

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. Mira Bejaia



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**

Faculté des sciences exactes

Département : *Physique*

Spécialité : *Physique des matériaux*

Thème

*Etude ab-initio des propriétés électroniques
des bicouches de graphène*

Réalisé par :

GUILEF Ania

Soutenu le 13 /07/2022 devant le jury composé de :

Mr A.GHARBI	President	Professeur
Mr S.MAHTOUT	Examineur	Professeur
Mr K.REZOUALI	Rapporteur	Professeur

Année Universitaire : 2021 / 2022

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du département de physique de l'université de Bejaia.

Avant tout ; je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donnée la force, le courage de mener à terme ce travail.

Je remercie particulièrement mon encadreur Mr *K.REZOUALI* toute mes sincères gratitude pour ces conseils, sa gentillesse et sa patience son encouragement durant la réalisation de ce mémoire, ainsi pour le temps précieux qu'il a bien voulu nos consacrer et sans lui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Un grand merci aux membres de jury qui ont bien voulu accepter d'examiner et juger mon travail de recherche Mr A.GHARBI et Mr S.MAHTOUT.

Mes remerciements vont aussi aux doctorants physiciens qui ont sù m'orienter durant tout le long de ma recherche, je citerais particulièrement *F.ZAABAR*. Ainsi Mr *R.KHERBOUCHE*.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis de classe et mes copines particulièrement *N.DJAOUD* et *L.MEDJOUDJ* qui étaient présentes tout au long de mon parcours.

Enfin je tiens à exprimer une pensée profonde à l'égard de ma familles et plus particulièrement à mes parents mon frère G.HAKIM et ma sœur G.LYNDA.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	3
1-1 Quelques généralités sur les matériaux graphitiques	5
1-1-1 Introduction sur le graphene	7
1-1-2 Structure cristallographique du graphene	7
1-1-3 Structure atomique et électronique de graphene	9
1-2 Quelques généralités sur les matériaux de type Van Der Waals	12
1-2-1 Notion sur le graphite	13
a) Graphite monocouche	13
b) Graphene bicouches	14
1-3 Etat de l'art sur les propriétés physiques	15
1-3-1 Propriétés électriques	15
1-3-2 Structure de bandes	15
1-3-3 Les propriétés de la conductivité thermique	17
1-3-4 La description des propriétés optiques	18
1-3-5 La description sur les propriétés mécaniques	18
1-4 Les applications graphene	19
BIBLIOGRAPHIE	20
LE CALCUL AB INITIO	22
2-1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	22
2-1-1 L'équation de Schrödinger	22
2-1-2 L'approximation de Born-Oppenheimer	24
2-1-3 L'approximation de Hartree-Fock	25
2-1-4 Théorie de Hohenberg et Kohn	27
a) Premier théorème	27
b) Deuxième théorème	28
2-1-5 Equation de kohn-sham	28

TABLE DES MATIERES

2-1-6	Approximation de la densité locale (LDA)	30
2-1-7	Approximation du gradient généralisé(GGA)	31
2-2	Méthode de calcul de la structure électronique	32
2-2-1	Pseudo potentiels.....	32
2-2-2	Le principe de pseudos potentiel	33
2-2-3	Les modèles des pseudos potentiels	33
	a) Le modèle local	34
	b) Le modèle non local	35
2-2-4	Les pseudos potentiels à norme conservée	35
2-2-5	pseudos potentiel ultra-doux ou ultra-soft	36
BIBLIOGRAPHIE		37
INTRODUCTION		39
3-1	Code de calculs Quantum Espresso	39
3-1-1	Simulation de base	39
3-2	L'algorithme du PWSCF	41
3-2-1	Préparation des fichiers d'entrée input.in	41
3-2-2	Programme Xcrysden	41
	a) Structure visualisée avec Xcrysden	42
3-3	Résultat et discussions	45
3-3-1	Paramètre de calculs	45
3-3-2	Propriétés structurelles	47
3-3-3	Propriétés électronique	49
BIBLIOGRAPHIE		54
CONCLUSION GENERALE		55

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure	Titre de la figure	Page
Figure 1	Du graphite au graphene	7
Figure 2	Allotropes du graphene	8
Figure 3	(a) Observation du nid d'abeille dans un feuillet de graphene hexagonal (b) Réseau direct du graphene. (c) Réseau réciproque du graphene.	8
Figure 4	Structure cristalline du graphene	10
Figure 5	Illustration de la formation de liaison σ	10
Figure 6	Illustration de la formation de la liaison π (A), (B) et(C) entre deux atomes de carbone. (D), (E) Dans une structure hexagonale de graphene	11
Figure 7	Structure de graphite monocouche.	13
Figure 8	Structure de graphite bicouches.	14
Figure 9	(a) La structure de bandes est représentée le long d'un trajet $\Gamma - M - K - \Gamma$ (b) La structure de bande électronique du graphene est présentée en 3D (E_k, k_x, k_z)	16
Figure 10	Comparaison entre la conductivité thermique des matériaux utilisés dans la technologie des allotropes du graphene.	17

CHAPITRE 2

Figure	Titre de la figure	Page
Figure 01	Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	29

CHAPITRE 3

Figure	Titre de la figure	Page
Figure 1	Schéma typique des calculs de structure électronique.	40
Figure 2	Fichier d'entrée input.in	41
Figure 3	Structure cristallographique du graphene visualisé par Xcrysden	42
Figure 4	Présentation des graphes de test d'énergie de coupure Pour toutes les structures.	43
Figure 5	Présentation des graphes de test des maillages du nombre point-k	44
Figure 6	Structure cristallographique d'un graphite monocouche	45
Figure 7	Les empilements du graphene par l'approximation GGA	46
Figure 8	Structures de bande du bulk	49
Figure 9	Densités des états électroniques du bulk	50
Figure 10	Structure de bande du graphene	51
Figure 11	Structures de bande de la bicouche graphene	52
Figure 12	Densités des états électroniques de la bicouche graphene	53

LA LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 3

Tableaux	Titre de tableaux	Page
Tableau (1)	Paramètre de réseau (a), distance intercouche (dI), liaison (c-c) et angle de Liaison (θ).	47
Tableau (2)	Paramètre de réseau (a), distance intercouche (dI), liaison (c-c) et angle de Liaison (θ).	47
Tableau (3)	La comparaison entre les empilements	48
Tableau (4)	Paramètre de réseau (a), liaison (c-c)	48

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La physique des matériaux est une science qui s'intéresse à l'étude des propriétés physiques et la prévision des caractéristiques qui peuvent être utilisées dans certaines applications dans les différents domaines de notre vie quotidienne. L'étude de telles propriétés nécessite la maîtrise des outils théoriques et techniques tels que les codes de simulation.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent.

Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basés sur la théorie quantique fondamentale, utilisant seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Le calcul ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation, l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [1] qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. C'est cette méthode laquelle est basée le code de calcul que nous avons utilisé dans ce travail.

Dans ce travail nous nous sommes intéressées à la bicouche du graphène. Le graphène est un cristal constitué d'un plan d'atomes de carbone repartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille, est une couche mince de carbone pur, est un matériau fascinant, aux propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles.

Nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques du graphène par l'utilisation du code QUANTUM ESPRESSO. Qui emploie la DFT combinée avec les pseudo-potentiels. Ce code est caractérisé par son utilisation simple et rapide. Ainsi que par ces résultats précis dans le domaine de la physique des matériaux.

Le code QUANTUM ESPRESSO présente un moyen exact et moins coûteux pour la détermination des différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux.

Ce travail nous l'avons divisé en trois chapitres, plus une introduction générale, et une conclusion générale organisée comme suit :

Dans le premier chapitre nous rappelons quelques généralités sur les matériaux graphitiques, comme la structure cristallographique de graphène avec sa structure atomique, électronique, ainsi que quelques généralités sur les matériaux du type van der Waals est couronnée par l'état de l'art sur toutes les propriétés physiques et les applications de graphène.

Le second chapitre consacré à la représentation de la base théorique qui contient la densité fonctionnelle (DFT) avec les deux approximations (LDA, GGA) et les pseudo-potentiels.

Dans le dernier chapitre nous avons parlé du code utilisé, et présenté et discuté les résultats que nous avons obtenus.

Au final notre travail s'achève par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

1-1 QUELQUES GENERALITES SUR LES MATÉRIAUX GRAPHITIQUE

Les matériaux carbonés sont connus par l'Homme depuis des siècles sous leurs formes les plus courantes comme le graphite, le diamant ou encore le charbon. Vers la fin du XXe siècle, avec les avancées technologiques concernant notamment les moyens d'observation des matériaux à l'échelle nanométrique de nouvelles formes de carbone ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique [2]

Les physiciens de la matière condensée l'ont aussi très tôt étudié de manière théorique. A cause de la simplicité du graphène, P.R. WALLACE [3] propose en (1947) de le prendre pour fournit un calcul analytique de sa structure de bandes dans une étude consacrée au graphite (wallace, 1947). En 1956, McClure propose un modèle pour la fonction d'onde des électrons dans ce matériau (McClure, 1956). Dans le début des années 80, les chercheurs observent dans leurs équations que les électrons du graphène obéissent à l'équation de Dirac (DJVincenzo et Mele, 1984). On voit donc que, finalement, même sans existence réelle, le graphène était déjà bien étudié. Les expériences sont aussi souvent passées par lui à partir des années 70, mais bien peu considéraient la compréhension de la synthèse du graphène comme un but en soi [4]

En 1975, Van Bommel et al [5] avaient observé un « graphite monocouche » à la surface d'un substrat de SiC recuit sous ultraviolette, sans utiliser le terme de graphène. Le premier à donner le nom de graphène au monoplan atomique de carbone fut Boehm en 1986 [6]. Après la découverte des fullerènes en 1985 et des nanotubes en 1991, d'autres travaux théoriques qui cherchaient à étudier les propriétés électroniques de ces objets, ont indirectement contribué à une meilleure connaissance du graphène idéal [7].

En 2004, Konstantin Novoselov et Andre Geim [8] ont réussi, à fabriquer et à observer un seul plan de graphène suffisamment isolée de son environnement pour pouvoir être considérée comme libre. Pour ces travaux, ces deux chercheurs de l'université de Manchester ont reçu le prix Nobel de physique en 2010.

Le graphene est le dernier né de la famille des allotropes de l'élément C Il peut être vu comme une monocouche de graphite qui présente des propriétés remarquable, qui ont suscité l'intérêt à la fois de la communauté scientifique et des industriels. [4]

1-1-1 INTRODUCTION SUR LE GRAPHENE

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue de nombreuses autres formes (allotropies) du carbone. [9] ainsi le graphite de nos mines de crayon, fullerènes et les nanotubes de carbone découverts respectivement en 1885 et 1991 sont obtenus en refermant une feuille de graphène comme un ballon de football ou en l'enroulant sur elle-même. Pour ces travaux, ces deux chercheurs de l'université de Manchester ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 [4]. Le graphène s'est vite avéré être un matériau fascinant, aux propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. [9] Depuis 2004, il suscite un engouement extraordinaire et donne lieu à des recherches variées, Ce premier chapitre présente le graphène de manière générale, plus sa structure électronique puis quelque propriété et quelque application.

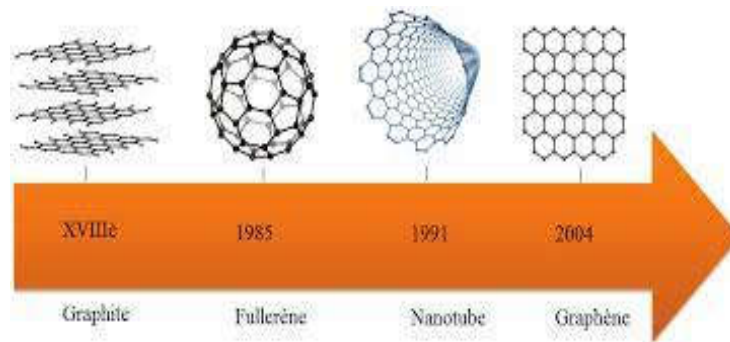


Figure (1) : Du graphite au graphène [10]

1-1-2 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU GRAPHENE

Le graphène est un arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau en nid d'abeilles. A partir du graphite, un matériau en 3 dimensions, on peut extraire un plan de graphène, En enroulant le graphène sur lui-même, tel un cylindre, on obtient les nanotubes de carbone, qui sont considérés comme étant des objets à une dimension, car leur diamètre est négligeable face à leur longueur ; en formant une sphère à partir du graphène, on obtient le fullerène, un objet à 0D. Pour tous ces matériaux, la structure de base est la même, mais les propriétés physiques diffèrent [4] comme suite Figure2

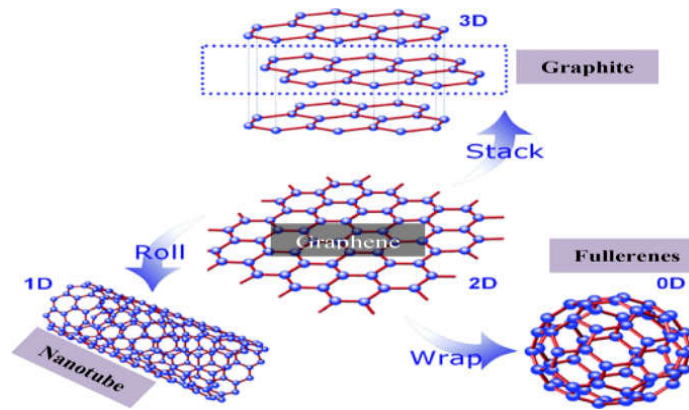


Figure (2) : Allotropes du graphene [11]

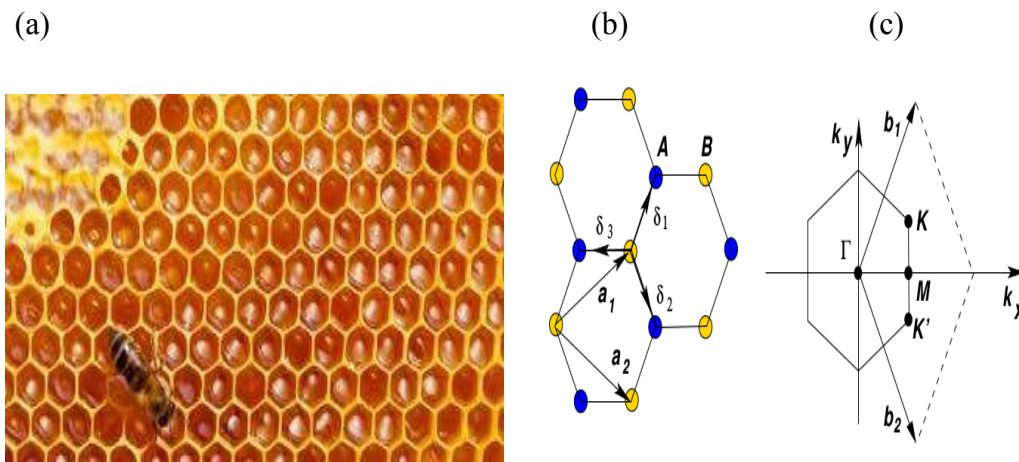


Figure (3) : (a) Observation du nid d'abeille dans un feuillet de graphene hexagonal [12]

(b) réseau direct du graphene.les vecteur a_1 et a_2 et les atomes A et B définissent le réseau de bravais.

