Wien2k	46
II.18 Conclusion	49
Référence de chapitre 2	50
Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1 Introduction	52
III.2 Propriétés structurales du carbone et ces Allotropes	52
III.2.1 Diamant Cubique	53
III.2.2 Graphite_3D	55
III.2.3 Graphène_2D	56

Sommaire

III. 3 Propriétés mécanique du carbone et ces Allotropes	59
III.3.1 Diamant Cubique	59
III.3.2 Graphite_3D	60
III.3.3 Graphène_2D	63
III.4 Propriétés électronique du carbone et ces Allotropes	65
III.3.1 Diamant Cubique	65
III.3.2 Graphite_3D	68
III.3.3 Graphène_2D	70
Référence de chapitre 3	73
Conclusion générale	76

Liste des figures

Figure	Titre de la figure	Page
I.1	Allotropies du carbone	04
I.2	Structure du diamant	05
I.3	Représentation de la structure du graphite	06
I.4	a) Représentation de la structure hexagonale du graphite, b) Représentation hexagonale de la structure rhomboédrique du graphite. Les mailles élémentaires sont représentées en trait rouge	07
I.5	a) Représente le passage de graphite à graphène, b) Représentation d'un plan de graphène	08
I.6	a) Maille élémentaire du graphène, b) première zone de Brillouin, point de symétrie et vecteurs de base du réseau réciproque du graphène	08
I.7	a) Structure de bande électronique (l'agrandissement représentés la dispersion conique (cône de Dirac) au abord du point K), b) Structure de bandes du graphène. Le niveau de Fermi correspond à E (eV) = 0 et à la jonction entre les bandes de valence et de conduction.	12
I.8	Evolution annuelle du nombre de publication dont le titre contient le mot-clé graphène sur le moteur recherche Web of science	16
II.1	Le schéma des calculs self – consistants de la fonctionnelle de densité	36
II.2	Schéma de la représentation de la maille élémentaire en_Sphère atomique (α) et en région interstitielle (I)	39
II.3	wien2k	48
III.1	variation de l'énergie totale en fonction de volume du Diamant avec les approximations a) GGA et b) LDA.	53
III.2	variation de l'énergie totale en fonction de volume du Graphite_3D avec les approximations a) GGA et b) LDA.	55
III.3	variation de l'énergie totale en fonction de volume du Graphène_2D avec les approximations a) GGA et b) LDA.	57
III.4	Structure de bandes de Diamant. Avec les approximations a) GGA et b) MBJ	65
III.5	Densité d'état du diamant	67
III.6	Structure de bandes de graphite. Avec les approximations a) GGA et b)	68

Liste des figures

	MBJ.	
III.7	Densité d'état du graphite	69
III.8	Structure de bandes de graphène. Avec les approximations a) GGA et b) MBJ.	70
III.9	Densité d'état du graphène	72

Liste des tableaux

Tableau	Titre de tableau	Page
I.1	Propriétés du diamant	9
I.2	Propriétés du graphite	10
I.3	Propriété de base du graphène	11
III.1	Propriétés structurales du diamant	54
III.2	Propriétés structurales du graphite	56
III.3	Propriétés structurales du graphène	58
III.4	les propriétés mécaniques du Diamant cubique.	60
III.5	les propriétés mécaniques du graphite	62
III.6	Les constantes élastiques C_{11} , C_{22} , C_{66} , le module de Young Y , le module de cisaillement G et le coefficient de poisson ν les résultats sont comparés avec les calculs théoriques et les données expérimentales disponibles.	64
III.7	Largeur de la bande interdite et les Gaps aux points de haute symétrie du diamant.	66
III.8	Largeur de la bande interdite et les Gaps aux points de haute symétrie du graphène	71

Introduction

Générale

Introduction générale

Face à l'évolution de notre société, les enjeux technologiques, énergétiques et environnementaux sont continuellement redéfinis. Les entreprises recherchent des matériaux toujours plus performants permettant de répondre à la demande du marché. La légèreté et même la flexibilité, sont autant de nouveaux paramètres qu'il faut maintenant prendre en compte lors de la conception des produits manufactures de haute qualité. Ces nouvelles variables ont alors montre les limites des matériaux en place comme le silicium que l'on retrouve dans la majorité des composants électroniques à base de transistors et circuit intègres.

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 C_{60} et les nanotubes de carbone très rapidement utilisés et exploités dans plusieurs domaines et diverses technologies pendant les dernières années.

Le diamant a des caractéristiques physiques remarquables, car il a une conductivité thermique élevée, une faible dilatation thermique, haute transparence optique, ultra dureté et bonne capacité isolante. Par conséquent, le diamant est l'un des matériaux clés pour la technologie d'aujourd'hui, car il couvre un large éventail d'utilisations, allant des expériences à haute pression sur les cellules d'enclume à plusieurs demandes.

Le graphite est un minéral solide noir, tendre, à éclat submétallique. Les atomes de carbone sont en liaison fortes avec trois de leurs voisins formant un réseau hexagonal (en nid d'abeille). Les feuillets dont les plans peuvent facilement glisser les uns par rapport aux autres. En raison des liaisons de type van der Waals entre les feuillets, le graphite est un matériau très compressible et généralement utilisé comme lubrifiant en mécanique.

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. Grâce à 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 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 carbone à savoir les propriétés structurales, mécanique et électroniques puis leurs synthèses et applications dans le premier chapitre, puis dans le deuxième chapitre, en va détailler la méthode de calcul basée sur la théorie de la 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 mécanique et aussi électroniques du carbone et ces allotropes comparées à d'autres études théoriques et expérimentales.*

Chapitre I

***Généralité sur le Carbone
Et ces Allotropes***

Généralités sur les matériaux carbonés

I.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. L'atome de carbone peut créer quatre liaisons chimiques, il devient alors tétravalent, mais il peut exister selon trois états d'hybridation de ses orbitales de valence: sp , sp^2 et sp^3 . Cette propriété à former différents types de liaisons covalentes σ ou π lui permet de procurer des structures de différentes dimensionnalités possédant une grande variété de propriétés physiques et chimiques [1_2_3_4]. 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.

I.2 Les Allotropes du 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.

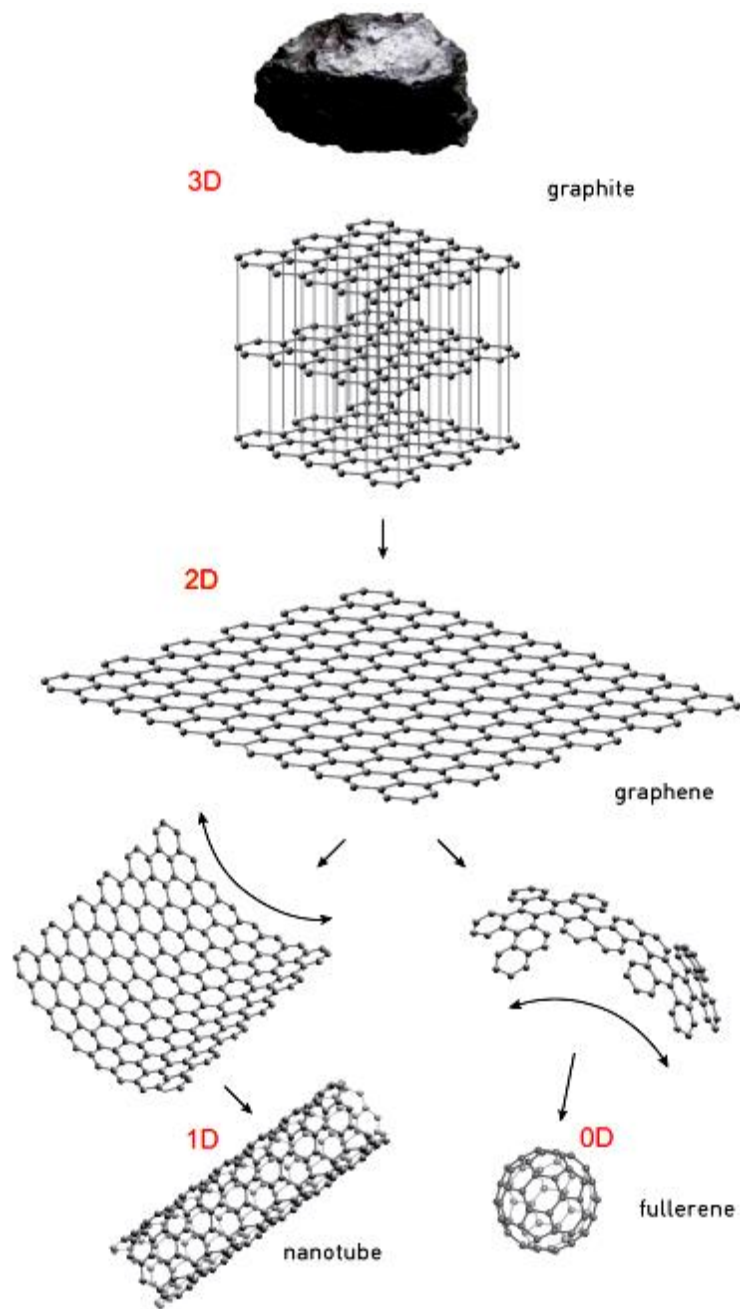


Figure I.1 : Allotropies du carbone[5]

I.2.1 Structure Cristalline du Diamant

Le diamant est constitué d'un assemblage d'atomes de carbone en hybridations sp^3 , chaque atome de carbone forme quatre fortes liaisons covalentes de longueur 0.154 nm organisé selon une symétrie tétraédrique. La structure résultante forme un bloc compact de densité 3.52 g/cm³. La maille du diamant est constituée de deux systèmes cubiques faces centrées décalés d'un quart de la diagonale du cube de paramètre de maille $a = b = c = 3.56 \text{ \AA}$ (Figure I.2). Le diamant possède donc une structure de type blende. La structure atomique du diamant lui confère la densité atomique la plus élevée des systèmes carbonés et hydrocarbonés [1_6_7].

On dit que la coordinence du carbone (le nombre d'atomes voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace) dans la structure du diamant est de quatre. Le système cristallin cubique est le plus répandu parmi les cristaux, on trouve par exemple le grenat ou la pyrite qui eux aussi cristallisent de façon cubique.

Le diamant a pour groupe d'espace **216 F-43m** avec des positions atomiques: **(0.0.0)** **(1/4.1/4.1/4)** ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

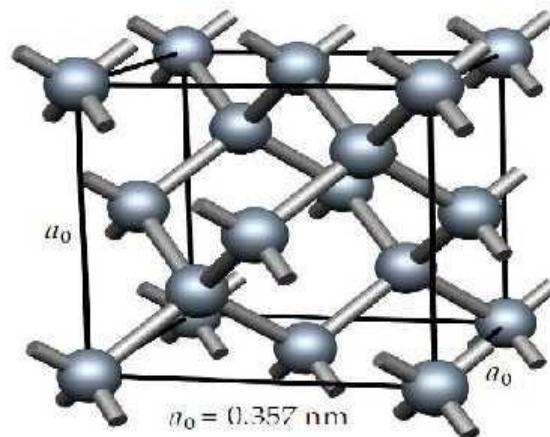


Figure I.2 : Structure du diamant[8]

I.2.2 Structure Cristalline du graphite

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur à pression et à température ambiante et sa structure a été identifiée par John Desmond en 1924 [9]. C'est donc la forme la plus courante que l'on retrouve en général sous forme de charbon. Le graphite est une espèce

minérale qui possède une structure lamellaire dont les plans sont espacés de 3,35Å et constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles (Figure I.3).

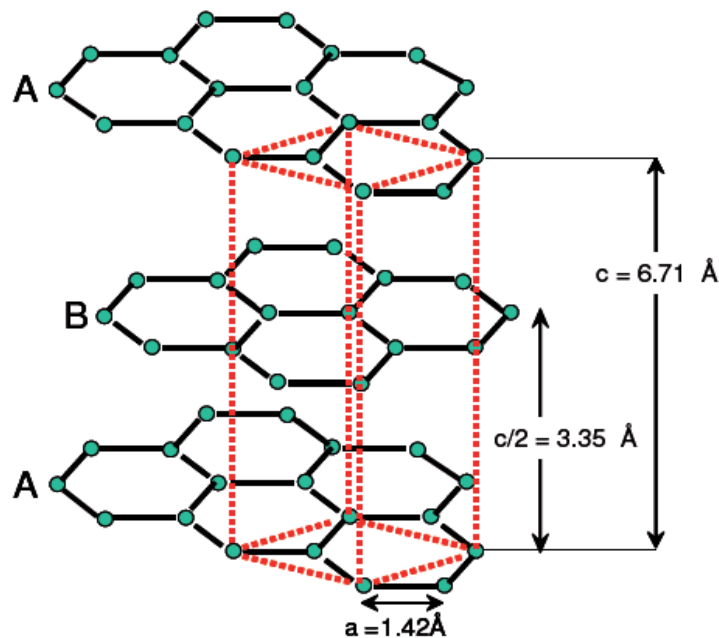


Figure I.3 : Représentation de la structure du graphite [10]

Les liaisons au sein des plans sont covalentes tandis que les liaisons inter-planaires sont de type Van der Waals (liaisons faibles) ce qui rend le graphite facile à effeuiller [11]. Le carbone a une structure tétravalente où, dans sa structure hexagonale, il n'est lié de manière covalente qu'à trois voisins. Le quatrième électron de valence forme des liaisons π faiblement localisées avec ses voisins du même plan. Ce dernier électron peut donc participer à la conduction électrique du graphite mais essentiellement à l'intérieur d'un plan.

Le graphite adopte une structure hexagonale de groupe d'espace **194 P 63mmc** avec les paramètres de maille $a = b = 2,46 \text{ \AA}$ et $c = 6,71 \text{ \AA}$, et des positions atomiques $(0.0.0)$; $(1/3.2/3.0)$; $(0.0.1/2)$; $(2/3.1/3.1/2)$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

Dans le graphite hexagonal, deux plans consécutifs sont décalés l'un par rapport à l'autre de 142 pm [12]. Ce type d'empilement dit ABAB est le plus stable. Lorsque la périodicité de ce même décalage se fait sur trois plans au lieu de deux, la structure est rhomboédrique et décrite par un empilement ABCABC [13].(Figure I.4)

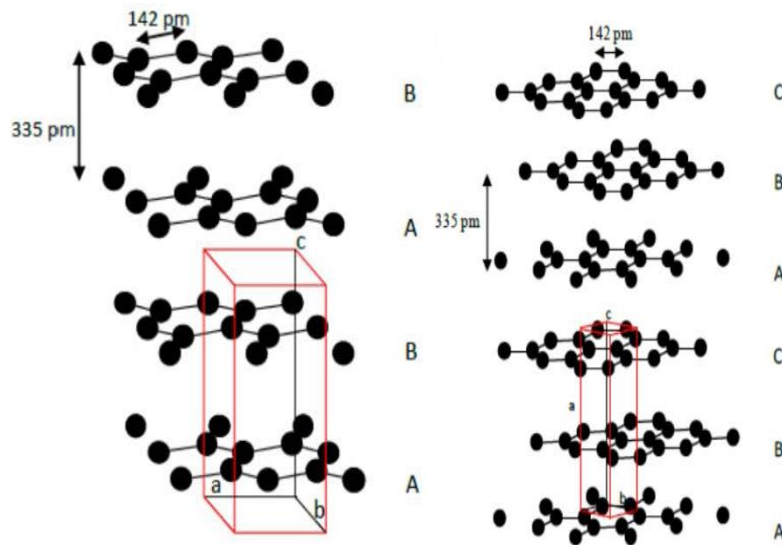


Figure I.4: (a) Représentation de la structure hexagonale du graphite (b) Représentation hexagonale de la structure rhomboédrique du graphite. Les mailles élémentaires sont représentées en trait rouge

I.2.3 Définition et structures du graphène

Le carbone pur peut se retrouver sous plusieurs formes. L'une d'entre elles est le graphite, soit un empilement de plusieurs feuilles de carbone. Plusieurs chercheurs ont essayé d'obtenir une feuille unique de carbone à base de graphite, mais il a fallu attendre au début du 21^e siècle pour réussir à isoler cette feuille aujourd'hui appelée le graphène. Le graphène est un cristal de carbone bidimensionnel en hybridation sp^2 , il est composé de cellules hexagonales en forme de nid d'abeilles. (Figure I.5b), Montre un plan de graphène.

Nous utiliserons la structure cristalline du graphite et ajouterons le vide le long de l'axe des x pour briser la symétrie d'un axe long $c = 10 \text{ \AA}$, pour obtenir la structure du graphène (Figure I.5a).

Le graphène adopte une structure hexagonale de groupe d'espace $191P \ 63mmc$ avec les paramètres de maille $a = b = 2,45 \text{ \AA}$ et $c = 10,00 \text{ \AA}$, avec des positions atomiques $(0.0.0)$; $(1/3.2/3.0)$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

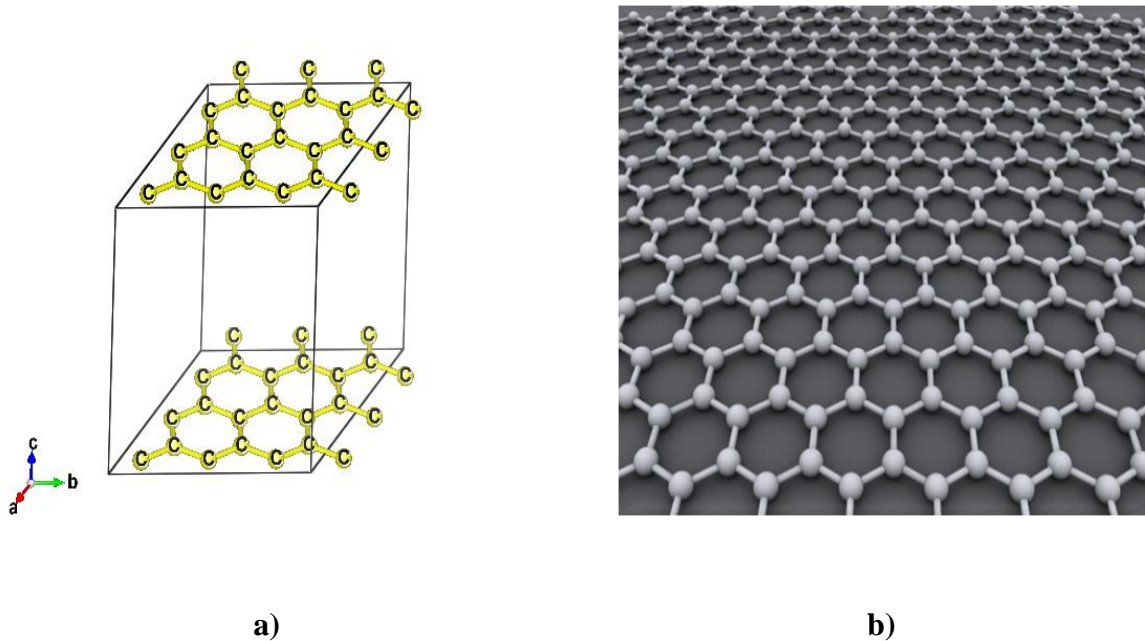


Figure I.5 : a) Représente le passage de graphite à graphène, b) Représentation d'un plan de graphène[14]

La maille élémentaire du graphène (Figure I.6a) contient deux atomes de carbone A et B, chacun formant un réseau bidimensionnel hexagonal.

