

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida1



Faculté des sciences  
Département de physique

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : **Physique Appliquée**

Thème :

**Etude par le premier principe des propriétés structurales,  
électroniques et optiques des nouveaux matériaux,  
Graphène et analogue**

Présenté par :

**Mohamed Khouna Sidi Abdallah Bahi**

Soutenu le 26/06/2019 devant le jury composé de :

Mohamed	KARS	MCA	U.Blida1	Président
Mohamed	SIDOUMOU	MCA	U. Blida1	Encadreur
BENAISSA	Cherif	MCB	U. Blida1	Examineur

Blida1-2018/2019

MA-530-101-1

## Dédicace

*Avant tout je remercie Dieu le tout puissant, qui m'a donné la force et la volonté pour pouvoir accomplir ce travail.*

*\* je tiens ici à exprimer mes sincères remerciements et sentiments les plus chaleureux :*

*\* à ma mère, la lumière de mes yeux.*

*\* à mon père, ma vie*

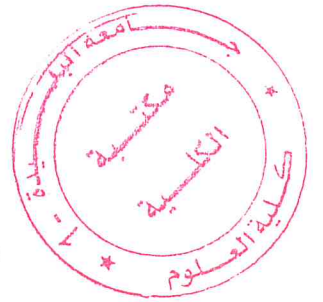
*\* mes chers frères Sidi Mohamed et Khalil*

*\* Et mes chères sœurs Aichetouet et Zeinebou*

*\*mes amis.*

*\* En dernier, j'offre ce mémoire à toute ma famille : grand et petit.*

*\* A tous les lecteurs de mon mémoire.*



Mohamed Khouna

## Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Allah qui m'a donné la force, la volonté et le moral pour accomplir  
mon étude en Master physique appliquée

Je remercie mon encadreur Monsieur Sidoumou Mohamed, Maitre de conférences à l'université de Blida 1, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

Je remercie aussi tous les membres du jury qui m'a fait

L'honneur de participer à l'évaluation de ce travail.

Et enfin, mes remerciements vont également à tous les enseignants de mon département et aux étudiants de ma promotion (2019), qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

**ملخص:** باستعمال البرنامج (CASTEP) الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) قمنا بحساب الخصائص البنيوية والالكترونية و الضوئية للمركبات graphène ولقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل والترابط لحساب الخصائص البنيوية ثابت الشبكة والخصائص الالكترونية عصابات الطاقة و كثافة الحالات، و الضوئية (معامل العزل و قرينة الانكسار ومعامل الامتصاص) والنتائج المتحصل عليها توافق النتائج التجريبية المتوفرة.

**كلمات المفاتيح:** الخصائص البنيوية والالكترونية الضوئية ; DFT ; *Ab initio*

**Résumé :** Notre travail repose sur le code CASTEP qui utilise la méthode du pseudo-potential, qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On a calculé les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux bidimensionnelles suivants : graphène, silicène, germanène et stanène. On a utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA). Le potentiel d'échange et de corrélation est décrit dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Le type du pseudo-potential utilisé est à normes conservés de Venderbit qui utilise un nombre important d'ondes planes pour augmenter la précision dans les calculs. Ainsi on a déterminé les constantes de maille, les propriétés électroniques (structures de bande et densité d'états) et optiques (coefficient diélectrique et de l'indice de réfraction, coefficient d'absorption ...) et les résultats obtenus accord aux les résultats expérimentaux disponibles.

**Mots clés :** Calcul *ab initio*; DFT; Propriétés électroniques et optiques.

**Abstract :** Using the program (CASTEP) which uses a method of pseudo-potential, which is based on density functional theory (DFT), we calculate the properties of the structural, electronic and optical of compounds have used the generalized gradient approximation (GGA), to calculate the exchange and correlation potential for calculating structural properties (grid constant), electronic properties (band structure and density of states) and optical properties (coefficient dielectric, refraction index and absorption coefficient ...), and the results obtained agree with experimental results available.