(c) Réseau réciproque du graphene, les vecteur b_1 et b_2 définissent la 1^{ere} zone de brillouin.les cônes de Dirac sont situés aux points k et k' d'après Castro Neto et al [13]

Le graphene est composé d'une structure hexagonale comme illustré à la Figure 3 la structure n'est pas un treillis de Bravais mais un être vu comme un treillis triangle, avec une base de deux atomes par unité cellule. Le treillis vecteurs [13] Peut être écrit comme :

$$a_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3})$$

$$a_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3})$$

Où $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ est la distance carbone-carbone.

Les vecteurs de réseau réciproques sont donnés par :

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3})$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3})$$

D'une importance particulière pour la physique du graphène sont les deux points K et K' aux coins du graphène ; la Zone de Brillouin (BZ). [13]

Qui sont nommés Dirac points pour des raisons qui deviendront claires plus tard Figure 3

Leurs positions dans moment espace sont donnés par :

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right)$$

$$K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right)$$

Les trois vecteurs les plus proches voisins dans l'espace réel sont donné par :

$$\delta_1 = \frac{2}{a} (1, \sqrt{3})$$

$$\delta_2 = \frac{2}{a} (1, -\sqrt{3})$$

$$\delta_3 = -a (1, 0)$$

Tandis que les six deuxièmes voisins les plus proches sont situés à :

$$\delta'_1 = \pm a_1 ; \delta'_2 = \pm a_2 ; \delta'_3 = \pm (a_2 - a_1)$$

1-1-3 STRUCTURE ATOMIQUE ET ÉLECTRONIQUE DE GRAPHENE

Chaque atome de carbone possède six électrons autour du noyau, ces électrons occupent les orbitales $1s^2 2s^2 2p^2$. Les deux électrons $1s^2$ sont fortement liés au noyau, les autres électrons ce sont les électrons de valence. Ces électrons interviennent dans la liaison chimique et jouent un rôle très important d'une part dans les propriétés chimiques du matériau et d'autre part dans ces propriétés électriques. Un électron d'orbitale s et deux électrons d'orbitale p forment l'hybridation responsable sp^2 pour des liaisons sur le plan. [9]

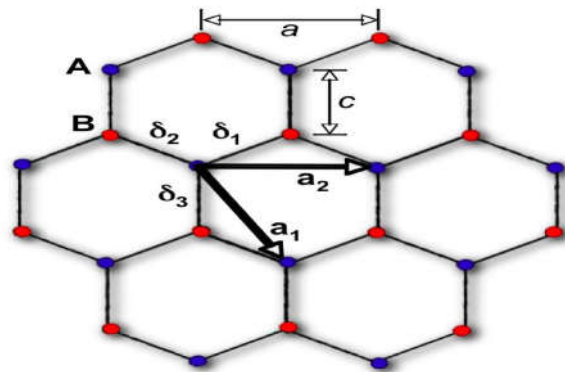


Figure (4) : structure cristalline du graphene [9]

Une combinaison linéaire des trois orbitales de valence $2s^2$; $2p_x$ et $2p_y$ va donner trois orbitales hybrides notés sp^2 pointant dans les trois directions du triangle équilatéral, ces trois orbitales hybrides forment les trois liaisons σ ; ces liaisons sont fortes ce qui donne et assure une bonne stabilité mécanique du graphene. La liaison formée par le recouvrement coaxial d'orbitales est très énergétique (> 348 kJ/mol). De ce fait, Il est très difficile de la dissocier, ce qui implique est conclu que le graphene est chimiquement inerte. [9]

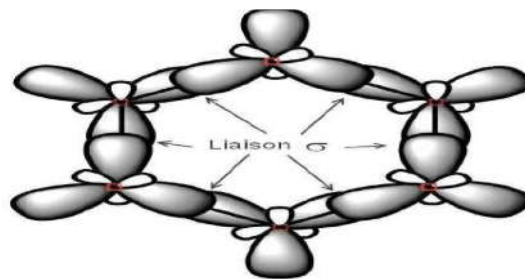


Figure (5): Illustration de la formation de liaison σ [9]

L'orbitale $2p_z$ non utilisée pour former les orbitales sp^2 assure la formation de la liaison π supplémentaire. Cette liaison π est perpendiculaire aux plans des trois orbitales sp^2 et elle est responsable de la conduction électrique dans le plan est des liaisons très faibles. Pour chaque atome de carbone présent dans la feuille de graphene il y a un électron libre impliqué dans la conduction. [9] Le faible recouvrement de ces orbitales implique que la liaison formée est moins énergétique (250 kJ/mol). De ce fait, elle est très facile à casser. C'est grâce à ce phénomène que les électrons de cette orbitale sont quasiment libres à se déplacer. Alors le graphene est un matériau de type gaz d'électron 2D naturel, qui rend la possibilité de fabriquer des transistors fonctionnant à haute fréquence. [9]

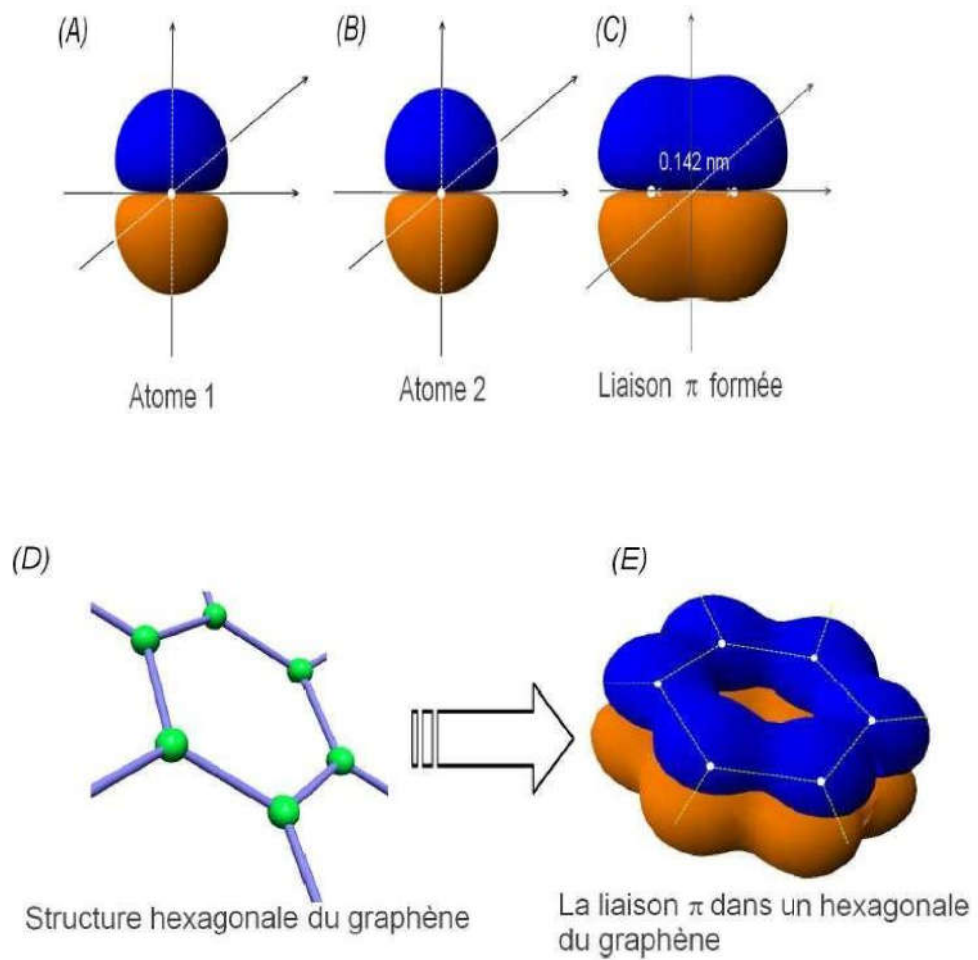


Figure (6): Illustration de la formation de la liaison π (A), (B) et (C) entre deux atomes de carbone. (D), (E) Dans une structure hexagonale de graphène [14]

1-2 QUELQUES GENERALITES SUR LES MATÉRIAUX TYPE VAN DER WAALS

Les hétéro structures de van der Waals constituées d'un empilement de matériaux 2D (graphene, dichalcogénures de métaux de transition, h-BN, phosphore, ...) font actuellement l'objet d'intenses recherches car il est possible d'ajuster leurs propriétés électroniques par un choix approprié des couches 2D les constituant et de l'ordre d'empilement. Dans ces hétéro structures, l'interaction aux interfaces est de type van der Waals du fait de l'absence de liaisons pendantes dans les couches adjacentes. Ces interactions de van der Waals sont habituellement supposées très faibles (quelques dizaines de meV) et avoir un effet négligeable sur les structures atomique et électronique des couches individuelles. Cependant, le désaccord de paramètre de maille ou la désorientation des cristaux associés à des recouvrements d'orbitales peuvent donner naissance à des fluctuations électroniques ou atomiques, et à de nouvelles propriétés physiques. Une étude approfondie des interactions de van der Waals dans ce type d'empilement est donc nécessaire pour comprendre et concevoir de nouvelles hétéro structures aux propriétés électroniques originales. [15]

Les chercheurs ont étudié l'effet des interactions de van der Waals sur les structures atomique et électronique de l'hétéro structure : MoSe₂ quelques feuillets de graphene/SiC. Cette hétéro structure a été fabriquée sous ultravide et à haute température (500°C) par épitaxie par jets moléculaires, ce qui garantit une grande propriété des interfaces. Cette structure de grande qualité a permis de montrer que l'interaction entre MoSe₂ et les feuillets de graphene n'est pas seulement de type van der Waals. Tout d'abord, la diffraction de rayons X en incidence rasante à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) a mis en lumière l'alignement des cristaux de MoSe₂ et de graphene. Aucun autre variant n'a pu être détecté, ce qui démontre la parfaite relation d'épitaxie de MoSe₂ sur graphene.

Des calculs ab initio, ont démontré l'existence d'un fort transfert de charge entre MoSe₂ et le graphene. Ce transfert de charge induit l'ouverture d'un gap dans les feuillets de graphene. Les chercheurs ont estimé la limite inférieure de ce gap à 250 meV. Ce qui correspond à la plus forte valeur rapportée à ce jour dans ce type de matériau.

Ces résultats démontrent donc que l'empilement de matériaux 2D dans une hétéro structure de type « van der Waals » peut potentiellement modifier les structures atomique et électronique des couches individuelles. Cette propriété peut donc être utilisée pour contrôler les propriétés physiques de couches 2D, par exemple l'ouverture d'un gap dans le graphène. [15]

1-2-1 NOTION SUR LE GRAPHITE

a) GRAPHITE MONOCOUCHE

La forme la plus stable de carbone pur à pression atmosphérique et à température ambiante est le graphite, bien qu'elle soit en générale trouvée sous une forme moins pure le charbon. Le graphite possède une structure lamellaire dont chacun des plans espace de 0.334 nm est constituée d'un réseau hexagonale (en nid d'abeille) d'atome de carbone. Les liaisons au sein des plans sont covalent, tandis que les liaisons inter planaire sont de type de van der Waals, donc faible, C'est pourquoi le graphite est facile à feuiller, chaque atome est lie a trois voisins, les orbitales moléculaire de ses liaisons sont de type sp^2 c'est-a dire que chaque électron lié se trouve dans un état combinés d'une orbitale atomique s et deux orbitales p ,Le quatrième électron de valence initialement dans l'orbitale atomique p_z qui est orthogonal aux plans graphitiques forme alors des liaisons faiblement localisées avec ses voisin du même plan ,Ce dernier électron peut participé à la conduction électrique de graphite.[14]

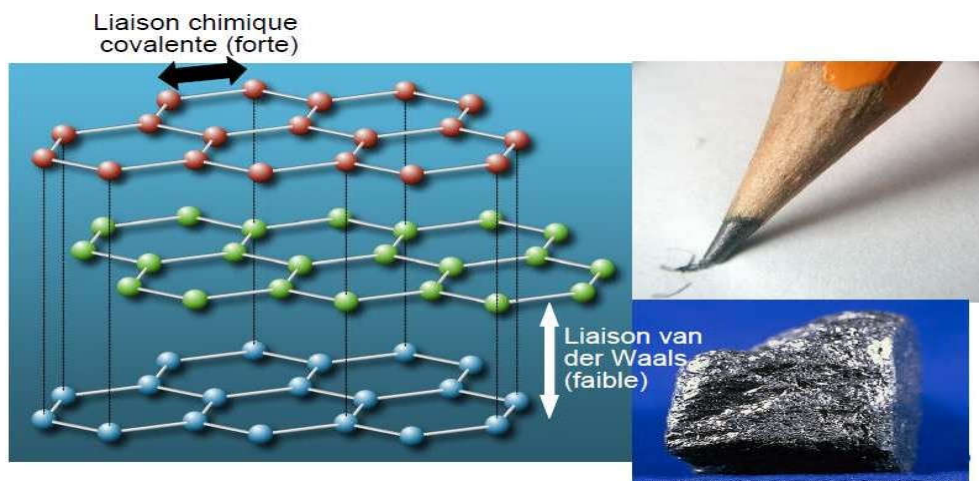


Figure (7) : structure de graphite monocouche [14]

b) GRAPHENE BICOUCHE

Le graphène bicouche est un empilement bernal de deux couches de graphène. Chaque couche est constituée de deux sous-réseaux A et B triangulaires. Dans le cas de l'empilement bernal, les sites B1 sont situés directement au-dessus des sites A2 tandis que les sites B2 sont situés au-dessus du centre du réseau hexagonal de la couche 1 inférieure. Le calcul de la structure électronique à l'aide d'un modèle de liaisons fortes fait intervenir 4 intégrales de recouvrement : y_0 le recouvrement entre deux sites A et B du même plan de graphène ; y_1 le recouvrement vertical entre deux sites dimères B1 et A2 ; y_3 le recouvrement entre l'orbitale non dimère d'un site d'une couche aux orbitales non dimères des sites les plus proches de l'autre couche ; y_4 le recouvrement entre l'orbitale dimère d'un site d'une couche aux orbitales non dimères des sites les plus proches de l'autre couche. b) Projection dans le plan (x,y) de la partie a) (voir la Figure 8).[16]

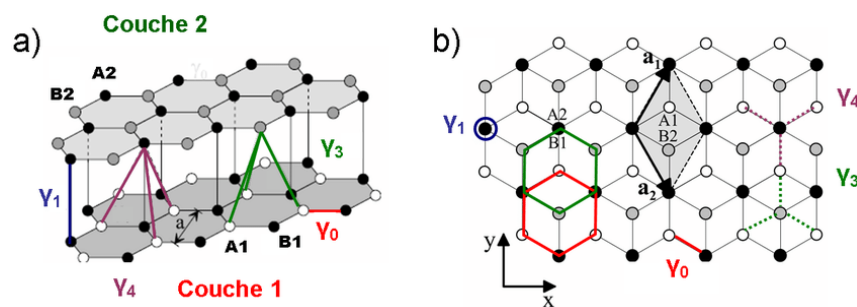


Figure (8) : Structure de graphite bicouches [16].