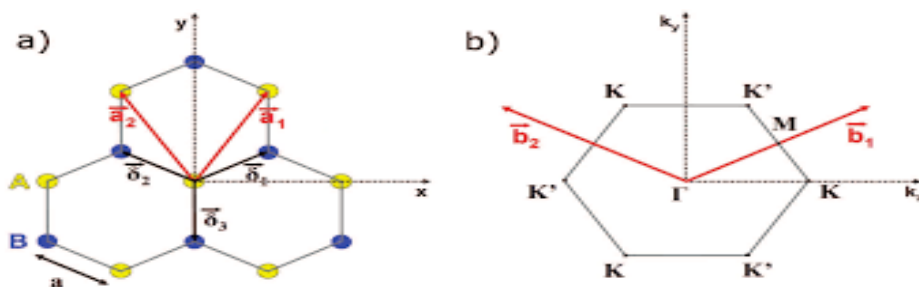


Figure I.6 : a) Maille élémentaire du graphène, b) première zone de Brillouin, point de symétrie et vecteurs de base du réseau réciproque du graphène[15].

Les deux sous-réseaux A et B sont décalés l'un par rapport à l'autre d'une distance de 142 pm, la distance carbone-carbone retrouvée dans les structures hybridées sp^2 . La combinaison des orbitales sp^2 de deux atomes de carbone voisins forme les bandes liante σ et antiliante σ^* .

Il reste alors un électron dans l'orbitale p de chaque atome de carbone, ce qui génère les bandes π et π^* . Les vecteurs de base b_1 et b_2 du réseau réciproque du graphène définissent une première zone de Brillouin hexagonale, représentée (figure I.6b).

I.3 Propriétés Physiques et Chimiques du carbone et ses allotropes

I.3.1 Lediamant

Le diamant est un Isolant électrique et est le plus dur, présente de nombreuses propriétés remarquables qui sont résumées dans le tableau I.1. La forte énergie de ses liaisons sp³ carbone/carbone, par exemple, lui confère des propriétés mécaniques et chimiques très intéressantes.

Propriétés	Valeur
Dureté	10⁴ kg.mm⁻²
Module de compressibilité (GPa)	442[16]
Indice de réfraction transparence	2,41 (à 590 nm) 225 nm à IR lointain
Réactivité chimique Réactivité immunologique Largeur fenêtre électrochimique	Inerte < 600°C Bio-inerte 2,5 - 3,5 V (dans l'eau)
Bande interdite Conductivité thermique Mobilité des électrons Mobilité des trous Champ de claquage	5.47eV[17] 25 (a 300 K) W.cm⁻¹.k⁻¹) 1000 cm²/V.s 2000 cm²/V.s 10 MV/cm
Affinité électronique	Faible, voire négative

Tableau I.1 : Propriétés du diamant

I.3.2 Le graphite

- ✓ Le graphite est la forme stable du carbone à température et à pressions ordinaires.
- ✓ Le graphite est un conducteur à cause des électrons célibataires.
- ✓ Le graphite est noir car il absorbe toutes les radiations du visible.(voir la valeur de la bande interdite dans le tableau)
- ✓ Le graphite est mou, sa dureté est faible, entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs. il peut facilement être coupé à cause de glissement des couches.
- ✓ Toutes les propriétés physiques du graphite sont anisotropes. En particulier, la conductivité électrique est très différente dans le plan des feuillets et dans la direction perpendiculaire. Nombreuses propriétés remarquables qui sont résumées dans le tableau I.2

Propriétés	Valeur
La structure de band	(~0.70eV)[18]
La résistivité	50 μ Ω .m
Indice de réfraction	1,93-2,07
Point de sublimation :	3 652 °C [19]. °C
Masse volumique	2,09-2,23[19] g/cm³
Solubilité dans l'eau	Insoluble [19]

Tableau I.2 : Propriétés du graphite

I.3.3 Le graphène

- Propriétés physiques et chimiques du graphène

Le graphène présente un grand intérêt à cause de ces propriétés exceptionnelles (tableau I.3), telle que : physique, thermique, optique, chimique, mécanique, électronique.

Propriété	Valeur
Dimensions	2D[20]
Conductivité thermique ($w \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	≈ 5000[21]
Conductivité électrique (S/cm)	6000[22]
Résistance à la traction (GPa)	130[23]
Module de Yong E (TPa)	1.029 [24]
Densité ρ à la TA (gcm^3)	$\approx 2,25$
Mobilité d'électrons μ ($cm^{-1} \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$)	5000 - >200.000
Bande interdite (eV)	$\sim 0.33eV$ [18]

Tableau I.3 : Propriété de base du graphène

- Propriétés électriques, thermique, optique du graphène

Le graphène présente Zéro-bande Gap entre la bande de valence (responsable de la cohésion entre les atomes voisins) et la bande de conduction, ces deux bandes sont représentées par de cônes dits les cônes de Dirac, ou ils se rejoignent en un point précis, nommé point de Dirac.

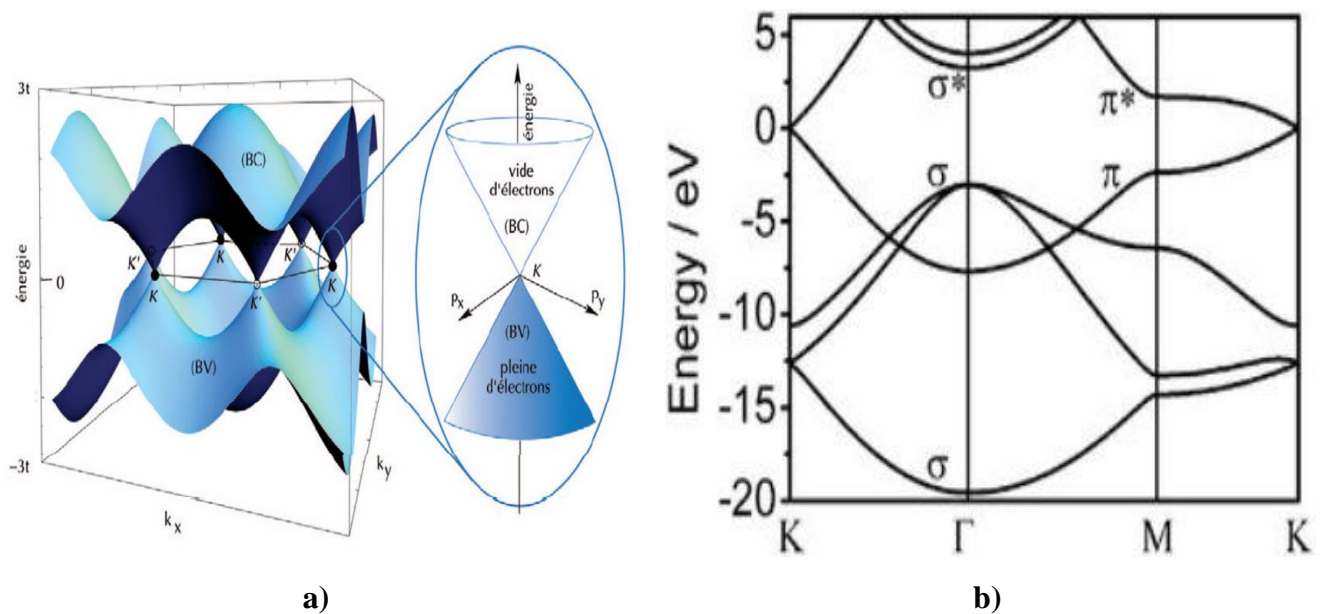


Figure I.7 : a) Structure de bande électronique (l'agrandissement représentés la dispersion conique (cône de Dirac) au abord du point K), b) Structure de bandes du graphène[25]. Le niveau de Fermi correspond à $E(\text{eV}) = 0$ et à la jonction entre les bandes de valence et de conduction.

En ce qui concerne les propriétés optique du graphène, une monocouche de graphène possède expérimentalement, une transmittance de 97%, dans le spectral du visible.

➤ Propriété chimique

La structure des feuilles de graphène cause un déplacement de la densité électronique et de l'instabilité thermodynamique c.-à-d. la source sa réactivité, il peut être fonctionnalisés ses deux faces et sur les bords de feuillets. Avec une très grande surface spécifique, de $2630 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, le graphène est un très bon absorbant de molécules pour catalyse hétérogène[26].

I.4 Synthèse du carbone

I.4.1 Le diamant

Les alchimistes croyaient que la pierre philosophale et les matériaux nobles provenaient des matières les plus viles : la nature semble donner partiellement raison à ces précurseurs de l'alchimie puisque le diamant, par exemple, n'est autre que du carbone cristallisé. L'homme a toujours cherché à imiter l'or et les pierres précieuses. Le diamant en particulier a de tout temps intrigué nos ancêtres : les anciens Grecs l'avaient nommé "Adamas" (l'indomptable) car ils ne pouvaient pas le tailler ou le scier. Puis les alchimistes essayèrent pendant longtemps de fabriquer des diamants.

Dès 1772, A. L. de Lavoisier [27] a mis en évidence le comportement similaire du diamant et du charbon à la combustion. Par dissolution des produits de combustion du diamant dans du lait de chaux, il obtint la formation de carbonate de calcium. Ce résultat était de première importance puisqu'il montrait que le diamant n'était que du carbone cristallisé. Le chimiste anglais S. Tannant [28] démontra ce résultat en 1797 en obtenant le même volume de dioxyde de carbone lors de la combustion d'un même poids de diamant et de charbon.

Les premières expériences de synthèse ont eu lieu en 1890 par le chimiste français Moissan [29], qui eut l'idée d'utiliser des températures et pressions élevées, associées à l'emploi d'un solvant métallique (fer) du carbone, pour synthétiser du diamant par effet de trempe brutale du métal fondu saturé en carbone.

Ce n'est qu'en 1954, que la réussite de la synthèse de diamant a été reportée avec le dépôt d'un brevet par F.P. Bundy et ses collaborateurs de la compagnie américaine General Electric [30]. Cette équipe a mis au point une méthode de croissance (HPHT) à haute pression (70 kbar) et haute température (1600°C) en perfectionnant une presse hydraulique inventée en 1941 par le prix Nobel de physique Bridgman. Du graphite est dissous dans un solvant métallique (du nickel, du fer ou du cobalt) avec une grande solubilité et le système est porté à haute pression et haute température. Comme le diamant est beaucoup moins soluble que le graphite, le carbone se trouve en excès (en sursaturation) vis à vis de la phase solide diamant

(par rapport à ce que la thermodynamique prévoit), et comme les conditions sont celles de stabilité du diamant, le carbone se condense et cristallise dans la structure diamant.

En 1956, W. G. Eversole [31] (Union Carbide Corporation), à basse pression et basse température, synthétisa les premiers diamants par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), allant ainsi à l'encontre du diagramme de phase du carbone. Il démontra notamment que la décomposition thermique de certains hydrocarbures ou du monoxyde de carbone sur de la poudre de diamant chauffée entre 600 et 1600 °C permettait la croissance de diamant, bien qu'elle fut lente et accompagnée d'une production de graphite. Il développa une méthode de synthèse cyclique composée de phases de décomposition du méthane (à des pressions d'environ 0,25 Torr et à des températures entre 1000 et 1100°C) et de phases de nettoyage, où le carbone graphite était dissous dans l'hydrogène (à des pressions de quelques dizaines d'atmosphères et à des températures entre 1000 et 1100°C). Le taux de croissance était cependant très faible (0,001 µm/h). En parallèle, un succès identique fut acquis par Deryaguin et Spitsyn de l'Institut de Chimie-Physique de Moscou [32], qui ont pu augmenter la vitesse de croissance d'un facteur 1000 et obtenir du diamant sous forme pure grâce à l'emploi d'hydrogène atomique en tant que « solvant » du graphite résiduel. Au cours des années 1960 et 1970, ce fut pratiquement la seule équipe à travailler sur le diamant avec J. C. Angus aux États-Unis [33].

I.4.2 Le graphite

I.4.2.1 Historique

Les gisements historiques sont les mines britanniques de Seathwaite (en) exploitées pour confectionner les mines de crayon dès le 17^e siècle. Comme ce minéral ressemble au plomb que l'on utilise alors pour dessiner ou écrire, il reçoit le nom de plombagine [34]. La plombagine remplace progressivement la mine de plomb dans les crayons. Ce n'est qu'en 1779 que le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele analyse l'inventeur et l'étymologie de la plombagine (qu'il utilise pour écrire) et prouve qu'elle est composée de carbone pur et non de plomb, montrant que ce minerai est une forme cristalline particulière du carbone [35].

C'est le minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner qui a inventé [36] le terme « graphite » en 1789.

Le graphite utilisé par l'industrie est soit naturel, et se rencontre dans les roches métamorphiques, soit synthétique et élaboré par graphitisation à haute température de coke de pétrole.

I.4.2.2 Synthèse

Lorsque le positionnement des plans atomiques les uns par rapport aux autres selon l'axe C est aléatoire, tout en gardant la même distance inter planaire, le graphite est dit turbostratique. A l'état naturel, les ressources de graphite se situent en Chine et à Madagascar. Il se présente sous forme de paillettes poly cristallines. Il peut également être synthétisé par graphitisation, qui est le traitement thermique d'un matériau carboné dans une gamme de température de 2000-2500°C [37]. Lorsqu'un matériau carboné est dit graphitisable, ses unités structurales de base sont déjà suffisamment ordonnées les unes par rapport aux autres pour que le traitement thermique les oriente et les unifie jusqu'à l'obtention de graphite. C'est le cas par exemple des noirs de carbone. Il existe cependant des matériaux non graphitisables, comme le coke de saccharose, qui présentent une structure de base trop désordonnée pour que le traitement thermique puisse conduire à du graphite. Du graphite synthétique peut enfin être obtenu par craquage d'hydrocarbures à haute température et haute pression. Il est dans ce cas appelé graphite pyrolytique.

Les graphites synthétiques sont obtenus par pyrolyse à partir de charbons et d'hydrocarbures et sont utilisés bruts ou après traitements. Les ressources mondiales en graphite, mal évaluées, seraient de l'ordre de 800 Mt (2011). Les réserves se monteraient à 71 Mt (USGS 2012), dont 55 Mt pour la Chine, 5,2 Mt pour l'Inde, 3,1 Mt pour le Mexique, 1 Mt pour Madagascar et environ 7 Mt pour d'autres pays (Tchéquie, USA, Brésil, Australie, etc.). En France il existe des indices de graphite dans les séries métamorphiques des massifs anciens, et dans les charbons métamorphisés des Alpes et des Pyrénées. De petits gîtes ont été exploités (7 800 t produits au Chardonnet, dans le Briançonnais), mais leurs ressources ne sont pas évaluées, et leur inventaire reste incomplet. [38]

I.4.3 Le graphène

I.4.3.1 Historique

La première étude théorique spécifique du graphène date 1947, lorsque Wallace a calculé la structure de bande [39] et la première synthèse probable de graphène est attribuée à Boehm, en 1962, par réduction chimique et thermique d'oxyde de graphite [40]. En 1968, Morgan et

Somorjai observent la formation de plans de graphène par dissociation d'hydrocarbures sur du platine : il s'agit de la première synthèse de graphène par croissance supportée. D'autres observations de plans de graphène sur métaux sont reportées.

En 2004, deux physiciens d'origine russe, K. Novoselov et A. Geim, obtiennent des plans de graphène d'une excellente qualité cristalline par exfoliation mécanique de graphite. Ils réalisent plusieurs mesures sur le matériau obtenu et mettent en évidence des propriétés très particulières dont certaines avaient déjà prédites par Wallace[39]. Parallèlement à ces travaux, l'équipe de Berger et al, s'intéresse quant à elle à l'obtention de graphène sur carbure de silicium. Ces premières études, en plus de permettre à Novoselov et Geim d'obtenir le prix Nobel de physique en 2010, vont faire bénéficier le graphène d'un énorme regain d'intérêt de la part des chercheurs. En effet, le graphène suscite un considérable travail de recherche, tant fondamental qu'applique, pour caractériser et comprendre ses propriétés particulières, ainsi que pour améliorer les méthodes de synthèse déjà connues, tenter d'en établir de nouvelles, et développer des applications. (Figure I.8), témoigne de l'intérêt porté au graphène à travers le nombre de publications qui lui sont consacrées depuis 2003.

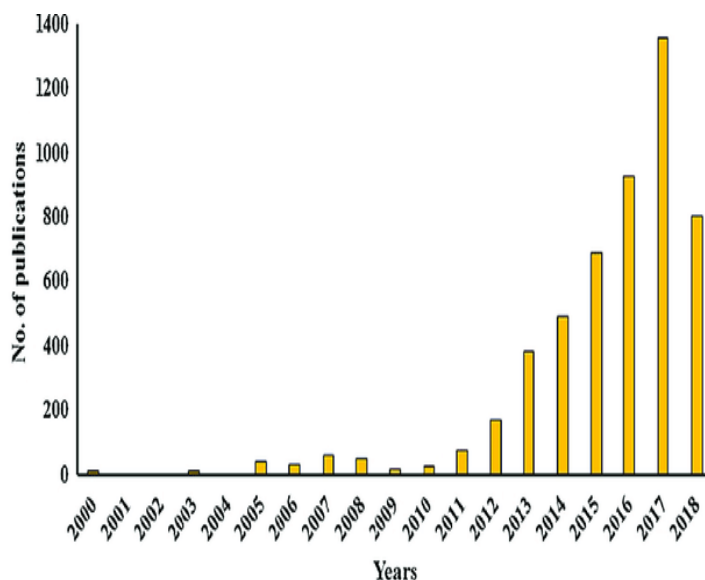


Figure I.8 : Evolution annuelle du nombre de publication dont le titre contient le mot-clé graphène sur le moteur recherche Web of science

I.4.3.2 Synthèse

➤ Méthode de synthèse

Différentes méthodes de synthèse du graphène ont été développées au cours de la dernière décennie. Ces méthodes se divisent en deux catégories: l'approche descendante et l'approche ascendante.