**Keywords:** *ab initio* calculation; DFT; Electronic and optical properties.

## Listes des acronymes et abréviations

Abréviations les plus couramment utilisées :

- BC : Bande de conduction.
- BV : Bande de valence.
- CA-PZ: Ceperley and Alder- Perdew and Zunger.
- DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory).
- DOS: DOS Densité d'états (Density of states).
- $E_F$ : Energie de Fermi (Fermi energy).
- $E_g$ : Bande interdite (Energy band gap).
- $E_{XC}$ : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy).
- GGA: Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
- PP: Pseudo potentiel (Pseudo-potential).
- PW: Onde plane (Plane Wave).
- PBE: Perdew-Burke and Enzerhofs.
- TDOS: Densité d'états totale (Total density of states).
- SCF: Self Consistent Field.
- ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone).

# Sommaire :

Chapitre 1	: Introduction sur Graphène .....	1
1.1	Quelques généralités sur le graphène .....	1
1.2	Structure cristallographique .....	2
1.2.1	Diamant.....	3
1.2.2	Graphite : .....	3
1.3	Propriétés électroniques .....	5
1.3.1	Structure de bande électronique .....	5
1.3.2	Propriétés optiques.....	7
1.3.3	Conclusion .....	7
Chapitre 2	: Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) .....	8
2.1	Introduction.....	8
2.2	Equation de Schrödinger.....	8
2.3	Equation de Schrödinger et approximations .....	9
2.3.1	Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) .....	9
2.3.2	Approximation de Hartree .....	10
2.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	12
2.4.1	Théorèmes de Hohenberg-Kohn .....	12
2.4.2	Les équations de Kohn-Sham .....	13
2.4.3	Fonctionnelle d'échange et corrélation .....	15
2.4.3.1	Approximation de la densité locale (LDA).....	15
2.4.3.2	Approximation du gradient généralisé GGA .....	16
2.4.3.3	Les fonctionnelles Hybrides.....	17
2.5	Résolution de l'équation Schrödinger.....	18
2.5.1	Méthodes des ondes planes et les pseudo-potentiels .....	18
2.5.1.1	Les pseudo-potentiels.....	18
2.5.1.2	Pseudo potentiel de Vanderbilt (ultra-soft).....	20
2.5.2	Les ondes planes et théorème de Bloch .....	21
2.5.2.1	Théorème de Bloch.....	21
2.5.3	Base d'ondes planes .....	22
2.5.4	Echantillonnage de la zone de Brillouin .....	23
2.5.5	L'énergie de coupure .....	23
2.6	Code de CASTEP .....	23

2.7	Conclusion .....	24
Chapitre 3 : Résultats et Discussion .....		25
3.1	Introduction.....	25
3.2	Détails et techniques de travail .....	25
3.3	Test de convergence.....	25
3.4	Convergence de Ecut et Nk-point .....	25
3.5	Les propriétés électroniques des composés graphène, silicène, germanène et stanène : .....	31
3.5.1	Structure des bandes : .....	31
3.5.2	Densité d'états électronique :.....	34
3.6	Les propriétés optiques : .....	38
3.6.1	Fonction diélectrique .....	38
3.6.2	L'indice de réfraction :.....	41
3.6.3	L'Absorption :.....	44
3.6.4	La réflectivité :.....	47
3.6.5	La conductivité :.....	50
3.6.6	La fonction perte d'énergie :.....	52
3.7	Conclusion : .....	55
Conclusion général.....		56
Référence.....		57