1-3 ETAT DE L'ART SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

1-3-1 PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

Le graphène est un matériau bidimensionnel cristallin, il est réalisé en carbone disposé sur une structure en nid d'abeille fabriqués à partir d'hexagones, les atomes de carbone d'où le graphène est constitué sont séparées par une distance $d = 1,42 \text{ \AA}$ [17]. Il est parmi les matériaux les plus forts dans la nature (200 fois plus résistant que l'acier et 6 fois plus légères) [18]. Le graphène est un semi-métal à gap nul, ses orbitales p devenu conjuguées à travers le plan, ainsi que ces électrons sont libres de se déplacer partout dans le plan orbitale délocalisé. Le graphène est constitué des deux sous-réseaux atomiques, ses deux paramètres de sa maille primitive sont [19] $a = b = 2,46 \text{ \AA}$. Le graphène est connu par une propriété très attirante qu'il possède des électrons au niveau de Fermi dont la masse est nulle (le seul système qui a des fermions de masse nulle, ce qui ; présente un intérêt sur la physique fondamentale), ainsi que l'effet Hall quantique à température ambiante. Ça nous montre que ce type est préférable pour l'électronique à haute fréquence. Concernant la vitesse de déplacement des électrons sur le graphène est de 1000 Km/s^{-1} (150 fois la vitesse sur le silicium). En plus de toutes ces propriétés incroyables, le graphène ouvre une grande utilisation pour le stockage d'énergie, à cause de sa grande résistance mécanique et chimique, de la finesse des feuilles de graphène, et de la très bonne conductivité [20].

1-3-2 STRUCTURE DE BANDES

L'étude conduite par WALLACE en 1947, permet de calculer la relation de dispersion des bandes π et π^* [3]. Appliquée au cas où le recouvrement entre orbitales voisines est faible. En prenant en compte deux orbitales p_z localisées sur les atomes A et B dans la maille élémentaire et un couplage seulement entre atomes premiers voisins. On définit par y_0 , l'intégrale de recouvrement entre les orbitales p_z des plus proches voisins. La maille élémentaire du graphène comporte deux atomes de carbone. Ces atomes ont un environnement différent et nous les noterons A et B. Parmi les 4 électrons de valence de chaque atome de carbone, trois électrons font partie des liaisons dans le plan. Nous considérerons seulement le quatrième électron qui se trouve dans une orbitale de type p_z . Pour la relation de dispersion, il faut résoudre l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien [4]

$$H = Hat + 4V(r)$$

Où Hat est l'hamiltonien atomique et $V(r)$ le champ cristallin. On obtient l'équation de dispersion 2D suivante :

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left[1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \right]^{1/2}$$

Où $\gamma_0 \approx 2,8$ e.

Les signes (+) et (-) correspondent respectivement aux bandes π^* anti-liantes et bandes π liantes [21]. On obtient alors deux bandes symétriques représentées sur la Figure 9 (a). La bande supérieure est la bande de conduction, et la bande inférieure la bande de valence. La structure de bande électronique du graphène est présentée en 3D sur la Figure 9 (b). On remarque que la relation de dispersion s'annule aux six coins, c'est-à-dire aux deux points non équivalents K et K' de la 1^{ère} zone de Brillouin réduite ; les bandes de conduction et de valence se touchent de façon ponctuelle en ces points (la bande interdite est nulle). Les deux bandes sont donc dégénérées en ces points particuliers. Le nombre d'états disponibles est égal au nombre de mailles élémentaires N dans le cristal multiplié par quatre (dégénérescence de vallée due à l'existence des deux points non équivalents K et K' et la dégénérescence de spin) donc on a $4N$ états [21,4].

Comme il y a deux électrons de conduction par maille dans le graphène en total on a $2N$ électrons, donc la bande de valence est totalement remplie et la bande de conduction est totalement vide [4]. La surface de Fermi se réduit alors à six points.

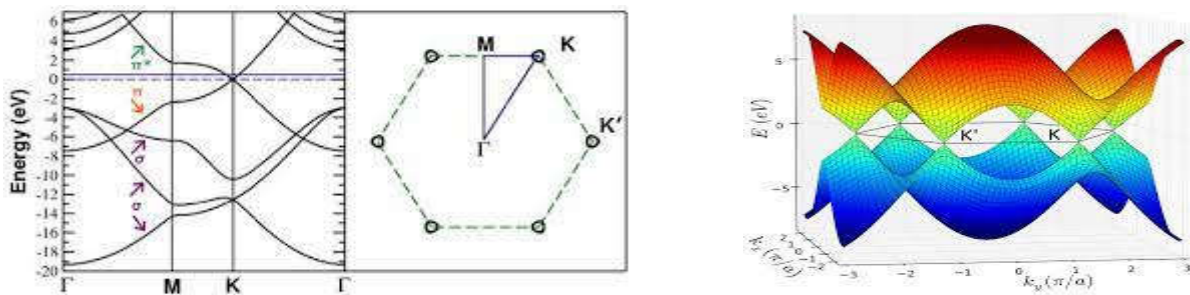


Figure (9) : a) La structure de bandes est représentée le long d'un trajet $\Gamma - M - K - \Gamma$ (b) La structure de bande électronique du graphène est présentée en 3D (E_k, k_x, k_z).

Donc nous pouvons dire que le graphène est un semi-conducteur au niveau de Fermi, La densité électronique est nulle. Ou de le prendre comme un semi-métal au point de contact entre les deux bandes (valence – conduction).

1-3-3 LES PROPRIÉTÉS DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

La structure cristalline de graphène lui confère une conductivité thermique exceptionnelle, La conductivité thermique d'un matériau résulte de l'échange de phonons, et du déplacement d'électrons dans le matériau.

Le déplacement d'électrons est le principal responsable de la conductivité thermique. [22]

Le graphène est le meilleur conducteur thermique connu jusqu'alors, elle dépasse celle de diamant. Cette conductivité mais une étude de 2010 montre qu'une monocouche de graphène exfoliée sur un substrat de silicium garde une conductivité supérieure à celle de cuivre. Cela constitue un atout supplémentaire pour des applications en électronique. [23]

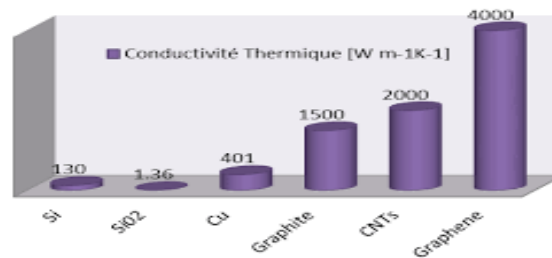


Figure (10) : Comparaison entre la conductivité thermique des matériaux utilisés dans la technologie des allotropes du graphène. [24]

1-3-4 LA DESCRIPTION DES PROPRIETES OPTIQUES

Une monocouche de graphene possède, expérimentalement une transmittance de 97.7% dans le domaine visible, soit une opacité de 2.3%. Théoriquement, la transmittance optique T est totalement en accord avec le résultat expérimental, elle est définie par l'équation suivante [9] :

$$T = \left(1 + \frac{1}{2\pi\alpha}\right)^{-2} = 97.7\%$$

Ou α est la constante de structure fine

$$\alpha = 2\pi e^2/hc = 1/137$$

Et e la charge électronique, C La vitesse de la lumière et h la constante de Planck. Les propriétés optiques du graphene sont plus fascinantes que les propriétés électroniques des quelles elles découlent. D'une part, la physique du système fait en sorte que l'absorption de la lumière sur une large gamme d'énergie peut être décrite en termes de constantes fondamentales. Des mesures ont montré que le graphene atténue la lumière visible d'environ 2.3%, c'est une diminution substantielle pour une seule couche atomique de matériau. [9]

1-3-5 LA DESCRIPTION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

La stabilité du graphene a surpris les physiciens. En effet, la théorie prévoit que les cristaux à deux dimensions ne peuvent pas exister, à moins qu'ils soient de taille limitée ou qu'ils contiennent de nombreux défauts cristallins, ce qui n'est pas le cas du graphene. [4] Des membranes de graphene suspendues ont été réalisées, ce qui démontre la stabilité du graphene même en l'absence de substrat. Ces membranes présentent cependant des ondulations, dont l'amplitude est de l'ordre du nanomètre et la longueur d'onde de l'ordre de 10 nanomètres. On pense aujourd'hui que ces défauts de planéité assurent la stabilité du graphene malgré l'absence de défauts cristallins. [4] La première mesure sur les propriétés mécaniques à été publiée en 2008. Le graphene à présenté un grand intérêt en raison de ces propriétés électroniques, mais il est aussi très remarquable en ce qui concerne ses propriétés mécaniques, ces propriétés découlent des liaisons covalentes qui sont formées entre les atomes de carbone, Les propriétés de résistance mécanique parlent d'une force de rupture de l'ordre de 40 Nm^{-1} , le graphène a une excellente stabilité, ce matériau est 100 fois plus résistant que l'acier.[9]

En plus de sa résistance mécanique, il à la particularité d'être le matériau le plus élastique avec une élasticité égale à 0.5 (Tpa) « Téra pascale » donc il peut se plié puis déplié [14].

1-4 LES APPLICATIONS DE GRAPHENE

Le graphène est mondialement connu pour ses propriétés remarquables, sa forme cristallographique et sa morphologie sous forme de feuillet épais de l'ordre d'un atome, lui permet d'intégrer la famille des matériaux 2D, les industriels ont depuis sa découverte, accentué la recherche autour du matériau. Des applications variées ont pu voir le jour, notamment en exploitant les performances électriques de graphene, plusieurs secteurs sont visés comme l'aéronautique l'automobile et la télécommunication [25]. Est un meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur, ainsi le matériau le plus dur du monde et plus malléable. En 2011, les ingénieurs de l'université northwestern ont découvert que les anodes en graphene conservaient beaucoup mieux l'énergie que les anodes de graphite avec un temps de chargement jusqu'à 10 fois plus rapide en mai dernier des chercheurs de l'université ont constaté que le graphene mélangé à de l'oxyde de vanadium (une solution relativement bon marché) peut servir à la création de cathodes de batteries qui se rechargent en 20s et conservent 90% de leur capacité même après mille cycle d'utilisation [26]. Et aussi probable que le graphene devienne également le matériau principal pour la fabrication future des Smartphone. Le graphene pourra nous aider à exploiter l'énergie (solaire, électrique). En 2013 les chercheurs de la Michigan Technological université ont constaté que le graphene pourrait alimenter les cellules solaires et remplacer le platine. Je possède une conductivité et une activité catalytique nécessaire pour exploiter et transformer l'énergie solaire sans pour autant perdre son rendement. Un numéro de mars 2012 du magazine nature a prédit que le graphene pourrait être utilisé pour créer des implants bioniques. Aravind vijarghavan de l'université Manchester a dit que le graphene pourrait interagir avec le système biologique d'un individu. [26]. Les applications du graphene sont pratiquement infinies faisant de lui un matériau extraordinaire très convoité pour des applications dans divers domaine industriels.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [2] Lucie Speyer, Thèse de docteur, « Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques », de l'université de Lorraine (2016).
- [3] P.R.WALLACE. The band theory of graphite. *PHYSICAL REVIEW*, page 623, MAY 1947.
- [4] W.AGGOUNE, « Etude par simulation numérique des propriétés électroniques du graphène et du silicène », Université de Bejaia (2012/2013).
- [5] A.J. VAN BOMMEL, J.E. CROMBEEN, and A. VAN TOOREN. Leed and Auger electron observations of the Si(0001) surface. *Surface Science*, 48, 463-472 (1975).
- [6] MOREAU Eléonore. *ELABORATION DE GRAPHENE PAR EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES ET CARACTERISATION*. PhD thesis, L'université de Lille 1, 2011.
- [7] Varchon François. *Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium*. PhD thesis, L'université JOSEPH FOURIER, 2008.
- [8] K. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (5696), 666-669. (2004).
- [9] D.Seghour, « d'Etude des propriétés physiques du graphène Calcul ab initio », Université B.B.Arreridj, (2020/2021).
- [10] Ab.Dhahri, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteur à base de « graphène » et de polysaccharides », Université Lyon 1 et Monastir (2017).
- [11] Anwar,A.,et al 32,1-38(2022).<https://doi.org/10.1007/s42823-021-00272-z>.
- [12] Sciences et avenir.fr.
- [13] A.H.Castro. Neto et al, *Rev.Mod.Phys.*81, 109. (2009).
- [14] F.Baghdadi, Master Académique Etude de graphène et de GrFET 2015/2016 Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [15] Laboratoire modélisation et exploration des matériaux MEM.

- [16] Fabrice IACOVELLA thèse de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE 3 (2015).
- [17] R.OUAZAR et S.LAHOUM, « Le graphene et ses applications en électronique » Université T-Ouzou (2017/2018).
- [18] M.Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K. Loh, H. Zhang, The chemistry of two dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, Nat. Chem. 5 (2013) 263–275.
- [19] H. Terrones, F. Lopez-Urias, M. Terrones, Novel hetero-layered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal sulfides and diselenides, Sci. Rep. 3 (2013) 1549.
- [20] R.HAMCHAOUI et A.LASMI, « Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques du silicene et silicane », Université de Bejaia (2019/2020).
- [21] sean-Marie Poumirol. *Étude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétiques intenses*. PhD thesis, L'université de Toulouse, 2011.
- [22] Ferralis Nicola. Probing mechanical properties of graphene with raman spectroscopy. *REVIEW*, page 5149, June 2010.
- [23] Jean –Marc et al, « graphene »,Encyclopaedia Universalis [en ligne],consulté le 24 juin 2022.URL :<https://www.Universalis.fr/encyclopedie/graphene/>.
- [24] Mazzamuto Fulvio. *Étude théorique des propriétés thermiques et thermoélectriques des nanorubans de graphène*. PhD thesis, L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI, 2011.
- [25] Published: june8, 2021 7.30pm SAST Thibaut lalire, IMT mines Alés – Institut Mines Télécom.
- [26] Arnaud Lefebvre, « 5 applications du graphene, le super-matériau du futur », publier sur Business AM, mercredi 25 juin 2014 à 21 :00.