L'approche descendante implique la formation du graphène à partir de la séparation des feuillets de graphite notamment en utilisant des techniques telles que l'exfoliation mécanique ainsi que chimique. La formation du graphène par l'approche ascendante contrairement à l'approche descendante se produit par la formation d'un réseau atome par atome jusqu'à l'obtention de feuillets de taille désirée. Des techniques comme l'épitaxie et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont utilisées

➤ L'exfoliation mécanique

Cette technique consiste à appliquer un stress mécanique de type longitudinal ou transversal généré à l'aide de simple ruban adhésif ou d'une pointe d'AFM.

a) La méthode du ruban adhésif:

Employée pour la première fois par Geim et Novoselov, ces deux prix Nobel (2010) ont utilisé un ruban adhésif sur un carbone pyrolytique (HOPG ; *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) possédant une épaisseur de 1 mm est utilisé en tant que précurseur. Les étapes de formation du graphène sont les suivantes, le HOPG est tout d'abord traité dans un plasma d'oxygène afin de créer des mesas de 5 µm de profondeur. Celles-ci sont plongées dans une solution photorésine l'échantillon est ensuite cuit et le HOPG est clivé de la résine. En dernier lieu, le ruban adhésif est employé pour arracher de manière répétitive les feuillets de graphite [41]

b) l'épitaxie : décomposition thermique du carbure de silicium

C'est une technique qui permet d'obtenir du graphène à partir de la sublimation du carbure de silicium à haute température et très basse pression. C'est-à-dire qu'en chauffant le matériau entre 1000°C et 1500°C dans un système ultraviolet, il y a évaporation de la silice laissant ainsi une surface riche en atome de carbone qui se réorganiseront en une couche de graphène. Étant donné que le matériau de base utilisé est de même type que le matériau désiré, ce processus est appelé homo-épitaxie dans le cas contraire la dénomination changerait et serait appelé hétéro-épitaxie [42]

c) Graphène produit par voie chimique

En 2016, en injectant une solution de « graphènure » dans de l'eau dégazée, des chercheurs du centre de recherche Paul Pascal (CNRS Université de Bordeaux) et du Laboratoire Charles Coulomb (CNRS Université de Montpellier) ont obtenu une eau de graphène dans laquelle des ions HO-s'adsorbent à la surface des feuillets de graphène ; cette dispersion aqueuse est la première formulation de graphène en couche unique [43]

d) Graphène produit par chauffage flash

Une méthode récente (2020) consiste à chauffer extrêmement vite objet carboné (déchet alimentaire, plastique, pneu usagé, etc....) jusqu'à la température exacte de 2 727°C. Elle permet de produire en quelques secondes et à moindre coût une quantité moyenne de graphène de bonne qualité et constitue de plus un excellent moyen de réduire la pollution par le plastique [44]

➤ Synthèse CVD

D'élaboration du graphène, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat métallique (Figure I.10). Les métaux permettant la réalisation de cette technique ne sont pas nombreux ; il y a le cobalt (Co)[45] l'iridium(Ir) [46] le platine(Pt) [47] le nickel (Ni) [48] et le cuivre(Cu) [49]. Le métal le plus utilisé actuellement pour la qualité du graphène produit, le coût financier et les propriétés mécaniques est le cuivre.

Pour synthétiser le graphène, il faut bombarder la surface du cuivre qui est chauffée à haute température, environ 1000°C, à l'aide de gaz d'hydrocarbures comme le méthane l'éthylène, qui vont se décomposer à la surface en atomes de carbones simples et un résidu gazeux de la décomposition du gaz [50]

I.5 Applications du carbone

I.5.1 Le diamant

- Le diamant possède une valeur de conductivité thermique d'environ 25 (à 300 K) ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) Cette importante valeur peut également permettre l'exploitation du diamant comme dissipateur thermique sous des composants électroniques [51] ou

optoélectroniques tels que les transistors de puissance ou les diodes lasers. Etant le matériau le plus dur actuellement connu, il est aussi utilisé sous forme de poudre pour le polissage de tous types de matériaux.

- Le diamant est transparent à une grande partie du spectre électromagnétique en particulier dans le domaine de la lumière infrarouge (*IR*) et des rayons X, sa remarquable transparence permet son utilisation comme fenêtre optique pour des lasers de puissance. En revanche, il absorbe les photons ultraviolets (*UV*), l'exploitation de cette caractéristique a permis la récente mise au point de détecteurs ultraviolets pour la physique spatiale solaire [52].
- Le diamant est un matériau d'interfaçage avec les vivants [53], [54], capteur, biocapteur [55].
- Le diamant possède une très large bande interdite qui autorise son utilisation pour des applications dans l'ultraviolet de courte longueur d'onde.

Il est possible d'utiliser le diamant pour des applications innovantes à la microélectronique.

I.5.2 Le graphite

Le traitement des minerais de graphite consiste généralement en un concassage grossier pour le graphite en paillettes et un broyage fin pour le graphite amorphe, suivis de tamisage, classification par soufflage ou par flottation, très efficace pour le graphite en paillettes.

Des minerais à 5 % de graphite peuvent être ainsi enrichis en concentrés à 80 à 90 %. Pour obtenir des concentrés très purs (jusqu'à 99,95 %), par exemple pour les usages dans le nucléaire, des procédés chimiques sont mis en œuvre.[56]

- Industrie réfractaire

Le secteur d'utilisation principal du graphite est l'industrie des réfractaires avec une très large variété de produits allant de la brique au creuset ; depuis une vingtaine d'années, deux innovations majeures dans l'industrie des réfractaires ont été l'introduction et l'utilisation de plus en plus répandue de briques au magnésium-carbone et l'utilisation de plus en plus fréquente de réfractaires à alumine graphite pour les coulées continues.

En fonderie, le graphite est utilisé comme revêtement réfractaire, mélangé à un liant (argile réfractaire, mica, sable, etc.) ; il empêche le métal d'attacher aux parois du moule, facilitant ainsi le démoulage des mattes après refroidissement.

➤ Autres utilisations

Parmi les principaux usages autres que réfractaires, citons les garnitures de freins (en substitution à l'asbeste), les piles électriques, charbons et brosses pour l'industrie électrique, etc.

Sous forme de poudre, le graphite est utilisé comme lubrifiant ou comme revêtement conducteur d'électricité.

L'usage du graphite dans la fabrication des mines de crayon est en déclin.

I.5.3 Le graphène

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

En 2011, des ingénieurs de l'Université 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 dix fois plus rapide. En mai dernier, des chercheurs de l'université Rice ont constaté que le graphène mélangé à de l'oxyde de vanadium (une solution relativement bon marché) peut servir à la création de cathodes de batteries qui rechargent en 20 s et conservent 90% de leur capacité.

➤ 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 cout très cher). Il possède

une conductivité catalytique nécessaire pour exploiter et transformer l'énergie solaire d'une façon optimale.

➤ Circuits informatiques

L'année dernière, les ingénieurs du MIT et d'Harvard ont réussi à utiliser des modèle d'ADN pour calquer des structure de graphène à l'échelle nano qui pourraient être par la suite reproduites dans des circuits électroniques. Les chercheurs doivent encore améliorer la précision globale du processus avant de pouvoir remplacer le silicium par le graphène dans les puces informatique.

➤ Traitement des eaux et environnement

Comme membrane pour purification et dessalement de l'eau et pour piégeage des différentes substances chimiques (telles que : CO₂, métaux lourds et collecte de déchets radioactifs).

➤ Pharmaceutique

La synthèse de nouveau médicament tel que ceux pour le traitement du cancer par effet thermomagnétique et la fabrication des dispositifs bionique qui peuvent se connecter directement aux neurones de votre corps.

Références bibliographiques

- [1] Hugh O. Pierson, «Handbook of carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: properties, Processing, and applications», Noyes Publications (1993).
- [2] P. Scharff, «New carbon materials for research and technology», Carbon, vol 36 (5-6), 481 (1998).
- [3] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, Y. Koga, «Carbon allotropes: a suggested scheme based on valence orbital hybridation», Carbon, Letters to the Editor, 1654 (1997)
- [4] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, «Mécanique quantique» tome I, Edition Hermann, (1980).
- [5] Allard Andrien. Étude Ab-initio des phonons du graphène sur substrats métalliques. PhD thesis, Université des sciences et technologie de Lille, (2011).
- [6] W. Kaiser and W. L. Bond, “Nitrogen, A Major Impurity in Common Type I Diamond”, Physical Review, vol 115, 857 (1959).
- [7] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, «Solid State Physics», Saunders College Publishing (1976)
- [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] J. D. Bernal, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 106, 749–773, (1924).
- [10] Mathieu Chorro. Thèse : Système unidimensionnel de fullerène C₆₀ condensés dans les nanotubes de carbone. Université de Paris 6, Orsay, Novembre (2008).
- [11] Thèse E. Garrido, Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques, Université de Bordeaux (2010).
- [12] C. Mauguin, Structure du graphite, Bulletin de la Société Française de Minéralogie 49 32-61 (1926).

- [13] H. Lipson, A. R. Stokes, The structure of graphite, Proceedings of the Royal Society of London 181 (984) 101-5 (1942).
- [14] “Graphène”, Wikipédia. Juin 11, 2020, consulté le: août 29, [En ligne]. Disponible <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=graph%C3%A8ne&oldid=171906714>, (2020)
- [15] F. Varchon, « Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium », (2008).
- [16] H. J. McSkimin and P. Andreatch, Jr. J. Appl. Phys. **43**, 2944 doi: 10.1063/1.1661636, (1972).
- [17] C. Kittel et J. F. Masi, « Introduction to Solid State Physics », Phys.Today, vol. 7, no 8, p. 18- 19, août (1954).
- [18] F. Varchon, Thesis: Propriétés Electroniques et Structurales Du Graphène Sur Carbure de Silicium, Université Joseph Fourier, (2008).
- [19] GRAPHITE (NATUREL), fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, consultée(s) le 9 mai (2009).
- [20] A. K. Geim, K. S. Novoselov. Nature Mater.; **vol. 6**: p. 183. (2007).
- [21] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao et al. Nano Lett. **vol. 8**: p. 902. (2008).
- [22] X. Du, I. Skachko, A. Barker et al. Nature Nanotechnol. ; **vol. 3**: p. 491. (2008).
- [23] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et al. Science **vol. 321**: p. 385. (2008).
- [24].Kudin, K.N.; Scuseria, G.E.; Yakobson, B.I. C2f, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations.Phys. Rev. B, 64, 235406. (2001).
- [25] W. Li, M. Zhao, X. Zhao, Y. Xia, and Y. Mu. Hydrogen Saturation Stabilizes Vacancy induced Ferromagnetic Ordering in Graphene. PhysicalChemistryChemicalPhysics, 12 (41) :13699, (2010).
- [26] H. Bares, « Fonctionnalisation chimique du graphène: vers des matériaux bidimensionnels photo actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire », (2015).
- [27] A. L. Lavoisier, « Sur la destruction du diamant par le feu », Mémoires de l'Académie des Sciences, 564, (1772).

[28] S. Tennant, « On the nature of diamond », *Philosophical Transactions of The Royal Society of London*, vol 87, 123, (1797).

[29] H. Moissan, « Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)* vol 118, 320, (1894).

[30] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, « Man-made diamonds », *Nature*, vol 176, 51, (1955).

[31] W. G. Eversole, «Synthesis of diamond by deposition on seed crystals», U.S. Patent 3.030, 187 et 3.030,188 – (1962).

[32] B. V. Spitsyn, B. V. Derjaguin, USSR Patent 339134, May 5, (1980), author's certificate July 10, (1956).

[33] J. C. Angus, H. A. Will, W. S. Stanko, «Growth of diamond seed crystals by vapordeposition», *Journal of Applied Physics*, vol 39, 2915, (1968).

[34]. Jean-Claude Boulliard, *Les Minéraux*, CNRS Editions, p. 81. (2016).

[35]. Francis Ribemont, *Au-delà de l'image: les techniques du dessin révélées par la science*, Musée des beaux-arts de Rennes, p. 121. (2007).

[36]. Cf. C.A.S. Hoffmann et Alexander Wilhelm Köhler (dir.), « Mineralsystem des Herrn Inspektor Werners », *Bergmännisches Journal*, Freyberg, Crazische Buchhandlung, vol. 1, p. 369–386 (lire en ligne). (1789).

[37] W. Kaiser and W. L. Bond, “Nitrogen, A Major Impurity in Common Type I Diamond”, *Physical Review*, vol 115, 857, (1959).

[38] Olson D.W - USGS 2011 Minerals Commodity Summary, Graphite (Natural). (2012).

[39] L. Speyer, « Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques », (2016).

[40] A. Kimouche, « Vers de nouveaux matériaux hybrides basés sur le graphène épitaxié: contrôle de la formation de défauts et leur rôle dans l'intercalation », (2013).

- [41] Cooper et al., 2012; Wonbong Choi, 2011, photomedicine and laser therapy 24 (5),588-594, (2006).
- [42] Hass et al., 2008 ; Tetlow et al., 2014, Kirstin Hubrich, journal of monetary Economics 70, 100-115, (2015).
- [43] L'eaux de graphène, une exfoliation inégalée, ([http //www.cnrs.fr/inc/communication /direct_la bos/ penicaud2.htm](http://www.cnrs.fr/inc/communication/direct_la_bos/penicaud2.htm)), CNRS, (2016).
- [44] « Une nouvelle méthode permet de transformer les déchets alimentaires, le charbon » ([http//www.neozone.org/ecologie-planete/une –nouvelle-met hode-permet-de-transformer-le-charbon-les dechets-alimentaires-et-plastiques-en-graphene](http://www.neozone.org/ecologie-planete/une-nouvelle-methode-permet-de-transformer-le-charbon-les-dechets-alimentaires-et-plastiques-en-graphene)), (2020).
- [45] J. Vaari, J. Lahtinen, et P. Hautojärvi, « The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co (0001) », Catal. Lett., vol. 44, no 1-2, p. 43-49, mars, (1997).
- [46] N. R. Gall', E. V. Rut'kov, et A. Y. Tontegode, « Interaction of silver atoms with iridium and with a two-dimensional graphite film on iridium: Adsorption, desorption, and dissolution », Phys. Solid State, vol. 46, no 2, p. 371-377, févr. (2004).
- [47] D. E. Starr, E. M. Pazhetnov, A. I. Stadnichenko, A. I. Boronin, et S. K. Shaikhutdinov, « Carbon films grown on Pt(1 1 1) as supports for model gold catalysts », Surf. Sci., vol.600, no 13, p. 2688-2695, juill. (2006).
- [48] H. H. Madden, J. Küppers, et G. Ertl, « Interaction of carbon monoxide with (110) nickel surfaces », J. Chem. Phys., vol. 58, no 8, p. 3401-3410, avr. (1973).
- [49] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, et R. S. Ruoff, « Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils », Science, vol. 324, no 5932, p.1312-1314, mai (2009).
- [50] L. P. Biróet P. Lambin, « Grain boundaries in graphene grown by chemical vapor deposition », New J. Phys., vol. 15, no 3, p. 35024, mars (2013).
- [51] Christoph E. Nebel, BohuslavRezek, Dongchan Shin, Hiroshi Uetsuka, and Nianjun Yang. Diamond for bio-sensor applications. Journal of Physics D: Applied Physics, 40 (20):6443, October. (Cite en page 3). (2007).

[52] A. BenMoussa, U. Schühle, K. Haenen, M. Nesládek, S. Koizumi, *Applied Physics Letters*, (2008).

[53] Clement Hebert, Jan Warnking, Antoine Depaulis, Laurie Amandine Garcon, Michel Mermoux, David Eon, Pascal Mailley, and Franck Omnes. Microfabrication, characterization and in vivo MRI compatibility of diamond microelectrodes array for neural interfacing. *Materials Science and Engineering : C*, 46 :25–31, (Cite en page 3), (2015).

[54] GaellePiret, Clement Hebert, Jean-Paul Mazellier, Lionel Rousseau, Emmanuel Scorsone, MylineCottance, GaelleLissorgues, Marc O. Heuschkel, Serge Picaud, Philippe Bergonzo, and Blaise Yvert. 3D-nanostructured boron-doped diamond for microelectrode array neural interfacing. *Biomaterials*, 53 :173–183, (Cite en page 3), (2015).

[55] SebastienRuffinatto. Carbon nanotubes grown on diamond, new composite material for bioelectronic. *Theses, Universite de Grenoble*, (Cite en page 3.), (2012).

[56] S. Santangelo, G. Messina, A. Malara, N. Lisi, T. Dikonimos, A. Capasso, L. Ortolani, V. Morandi, et G. Faggio, « Taguchi optimized synthesis of graphene films by copper catalyzed ethanol decomposition », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 41, p. 73-78, (2014).

Chapitre II

Méthode de Calcule

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

II.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant, formant ainsi un système à N corps en interaction forte, Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de *Schrödinger* extrêmement difficile, et comme l'a déclaré *Dirac* (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises.

Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité la (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée.

II.2 Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

La structure électronique d'un système à N corps est décrite par l'équation de schrodinger.

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'hamiltonien et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indicés i) et des A noyaux

atomiques (indités I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau. Cette forme complexe de l'équation de Schrödinger rend sa résolution analytique assez difficile.

De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born et Robert-Oppenheimer ont proposés une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger [2]. Cette approximation considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme constante est notée E_{II} . L'équation de Schrödinger à résoudre devient :

$$H\Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad (II.2)$$

De manière à alléger les notations on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T, le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U. L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi \quad (II.3)$$

II.3 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité [3-5] constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière. L'objectif principal de cette théorie est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

La théorie de la fonctionnelle de densité est basée sur le théorème de Pierre Hohenberg et Walter Kohn [6], qui stipule, que l'énergie totale E, d'un système d'électrons, dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ :

$$E = E(\rho) \quad (II.4)$$

Ils ont montré aussi, que la densité exacte, de l'état fondamental à une particule est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II.5})$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (\text{II.6})$$

Puisque l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Kohn et sham ont proposés en 1965 un modèle qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction impossible à résoudre analytiquement, par un système d'électrons indépendant évaluant dans un potentiel externe [7]. Cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale écrite comme.

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r) d^3r \quad (\text{II.7})$$

Par l'équation suivante :

$$E_s(\rho) = T_s(\rho) + V_s(\rho) \quad (\text{II.8})$$

Où $T_s(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons sans interactions, $V_s(\rho)$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien mono-électronique et écrire les équations mono-électroniques, qui contrairement à l'équation de schrodinger définit en haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_s(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.9})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham va permettre de déterminer les orbitales $\Psi_i(r)$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$\rho(r) = \sum_i^N \left| \Psi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (\text{II.10})$$

Le potentiel V_S mono électronique apparaissant dans l'équation (II.9) peut être exprimé comme suit :

$$V_S = V_{ext} + \int \frac{\rho(r) \cdot \rho'(r)}{\left| \begin{matrix} \vec{r} & \vec{r}' \\ r & r' \end{matrix} \right|} d^3r' + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (potentiel de Hartree), le dernier terme est le potentiel d'échange et de corrélation. Comme on peut l'observer dans l'équation (II.11), ce potentiel dépend de la densité électronique ; qui est elle-même calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité. Cette approche conduit à un traitement dit « self consistant »

II.4 Approximations

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant cette théorie reste inapplicable car le potentiel d'échange et de corrélation est inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange et de corrélation.