CHAPITRE 2

2 LE CALCUL AB INITIO

2-1 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

En 1927, Thomas et Fermi [1] développent un premier modèle de la DFT. Il s'agit d'une approche statistique permettant d'obtenir une approximation de la distribution électronique autour d'un atome. Le modèle ne tient pas compte des termes d'échange et de corrélation électronique ceci est l'approximation statistique inhérente au modèle limitant le degré de précision de l'approche. En 1954, Gaspar parvient à un résultat majeur, à la DFT moderne, à partir de l'approche de Hartree-Fock [2,3] et Slater [4]. L'article passe malheureusement inaperçu à l'ouest. Il faudra attendre le milieu des années 1960 pour que soient posées les bases théoriques de l'approche moderne de la DFT par Hohenberg, Kohn et Sham [5,6].

En 1965, il est devenu possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs électrons. Il faut donc utiliser une méthode nécessairement approximative mais la plus précise possible, tenant compte des moyens informatiques dont on dispose et des buts recherchés. [7]

Cette théorie qui a valu à W.Kohn le prix Nobel de chimie en 1998. [8]

2-1-1 L'EQUATION DE SCHRÖDINGER

Nous considérons le cristal comme un système atomique, l'étude de ses propriétés passe par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i\}, t) \quad (\text{II.1})$$

H est l'opérateur Hamiltonien du système.

ψ Sa fonction propre du système

\hat{H} Totale est donnée par :

$$[\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n,e} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}]\psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i\}) = \varepsilon\psi(\{\vec{R}_j\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.2})$$

Avec ε est l'énergie de l'état fondamental.

\hat{T}_n Est l'énergie cinétique des noyaux.

\hat{T}_e Est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{n,e}$ Est l'interaction répulsive (électron – noyaux)

$\hat{V}_{e,e}$ Est l'interaction répulsive (électron – électron)

$\hat{V}_{n,n}$ Est l'interaction répulsive (noyaux- noyaux)

$$\hat{T}_n = \sum_J^M -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_J}^2}{2M_n}$$

$$\hat{T}_e = \sum_I^N -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_I}^2}{2M_e}$$

$$\hat{V}_{n,e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

$$\hat{V}_{e,e} = +\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\hat{V}_{n,n} = +\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

M_e Est la masse de l'électron.

M_n Est la masse du noyau.

e Est la charge de l'électron.

r_i, r_j Définisse les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

R_i, R_j Définisse les positions des noyaux (i) et (j) respectivement.

Z_i, z_j sont les nombre atomique des noyaux.

Comme nous avons vu l'équation de Schrödinger contient un grand nombre des variables ce qui la rend difficile a résoudre de façon analytique et donc des approximations sont nécessaires :

2-1-2 L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [9], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux, l'énergie potentielle noyaux– noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. [10] On a alors

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

On a réussi de réduire la complexité du problème. Mais reste toujours que l'équation difficile, Donc on est besoin d'autres approximations :

$$\begin{aligned} & T_n = 0 \\ & [\hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,e} + (\hat{V}_{n,n} = C^{ste})] \varphi(\vec{r}; R) = E(R) \varphi(\vec{r}; R) \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

S'écrit comme :

$$\sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2M_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.5})$$

E_e Représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes.

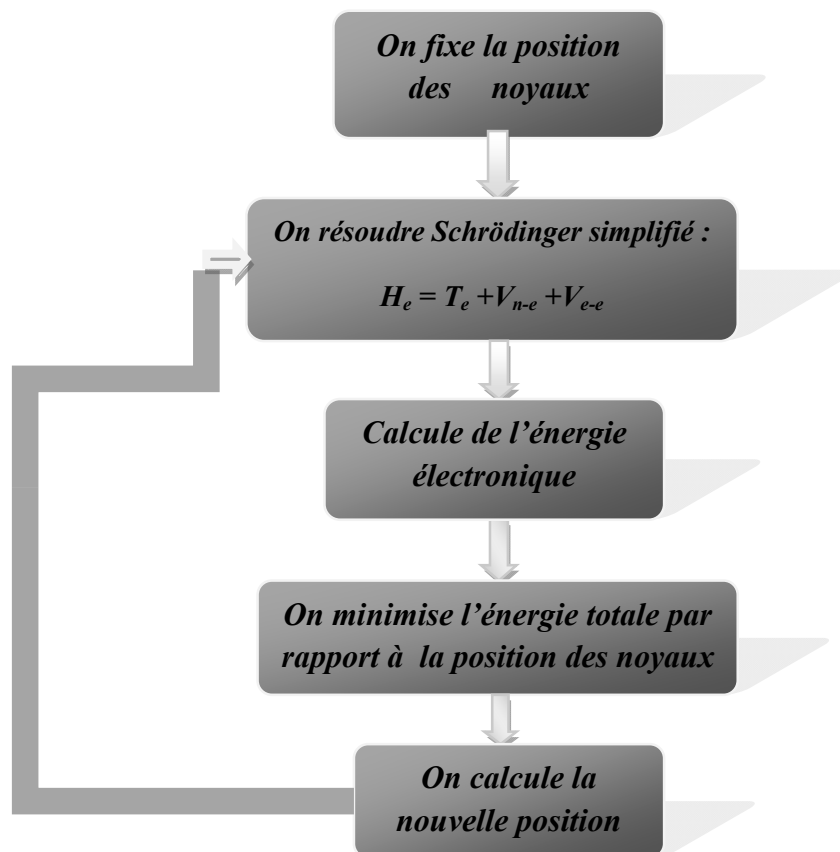


Figure (1) : Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer [11]

Cette approximation réduit significativement le nombre de variables nécessaire pour décrire la fonction Ψ .

2-1-3 APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

Dans cette approximation nous considérons que chaque électron se déplace dans un potentiel créé par les autres électrons et noyaux.

Dans ce cas on exprime la fonction d'onde globale comme suit : [12,11]

$$\Psi (r^{\vec{1}} \dots \dots r^{\vec{N}}) \tag{II.6}$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1 (\vec{r}_1) \Psi_2 (\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \tag{II.7}$$

L'idée de Hartree est de réduire le problème à celui d'une seule particule.

L'équation de Schrödinger à une particule s'écrit comme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

D'après Hartree nous pouvons dire que les électrons se déplacent dans un potentiel électrostatique $V_H(\vec{r})$

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.9})$$

$$\rho(\vec{r}') = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (\text{II.10})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(r\vec{r}) = V_{e-n}(r\vec{r}) + V_H(r\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Nous récrivons équation de Schrödinger comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (\text{II.12})$$

En 1930, Fock [2] a montré que la fonction d'onde de Hartree [3] ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. [11]

$$\Psi(r_1, r_2, r_3 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_2) \\ \Psi_1(r_N) \Psi_2(r_N) \dots \Psi_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est une constante de normalisation.

On obtient ainsi les équations de Hartree –Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{e-n} + U(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + V_{exch} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

$$V_{exch} \Psi_i(\vec{r}) = - \sum_j \int d\vec{r}_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi_i^*(\vec{r}_j) \Psi_i(\vec{r}_j) \Psi_j(\vec{r}_j) \delta_{\text{sis}j} \quad (\text{II.15})$$

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \left[\int \frac{dr'^3}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \right] \Psi_j(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.16})$$

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes à faible nombre d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer [13 ,11]

2-1-4 THEOREME DE HOHENBERG ET KOHN

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg [6] et Kohn (1964) [5]. Les deux théorèmes sont :

- a) **Premier théorème** l'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

L'énergie s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr^3 \quad (\text{II.18})$$

$V_{\text{ext}}(r)$ Présente le potentiel externe agissant sur les particules

$F[\rho(\vec{r})]$ Présente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V_{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad (\text{II.19})$$

T présente l'énergie cinétique.

b) **Deuxième théorème** l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exact de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$

$$E_0 = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.20})$$

Hohenberg et kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$. Et toutes des autres propriétés aussi une fonctionnelle de cette densité l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnel. [10]

2-1-5 EQUATIONS DE KOHN ET SHAM

En 1965, Kohn et Sham [5] ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_i décrit un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r^{\rightarrow})$. [11]

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [11]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

$\Psi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde de l'électron i

$V_{\text{ion}}(\vec{r})$ Présente le potentiel ionique.

$V_{\text{H}}(\vec{r})$ Présente le terme de *Hartree* donné par :

$$V_{\text{H}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.22})$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de

La forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{\text{xc}}(\rho(\vec{r}))}{\partial(\rho(\vec{r}))} \quad (\text{II.25})$$

La densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.26})$$

Ainsi, Kohn et Sham [5], ont donc introduit un système fictif de particules. Ils ont émit l'hypothèse qu'on peut assimiler un système à plusieurs électrons en interaction à un système d'électrons sans interactions se mouvant dans le potentiel crée par tous les autres électrons, tel que les états électroniques occupés génèrent une densité de charge à l'état fondamental égale à celle générée par le système d'électrons en interaction. En introduisant l'approximation du potentiel effectif, Kohn et Sham, ont transformée le problème a plusieurs Corps en un système d'équation mono électronique effective pendant l'opérateur Hamiltonien contient la fonctionnelle $V_{\text{xc}}\rho(\vec{r})$ qui reste inconnue la recherche d'une fonctionnelle $E_{\text{xc}}[n(\vec{r})]$ construite le grand défi de la DFT. [11]

Quelque approximation ont été proposées ce sont l'approximation de la densité locale (LDA) et L'approximation du gradient généralisé (GGA).

2-1-6 APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA)

La première approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation consiste à supposer le système comme étant un gaz uniforme d'électrons (un système dans lequel les électrons se déplacent dans une distribution de charges positives de manière à ce que l'ensemble soit neutre) Il s'agit de l'approximation de la densité locale (LDA). Elle a été introduite indirectement par Slater en 1951, avant que la DFT ne soit développée. Il fallut un certain temps avant que l'approximation introduite par Slater, une moyenne pondérée sur le terme d'échange de l'approche de Hartree-Fock [2,3] fut reconnue comme la LDA moderne. Les travaux de Gaspar sont également considérés comme absolument précurseurs. [7]

L'énergie d'échange-corrélation dans LDA s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) Exc(\rho(r)) dr \quad (II.27)$$

Avec :

$$Exc(\rho(r)) = Ex(\rho(r)) + Ec(\rho(r)) \quad (II.28)$$

L'énergie d'échange-corrélation, qu'on peut décomposer en deux parties. Il s'agit de l'énergie d'échange-corrélation par particule dans le cas d'un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ La forme exacte de l'énergie d'échange, $E(\rho(\vec{r}))$, a été obtenue par Bloch et Dirac à la fin des années 1920. Elle s'écrit :

$$X(\rho(r)) = -\frac{3}{4} ((3\rho(\vec{r}))/\pi)^{1/3} \quad (II.29)$$

LDA est exacte dans la mesure où la densité est élevée, ou lorsque la densité de charge varie lentement dans l'espace. Cette approximation donne d'excellents résultats, en dépit de sa très grande simplicité, notamment pour les matériaux faiblement corrélés comme les semi-conducteurs et les métaux simples. Ses inconvénients majeurs sont dus à une large surestimation de l'énergie de cohésion ou de l'énergie de liaison dans le cas des molécules, une sous-estimation systématique des longueurs de liaison, et une incapacité à décrire correctement les matériaux fortement corrélés comme les oxydes de métaux de transition.[7]

2-1-7 APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA)

Afin de se rapprocher de la description du système réel, il convient d'aller au-delà de la LDA. D'une manière logique, cela peut se faire en incluant plus d'information à propos de la densité de charge réelle. Par exemple, l'approximation du gradient généralisé (généralise gradient approximation en anglais, soit GGA) consiste à prendre en compte le gradient de la densité électronique, $\nabla\rho(r)$, afin de décrire les hétérogénéités de la densité de charge réelle. On inclut ainsi une correction non-locale, et les fonctions d'échange-corrélation dépendent alors à la fois de la densité en chaque point. [7]

Dans l'approximation du gradient généralisée, l'énergie d'échange s'écrit généralement :

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \int F(s) \rho^{4/3}(r) dr \quad (\text{II.30})$$

$$s(r) = \nabla\rho(r)/\rho^{3/4}(r) \quad (\text{II.31})$$

$S(r)$ est une grandeur adimensionnelle appelée gradient de densité réduit. Différentes approches sont considérées pour la fonction $F(s)$, basées sur l'énergie d'échange des gaz rares ou sur un développement en fonctions rationnelles des puissances de $s(r)$. Les fonctionnelles GGA permettent d'obtenir de très bons résultats dans la description de l'état fondamental de molécules. [7]

2-2 METHODE DE CALCUL DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE

2-2-1 PSEUDOS POTENTIELS

Pour comprendre les différentes propriétés des solides, il est nécessaire d'étudier le comportement des électrons, et ceci est en lien direct avec les méthodes de calcul qu'on classe en trois groupes : Les méthodes empiriques, semi empiriques et enfin celles dites ab-initio, qui est basée sur la technique des pseudos potentiels.

La technique du pseudo potentiel, introduite pour la première fois par Fermi (1934) s'est avérée très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Hellman a proposé par la suite une approximation du pseudo potentiel utilisé dans les métaux alcalins. Plusieurs autres suggestions sont apparues dans la littérature des états solides mais c'est à partir des années cinquante que la théorie de la matière condensée a connu une évolution rapide.

Le pseudo potentiel a été utilisé pour première fois en (1958) pour le calcul de la relation de dispersion $E(k)$ et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques [14].

Un pseudo potentiel tient compte de toutes les interactions entre les électrons de valence et le cœur ionique. Il facilite la résolution numérique de l'équation de Schrödinger et abaisse le nombre d'ondes planes nécessaires pour représenter correctement les fonctions Bloch. Une variante de cette méthode appelée, méthode empirique du pseudo potentiel, utilise les données expérimentales telles que le spectre de réflexion ou encore le spectre de la partie imaginaire du constant diélectrique. [15]

Le concept de base d'un pseudo potentiel (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [16] l'approche (PP) est basée au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel [17]. Les essais qui ont été effectués sur divers types des matériaux prouvent que cette méthode est extrêmement précise, efficace et raisonnablement rapide pour la simulation. [18,11] Cependant, l'augmentation de la taille des atomes d'une part et la localisation des orbitales.