Il existe deux types d'approximations : L'approximation de la densité locale où LDA et l'approximation du gradient généralisée où GGA.

II.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale [8-10] est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.12})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. Kohn et Sham ont aussi permis, pour les systèmes magnétiques, la polarisation de spin

par l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) où l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} , devient une fonctionnelle des deux densités spin haut et bas.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r)\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.13})$$

L'énergie ε_{xc} peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$.

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{II.14})$$

$\varepsilon_x[\rho]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho]$ est l'énergie de corrélation.

Pour la théorie de Hartree d'un gaz d'électrons libres, l'énergie d'échange à la forme $\rho^{\frac{1}{3}}$ et elle est définie comme suit :

$$\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (\text{II.15})$$

en unité atomiques, où $r_s = \left(\frac{3}{4\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$.

La corrélation a été estimée en premier par Wingner [11] :

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II.16})$$

D'autre part, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électron libre de densité uniforme a été modéliser dans une simulation Montée Carlo par Ceperly et Alder [12], et a été donnée par Perdew et Zunger [13] par :

$$\varepsilon_c = -\frac{0.1423}{1 + 1.0529r_s^{\frac{1}{2}} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{II.17})$$

$$\varepsilon_c = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{II.18})$$

D'autres paramétrisations existent pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogènes, parmi elles, celle de Kohn et Sham [14], Hedin et Lundquist [15], et Perdew et Wang [16], le principe variationnel a été appliqué, et les équations de Kohn Sham à un électron ont été données par l'équation suivante :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\}\Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.19})$$

Où Ψ_i est la fonction d'onde de l'état électronique i , ε_i est la valeur propre de Kohn Sham et V_H est le potentiel de Hartree des électrons donné par :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.20})$$

Le potentiel d'échange et corrélation, V_{xc} est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.21})$$

Dans cette méthode, le problème à plusieurs corps a été remplacé par les équations de Kohn et Sham à un électron (II.19), qui peuvent être résolues, et la densité est représentée par une somme sur tous les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Psi_i^*(r) \cdot \Psi_i(r) \quad (\text{II.22})$$

Les équations de Kohn et Sham doivent être résolues d'une manière self-consistante, en effet les états électroniques occupés génèrent une densité de charge, qui produit le potentiel électronique utilisé pour résoudre les équations. Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approche LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation ce qui permet, en fin d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange et de corrélation.

II.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques où moléculaires sont plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale.

L'approximation non- locale GGA a été développée de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange et de corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int [f(\rho(r), \nabla\rho(r))] d^3r \quad (\text{II.23})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation [17,18]. L'approximation du gradient généralisée a été développée pour améliorer la qualité des résultats de la LDA. La version GGA proposée par Becke 88 [19], Perdew et Wang [20] où bien encore MPW (Modified Perdew Wang) [21], on peut citer également les fonctionnelles d'échange B88(Becke88) [20], Perdew86 [22], où PBE (Perdew Burke-Ernzerhof) [23]. L'amélioration de la qualité des énergies totales par la GGA, a changé l'attitude des chimistes quanticiens quand à l'utilisation des calculs DFT-GGA, pour étudier les propriétés physiques de grosses molécules [24] à la place de la traditionnelle Hartree-Fock (HF), plus un traitement des effets de corrélation.

II.5 Résolution des équations de Kohn-Sham à une particule

Le modèle de Kohn-Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger nanoélectroniques connues sous le nom de Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II.24})$$

qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. De manière à pouvoir résoudre ces équations de manière numérique, un certain nombre de représentations de la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn-Sham doivent être envisagées.

Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn-Sham sont donnés par :

$$\Psi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \Psi_{\alpha}(r) \quad (\text{II.25})$$

Où $\Psi_{\alpha}(r)$ sont les fonctions de bases, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion.

La résolution self-consistante des équations de KS revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\rho]$.

$$E(\rho) = E_{ii}[\rho] + \sum_{occup} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{II.26})$$

ρ , V_H et V_{xc} sont données respectivement par les équations (II.22), (II.20) et (II.21).

II.6 Procédure de calcul dans la DFT

Les équations de $\rho(r)$, $V_H(r)$ et V_{xc} sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle self-consistant qui est illustré dans la figure (II.1). En introduisant une densité de départ ρ^{in} , l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthogonales. Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation (II.22), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, cette densité d'entrée est mélangée avec la densité calculée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.27})$$

Où l'indice i représente le nombre de l'itération, et α le paramètre de mélange.

La procédure est poursuivie jusqu'à la convergence.

II.7 Les systèmes à spin polarisé

Dans la généralisation de la DFT pour les systèmes à spin polarisé, la densité de charge $\rho(r)$ est décomposée en deux densités avec spin haut et bas respectivement.

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (\text{II.28})$$

L'énergie totale est alors fonctionnelle des deux densités de spin.

$$E = E(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (\text{II.29})$$

L'énergie est décomposée comme dans l'équation (II.6). Le terme de coulomb reste une fonctionnelle de la densité totale, l'énergie cinétique T_S et E_{xc} deviennent fonctionnelle des deux densités de spin.

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc\sigma}(r)\}\Psi_{i\sigma}(r) = E_{i\sigma}\Psi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II.30})$$

Où σ est l'indice du spin et:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{occup} \Psi_{occup}^*(r) \cdot \Psi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II.31})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par

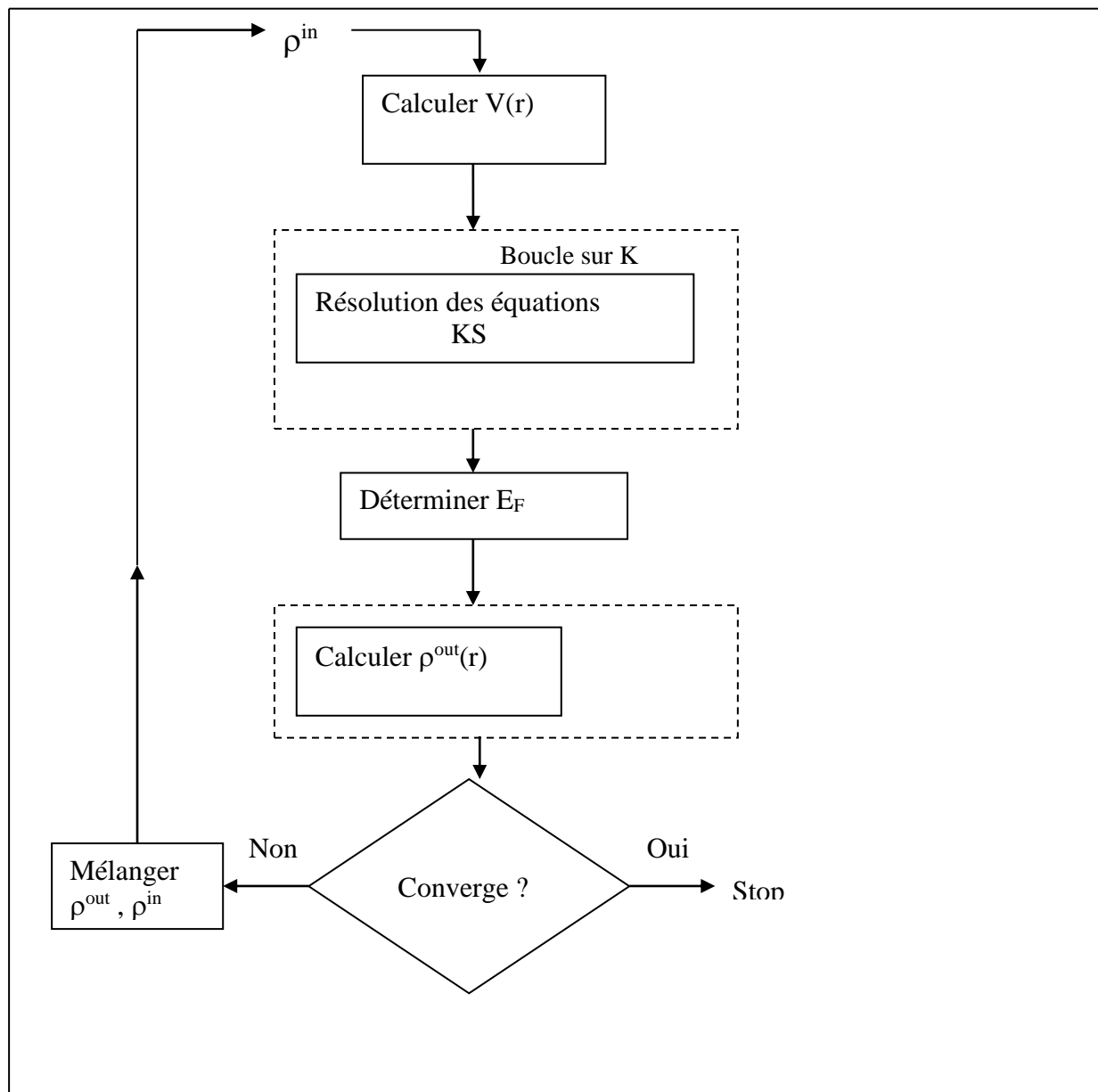
$$V_{xc\sigma} = \frac{\partial E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\partial \rho_{\sigma}(r)} \quad (\text{II.32})$$

L'expression de l'énergie totale devient alors.

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - \frac{1}{2} \int \rho(r) V_H(r) d^3r - \int (\rho_{\uparrow}(r) V_{xc,\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) V_{xc,\downarrow}(r)) d^3r \quad (\text{II.33})$$

Ces équations sont résolues d'une manière self consistante comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Cependant, il y'a séparation des orbitales de KS des deux composantes de spin, et deux ensembles d'équations à une particule doivent être résolues pour les obtenir.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham, plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo potentiel, la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO), la méthode linéaire des orbitales de muffin tin (LMTO), et la méthode des ondes planes augmentées (LAPW).



FigureII.1 : Le schéma des calculs self – consistants de la fonctionnelle de densité

II.8 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW)

II.9 Introduction

L'étude qualitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge...etc., est l'un des problèmes les plus ardues.

Cependant plusieurs efforts ont été concentrés dans ce domaine pour une détermination précise de ces propriétés. La connaissance de la dépendance en vecteur du réseau réciproque de la zone de

Brillouin \vec{K} , de la relation de dispersion $E_n(\vec{K})$ de toutes les bandes de valence et de conduction ainsi que les fonctions d'ondes associées aux transitions inter bandes ne peuvent se modéliser que sous l'analyse des éléments de symétrie de la structure cristalline, et sous un choix judicieux du potentiel cristallin réel. La structure de bandes d'un solide est définie comme étant la dépendance de l'énergie de l'électron $\varepsilon_n(k)$ en fonction du vecteur d'onde.

Dans l'approximation du spectre d'énergie d'un électron dans le cristal, le spectre d'énergie peut être déterminé à partir de l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (\text{II.34})$$

Dans ce qui suit nous tenterons de présenter les concepts fondamentaux des ondes planes augmentées avec linéarisation FP- LAPW. Nous montrons également les différentes versions de cette méthode et les principales étapes de leurs développements en terme de linéarisation, potentiel total, orbitales locales et mixture des bases. Une fois les équations de la DFT sont définies, il existe plusieurs techniques pour résoudre ces équations.

Les bases naturelles pour le calcul des fonctions d'ondes de l'électron dans un solide périodique sont des ondes planes (PW) correspondantes aux fonctions de Bloch. Ces ondes planes sont toutefois des mauvaises bases pour décrire la variation rapide des fonctions d'ondes auprès des noyaux. Afin de surmonter cette difficulté, ces ondes planes (PW) peuvent être augmentées.

Un exemple de cette approche a conduit à la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation(LAPW) qui est largement utilisée dans le domaine de la matière condensée et par conséquent sera l'objet du présent chapitre.

II.10 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 [25] Slater expose les ondes planes augmentées (APW) comme fonctions de bases pour résoudre les équations d'un électron qui correspondent aux équations de Kohn et Sham dans la DFT. L'introduction de telles bases est dû au fait que près du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome : ils variaient fortement, mais presque à symétrie sphérique. Entre les sphères, le potentiel et les fonctions d'ondes sont lentement variables. Ainsi dans cette méthode l'espace peut être divisé en deux régions distinctes (figure II.2) :

- (1) Les sphères qui ne se chevauchent pas, sont centrées sur chaque atome. Dans cette région la base est constituée des solutions radiales de l'équation de Schrödinger.
- (2) La région interstitielle qui est décrite par des ondes planes.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} \dots\dots\dots r \rangle R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \dots\dots\dots r \in I \end{cases} \quad (II.35)$$

Où $\varphi(r)$ est la fonction d'onde radiale, Ω le volume de la cellule, \vec{r} est la position dans la sphère, \vec{K} vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin et $U_l(r)$ est la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (II.36)$$

$C_{\vec{G}}$ et A_{lm} sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde, E_l est le paramètre de l'énergie, et $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales $U_l(r)$ de l'équation (II.36), sont orthogonales à n'importe quel état propre de l'hamiltonien qui s'annule aux limites de la sphère. Slater a préposé une approximation appelée « Muffin tin », qui stipule que le potentiel est constant dans la région interstitielle et à une symétrie sphérique dans les sphères MT (Figure II.2). Dans la méthode APW, la condition de continuité aux limites des sphères de la double représentation définie dans l'équation (II.35) doit être assurée.

Cependant, les coefficients A_{lm} ont été définis en terme des coefficients $C_{\vec{G}}$ des ondes planes, et après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi \cdot i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r)} \sum_G C_G \cdot j_l(|K + g|R_\alpha) \cdot Y_{lm}^*(K + G) \tag{II.37}$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes $C_{\vec{G}}$ et les paramètres d'énergies E_l . Ces trois paramètres sont appelés coefficients

Variationnels de la méthode APW. Les coefficients individuels d'indice \vec{G} qui sont des ondes planes dans la région interstitielle deviennent des fonctions radiales dans les sphères, on obtient alors les ondes planes augmentées (APW). La méthode (APW), ainsi construite présente quelques difficultés liées à la fonction U_l qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.37). En effet, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l , pour lesquelles $U_l(r)$ s'annule aux limites de la sphère MT, entraînant un découplage des ondes planes par rapport aux fonctions radiales : c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [26] et par Anderson [27]. Cette modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U_l'(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

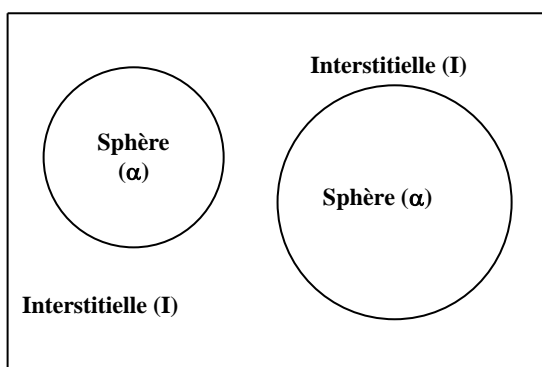


Figure II.2 : Schéma de la représentation de la maille élémentaire en Sphère atomique (α) et en région interstitielle (I)

II.11 Méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (LAPW)

Plusieurs améliorations ont été faites sur l'APW pour résoudre le problème de la dépendance de la base en énergie, mais la première était celle de la linéarisation instaurée par Andersen [27], conduisant ainsi à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP LAPW, qui est une méthode précise, rapide, elle permet le traitement des éléments contenant les états semi coeur et elle évite les problèmes de l' APW. Dans la méthode FP- LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $U_l'(r)$ multipliés par les harmoniques $Y_{lm}(r)$:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G \cdot e^{i(G+K)r} \dots\dots\dots r > I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l'(r, E_l) \right] \cdot Y_{lm}(r) \dots\dots\dots r \in S \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Où B_{lm} sont les coefficients correspondants à la fonction $U_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . A l'intérieur des sphères les fonctions de base sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées augmentées $U_l'(r)$, qui sont solution de l'équation radiale.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l'(r) \quad (\text{II.39})$$

La méthode LAPW fournit une base suffisamment flexible pour décrire les fonctions propres avec des énergies propres au voisinage de l'énergie de linéarisation ; ces énergies sont obtenues avec une seule diagonalisation, contrairement à la méthode APW, ce qui réduit le temps de calcul. Les ondes planes augmentées linéarisées sont des fonctions d'ondes planes dans la zone interstitielle de la cellule unité correspondant aux fonctions d'onde radiales à l'intérieur des sphères avec la condition que ces fonctions de base et leurs dérivées soient continues aux frontières.

Dans la méthode LAPW aucune forme d'approximations sont faites pour le potentiel cristallin V_G , et par conséquent, une telle procédure est souvent appelée potentiel total LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave). La combinaison de $U_l(r)$ et $U_l'(r)$ constitue la procédure

appelée linéarisation de la fonction radiale. $U_l(r)$ et $U_l'(r)$ sont obtenus en intégrant l'équation de Schrödinger (II.39) pour une grille radiale de points à l'intérieur des sphères. La méthode LAPW a beaucoup de liberté variationnelle à l'intérieur des sphères que la méthode APW.

Cette grande flexibilité est due à la présence de deux fonctions radiales au lieu d'une seule, dans ce cas, le potentiel non- sphérique peut être traité sans aucune difficulté, ce qui impose la condition de continuité et de dérivabilité des fonctions de base et par conséquent un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour assurer la convergence. En outre la procédure de l'apparition de la fonction radiale $U_l(r)$ dans le dénominateur du coefficient A_{lm} de l'équation (II.37) conduit à un découplage entre les ondes planes et les fonctions radiales dans le cas où cette fonction s'annule aux limites de la sphère c'est ce qu'on appelle le problème d'asymptote.

Ce problème d'asymptote est surmonté par la présence de la fonction $U_l(r)$ différente de zéro. Aux bords de la sphère, on impose la continuité des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport aux ondes planes, les ondes planes augmentées de cette façon, représentent les fonctions de base de la méthode LAPW. Les vecteurs propres Ψ_i des équations de Kohn et Sham sont développés dans ces bases de LAPW selon

$$\Psi_i = \sum_n C_n \varphi_n \tag{II.40}$$

Où les coefficients C_n sont déterminés par le principe variation de Rayleigh Ritz. La convergence de cette base est contrôlée par l'énergie cinétique $R_{mt} K_{\max} = Cte$, où R_{mt} est le rayon le plus petit des sphères atomiques de la cellule unité et K_{\max} est la magnitude (module) maximal du vecteur d'onde K_n .

II.12 Méthode des ondes planes augmentées plus orbitales locales (APW +Lo)

A l'intérieur des sphères, les fonctions de base LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, les fonctions de base utilisées pour décrire les sphères dépendent du paramètre ε_l , donc il est essentiel de comprendre comment choisir ce paramètre et quelle conséquence à ce choix sur les résultats de calculs. Si ce paramètre d'énergie ε_l diffère peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent $U_l(r)$, peut être développée en fonction de sa dérivée $U_l'(r)$ et de l'énergie ε_l

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - \varepsilon_l) U_l(E, r) + O((E - \varepsilon_l)^2) \quad (\text{II.41})$$

Les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O((E - \varepsilon_l)^2)$ et de $O((E - \varepsilon_l)^4)$ sur les énergies de bande. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul paramètre ε_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique. En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP- LAPW.

Ces stratégies fonctionnent bien dans plusieurs cas, cependant, elles ont échoué dans d'autres. Cet ordre est attribué à la présence des états de cœur étendus, appelés états semi cœur. Les fonctions $U_l(r)$ et $U_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur strictement limité à la sphère MT. Mais la présence des états de cœur étendus entraîne une orthogonalité inexacte entre les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$, $U_l(r)Y_{lm}$ et les états du cœur.

En effet, la condition d'orthogonalité n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'état de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi cœur avec les états de valence ce qui produit l'apparition d'une fausse composante appelée bande fantôme dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie de bande de valence du spectre, car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter les fonctions d'onde semi cœur.

La solution idéale pour éliminer ces bandes fantômes est d'utiliser une extension d'orbitales locales (Lo) qui permet un traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un certain l .

II.13 Potentiel Total

L'approximation muffin tin (MTA) a été fréquemment utilisée pour les systèmes métalliques à haute coordination, par exemple, les métaux cubiques à faces centrées, par contre pour les solides à liaisons covalentes, cette approximation présente une grave divergence avec l'expérience. Alors dans chaque cas, un traitement du potentiel total est nécessaire.

Dans la méthode FP- LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique
- séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) \cdot Y_{lm}(r) \dots \dots \dots r \in S \\ \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} \cdot \exp(i \vec{K} \cdot r) \dots \dots \dots r \in I \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

\vec{r} Est pris par rapport à l'origine de la cellule unité

II.14 Densité de charge

La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné $d\Omega$.

$$\rho(r) = \int \rho(r) \cdot d\Omega = \int \sum_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 d\Omega \quad (\text{II.43})$$

La distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, cette densité de charge électronique $\rho(r)$ est maximale au centre de liaison de l'orbitale liante entre les deux atomes, par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un minimum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n(r) = 2e \sum_{nk} \left| \Psi_{nk}(\vec{r}) \right|^2 \quad (\text{II.44})$$

Où $\Psi_{nk}(\vec{r})$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n indice de la bande et \vec{K} le vecteur d'onde. La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques. Dans les matériaux $A^N B^{N-8}$ qui cristallisent généralement dans une structure de type Zinblende, la densité de charge est mieux représentée.

- soit suivant la direction $\langle 111 \rangle$ où la densité de charge totale $\rho(r)$ est représentée en fonction de la distance inter-atomique x. C'est suivant cette direction que nous pouvons observer le mieux le comportement de la densité de charge dans la région de la liaison entre les deux atomes.

- soit dans le plan (110) qui contient les deux atomes dans les cellules adjacentes (Figure II.3).

Dans la représentation de la densité de charge en schéma de contours, on peut étudier sa variation selon une projection dans un plan qui permet de représenter une liaison complète passant par les deux atomes logés dans une même cellule.

Suivant ces deux représentations, nous aurons le maximum d'informations sur la nature de la liaison chimique et les états de valence. La densité de charge de valence à deux composantes [28], la charge interstitielle représentée par les étoiles de \vec{K} et, la charge des sphères représentée par les harmoniques du réseau dans une grille radiale.

1- La densité interstitielle

La densité de charge interstitielle est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{K,J} W(\vec{K}, r) \sum_{\vec{G}} \Phi_{G,K,J} \Phi_{G,K,J}^* e^{i(\vec{G}-\vec{G}'), r} \quad (\text{II.45})$$

Où r est limité à la région interstitielle, $\Phi_{G,K,J}$ représente les coefficients du vecteur propre de la J^{ieme} bande, $W(K, J)$ est un poids qui inclut le poids du point \vec{K} .

2- la densité de charge sphérique dans une sphère est donnée par l'expression suivante

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_V \rho_V(r) K_V(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{Glm} a_{lm}^*(G) a_{lm}(G) U_l(r) U_l(r) + \\ b_{lm}^*(G) a_{lm}(G) \dot{U}_l(r) U_l(r) + a_{lm}^*(G) b_{lm}(G) U_l(r) \dot{U}_l(r) + \\ b_{lm}^*(G) b_{lm}(G) \dot{U}_l(r) \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r) \end{aligned} \quad (\text{II.46})$$

$$\text{Avec } A_{lm} = \sum_G C_G a_{lm}(G) \quad \text{et} \quad B_{lm} = \sum_G C_G b_{lm}(G)$$

La sommation sur \vec{K} doit être faite dans toute la zone de Brillouin. La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

II.15 Ionicité

L'électronégativité et l'ionicté sont des grandeurs physiques importantes pour l'étude et la compréhension des propriétés de base des solides. Cependant, l'un des problèmes posés pour évaluer l'ionicté d'une liaison est la difficulté de transformer un concept qualitatif en une formule mathématique contenant des grandeurs physiques mesurables. Pour résoudre ce problème, plusieurs méthodes ont été utilisées [29-37]. On a par définition la relation :

$$f_c + f_i = 1 \quad (\text{II.47})$$

Où f_i est le facteur du caractère ionique de la liaison, et f_c est le facteur de son caractère covalent.

Pour évaluer f_i , beaucoup de modèles ont été proposés, on cite parmi eux :

II.16.1 Modèle de Philips

Philips [38], a introduit un modèle diélectrique de la liaison chimique dans les cristaux $A^N B^{8N}$, à partir des deux paramètres (E_h et C): les gaps homopolaires E_h et heteropolaire C . Le gap total associé à la liaison cristalline est alors de la forme :

$$E_g = E_h + iC \quad (\text{II.48})$$

Et le facteur d Ionicté est évalué par l'expression :

$$f_i = \left(\frac{C^2}{E_g^2} \right) \quad (\text{II.49})$$

II.16.2 Modèle de Gracia et Cohen

Gracia et Cohen [39] ont utilisé pour l'évaluation de l'ionicté, la symétrie de la densité de charge dans les semi-conducteurs. Ils suggèrent la décomposition de celle-ci en une partie symétrique ρ_s et une partie antisymétrique ρ_A

$$\rho_s = \frac{1}{2}[\rho(r) + \rho(-r)] \quad (\text{II.50})$$

Et

$$\rho_A = \frac{1}{2}[\rho(r) - \rho(-r)] \quad (\text{II.51})$$

Le facteur d'ionicité est alors défini par :

$$f_i = \sqrt{\frac{S_A}{S_S}}$$

Où

$$S_S = \frac{1}{\sigma} \int_{\sigma} \rho_s^2(r) d\vec{r} \quad (\text{II.52})$$

Et

$$S_A = \frac{1}{\sigma} \int_{\sigma} \rho_A^2(r) d\vec{r} \quad (\text{II.53})$$

L'intégration est prise sur tout le volume de la maille élémentaire. La valeur de f_i pour un même composé est différent selon la méthode utilisée pour les calculs [38], [39].

II.16.3 Modèle de Zaoui

Afin d'évaluer, f_i , Zaoui [40] a récemment utilisé une représentation de l'ionicité basée sur la densité de charge de valence totale. Le facteur d'ionicité étant évalué de la façon suivante :

$$f_i = \left(\frac{S_A}{S_A + \lambda S_C} \right)^{\lambda} \quad (\text{II.54})$$

où S_A est l'aire de la densité de charge du coté de l'anion, S_C l'aire de la densité de charge du coté du cation, λ un paramètre qui sépare les éléments fortement ioniques de ceux qui le sont moins. Ainsi, $\lambda = -1$ pour les composés IV-IV et III-V et $\lambda = 1$ pour les composés II-VI et I-VI

II.17 Le code Wien2k

Le code Wien est un programme développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [41] qui permet d'effectuer des calculs de la structure électronique des solides en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Il est fondé sur la méthode FP-LAPW Ce code a trouvé un grand nombre d'applications tel que, le gradient du champ électrique [42, 43], les systèmes supraconducteurs à haute température [44] les surfaces des métaux de transition [45] et même les molécules [46].

Wien2k [41] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré dans la figure II.3.

I. Initialisation : Pour déterminer les propriétés physiques d'un matériau donné, il est nécessaire de générer les données de départ tels que : le rayon de muffin-tin, les opérations de symétrie du groupe, ...etc. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes.

NN Un programme qui détermine les distances entre les plus proches voisins.

LSTART Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine la façon de traitement des différentes orbitales 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 des harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

II. Calcul des propriétés : Un cycle self consistant et initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 Génère le potentiel pour la densité

LAPW1 Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres

LAPW2 Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE Calcule les états du cœur et les densités

MIXER Mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité

Le cycle s'arrête lorsque le critère de convergence sur la nouvelle densité de charge est atteint

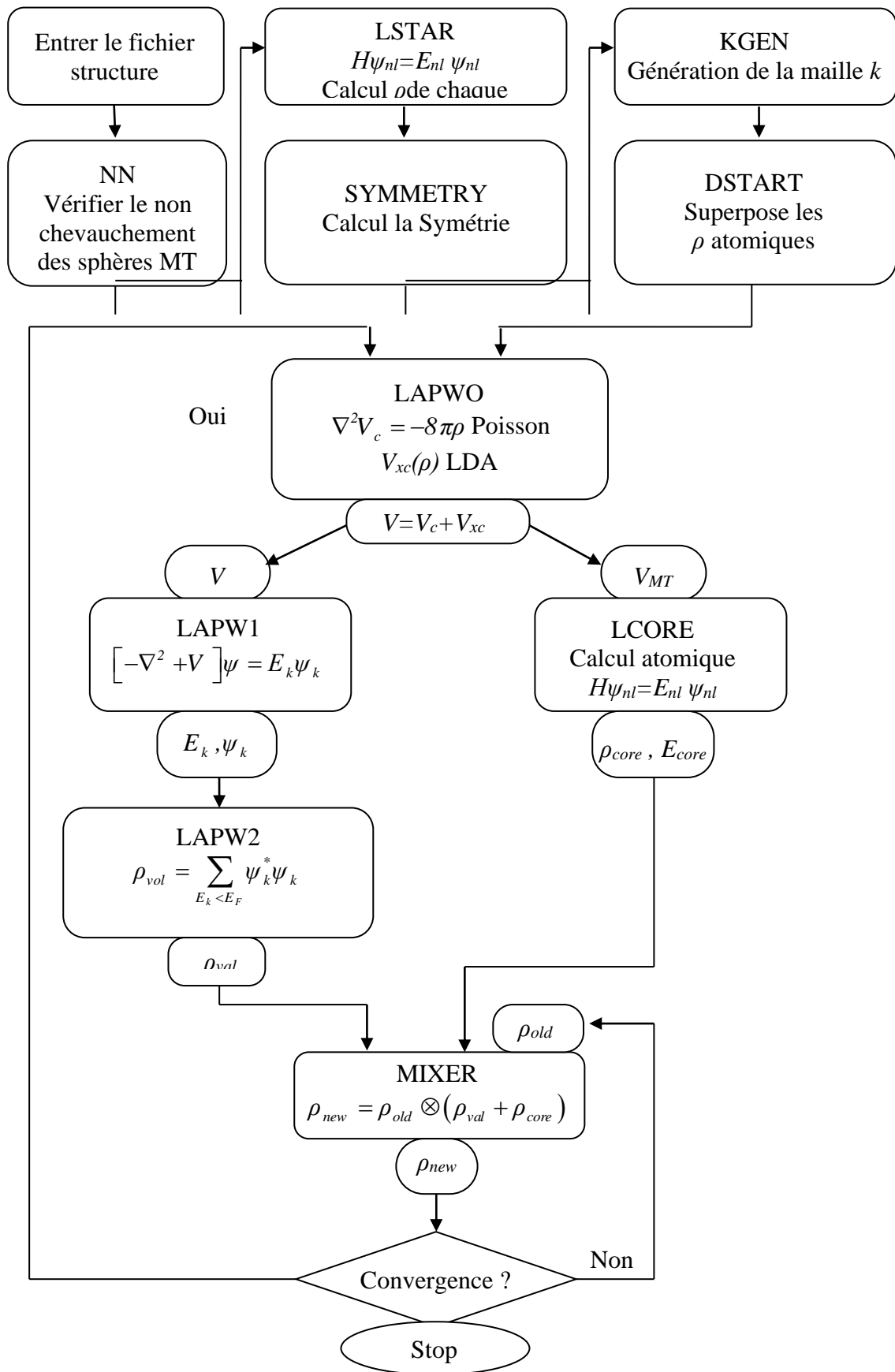


Figure II.3 wien2k

II.18 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul des propriétés structurale mécanique et électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul wien2k. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

Références bibliographiques

- [1] P.A.M.Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714, (1929).
- [2] M.Born et R. Oppenheimer , Zur Quantentheorie der Molekeln>, dans *Annealender Physik*,389(20), P.457-484, (1927).
- [3] D.Singh, Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode, (1994).
- [4] K.Schwartz and P.Blaho: Lecture Notes in Chemistry **67**,139 (1994).
- [5] W.Kohn, Rev.Mod.Phys, 71, 1253 (1999).
- [6] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys. Rev. B **136**, B864 (1964).
- [7] Klaus Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory." Dans *Braz.J.Phys*, N 4A, 36, p.1318-1343, (2006).
- [8] J.C Slater, Phys. Rev.**81**, 385 (1951).
- [9] J.Callaway and N.H.March, Solid State Physics **38**, 135 (1984).
- [10] R.M.Dreizler and J.da Provincia, Density Functional Methods in Physics (plenum, new York) (1985).
- [11] E.Wingner, Phys.Rev. **46**, 1001 (1934).
- [12] D.M.Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett.45, 566 (1980).
- [13] J.P.Perdew and A.Zunger, Phys.Rev.B23, 5048 (1981).
- [14] W.Kohn and L.JSham, Phys.Rev.140, A1133 (1965).
- [15] L.Hedin and B.Lundqvist, J.Phys.C **4**, 2064 (1971).
- [16] J.P.Perdew and Y.Wang, Phys.Rev.B45, 13244 (1992).
- [17] J.P.perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh, and C.Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [18] J.P.Perdew, S.Burke and M.ERnzerhof, Phys. Rev. Lett.**77**, 3865 (1996).
- [19] A.D.Becke, Phys. Rev A, **38**, 6, 3098, 1 (988).
- [20] J.P.Perdew, K.Burke et Y.Wang, Phys. Rev. B, **54** (23), 16533-16539, (1996).
- [21] C.Adamo et V.Barone, J. Chem. Phys, **108**, 664, (1998).
- [22] J.P.Perdew et Y.Wang, Phys. Rev. B, **33**, 12, 8800-8802, (1986).
- [23] J.P.Perdew, K.Burke, et M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, **77**, 18, 3865-3868, (1996).
- [24] B.G.Johson,P.M.W.Gill and J.A.Pople,J.Chem. Phys. **98** ,5612 (1993).
- [25] J.C.Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [26] D.D.Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [27] O.k.Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).

- [28] D.J.Singh, Planes waves, pseudo potential and the LAPW method, Washinton (1994).
- [29] J.C.Philips and J.A.Van vachten, Phys. Rev. B **2**, 2147 (1970).
- [30] J. C.Phillips, Rev. Mod. Phys. **42**, 317 (1970).
- [31] W.A. Harrison, Phys. Rev. B**10**, 767 (1974).
- [32] W.A. Harrison and S.Ciraci, Phys. Rev. B**10**, 1516 (1974).
- [33] S.P. Kowaslezyk, L. Ley, F.R. McFeely and D.A. Shirley, J.Chem **61**, 2850 (1974).
- [34] D.R. Penn, Phys. Rev.B **128**, 2093 (1962).
- [35] P.J. Stiles, Sol. Stat. Com. **11**, 1063 (1972).
- [36] D.Shiferl, Phys. Rev. **B10**, 3316 (1974).
- [37] K.Unger and H. Neuman, Phys. Stat. Sol. B **64**. 117 (1974).
- [38] J.C.Phillips, “ Bond and bands in semiconductors», Academic press, New York and London (1973).
- [39] A. Garcia and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **47**, 4215 (1993).
- [40] A.zaoui, M.Ferhat, B.Khelifa, J.P. Dufour and H. Aourag, Phys. Stat. sol (b) **185**, 163 (1994).
- [41] N.E. Christensen and I. Gorczyca, Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).
- [42] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B **53**, 16 310 (1996).
- [43] R. Andre, J. Cibert, L.S. Dang, J. Zeman and M. Zigone, Phys. Rev. B **53**, 6951 (1996).
- [44] P.Rodriguez-Hernandez, M. Gonzalez-Diaz, and A. Munoz, Phys. Rev. B **20**, 14707 (1995).
- [45] P.Blahá, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D.Kvasnicka, and J. Luitz, An augmented plane wave plus local orbitals programm for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [46] P.Blahá and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Au cours de ce chapitre nous avons analysé et interprété les résultats de nos calculs des propriétés structurales mécaniques, électroniques de carbone et ces Allotropes en utilisant la méthode des ondes plane augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1], dans le cadre de formalisme de la théorie de la fonctionnel de densité [DFT] [2] implémentée dans le code WIEN2K [3]. Nous nous sommes d'abord intéressés au calcul des propriétés structurales, à savoir le paramètre de maille (a_0) à l'équilibre, le module de compressibilité (B_0) et sa dérivée (B').

Dans la deuxième étape, nous avons calculé les propriétés mécaniques (les constantes d'élasticité, module d'Young, module de compressibilité, module de cisaillement, coefficient de poisson) Enfin, les propriétés électroniques (structure de bande et la densité d'état électronique (DOS)) pour chaque Allotrope. Cependant ces connaissances passent par une bonne compréhension des propriétés fondamentales de ces matériaux.

Le potentiel d'échange et de corrélation sont traités dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrées par Perdew et Wang [4], l'approximation généralisée du gradient (GGA-PBEsol) [5] pour les paramètres de maille. Cependant pour les propriétés électroniques, nous avons utilisé les approximations (GGA-PBEsol et GGA-MBJ)

Dans cette étude, Nous avons utilisé un produit $R_{MT}K_{Max}=8$. Concernant le choix de la grille des points spéciaux K-points dans la zone de Brillouin irréductible, nous avons choisi un $K=500$ points pour les propriétés structurales et $K=3000$ pour les propriétés mécaniques et l'électroniques.