2-2-2 LE PRINCIPE DE PSEUDO POTENTIEL

L'approche du pseudo-potentiel (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques, dans le cadre de la DFT. Elle est basée sur un couplage d'ondes planes et de PP, via une technique de transformée de Fourier. Cette méthode est extrêmement précise, et raisonnablement rapide (faisant abstraction des électrons de cœur) pour la modélisation des matériaux. Dans les méthodes PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs codes comme SIESTA, ABINIT, VASP, CASTEP, et par principale et le code QUANTUM ESPRESSO utilisés dans ce travail. Cette méthode de calcul considère seulement les électrons de valences. Les électrons de cœur sont supposés être bloqués dans une configuration atomique et les électrons de valence circulent sous un faible potentiel. Autrement dit, le pseudo-potentiel permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque type d'atome qui seront pris en compte explicitement pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs [11]

2-2-3 LES MODELES DES PSEUDOS POTENTIELS

Le théorème de l'annulation et les démonstrations analytiques basées sur le pseudo potentiel de Phillips-Klein man servaient de base pour expliquer comment la structure électronique d'un système réel peut être décrite par la méthode N.F.E.M ou par un faible potentiel. Cependant, l'approche de Phillips-Klein man n'a pas une large application comme méthode de calcul pour obtenir la structure de bande d'un cristal. Ce qui fait que des modèles et des potentiels empiriques furent utilisés pour « ajuster » les propriétés observées et résoudre ensuite un certain nombre de problèmes. Dans certains cas, le modèle de potentiel est ajusté par rapport aux données atomiques expérimentales, ensuite, il est utilisé pour le calcul de la structure de bandes d'un solide [19,11]

Deux variantes de cette méthode ont pris naissance :

1. la première, appelée méthode du pseudo-potentiel local, qui ne tient pas compte de l'effet du cœur ionique,
2. la seconde, appelée méthode du pseudo-potentiel non local, qui prend en considération l'effet du cœur ionique. [7]

a) Le modèle local

Le modèle le plus simple consiste en un potentiel local dépendant de la variable r , et pour ce fait plusieurs formes de potentiels ont été proposées. Le premier modèle [11] consiste en un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur. Une forme de ce potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z_e}{r}, & r > r_c \\ -\frac{Z_e}{r_c}, & r \geq r_c \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Où

Z_e Est la valence atomique

r_c : Est le paramètre utilisé pour ajuster les données atomiques.

Heine et Aberenkov ont introduit plus de flexibilité pour cet ajustement par l'introduction d'un potentiel à considérée comme constant dans la région du cœur. Dans ce cas, la forme du potentiel sera :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z_e}{r}, & r > r_c \\ A, & r \geq r_c \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Enfin Ashcroft proposa une autre forme de potentiel similaire et qui est beaucoup utilisé, c'est le potentiel des cœurs inoccupés donné par :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z_e}{r}, & r > r_c \\ 0, & r \geq r_c \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

b) Le modèle non local

De la même façon, le pseudo potentiel peut être non local en choisissant des constantes différentes dans la région du cœur pour chaque valeur du nombre quantique. La dépendance en énergie peut être ainsi incluse en remplaçant la constante A par $A_l(E)$. On peut donc écrire le pseudo potentiel non local sous la forme suivante [11]

$$V_{NL}(r) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (\text{II.35})$$

Où : $A_l(E)$ appelée énergie des états profonds, est la constante de la dépendance du pseudo potentiel en énergie des états du cœur. P_l est l'opérateur de projection de la 1^{ère} composante des moments angulaires. $f_l(r)$ est la fonction qui présente l'effet de l'état du cœur, elle peut avoir plusieurs formes. Parmi elles celle d'Ashcroft, Heine-Abarenkov et la forme de Gauss.

$$f_l(r, E) = A_l(E) f_l(r) P_l \quad (\text{II.36})$$

Où $A_l(E)$ est la constante de la dépendance du pseudo potentiel en énergie des états du cœur, $f_l(r)$ est la fonction simulant les effets des états du cœur P_l est l'opérateur de projection de la 1^{ère} composante du moment angulaire. Parmi les types des pseudos potentiels ab initio utilisées dans les calculs la bande et les densités on trouve les pseudos potentiels à norme conservée et le pseudo ultra-doux expliquer comme suit :

2-2-4 LES PSEUDOSPOTENTIELS A NORME CONSERVEE

Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudos potentiels ab initio. Il a été étudié dans les années 1970. Car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Un pseudo potentiel est construit à partir d'états atomiques pour être utilisé dans un solide. Comme l'énergie du système est une fonction de la densité, il est alors nécessaire pour décrire précisément que la pseudo-fonction d'onde au-delà du cœur génère la même densité que la vraie d'onde.

Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. Cette idée conduit à définir un ensemble de critères à la construction d'un bon pseudo potentiel « ab initio » [7]

2-2-5 PSEUDO POTENTIEL ULTRA-DOUX OU ULTRA-SOFT

L'énergie de coupure très élevée est nécessaire pour d'écrire les orbitales liantes, l'utilisation des pseudos potentiels a norme conservée est très couteuse, par contre le pseudo potentiel ultra-doux ne respectent pas la conservation de la norme ou les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés USPP (Ultra-Soft Pseudo Potentiel), mais elles sont autorisées à être aussi lisses que possible à l'intérieur de rc . Afin de permettre ce dernier point la contrainte de norme est abandonnée, leurs avantages principaux, par rapport à ceux norme conservée, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'onde planes inférieure et donc une énergie de coupure également très inférieure. [7]

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.P. Feynman, N. Metropolis et E. Teller : Equations of state of elements based on the generalized Fermi-Thomas theory. *Phys. Rev.*, 75:1561–1573, 1949.
- [2] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126-148.
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89; *ibid* 24 (1928) 111.
- [4] J.C. Slater, *Phys. Rev*, 51, 846 (1937)
- [5] W. Kohn and L.J.Sham, *Phys.Rev*, B140, 1133, (1965).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [7] D.Seghour, « Etude des propriétés physique du graphene, calcul ab initio », Université Bordj-Bou-Argeridj (2020/2021).
- [8] Florent Tournus Etude du dopage de matériaux covalents nanostructures l'université Claude Bernard Lyon 2003.
- [9] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann.Phys.*87, 457 (1927).
- [10] W.Louafi, O.Heddad, « initiation au calcul des propriétés structurales et mécaniques des oxydes ternaires », Université Batna 1 (2016/2017).
- [11] S. Boudjellal, « Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de Co₂MnSi et Co₂TiSi », Université de M'sila Juin 2014.
- [12] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [13] E. Ordoñez-Reagil, R. Drot, E. Simoni, *J. Coll. Int. Sci.* 263 (2003) 391-399.
- [14] F. Knider, These de doctorat « Etude ab initio de la résistivité de l'aluminium, le sodium, le plomb et le manganèse en phase liquide », Université de Metz 2007.
- [15] veithen marck, « Etude ab initio des propriétés diélectriques et dynamiques du niobate de lithium », Université de LieGe 2001.
- [16] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16317-16320.

BIBLIOGRAPHIE

[17] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. 64 (1992)1045-1097.

[18] [Http: //www.icmab.es/siesta/](http://www.icmab.es/siesta/).

[19] I.V.Abarenkov and V.Heine, Phil. Mag. 12 (1965) 529.

CHAPITRE 3

3- INTRODUCTION

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales et électroniques telles que les structures de bandes et les densités des états électroniques du graphène et des bicouches de graphène. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code Quantum Espresso [1] Les calculs sont effectués de façon auto cohérente. Celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence dans le cadre de la méthode pseudo-potential et des ondes planes. Pour le potentiel d'échange-corrélation, le code utilise la GGA et la LDA et l'échantillonnage de la zone de Brillouin(BZ) est effectué en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul. [2]

3-1 CODE DE CALCULS QUANTUM ESPRESSO

Quantum Espresso [1] est une suite de codes de calcul pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des supercellules.

Quantum Espresso [1] peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés Ultra-soft (USPPs). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles LDA, GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, méta-GGA et fonctionnelles hybrides.

Les calculs self consistent se font à l'aide du programme PWscf et se font de manière itératives au sein du programme. [3]

3-1-1 SIMULATION DE BASE

Parmi les simulations de base qui pouvant être réalisées avec Quantum Espresso, nous citons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham [4] pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.

- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le Couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire ab initio.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT) qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouge ...etc.
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Et le code Quantum Espresso possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en développement telle que la (TDFT). [3]

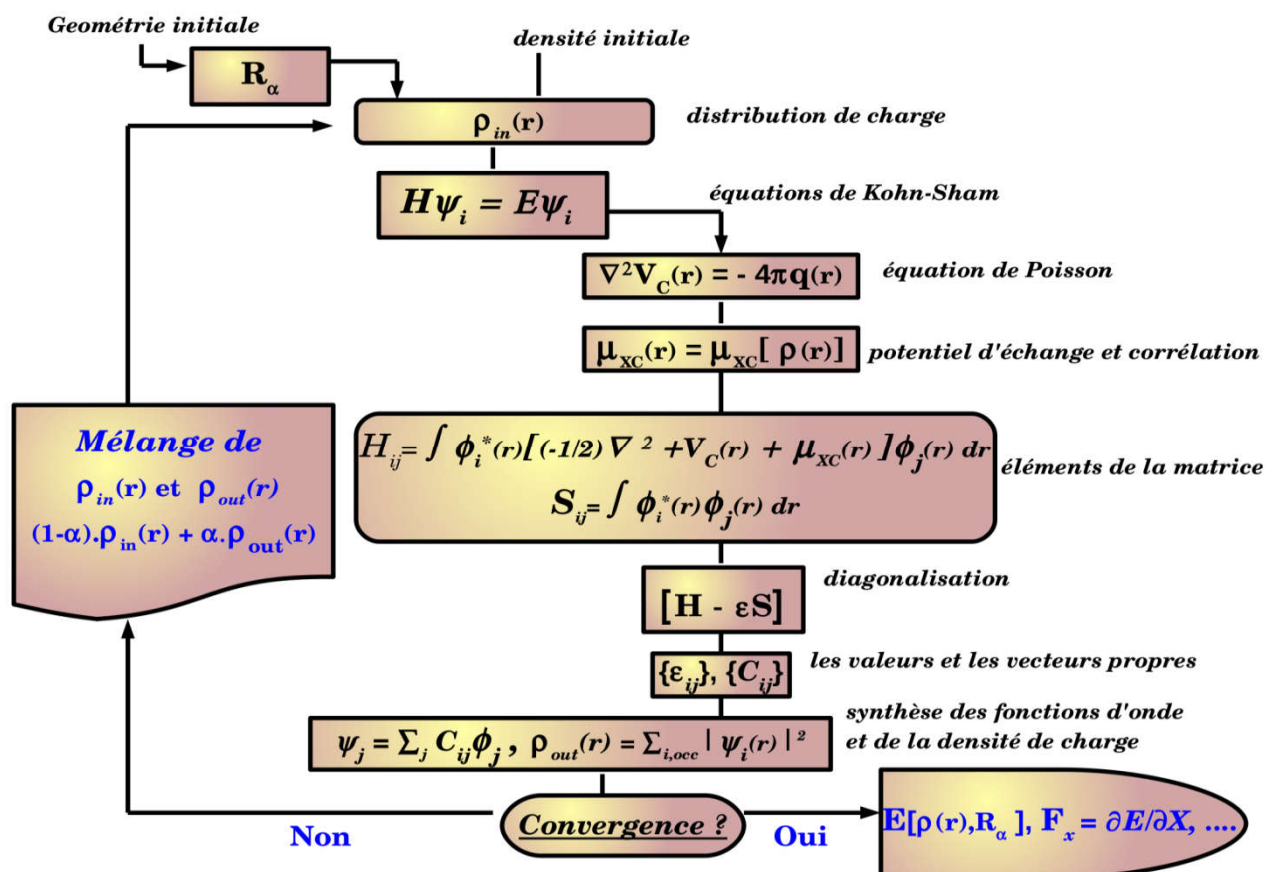


Figure (1) : schéma typique des calculs de structure électronique. Ce cycle représente la procédure auto-cohérente de résolution des équations de Kohn-Sham .la diagonalisation de la matrice peut-être faite soit par diagonalisation explicite soit par des procédures itératives. [5]

3-2 L'ALGORITHME DU PWSCF

3-2-1 PREPARATION DES FICHIERS D'ENTREE (INPUT.IN)

C'est un fichier écrit en langage fortran avec un éditeur de texte approprié englobant tous les paramètres physiques des matériaux à étudiés tel que le paramètre de maille (celldm), l'énergie de coupure (ecutwfc), les pseudo-potentiels PP utilisés dans le calcul ainsi que leurs types (LDA ou GGA) et les méthodes de calcul de la densité électroniques. Il contient aussi les positions les masses atomiques de chaque élément et enfin les vecteurs d'ondes K de la première zone de Brillouin. Ce fichier est indispensable pour le lancement de calcul. [2]

Nous donnons un exemple des fichiers utilisés dans le calcul des énergies d'équilibre :

```

1 &CONTROL
2 calculation = "vc-relax",
3 pseudo_dir = "/home/materiaux/Documents/qe-7.0/pseudo",
4 prefix='grafen',
5 tstress = .true.
6 tprnfor = .true.
7 outdir = './',
8 nstep = 4000
9 forc_conv_thr = 3.89D-5
10 verbosity = 'high',
11 /
12 &SYSTEM
13ibrav = 4,
14 celldm(1)= 4.6411700000,
15 celldm(3) = 6.107490137,
16 nat = 2,
17 ntyp = 1,
18 ecutwfc = 90.00,
19 occupations = 'fixed'
20 smearing = 'm-p',
21 /
22 &ELECTRONS
23 mixing_mode = 'plain',
24 diagonalization = 'david',
25 conv_thr = 1.0-8,
26 mixing_beta = 0.700,
27
28 /
29 &IONS
30 ion_dynamics = 'bfgs',
31 /
32 &CELL
33 cell_dynamics = 'bfgs',
34 cell_dofree='2Dxy'
35
36 /
37 /
38 ATOMIC_SPECIES
39 C 12.0107 C_gga.upf
40 ATOMIC_POSITIONS {crystal}
41 C 0.00000000 0.000000000 0.00000000
42 C 0.33333333 0.6666666666 0.00000000
43 K_POINTS {automatic}
44 15 15 1 0 0 0

```

Figure (2) : fichier d'entrée input.in

Il y a un fichier d'entrée 'file.in' et un fichier de sortie 'file.out' contenant les résultats obtenus. Pour visualiser les structures atomiques à partir des fichiers d'entrée, sortie, nous utilisons le code Xcrysden.

3-2-2 PROGRAMME XCRYSDEN

Est un programme de visualisation de structures cristallines et moléculaires visant à afficher des surfaces et des contours, qui peuvent être superposés à des structures cristallines et soumis à une rotation et à une manipulation interactives. Il fonctionne sous GNU / Linux. [2]

a) STRUCTURE VISUALISEE AVEC XCRYSDEN

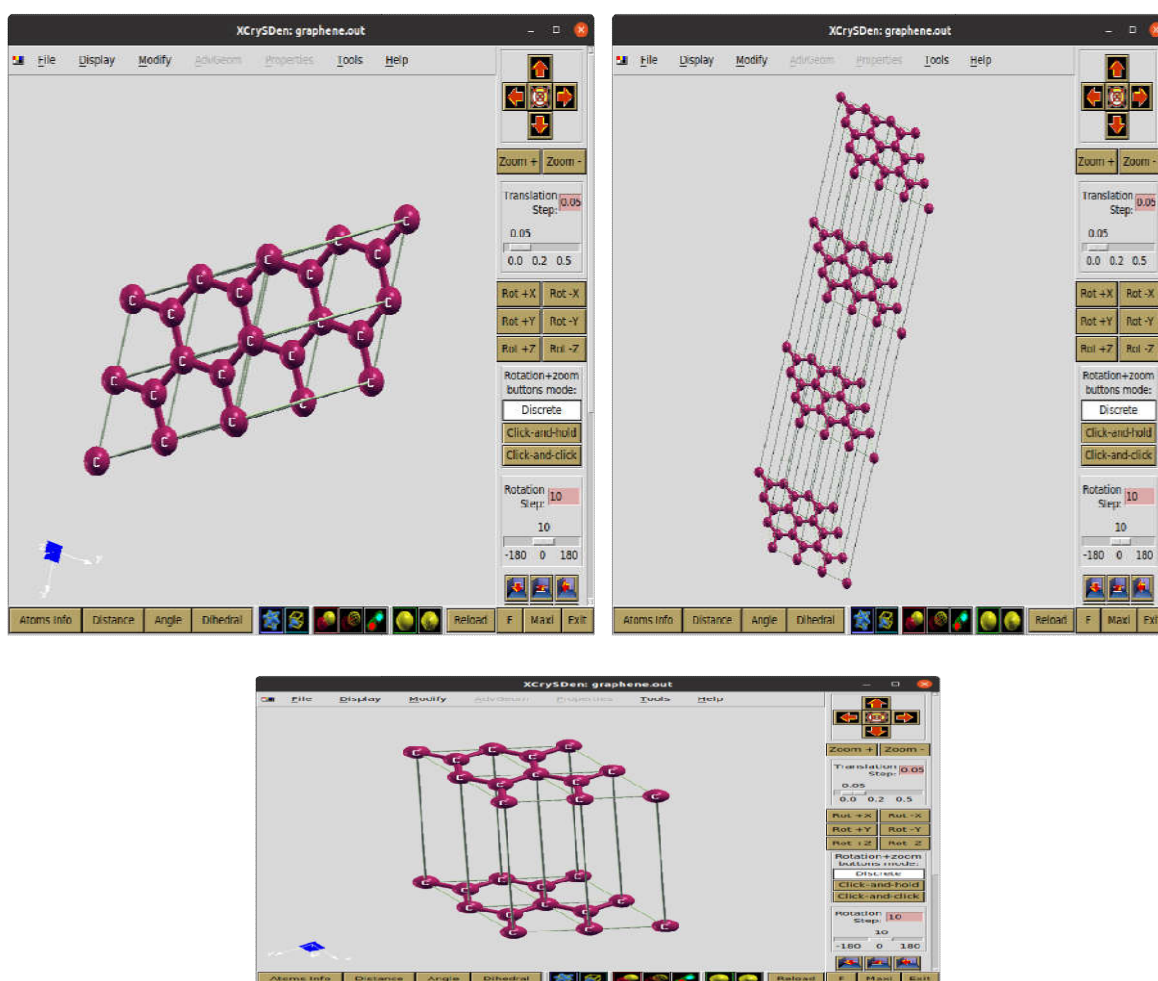


Figure (3) : structure cristallographique du graphène visualisé par Xcrysden

Pour réaliser toutes ces structures, dans tout calcul existe un 1^{ère} principe des paramètres de la méthode des pseudo-potentiels et les ondes planes les deux paramètres qu'il faut tester et l'énergie de coupure E_{cut} comme il est représenté sur la Figure 4 et le maillage des point-K représenté sur la Figure 5.

Nous avons fixé l'énergie ($ecutwfs = 90$), et le maillage des point-k $15 \times 15 \times 1$ (voir fichier input.in, Figure 2).

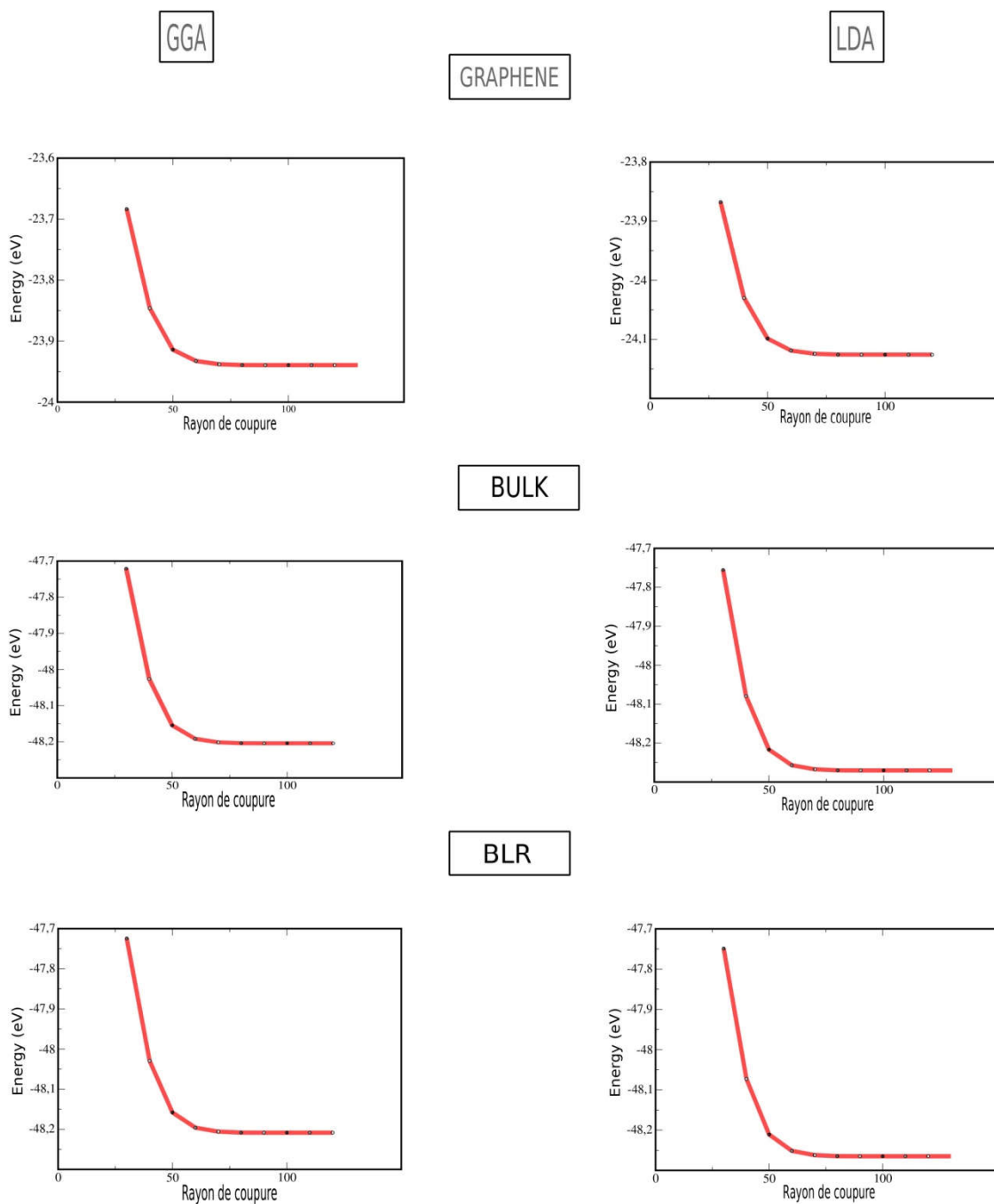


Figure (4) : Présentation des graphes de test d'énergie de coupure Pour toutes les structures.

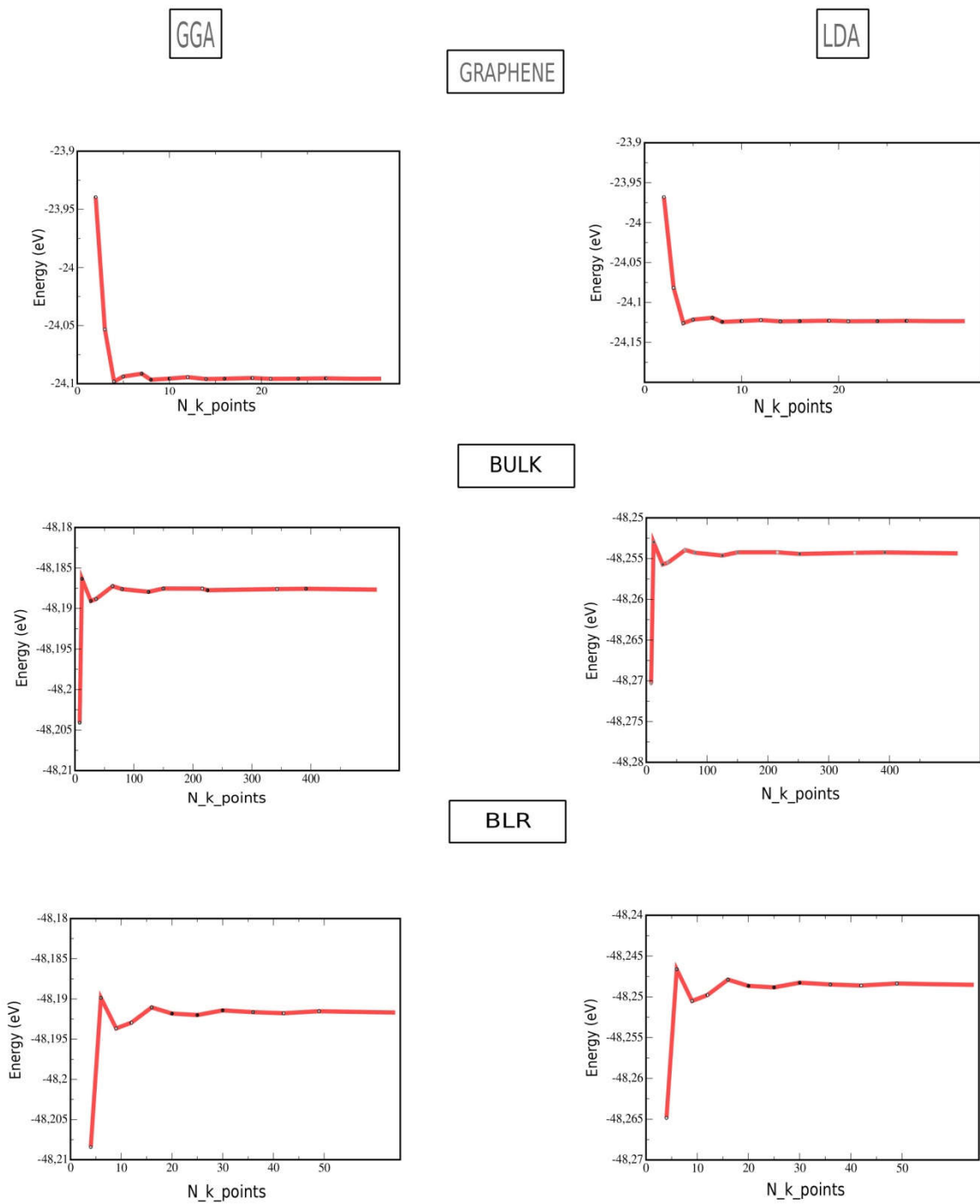


Figure (5) : Présentation des graphes de test des maillages du nombre point-k.

3-3 RESULTAT ET DISCUSSION

3-3-1 PARAMETRE DE CALCULS

Le graphite est un matériau semi-métallique constitué de monocouches d'atomes maintenus ensemble par la force faible de van der Waals (vdW) comme nous le montrés dans la Figure 6

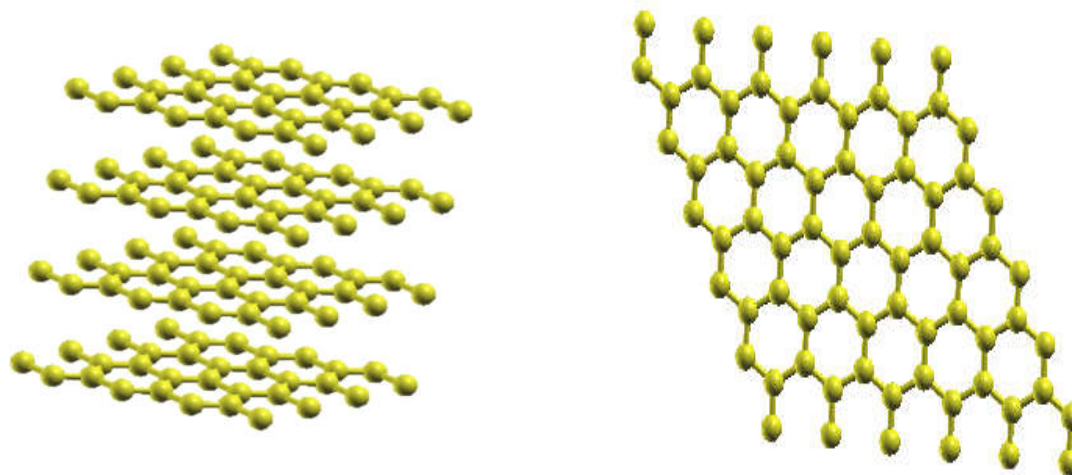


Figure (6) : structure cristallographique d'un graphite monocouche

Chacune de ces monocouches est formée de plan d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes. En amont de la construction des bicouches graphène, nous avons pris en considération les réalités expérimentales et les aspects théoriques [6,7] En se basant sur ces références, nous avons choisis les configurations suivantes: AA et AB. La maille élémentaire de chaque configuration est construite en combinant deux cellules d'une monocouche. Les vecteurs primitifs de réseau couvrant les supercellules des bicouches sont choisis en rapport avec ceux des monocouches. Les supercellules à quatre atomes sont montrées dans figure 7. Les empilements AA et AB ont été observés expérimentalement.