III.2 Propriétés structurales du carbone et ces Allotropes

La première étape essentielle dans les calculs, réside dans la détermination de l'état fondamental du système cristallin à étudier.

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 Murnaghan [6].

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

Où le module de rigidité B_0 est donné par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_t}{dV^2} \quad (III.2)$$

La dérivée par rapport à la pression du module de compression (\hat{B}), est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B_0'(B_0'-1)} (V (\frac{V_0}{V})^{B_0'} - V_0) + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (III.3)$$

III.2.1 Diamant Cubique

La variation de l'énergie en fonction du volume de Diamant Cubique calculé par les approximations, GGA-PBEsol et LDA respectivement représentée sur la figure III.1:

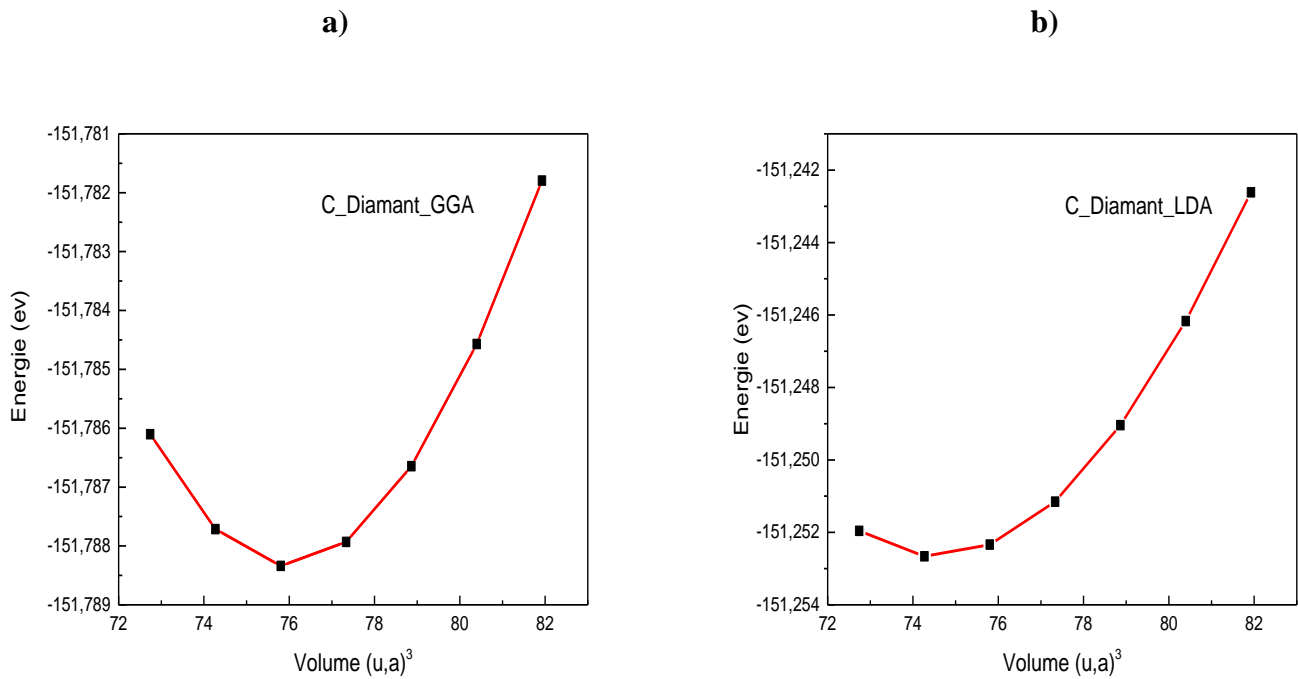


Figure III.1: variation de l'énergie totale en fonction de volume du Diamant avec les approximations ; a) GGA et b) LDA.

Le tableau III.1 résume les propriétés structurales de la géométrie d'équilibre du diamant cubique (le paramètre de réseau, le module de compressibilité B et sa première dérivée B'), les résultats sont comparés avec les calculs théorique et les données expérimentales disponibles.

Matériau	Les paramètre	Notre travail		Autres travaux Théoriques		Expt
		GGA	LDA	LDA	GGA	
Diamant	a (Å)	3.556	3.535	3.53 ^a	3.579 ^a	3.56 ^b
	B (GPa)	457.6	464.7	465 ^a	430 ^a	442 ^c
	B'	3.963	3.337	3.4 ^a	3.38 ^a	4.0 ^d

a b c d
 Ref.[7],Ref.[8], Ref.[9], Ref.[10].

Tableau III.1 : Propriétés structurales du diamant

D`après ces résultats, on peut dire que :

- ✓ LDA sous-estimée paramètre de maille(a_0) et sur estime le module de compressibilité(B_0).
- ✓ Les valeurs du paramètres de maille (a_0) trouvées par la GGA_PBE sont en bon accord avec l`expérimental, par contre la GGA_PBE surestime le module de compressibilités(B_0) .

III.2.2 Graphite_3D

La Figure III.2 montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume, du graphite calculé par les approximations, GGA_PBEsol et LDA et respectivement.

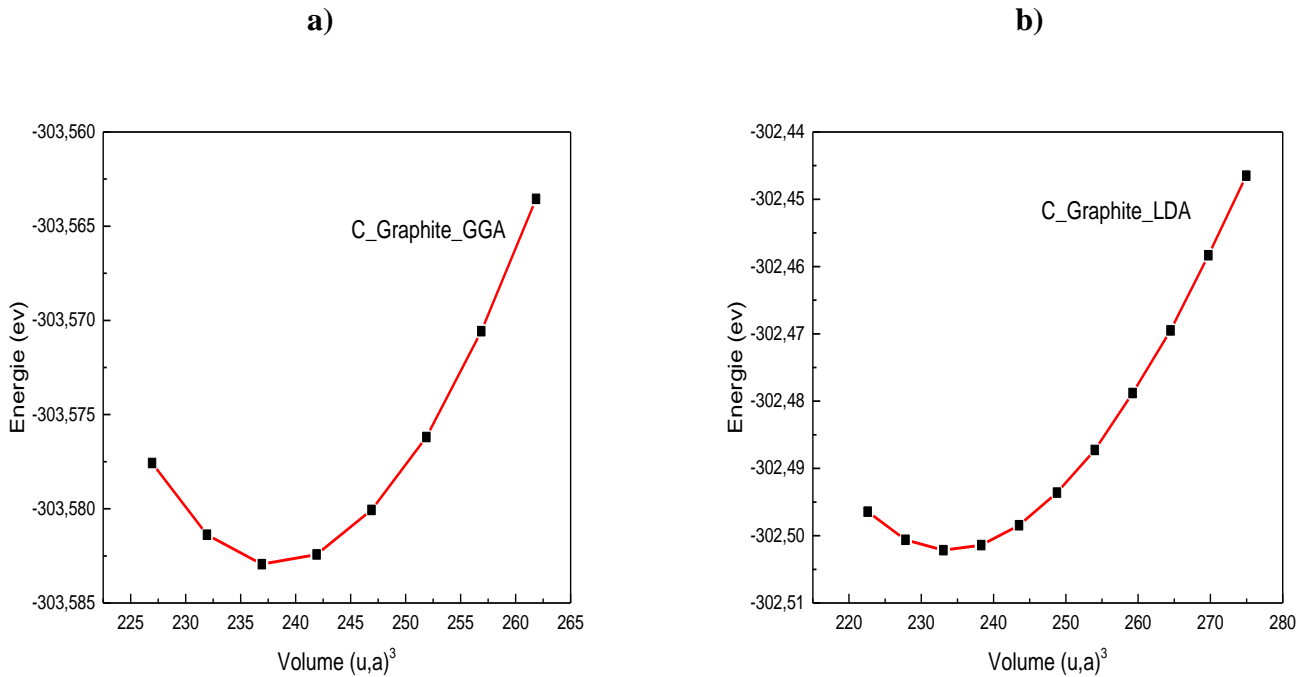


Figure III.2 : variation de l'énergie totale en fonction de volume du graphite avec les approximations ; **a)** GGA et **b)** LDA.

Le tableau III.2 résume les propriétés structurales à l'état d'équilibre du Graphite_3D (le paramètre de maille(a_0), le rapport(c_0/a_0), le module de compressibilité(B_0) et sa première dérivée B'), les résultats sont comparés avec les calculs théoriques et les données expérimentales disponibles.

Matériau	Les paramètres	Notre travail		Autres travaux Théoriques		Expt
		GGA	LDA	LDA	GGA	
graphite	$a_0(A)$	2.458	2.445	2.447 ^a	2.470 ^a	2.46 ^b
	c/a	2.757	2.757	2.706 ^a	4.150 ^a	2.73 ^b
	$B_0(GPa)$	278.0	290	26.8 ^a	0.417 ^a	245.5 ^c
	\dot{B}	3.308	3.650	13.22 ^a	9.70 ^a	3.56 ^c

a b c
 Ref.[7],Ref.[11], Ref.[12],

Tableau III.2: Propriétés structurales du graphite.

D`après ce tableau

- ✓ On voit que les résultats pour le paramètre de maille a_0 calculé par deux approximations GGA_PBE et LDA sont en bon accord avec les travaux théoriques et l`expérimentaux.
- ✓ Pour ce qui est du rapport c/a et le module de compressibilité(B_0) , il est clair la GGA_PBE surestime ces deux paramètres, par contre la LDA sous-estime le rapport c/a et sur estime le module de compressibilité(B_0).

III.2.3 Graphène_2D

La Figure III.3 montre la variation de l`énergie totale du graphène en fonction du volume, calcule respectivement par les approximations, GGA_PBEsol et LDA.

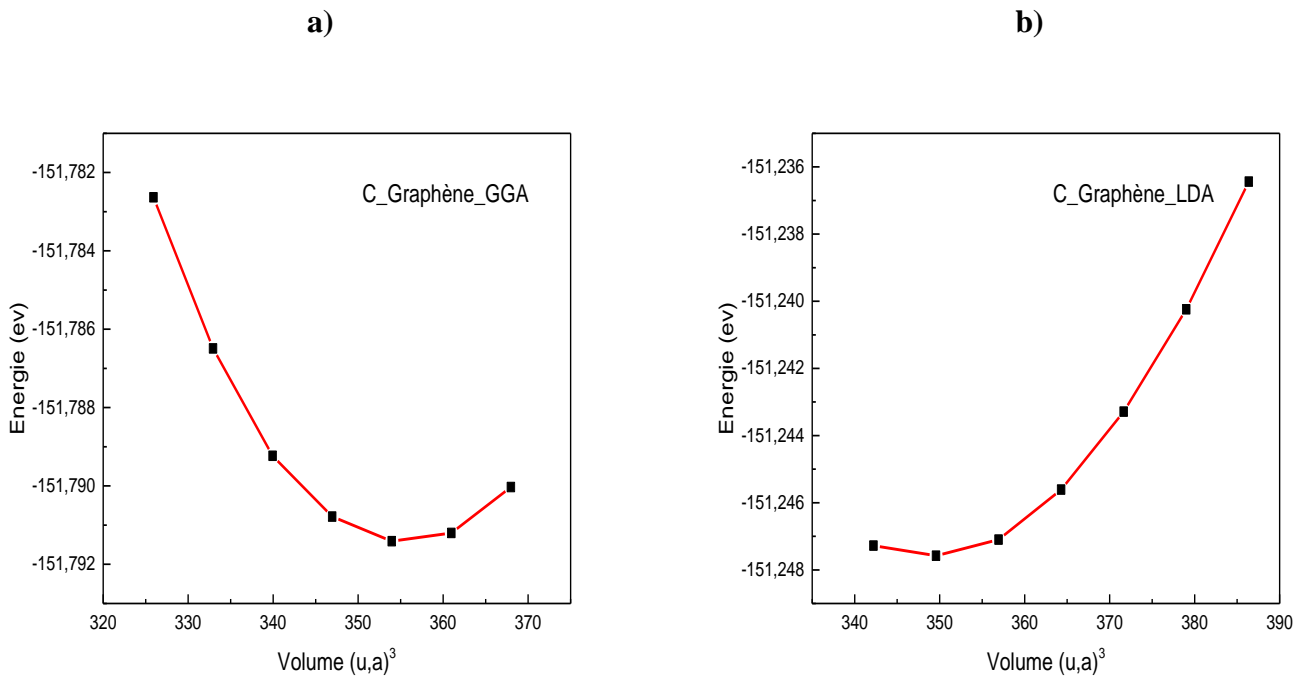


Figure III.3 : variation de l'énergie totale en fonction de volume du graphène avec les approximations ; **a)** GGA et **b)** LDA.

Le tableau III.3 résume les résultats de calcul trouvés pour le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 , le rapport (c_0/a_0) et sa dérivée \dot{B} du graphène.

Matériau	Les paramètre	Notre travail		Autres travaux Théoriques			Expt
		GGA	LDA				
Graphène	a (Å)	2.454	2.376	2.46 ^a	2,45 ^b	2,461 ^c	2.46 ^d
	c/a	4.118	4.444				
	B (GPa)	94.93 (2D)	89.54				
		283(3D)	267.2				
B'	3.242	1.971					

a
b
c
d
 Ref.[13],Ref.[14], Ref.[15], Ref.[16].

Tableau III.3: Propriétés structurales du graphène.

À l'optique de ce tableau,

- ✓ On peut discuter son contenu, en commençant par le paramètre de maille a_0 calculé par GGA_PBE qui en bon accord avec l'expérimental.

Ces résultats qui sont caractéristiques de l'état fondamental, nous permettent au plus tard de calculer les autres propriétés physiques de notre matériau.

III. 3 Propriétés mécanique du carbone et ces Allotropes

Les propriétés élastiques sont des propriétés fondamentales des matériaux solides. La connaissance de ces propriétés est essentielle dans de nombreux domaines allant de la physique du solide à la sélection des matériaux dans design mécanique. Les propriétés élastiques sont également importantes pour établir la relation entre déformation et contrainte du matériau solide. Les bases de données de propriétés élastiques sont un outil indispensable complément aux bases de données CALPHAD en pleine croissance. Récemment divers modèles CALPHAD de molaire volume ont été examinés par He et al. [17]

III.3.1 Diamant Cubique

Dans les systèmes à base de carbone, la modélisation des propriétés fait encore défaut. Pour les structures cubiques, plusieurs relations entre les constantes élastiques simples, C_{ij} et le module de cisaillement (G), module de Young (E), module de compression (B) énumérés ci-dessous ont été proposés pour calculer l'élasticité du polycristallin [18], nous pouvons donc dériver ces propriétés élastiques en utilisant les seules constantes élastiques cristallines.

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.4})$$

$$G = \frac{3C_{44} + C_{11} - C_{12}}{5} \quad (\text{III.5})$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.6})$$

Nous avons également calculé le coefficient de poisson par la relation :

$$\vartheta = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3G}{3B-G} \right) \quad (\text{III.7})$$

❖ Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante :

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} \quad (\text{III.8})$$

Les matériaux cubiques possèdent trois constants élastiques indépendants : C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Le tableau III.4 résume les propriétés mécaniques du diamant cubique (les constantes élastique C_{11} , C_{12} , C_{44} . et les grandeurs mécaniques telles que le module de cisaillement (G), module de Young (E), module de compression (B) ainsi que le Coefficient de Poisson (ϑ)),

calculées par l'approximation GGA_PBEsol, les résultats sont comparés avec les calculs théoriques et les données expérimentales disponibles.

Paramètre	Notre travail (GPa)	Autres travaux Théoriques (GPa)	Expt (GPa)
<i>C</i> ₁₁	1055.5	1078.9 ^a	1079 ^d
<i>C</i> ₁₂	133.11	140.8 ^a	124 ^d
<i>C</i> ₄₄	563.02	577.3 ^a	578 ^d
<i>B</i>	440.57	453.5 ^a	442 ^d
<i>G</i>	522.29	531.3 ^a	535 ^d
<i>E</i>	1123	1178 ^b	
ν (sans unité)	0.07	0.07 ^c	0.1 ^e
<i>A</i> (sans unité)	0.19		

a b c d e
 Ref.[19], Ref.[12], Ref.[20], Ref.[9], Ref.[21].

Tableau III.4 : les propriétés mécaniques du Diamant cubique.

- ✓ A travers le tableau (III.4) on voit clairement que le coefficient A est très éloignée de l'unité, on dit donc que le diamant est un matériau anisotrope.

III.3.2 Graphite_3D

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B, Les modules d'Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson ν qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau.

Pour un système Hexagonal il y'a cinq constantes élastiques indépendantes :

$$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{55} \text{ et } C_{ZZ}$$

$$\text{Avec } C_{ZZ} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \tag{III.9}$$

Le module de compressibilité B, modules d'Young E et de cisaillement G, ainsi que le coefficient de Poisson ν on le calcule à partir des approximations de Voigt-Reuss-Hill [22, 23]

- ❖ Le module de compression moyen BH et le module de cisaillement GH est appelé module de compression de Hill et module de cisaillement de Hill respectivement. Les BH et GH sont exprimés en approximation de Voigt et Reuss sous la forme :

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad (III.10)$$

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{(G_V + G_R)}{2} \right] \quad (III.11)$$

Où BV et BR sont respectivement les modules de compressibilité de Voigt et de Reuss, et GV et GR sont respectivement les modules de cisaillement de Voigt et de Reuss.

Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, est lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionocité.

- ❖ Le module de Young (Y) est le rapport de la contrainte. C'est une mesure de la rigidité d'un matériau. Y est exprimé sous forme de modules, de volume et de cisaillement.

$$Y = \frac{(9B_H G_H)}{(3B_H + G_H)} \quad (III.12)$$

Le coefficient de Poisson peut être représenté en termes de cisaillement et de module de compression comme :

$$\vartheta = \frac{[3B_H - 2G_H]}{[2(3B_H + G_H)]} \quad (III.13)$$

En utilisant le coefficient de Poisson, la ductilité et la fragilité des matériaux. Cité dans la référence [24].

- ❖ Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante [25] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (III.14)$$

Le Tableau III.5 résume les propriétés mécaniques du graphite (les constantes d'élasticités $C_{11}C_{12}C_{13}C_{33}C_{55}$ et C_{ZZ} , le module de Young E, le module de cisaillement G, la

compressibilité B , et le coefficient de poisson ν), calculé par l'approximation GGA_PBEsol, les résultats sont comparés avec les calculs théoriques et les données expérimentales disponibles.

Paramètre	Notre travail (GPa)	Autres travaux Théoriques (GPa)	Expt (GPa)
<i>C11</i>	1052	1054 ^a	1060 ^c
<i>C12</i>	257.4	192 ^a	180 ^c
<i>C13</i>	12.00		15 ^c
<i>C33</i>	21.07	30.4 ^b	36.5 ^c
<i>C55</i>	5.113		5.05 ^d
<i>Czz</i>	397.3	431 ^a	440 ^c
<i>B</i>	159.8		
<i>G</i>	53.85		
<i>Y</i>	193.06		
ν (sans unité)	0,22	0.19 ^a	
<i>A</i> (sans unité)	0.012		
<i>B/G</i> (sans unité)	2.967		

a b c d
 Ref. [12], Ref. [26], Ref. [27-29], Ref.[30].

Tableau III.5 : les propriétés mécaniques du graphite.

- ✓ D'après le tableau (III.5) on voit clairement que le coefficient A est très éloignée de l'unité, ce qui nous assure que le graphite est un matériau anisotrope. Du point de vue de la ductilité et de la fragilité, le rapport B/G pour notre matériau est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile/fragile (fragile < 1.75 < ductile) [25], ce qui classifie que notre matériau est ductile.

III.3.3 Graphène_2D

❖ Coefficients élastiques

Les propriétés du graphène 2D dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin, dans le domaine d'élasticité, les contraintes sont reliées par la loi de Hooke qui fait intervenir les coefficients d'élasticité du matériau. Ceci fait encore sujet de controverses et les différentes mesures donnent des résultats parfois très différents. La détermination des constantes élastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unité.

Nous avons considéré les contraintes avec et sans la conservation du volume, parce que les contraintes avec conservation du volume seules ne peuvent pas fournir assez de contraintes pour déterminer les constants élastiques.

- Pour les petites déformations, la matrice de rigidité dans le plan d'une feuille de graphène (généralement, n'importe quel système 2D) utilisant l'énergie élastique peut être exprimée comme :

$$E(\epsilon) = \frac{1}{2} (\epsilon_1 \ \epsilon_2 \ 2\epsilon_6) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{21} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ 2\epsilon_6 \end{pmatrix} \tag{III.15}$$

$$\text{Où : } C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \tag{III.16}$$

- À présent, la déformation longitudinale le long de la direction x peut être représentée envoyée comme ϵ_{xx} , que le long de la direction y est ϵ_{yy} , et le appliqué la déformation de cisaillement le long du plan (xy) est ϵ_{xy} . Dans la notation de Voigt, ces efforts appliqués sont désignés par les symboles ϵ_1, ϵ_2 , et ϵ_6 , respectivement. Les ϵ_{ij} sont les tenseurs de déformation infinitésimaux, et C_{ij} sont les constantes élastiques linéaires correspondantes. [31]
- Nous avons refait nos calculs sous différentes valeurs de la contrainte. Nous avons alors déterminé les constants élastiques de notre matériau.

Ensuite, le module de Young et Coefficient de Poisson le long d'une orientation arbitraire, en utilisant les constantes élastiques calculées sont : [31], [32]

$$Y = \left(\frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}} \right) \tag{III.17}$$

$$\vartheta = \left(\frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \tag{III.18}$$

Nous avons également calculé le module de cisaillement en utilisant les équations (III.17) et (III.18).

$$G = \frac{Y}{2(1+\vartheta)} \tag{III.19}$$

La condition sur les critères de stabilité mécanique de cette structure pour notre matériau est satisfaite d’après les relations suivantes [33], [34]: $C_{11} > 0$, $C_{11} > C_{12}$ et $C_{66} > 0$, ce qui reflète la stabilité de notre matériaux dans cette structure contre les déformations élastiques. L’ensemble des résultats concernant les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{66}), le module Young (Y), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ϑ), sont énumérés dans le tableau III.6 ci-dessus.

Paramètre	Notre travail (GPa)	Autres travaux Théoriques (GPa)	Expt (GPa)
C11	357.82	331 ^a	295.2 ^e
C12	68.859	41.4 ^a	65.97 ^e
C66	144.48	144.7 ^a	114.3 ^e
G	144.53	138 ^b	114.6 ^e
Y	344.56	307.1 ^c	304.4 ^f
ϑ (sans unité)	0.192	0.186 ^d	0.223 ^e

a b c d e f
 Ref. [35], Ref. [36], Ref.[37], Ref.[38], Ref. [39]. Ref. [40].

Tableau III.6 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{22} , C_{66} , le module de Young Y , le module de cisaillement G et le coefficient de poisson ϑ les résultats sont comparés avec les calculs théoriques et les données expérimentales disponibles.

III.4 Propriétés électronique du carbone et ces Allotropes

III.4.1 Diamant Cubique

a) Structure de bande

La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques des solides. Une des informations importantes fournie par la structure de bandes est la largeur de la bande interdite (gap), valeur de l'énergie séparant le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence.

La structure de bande d'énergie du diamant calculée en utilisant les deux approximations GGA_PBEsol et GGA-MBJ, suivant les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin de l'espace réciproque, sont représentées, sur les figures III.4.

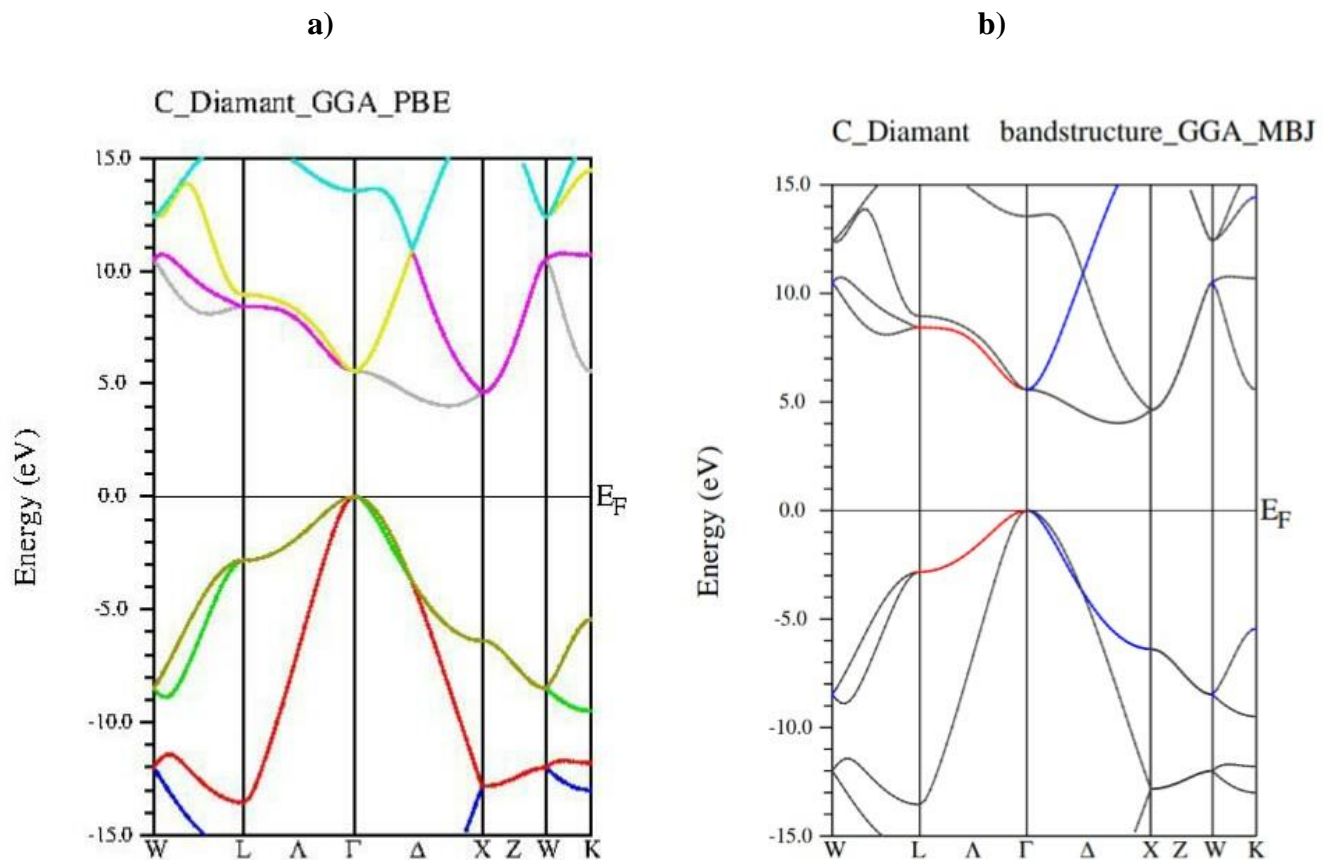


Figure III.4: Structure de bandes de Diamant. Avec les approximations ; a) GGA et b) MBJ.

Le tableau III.7 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	Largeur de la bande Interdite (eV)		Travail théorique (eV)	Expt (eV)	Gaps aux points de haute symétrie	Notre travail (eV) GGA
Diamant	Notre travail		5.5 ^a	5.47 ^b	E _(Γ→X) E _(Γ→K)	4.618 5.552
	GGA	MBJ				
	4.618	5.585				

a b
Ref. [41], Ref. [42],

Tableau III.7: Largeur de la bande interdite et les Gaps aux points de haute symétrie du diamant.

D'après la figure.4 et le tableau.7,

- ✓ On voit que le diamant possède un gap indirect aux points de symétries (Γ, x) et pour valeur de gap de 5.47eV.
- ✓ Le diamant est un isolant électrique.

b) Densité d'états (DOS)

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 diamant. Celle-ci est représentée sur la Figure III.5 Les (TDOS) et les (PDOS) Sont calculées en utilisant l'approximation GGA-PBEsol avec un maillage de 3000 spéciale K-points.

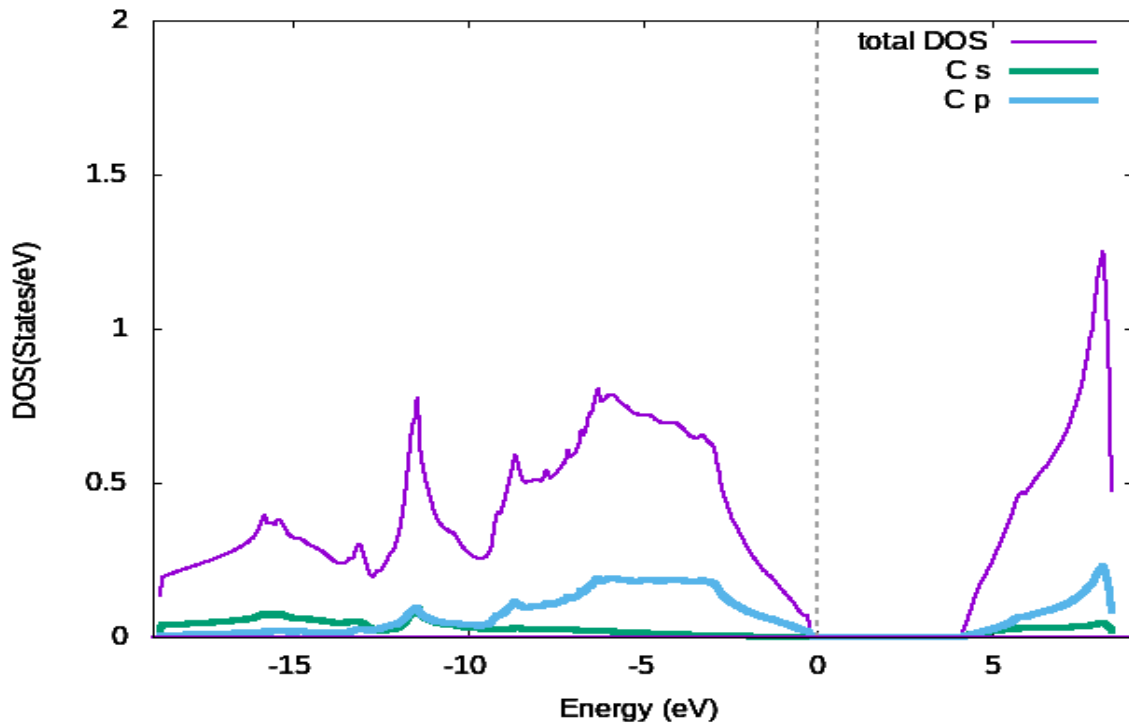


Figure III. 5 : Densité d'état du diamant.

D'après la figure, le spectre DOS de notre composé présente deux régions, une région de valence (VB) en dessous du niveau de fermi, et région de conduction (CB) en dessus du niveau de fermi.

- ✓ Dans la première région entre [-20 et -14] : L'orbitale S est dominée.
- ✓ La deuxième région entre [-10 et 0] : P est dominée par contre S presque négligeable.
- ✓ Dans la troisième région entre [0 et 5] : la largeur de gap directe de 5.47eV.
- ✓ Dans la quatrième région entre [5 et 10] : L'orbitale P est dominée.

III.4.2 Graphite_3D

a) Structure de bande

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 graphite calculée en utilisant les deux approximations GGA_PBEsol et MBJ, suivant les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin de l'espace réciproque, sont représentées, sur la figure III.6.

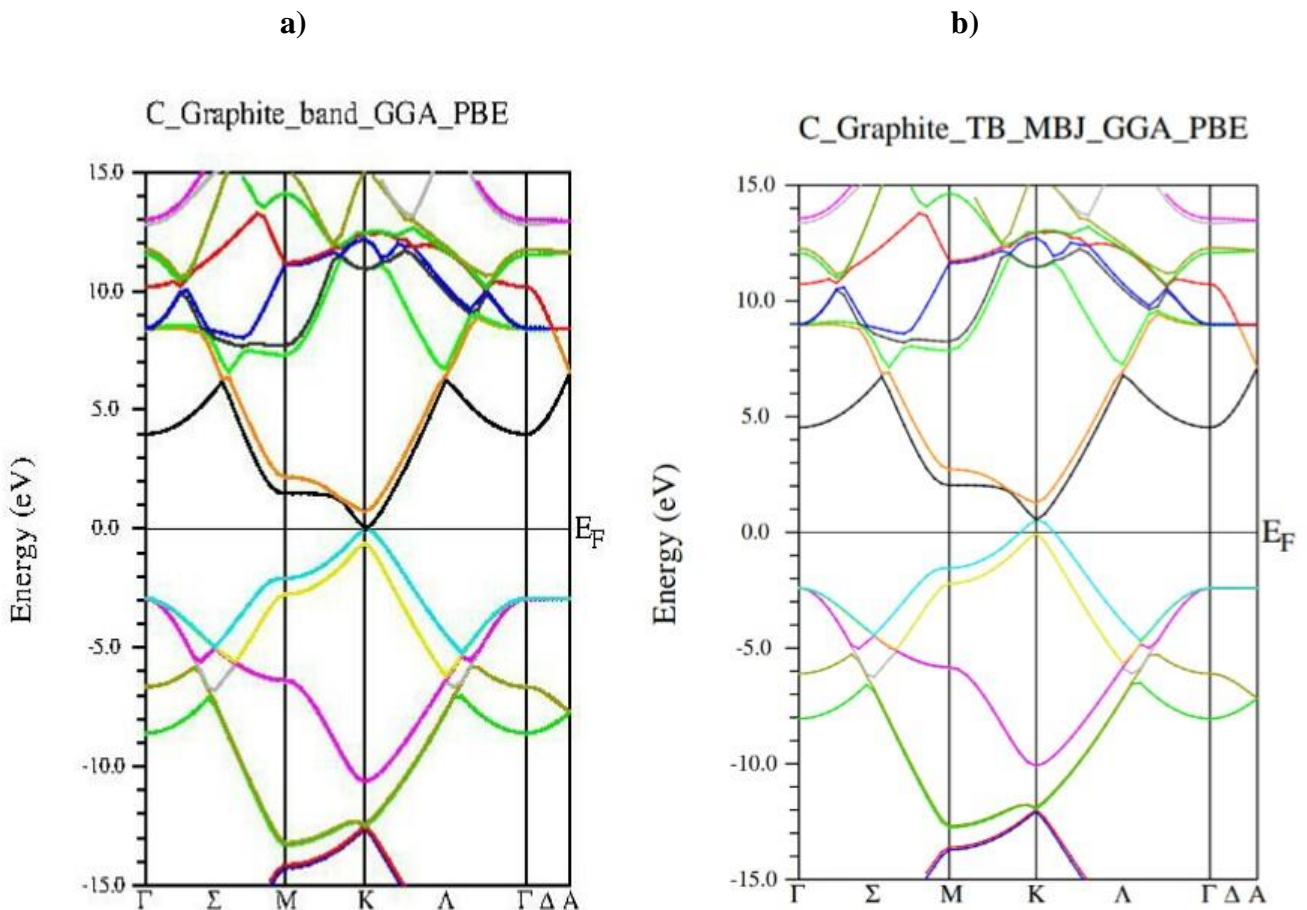


Figure III.6: Structure de bandes de Graphite. Avec les approximations ; a) GGA et b) MBJ.

Pour la figure III.6 :

- ✓ On constate que les orbitales se chevauchent, et cela nous explique que notre matériau n'a aucune valeur de gaps.
- ✓ Le graphite peut être considéré comme un matériau métallique.

b) Densité d'états (DOS)

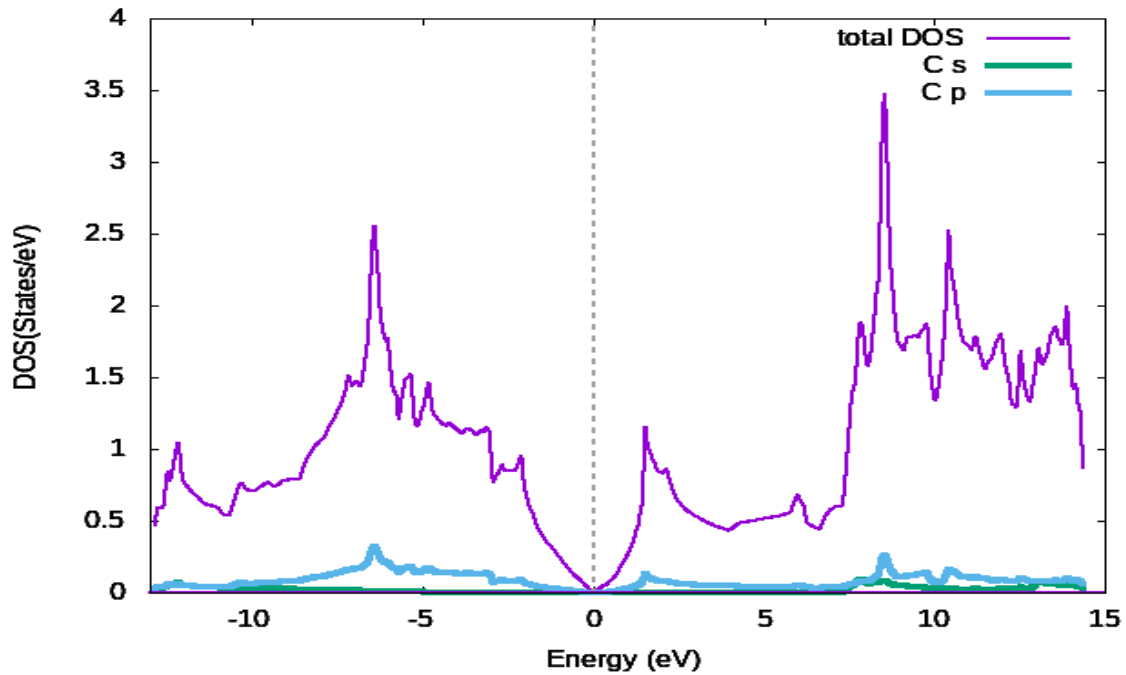


Figure III 7 : Densité d'état du graphite

D'après la figure, le spectre DOS de notre composé présente deux régions, une région de valence (VB) en dessous du niveau de Fermi, et région de conduction (CB) en dessus du niveau de Fermi.