L'empilement AA est construit en positionnant l'atome C d'une monocouche sur celui de l'autre monocouche. L'empilement AA est une configuration éclipée. L'empilement AB est décalé ou les atomes C occupent alternativement le site inoccupé.

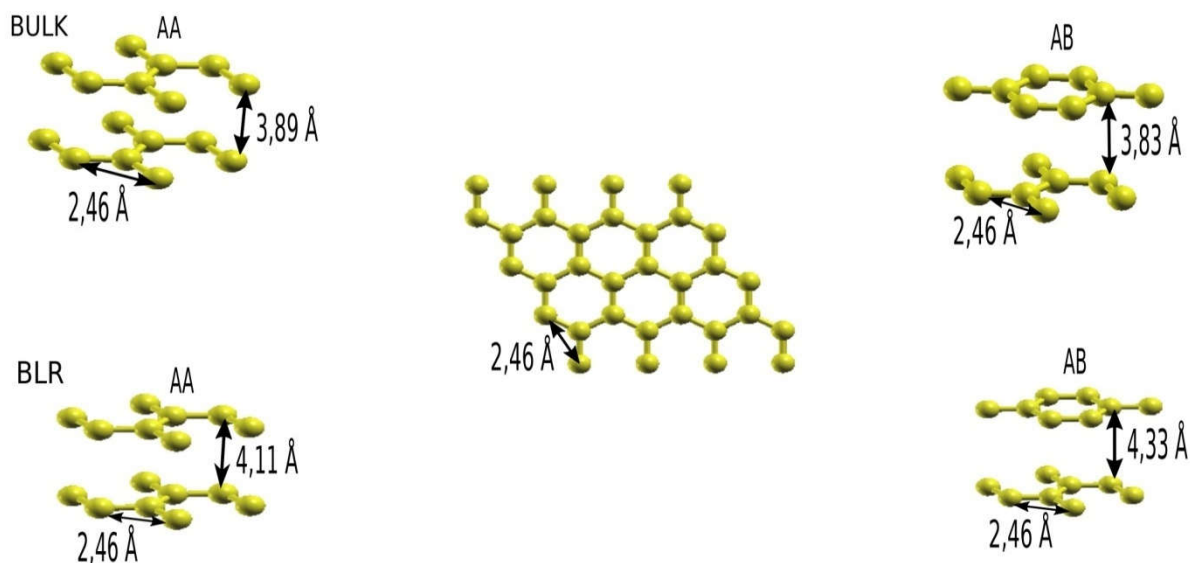


Figure (7) : les empilements du graphène par l'approximation GGA

La détermination de la géométrie équilibre de toute structure constitue l'étape cruciale avant d'étudier les phonons ou toute autre propriété physique connexe. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [8,9] implémentée dans le code QUANTUM ESPRESSO [1] Nous avons adopté la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof [10] Le potentiel ionique a été modélisé par les pseudopotentiels relativistes scalaires à norme conservée optimisée de (DOJO) [11]. Pour décrire les interactions entre couches (les liaisons de van der Waals), nous avons utilisé les deux corrections de dispersion. Grimme DFT-D3 [12] pour prédire et comparer les distances entre couches et les énergies de liaisons pour les structures van der Waals.

Les calculs sont réalisés par le biais d'une énergie de coupure de 90 Rydberg (Ry). Afin de maintenir la périodicité cristalline le long de la direction perpendiculaire au feuillet, nous avons utilisé une distance de séparation de 18 Å. La première zone de Brillouin a été échantillonnée avec une grille de, $15 \times 15 \times 1$. points-k de Monkhorst-Pack [13]. Les coordonnées atomiques équilibre ont été obtenues en minimisant entièrement les cellules unitaires en utilisant les forces et les contraintes sur les atomes. Le critère de convergence des calculs auto-cohérents pour la relaxation ionique est de 10^{-8} eV entre deux étapes consécutives. Les positions atomiques et les mailles unitaires ont été optimisées jusqu'à ce que la force atomique converge et atteigne 10^{-3} eV/Å. Les critères ci-dessus assurent que la valeur absolue de la contrainte est inférieure à 0.01 kbar.

3-3-2 PROPRIETIES STRUCTURALES

Les résultats obtenues par l'approximation LDA sont rassemblés dans le tableau (3-1) :

Les configurations		a(Å)	dI	C - C	θ
Graphene		2.44	/	1.41	120
Bulk	AA	2.44	3.55	1.41	120
	AB	2.44	3.32	1.41	120
BL	AA	2.44	3.55	1.41	120
	AB	2.44	4.09	1.41	120

Tableau (3-1) : paramètre de réseau (a), distance intercouche (dI), liaison (c-c) et angle de Liaison (θ).

Les résultats obtenues par l'approximation GGA sont rassemblés dans le tableau (3-2) :

Les configurations		a(Å)	dI	C - C	θ
Graphene		2.46	/	1.42	120
Bulk	AA	2.46	3.89	1.42	120
	AB	2.46	4.83	1.42	120
BL	AA	2.46	4.11	1.42	120
	AB	2.46	4.33	1.42	120

Tableau (3-2) : paramètre de réseau (a), distance intercouche (dI), liaison (c-c) et angle de Liaison (θ).

Les paramètres de réseau (a) calculées dans l'approximation (LDA) sont évaluées à 2.44 Å pour toutes les structures indiquant la faible interaction de van der Waals. ces valeurs la sont inférieures à ceux évalués en utilisant la GGA (2.46Å). Les longueurs de liaisons (c-c) sont évaluées à 1.41 Å pour la LDA et 1.42 Å pour la GGA. Les angles (cc) sont égales a 120° pour toutes les structures indépendamment de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée montrant que les bicouches ont conservé la symétrie hexagonale des monocouches.

Nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponible dans la littérature. La distance intercouche entre les monocouches dans le bulk est 3.55 Å (AA) et 3.32 Å (AB). Les calculs GGA donnent des valeurs légèrement supérieures 3.89 Å (AA) et 3.83 Å (AB). Pour les bicouches, La distance intercouche LDA (GGA) donnent des valeurs supérieures et de 3.55 Å (4.11 Å) pour la configuration AA. et 4.09 Å (4.33 Å) pour la configuration AB.

Nos calculs sur la stabilité des différentes configurations (voir tableau 3-3) montrent que la configuration AB est la plus stable qu'AA pour les BLR, et la configuration AA est la plus stable qu'AB pour le BULK.

Configuration	Energie	Différences
Bulk AB	- 48.21406635	0
Bulk AA	- 48.21234603	0.00172032
BLR AB	- 48.20662672	0.00743963
BLR AA	- 48.20695085	0.0071155

Tableaux 3-3 : comparaison entre les empilements

Nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponible Dans le littérature pour toutes les structures comme ces présenter dans le tableau (3-4) :

		a(Å)	(c-c)Å
Nos résultats	LDA	2.44	2.41
	GGA	2.46	2.42
Réf [14]		2.46	2.42

Tableaux (3-4) : paramètre de réseau (a), liaison (c-c)

D'après le tableau (3-4) l'erreur relative de calculs (LDA) est 0.02% en paramètre de réseau (a) et 0.01% de la liaison (c-c).

3-3-3 PROPRIETE ELECTRONIQUE

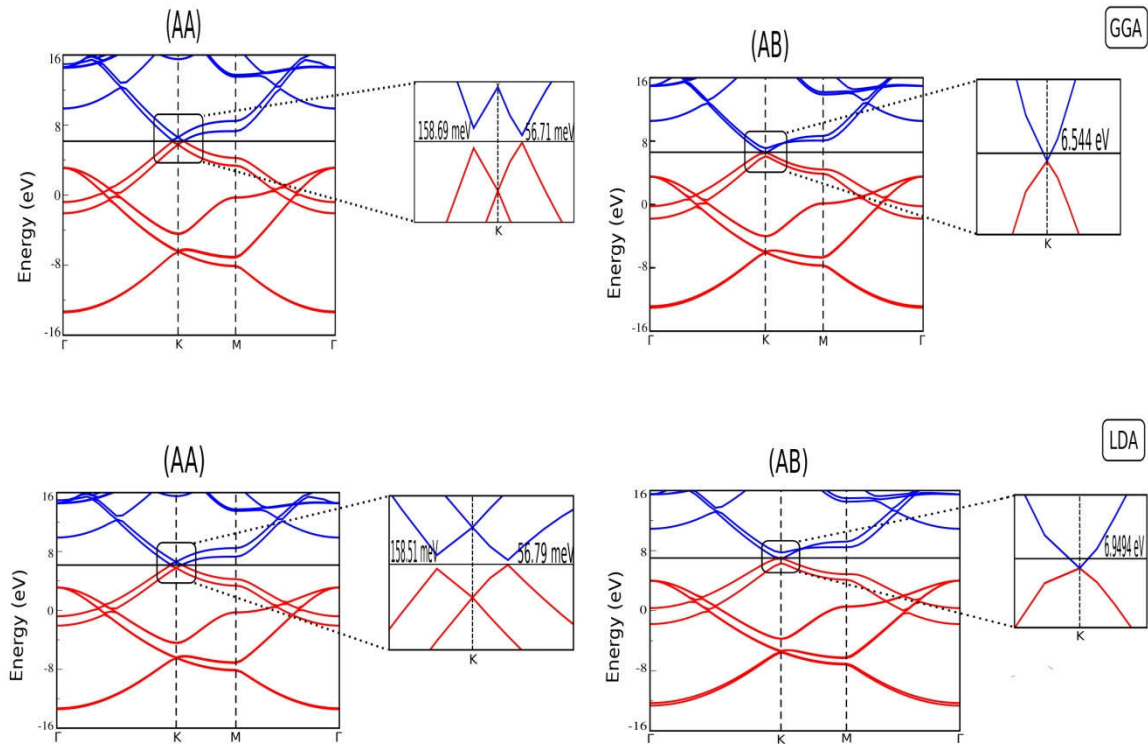


Figure (8) : Structures de bande du bulk

Comme montré à la Figure 8, le calcul des structures de bande de bulk montre que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au voisinage de point de haute symétrie K. La configuration AA montre un caractère semi-conducteur de gap d'environ 158.69 meV et 56.71 meV. Les calculs LDA donnent des valeurs identiques de 158.51 meV et 56.79 meV. La bicouche d'empilement AB a un caractère métallique similaire au cas de graphène montrant la possibilité d'ouvrir un gap dans le graphène par le choix du type d'empilement. La présence de gap dans le graphène ouvre des perspectives d'application inédites en électronique et en optoélectronique.

Les calculs des densités des états électroniques Figure 9 montrent que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont contribués par les orbitales p du carbone.

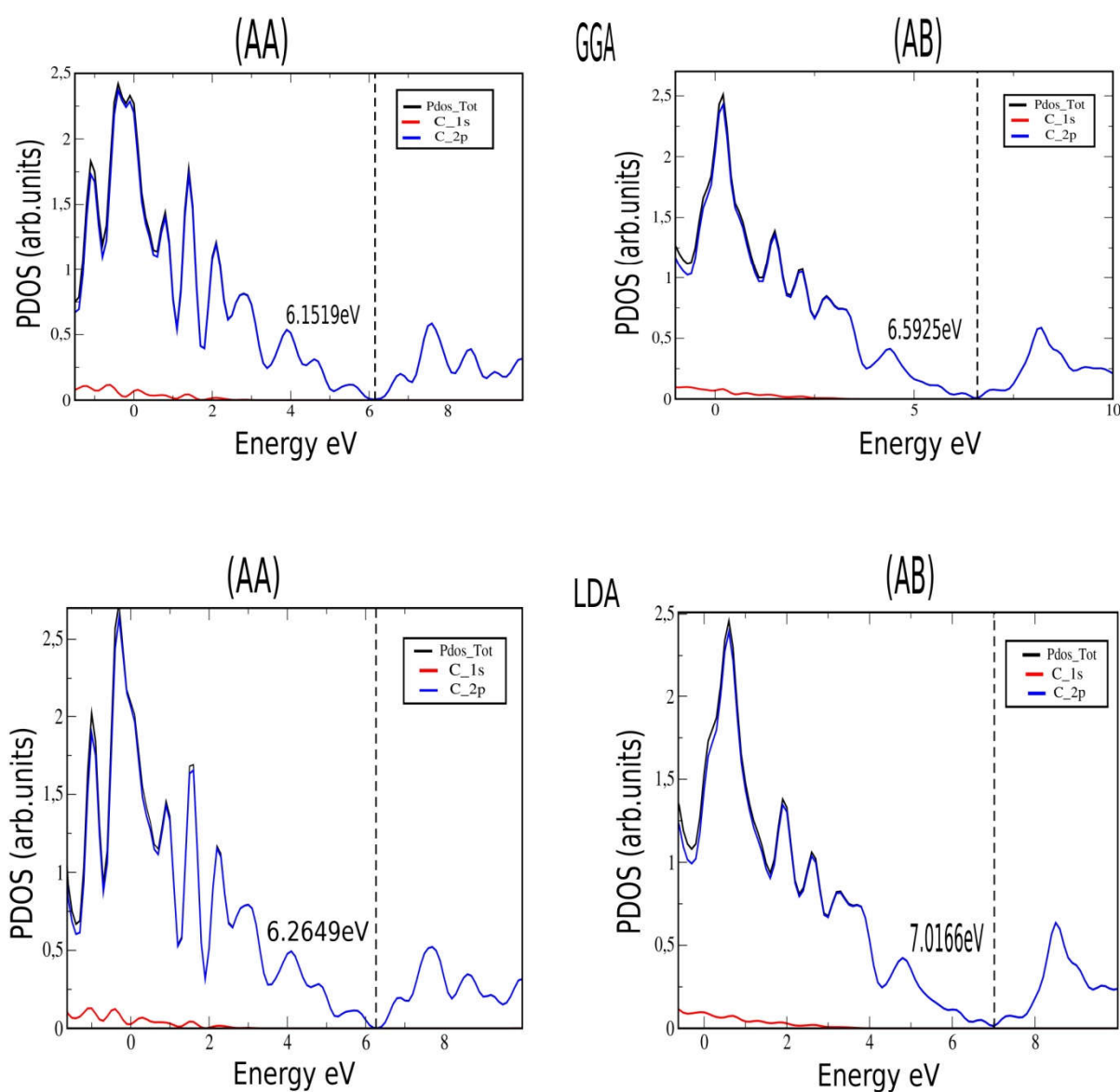


Figure (9) : Densités des états électroniques du bulk.