- ✓ Dans la première région entre [-20 et 0] : L'orbitale P est dominée. Ensuite en voit également que le caractère métallique (le gap est nul)
- ✓ La deuxième région entre [0 et 15] : l'orbitale P est dominée par contre S presque négligeable. (Hybridation de S et P)

III.4.3 Graphène_2D

a) Structure de bande

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 la figure III.8.

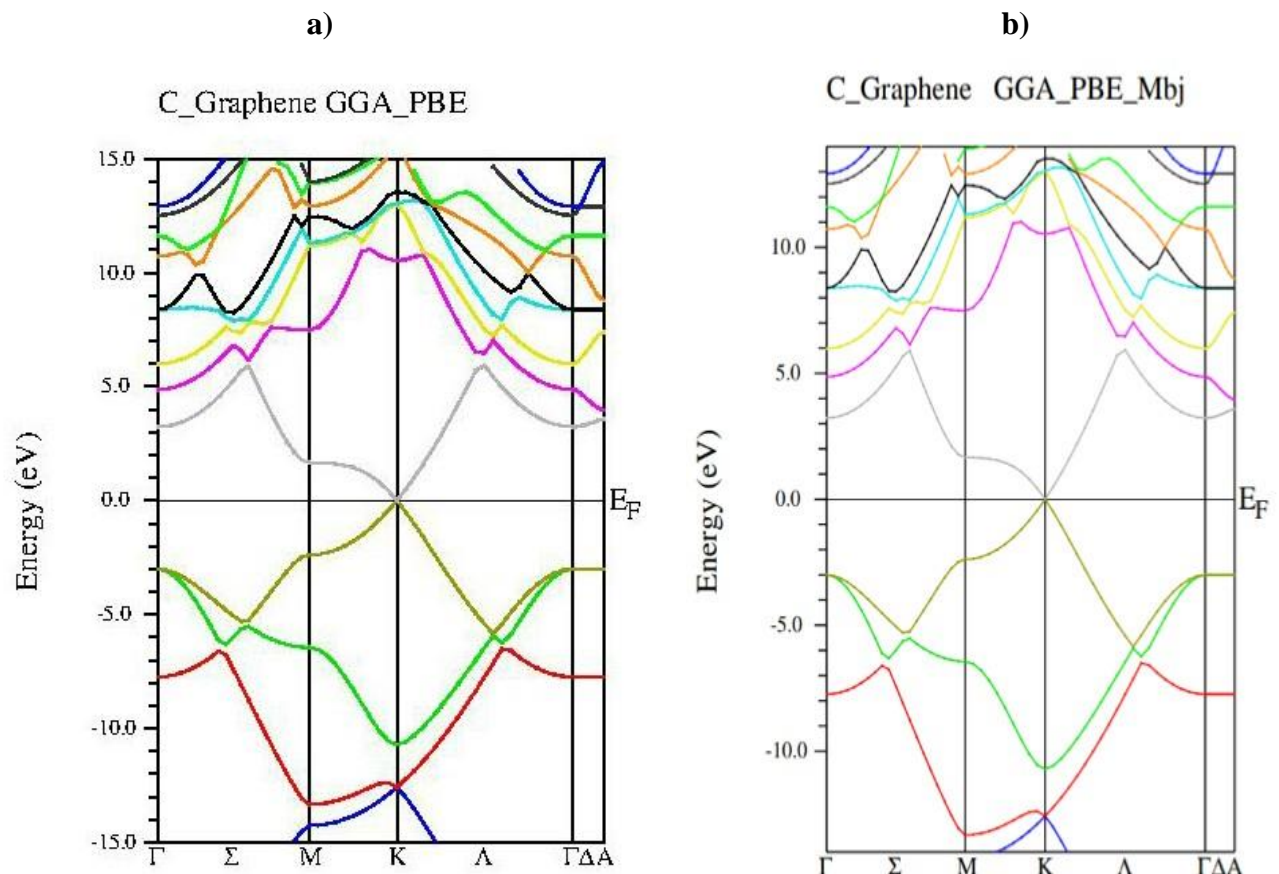


Figure III 8 : Structure de bandes de graphène. Avec les approximations ; a) GGA et b) MBJ.

- ✓ Il est très clair sur la figure 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 tableau III.8 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 théoriques.

Matériau	Largeur de la bande Interdite (eV)		Travail Théorique (eV)	Gaps suivant certains points de haute symétrie	Notre travail (eV) GGA
	GGA	MBJ			
Graphène	Notre travail		0^a	$E(K \rightarrow K)$ $E(K \rightarrow \Gamma)$ $E(K \rightarrow M)$	0 3.356 1.678
	0	0			

a

Ref. [43].

Tableau III.8: Largeur de la bande interdite et les Gaps aux points de haute symétrie du graphène.

a) Densité d'états (DOS)

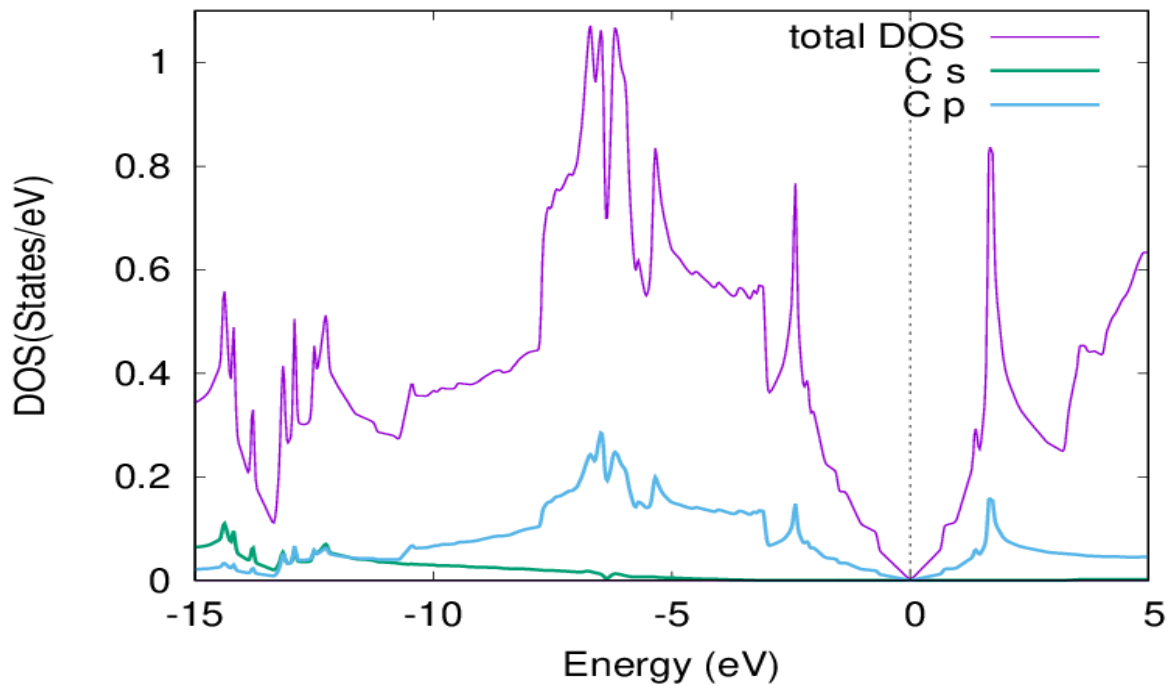


Figure III 9 : Densité d'état du graphène.

D'après le calcul de la densité d'état électronique du graphène, on aussi a remarqué que les principaux pics de l'orbitale C-p sont à l'origine des principaux pics de la densité totale. Donc nous avons une contribution dominante de l'orbitale C-p.

- ✓ Le graphène peut être considéré comme un semi-métal avec une variation linéaire de la dispersion au voisinage de niveau de Fermi.

Références bibliographiques

- [1] O.K. Andzrsen, Phys. Rev. B 42. 3060. (1975).
- [2] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, K. U. Leuven ([http : /www. Wien2k. at / reg_user / textbooks](http://www.Wien2k.at/reg_user/textbooks)), (2002).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K? An Augmented Plane Wave Plus Local Program for calculating Cristal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [4] P.-G. Reinhard, E. Suraud, Introduction to Cluster Dynamics, Wiley, New York,(2003).
- [5] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B, **33**, 12, 8800-8802, (1986).
- [6] J.A. Perri, S. Laplaca, B. Post, Acta Crystallogr. 11, 310. (1958).
- [7]A. JANOTTI, S.-H. WEI, AND D. J. SINGH PHYSICAL REVIEW B **64** 174107. (2001).
- [8] T. Sato et al., Phys. Rev. B **65**, 092102. doi: 10.1103/PhysRevB.65.092102, (2002).
- [9]H. J. McSkimin and P. Andreatch, Jr. J. Appl. Phys. **43**, 2944, doi: 10.1063/1.1661636, (1972).
- [10] K. Geschneider, Jr., in Solid State Physics, edited, by F. Seitz, D Turnbull, and. H Ehrenreich, Academic, New York, Vol. 16, p. 275, (1964).
- [11] F.D. Bundy and J.S. Kaspar, J. Chem. Phys. **46**, 3437. (1967).
- [12] ab-initio study of elastic and structural properties of layered nitride materials. George Simiyu Manyali. University of the Witwatersrand, in fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science. (2012).
- [13] U. Starke, J. Bernhardt, J. Sc, and K. Heinz, Surf. Rev. Lett. Hardt,6, 1129(1999).
- [14] Karpan VM, Giovannetti G, Khomyakov PA, Talanana M, Starikov AA, Zwierzycki M, et al. PRL, 99:176602.,(2007).
- [15] Reich S, Maultzsch J, Thomsen C. Phys Rev B;66:035412. (2002).
- [16] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos,I.V. Science 306 (5696), 666-669, (2004).

- [17] Y.-L. He, X.-G. Lu, N.-Q. Zhu, B. Sundman, *Chin. Sci. Bull. (Chin. Ver)* **58** 3642-3646. (2013).
- [18] Ghosh G, Olson G B. The isotropic shear modulus of multi-component Fe-base solid solutions[J]. *Acta materialia*, 50(10): 2655-2675. (2002).
- [19] M. N.Valdez, K. Umemoto, and R. M. Wentzcovitch, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 171902. doi: 10.1063/1.4754548. (2012).
- [20] P. C. Kelires, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2460, (1994).
- [21] K. J. Gray, *Proc. SPIE, Diamond Optics V* 1759, 203 doi: 10.1117/12.130773 (1992).
- [22] R. Hill, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **65**, 349 (1952).
- [23] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech* **9** 49–58.(1929).
- [24] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon, *Annual Review of Materials Research***31** (1) 1, 23.(2001).
- [25] CHIHI Tayeb DOCTORAT en sciences (Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V: phases stables et métastables.)université de setif, (2018).
- [26] M. Hasegawa and K. Nishidate, *Phys. Rev. B* **70**, 205431, (2004).
- [27] E. J. Seldin and C. W. Nezbeda, *J. Appl. Phys.* **41**, 3389, (1970).
- [28] G. B. Spence and E. J. Seldin, *J. Appl. Phys.* **41**, 3383, (1970).
- [29] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **35**, 8207, (1983).
- [30] M. Grimsditch, *J. Phys. C* **16**, L143, (1983).
- [31] Y. Ding and Y. L. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18266, 18278, (2013).
- [32] E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano and L. Colombo, *Phys.Rev. Lett*, **102**, 235502. (2009).
- [33] F. Mouhat and F. X. Coudert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys*, **2014**, **90**, 224104. (2014).
- [34] J. Zhou and R. Huang, *J. Mech. Phys. Solids*, **56**, 1609, 1623.(2008).

- [35] A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr, J. Maultzsch, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **75**, 153408 (2007).
- [36] Ragab, T.; McDonald, J.; Basaran, C. Aspect ratio effect on shear modulus and ultimate shear strength of graphene nanoribbons. *Diam. Relat. Mater.*, **74**, 9–15.(2017).
- [37] Kudin, K.N.; Scuseria, G.E.; Yakobson, B.I. C₂f, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations. *Phys. Rev. B*, **64**, 235406.(2001).
- [38] Liu, F.; Ming, P.M.; Li, J. *Ab initio* calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Phys. Rev. B*, **76**,doi:10.1103/PhysRevB.76.064120.(2007).
- [39] Assessment of the mechanical properties of monolayer graphene using the energy and strain fluctuation methods. Siby Thomas, a K. M. Ajith, Sang Uck Lee. and M. C. Valsakumar. *RSC Adv*, **8**, 27283–27292.(2018).
- [40] Lee, C.; Wei, X.D.; Kysar, J.W.; Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, **321**, 385–388.(2008).
- [41] Grill, A. « Diamond-like carbon : state of the art ». In : *Diamond and Related Materials* **8.2** p. 428-434. doi: 10.1016/S0925-9635(98)00262-3. [Voir pp. 1,13, 28, 78](1999).
- [42] C. Kittel et J. F. Masi, « Introduction to Solid State Physics », *Phys.Today*, vol. 7, no 8, p. 18- 19, août (1954).
- [43] F. Nasehnia, S. Mohammadpour Lima, M. Seifi, E. Mehran, *Computational Materials Science*, **114** 112-120. (2016).

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Notre modeste travail représente une contribution à l'exploration des propriétés structurales, mécanique et électroniques de carbone et ces allotropes. Ces dernières années, l'attention de plusieurs équipes et laboratoires de recherche, est aussi appelé les matériaux miracles 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 trois 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).

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

➤ Les propriétés structurales

Telles que les paramètres de maille, (a, b et c), module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.

➤ les propriétés élastiques

Toutes les constantes élastiques sont calculées tout en vérifiant les critères de stabilité mécanique pour notre matériaux.

On voit clairement que nos résultats sont en très bon accord avec les mesures expérimentales. À partir des valeurs des constantes élastiques obtenue, les matériaux sont classifiés comme des matériaux rigide pour le diamant et ductile pour le graphite. Sachant que Le diamant et la graphite sont des matériaux anisotropes.

➤ Propriété électroniques

Les structures de bandes calculées pour ces matériaux indiquent la présence d'un gap indirect au point de haute symétrie (Γ , X) de 4.61 eV pour le diamant, ce qui confirme que le diamant est un isolant électrique. À cause de chevauchement des orbitale au point de haute symétrie

(K, K') pour le graphite, nous assure que le matériau est métallique. 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-métal à gap nul.

Pour la densité d'état, 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. Pour le diamant et le graphite, 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 p est à l'origine de la conduction électrique du graphite.

D'une façon générale, nous avons trouvé de bonnes valeurs pour chacune des propriétés physiques calculées. L'approximation GGA de la méthode FP-LAPW semble très adaptée pour l'étude des matériaux.

ملخص:

في هذه الرسالة ، قمنا بحساب الخواص التركيبية والميكانيكية والإلكترونية للكربون وخواصه المتأصلة (الألماس والجرافيت والجرافين) باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة والخطية في إطار نظرية الكثافة الوظيفية. يتم تحديد معالمات إمكانات التبادل والارتباط بواسطة تقريبية LSDA و GGA.) تشير هياكل النطاق المحسوبة لهذه المواد إلى وجود فجوة غير مباشرة عند نقطة التناظر العالي (Γ) ، (X) من 4.61 فولت للماس ، مما يشير إلى أن الماس هو عازل كهربائي.

بالنسبة للجرافيت ، نسجل تداخل النطاقات عند نقطة التناظر العالي (K) ، (K') ، مما يؤكد الطبيعة المعدنية لنوع الكربون. فيما يتعلق بالجرافين ثنائي الأبعاد ، نرى أن عرض نطاقه المحظور هو صفر وأن نطاقات التكافؤ ونطاقات التوصيل تلتقي عند نقاط K في منطقة Brillouin الأولى. من هناك ، يمكن للجرافين

تعتبر شبه معدنية ذات فجوة صفرية. لذا تُظهر حساباتنا أن خصائص الجرافيت والجرافين تختلف عن خصائص الكربون الطبيعي.

الكلمات الدالة:

Carbobe ، allotropes ، grapheme ، DFT ، FP-LAPW ، الخواص الميكانيكية ، الإجهاد ، الثوابت المرنة ، الطاقة المرنة.

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons effectués le calcul des propriétés structurales, Mécaniques et électroniques du carbones et ses allotropes (Diamant, Graphite et Graphene) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. Le potentiel d'échange et de corrélation est paramétrisé par les approximations LSDA et GGA.).

Les structures de bandes calculées pour ces matériaux indiquent la présence d'un gap indirect au point de haute symétrie (Γ, X) de 4.61 eV pour le diamant , ce qui indique que le diamant est un isolant électrique.

Pour le graphite, on enregistre le chevauchement des bandes au point de haute symétrie (K, K') , ce qui confirme la nature métallique de type de carbone. En ce qui concerne , le graphène 2D, on voit que sa largeur de la bande interdite est nulle et les bandes de valences et les bandes de conductions 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-métal à gap nul. Donc, nos calculs montrent que les propriétés du graphite et du graphème diffèrent de celles du carbone naturel.

Mots Clés :

Carbobe, allotropes, graphème, DFT, FP-LAPW, Propriétés mécaniques, contrainte, constantes élastiques, energie élastique.

Abstract:

In this thesis, we have performed the calculation of the structural, mechanical and electronic properties of carbons and its allotropes (Diamond, Graphite and Graphene) using the augmented and linearized plane wave method within the framework of the density functional theory. The exchange and correlation potential is parameterized by the LSDA and GGA approximations.).

The band structures calculated for these materials indicate the presence of an indirect gap at the point of high symmetry (Γ, X) of 4.61 eV for diamond, which indicates that diamond is an electrical insulator.

For graphite, the overlap of the bands is recorded at the point of high symmetry (K, K') , which confirms the metallic nature of carbon type. With regard to 2D graphene, we see that its forbidden band width is zero and the valence bands and conduction bands meet at points K et K' of the first Brillouin zone. From there, graphene can be considered as a zero gap semi-metal. So our calculations show that the properties of graphite and grapheme differ from those of natural carbon.

Keywords :

Carbobe, allotropes, grapheme, DFT, FP-LAPW, Mechanical properties, stress, elastic constants, elastic energy.