La monocouche montre un caractère semi-métallique. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont localisée au point K appelée point de *Dirac*. (Voir Figure 10)

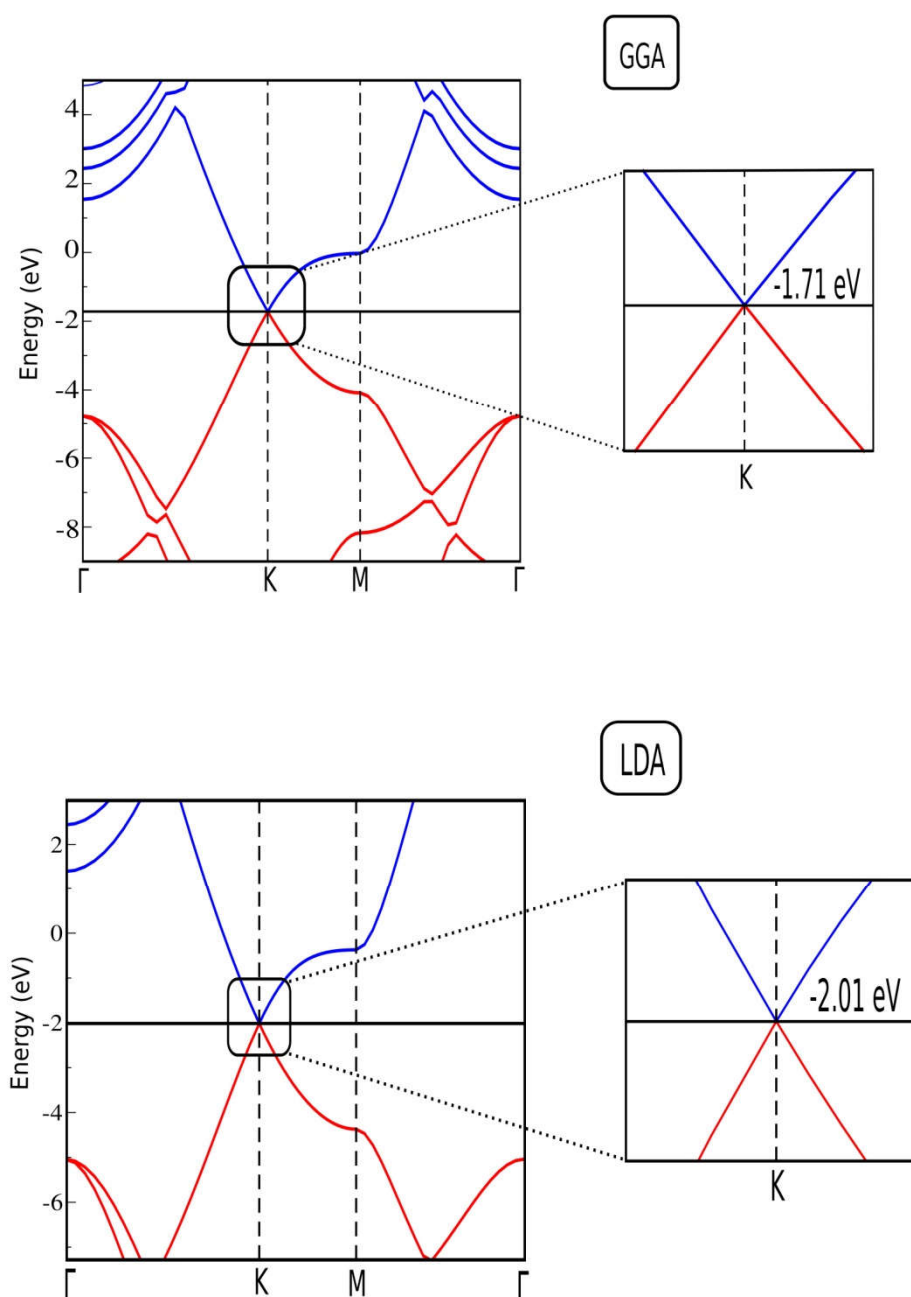


Figure (10) : Structure de bande du graphene.

Pour les bicouches, le calcul de la structure de bande dans le cadre de la DFT montre un caractère semi-conducteur aussi bien pour la configuration AA que pour la configuration AB.

La présence de gap dans ces structures dérivées du graphène suggère des applications technologiques et nanotechnologiques spécifiquement dans les composants électroniques dominés par le silicium.

Nos calculs montrent que la largeur de gap fortement liée au type d'empilement. Comme nous pouvons voir sur la figure 11, les bicouches de graphene sont des semi-conducteurs à gap direct. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont la forme de pic de Dirac suggérant que les bicouches possèdent des conductivités comparables à celle de graphene. La largeur de gap GGA (LDA) trouvée pour AA est 61.04 meV (30.10 meV). Pour AB, nous avons trouvé un gap de 0.10 meV (0.10 meV).

Les PDOS montrent que les bandes valence et de conduction au voisinage de gap sont issues des orbitales p de carbone Figure 12.

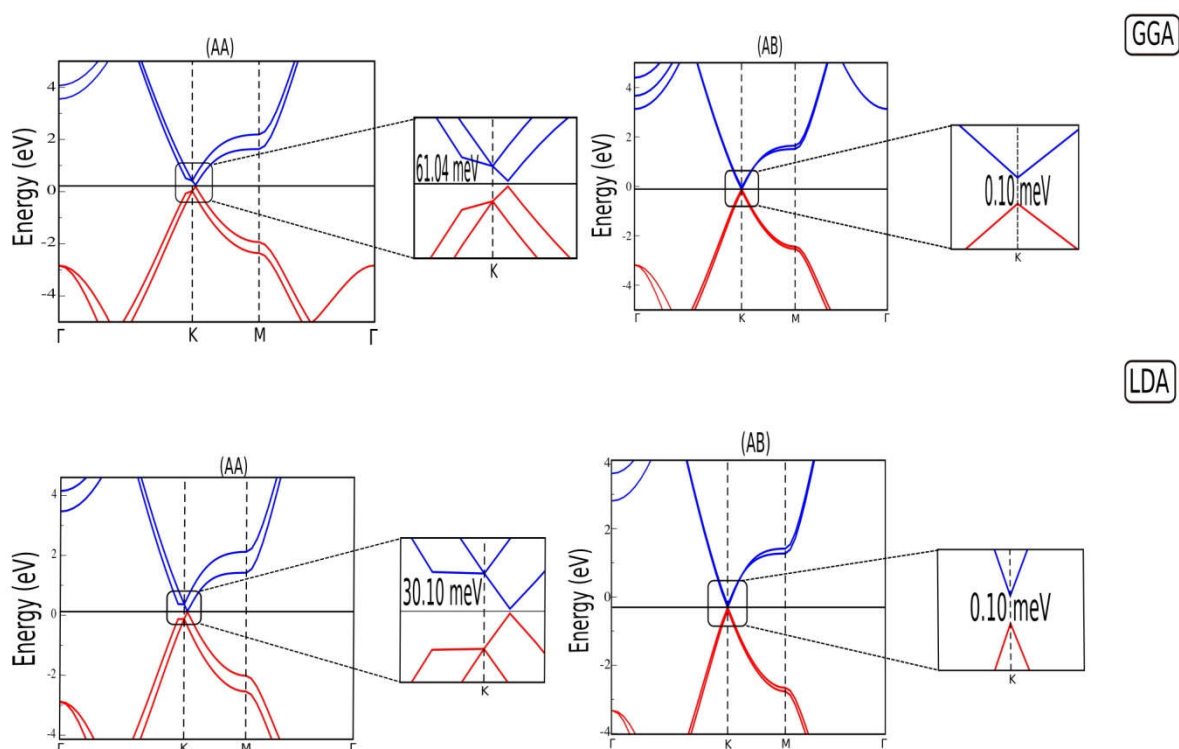


Figure (11) : Structures de bande de la bicouche graphene

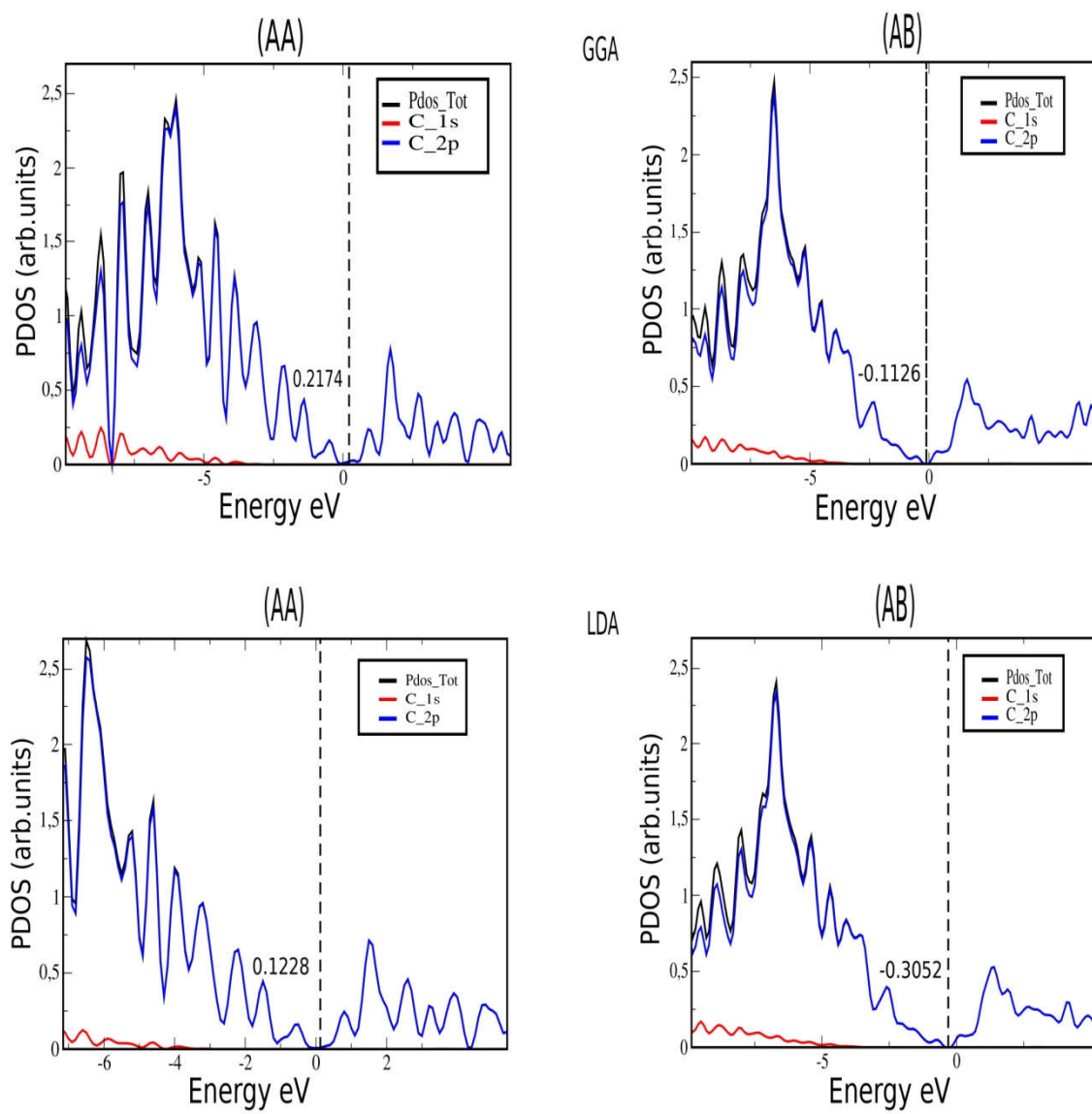


Figure (12) : Densités des états électroniques de la bicouche graphène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.Giannozzi et al. journal of physics: condensed Matter, vol.21, p.395502, Sep 2009.
- [2] F.Z.Benzerfa et O.E.k.Bouallaoui, « Etude ab initio des matériaux CdTe et ZnTe en vue d'application photovoltaïque », Université Adrar (2018/2019).
- [3] O.Messaoudi « Etude ab initio des alliages Co-ptL₁₂ », Université T.Ouzou (2013/2014).
- [4] W. Kohn and L.J.Sham, Phys.Rev, B140, 1133, (1965).
- [5] JAAFAR.ALI, « Etude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement structural et chimique dans les alliages et couches minces à base de métaux de transition : application au système CoAu », thèse de doctorat, Université de Strasbourg (2010).
- [6] A.H.Castro.Neto et all, Rev.Mod.Phys.81, 109. (2009).
- [7] Edward Mc Cann and Mikito Koshino 2013 Rep.Prog.Phys.76056503.
- [8] P.Hohenberg and W.Kohn physical review, vol. 136, no. 3B,p.B864,1964.
- [9] W.Kohn and L..J.Sham phys. Rev,vol.140,pp. A1133-A1138,Nov 1965.
- [10] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzeho Physical Review Letters, vol.77,n0.18, pp.3865-3868 (2009).
- [11] D.R.Hamann Phys.Rev. B, vol.88, p.085117 (2013).
- [12] S.Grimme et al,J.Chem.Phys 132,154104 (2010).
- [13] J.D.Pack and H.J.Monkhorst Physical Review B, vol.16,no.4, pp.1748-1749.
- [14] W.AGGOUNE, «Etude par simulation numérique des propriétés électroniques du graphene et du silicéne », Université de Bejaia (2012/2013).

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le graphène est un matériau constitué d'un plan unique d'atome de carbone organisé dans un réseau hexagonal nid d'abeilles. Cette épaisseur égale au diamètre d'un atome de carbone confère à matériau des propriétés uniques, ce qui explique l'intérêt de notre recherche.

Dans ce travail nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques du graphite mais aussi celles du graphène et de ses bicouches. La méthode adoptée pour effectuer nos calculs est une approche ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec celle des pseudopotentiels, comme implémentée dans le code Quantum Espresso. Pour traiter l'interaction de van der Waals, nous avons utilisé la correction semi empirique Grimme appelée DFT-D3.

Notre travail est divisée en deux parties. Au départ nous avons cherché les paramètres de simulation tels que le rayon de coupure et le maillage des points K. Par la suite, nous avons réalisé un fichier d'entrée pour la relaxation de la structure et le calcul des propriétés structurales et électroniques.

Les résultats obtenus par les structures montrant que les bicouches ont conservé la symétrie hexagonale des monocouches. Nous avons remarqué que nos résultats sont en accord avec les résultats existant dans la littérature. Nous avons également trouvé que parmi les différentes configurations d'empilement possibles, la configuration AB est la plus stable et que l'empilement AA est une structure métastable.

Les calculs de la densité partielle des états électroniques montrent que les bords de bandes de valence et de conduction sont contribués par les orbitales p de carbone. Nous avons trouvé que contrairement à la monocouche de graphène qui a un caractère semi-métallique, les bicouches de graphène montrent un caractère semi-conducteur à gap direct. La largeur du gap est de quelques meV et dépend fortement du type d'empilement.

La possibilité d'ouvrir un gap dans le graphène par empilement vertical de deux feuillets de graphène ouvre des perspectives d'application inédites en électronique et en optoélectronique.