## Tableau des figures :

Figure 1-1 Réseau direct et réciproque du graphène. Les vecteurs $a_1$ et $a_2$ et les atomes A et B définissent le réseau de Bravais. Les vecteurs $b_1$ et $b_2$ définissent la première zone de Brillouin. D'après [12] .....	2
Figure 1-2 Schéma de la cellule d'unité conventionnelle cubique cfc de diamant, avec $a_0$ paramètre de maille cubique. Les boules grises sont des atomes de carbone, tandis que les lignes grises symbolisent les liaisons. (Image de [14]).....	3
Figure 1-3 Schéma de la structure cristallographique du graphite avec la maille conventionnelle et le modèle d'empilement – « AB stacking ». Les cercles symbolisent les atomes de carbone, tandis que les lignes noires représentent les liaisons. (Image de [17]).....	4
Figure 1-4 – Diagramme de bande autour du niveau de Fermi pour l'empilement AB du graphite dans l'espace réciproque le long $\Gamma - M - K - \Gamma$ utilisant LDA-DFT calculs. ....	5
Figure 1-5(a) Structure de bande du graphène. (b) Agrandissement de la structure de bande au voisinage des points K ou K', montrant le cône de Dirac. D'après [19] .....	6
Figure 2-1 Illustration schématique du potentiel réel en $Zr$ et du pseudo potentiel $V_{pseudo}$ , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, $\Psi$ et $\Psi_{pseudo}$ respectivement. A l'intérieur de $rc$ . Le pseudo potentiel est différent de $Zr$ et les pseudos fonctions.....	20
Figure 2-2 : convergence d'Ecut.....	23
Figure 3-1 : Convergence de l'énergie totale de graphène en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour N-kpoints (14).....	27
Figure 3-2 Convergence de L'énergie totale de graphène en fonction du nombre de k-point pour Ecut=400eV. ....	27
Figure 3-3 Convergence de L'énergie totale de Silicène en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour k-points (14).....	28
Figure 3-4 Convergence de l'énergie totale de Silicène en fonction du nombre de k-points pour Ecut=400 eV .....	28
Figure 3-5 Convergence de L'énergie totale de germanène en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour k-points (14). ....	29
Figure 3-6 Convergence de l'énergie totale de Germanène en fonction du nombre de K-points pour Ecut=400 eV. ....	29
Figure 3-7 Convergence de L'énergie totale de Stanène en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour k-points (14).....	30
Figure 3-8 Convergence de l'énergie totale de Stanène fonction du nombre de K-points pour Ecut=500 eV .....	30
Figure 3-9 Réseau directe et réciproque de graphène .....	31
Figure 3-10 Structure de bande de graphène.....	32
Figure 3-11 Structure de bande de Silicène.....	32
Figure 3-12 Structure de bande de Germanène .....	33
Figure 3-13 Structure de bande de Stanène .....	33
Figure 3-14 PDOS de graphène .....	34
Figure 3-15 Profil de TDOS de graphène .....	34
Figure 3-16 Profil de PDOS de Silicène .....	35
Figure 3-17 Profil de TDOS de Silicène .....	35
Figure 3-18 Profil de PDOS de Germanène.....	36



Figure 3-19 Profile de TDOS de Germanène.....	36
Figure 3-20 Profile de PDOS de Stanène.....	37
Figure 3-21 Profile de DOS totale de Stanène.....	37
Figure 3-22 La fonction diélectrique de graphène.....	39
Figure 3-23 La fonction diélectrique de Silicène.....	39
Figure 3-24 La fonction diélectrique de Germanène.....	40
Figure 3-25 La fonction diélectrique de Stanène.....	40
Figure 3-26 Indice de réfraction de graphène.....	42
Figure 3-27 Indice de réfraction de Silicène.....	42
Figure 3-28 Indice de réfraction de Germanène.....	43
Figure 3-29 Indice de réfraction de Stanène.....	43
Figure 3-30 L'absorption de graphène.....	45
Figure 3-31 : L'absorption de Silicène.....	45
Figure 3-32 L'absorption de Germanène.....	46
Figure 3-33 : L'absorption de Stanène.....	46
Figure 3-34 La réflectivité de graphène.....	48
Figure 3-35 La réflectivité de Silicène.....	48
Figure 3-36 La réflectivité de Germanène.....	49
Figure 3-37 : La réflectivité de Stanène.....	49
Figure 3-38 : La conductivité de graphène.....	50
Figure 3-39 : La conductivité de Silicène.....	51
Figure 3-40 : La conductivité de Germanène.....	51
Figure 3-41 : La conductivité de Stanène.....	52
Figure 3-42 : La Fonction perte de graphène.....	53
Figure 3-43 :La Fonction perte de Silicène.....	53
Figure 3-44 : La Fonction perte de Germanène.....	54
Figure 3-45 : La Fonction perte de Stanène.....	54

## Liste des tableaux :

Tableau 3-1: Valeurs de convergence .....	31
Tableau 3-2 Valeur de la constante diélectrique .....	41
Tableau 3-3 Valeur de indices de réfraction .....	44
Tableau 3-4 Valeur de coefficient d'absorption.....	46
Tableau 3-5 Valeur du coefficient de réflectivité .....	49
Tableau 3-6 Valeur de la Conductivité optique.....	51
Tableau 3-7 Valeur de la fonction des pertes d'énergie.....	54

## Introduction générale

---

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil incontournable dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes ainsi que leurs propriétés physiques.

Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Cette simulation a été effectuée par le code CASTEP [1] (Cambridge serial total Energie Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce code utilise une technique de couplage entre l'approche des ondes planes et la méthode du pseudo-potentiel [2]. Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système. Le but de ce travail est de calculer les propriétés électroniques et optiques des matériaux bidimensionnelles telles le graphène et ses analogues. Le premier chapitre traite de quelques généralités sur le graphène, sa découverte, sa structure cristalline, ses propriétés ainsi que les potentialités d'applications. Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] qui admet la densité électronique comme variable fondamentale de toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons qui peuvent être exprimés comme une fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham. Dans ce chapitre nous avons également décrit l'approche permettant l'application de cette théorie, à savoir l'approximation d'onde plane et pseudo-potentielle implémenté dans le code CASTEP. Le troisième chapitre de ce manuscrit, c'est la partie résultats où nous avons défini quelques termes liés à ce chapitre, nous avons illustré la structure du composé étudié puis nous avons présenté et discuté résultats obtenus qui montrant une similitude avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature. Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail avec quelques perspectives futures.

# Chapitre 1 : Introduction sur Graphène

Le graphène est un matériau composé d'une couche unique d'atomes de carbone organisés dans une structure en nid d'abeille. Le graphène est la brique élémentaire à partir de laquelle sont formés de nombreux matériaux, certains connus depuis très longtemps comme le graphite, d'autres découverts plus récemment comme les nanotubes ou les fullerènes. Bien que n'ayant aucune pertinence vis-à-vis de leur synthèse, cette modélisation permet cependant de décrire de manière simple les propriétés physiques des matériaux composés à partir de la structure de référence qu'est le Graphène. La structure de bande électronique du graphène a été étudiée théoriquement longtemps avant que l'on ne puisse étudier le graphène expérimentalement [4].

Nous commencerons par l'étude du graphène suivit par l'étude des matériaux analogues au graphène qui sont le silicène, le germanène et enfin le stanène dans le but de retrouver les résultats d'autres chercheurs et vérifier ainsi nos méthodes de calculs.

## 1.1 Quelques généralités sur le graphène

Le carbone est le 15<sup>ème</sup> élément naturel le plus présent sur terre. Il se présente sous de nombreuses formes allotropiques dont le plus anciennement connu est le graphite, utilisé comme mine de crayon dès le 16<sup>ème</sup> siècle. Dans cette fine poudre grise se trouvent des échantillons d'un des matériaux aux propriétés les plus étonnantes et aux applications les plus prometteuses qui soient : le graphène [6,7].

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 [8] propose en (1947) de le prendre pour « cas d'école ». Il 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 [9].

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 [10].

Théoriquement, le graphène idéal purement bidimensionnel (2D), ne peut pas exister. Il ya plus de 70 ans, les travaux de Peirls et Landau [Landau 1937 [11] : Landau 1980 ; Peierls 1934]. En 2004, Konstantin Novoselov et Andre Geim [5] ont réussi, à fabriquer et à observer une unique feuille 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 graphène est le dernier né de la famille des allotropes de l'élément Carbone. Il peut être vu comme une mono couche de graphite. Un feuillet de graphène est un cristal constitué d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal bidimensionnel en forme de nid d'abeille. Il présente des propriétés électroniques et optiques tout à fait particulières, qui ont suscité l'intérêt à la fois de la communauté scientifique et des industriels.

## 1.2 Structure cristallographique

Le graphène, du point de vue théorique, est un système électronique bidimensionnel parfait. En effet, n'étant composé que d'une seule couche atomique, la dynamique des porteurs de charge est donc nécessairement confinée dans un système ultimement fin. Les liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons covalentes, la distance inter atomique est  $a = 1.42\text{\AA}$ . La structure cristallographique du graphène, silicène, germanène et stanène se compose d'une maille élémentaire triangulaire avec deux atomes par maille (voir figure 1.1). Les vecteurs de base dans l'espace réel sont définis comme suit :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) ; \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \quad (1.1)$$

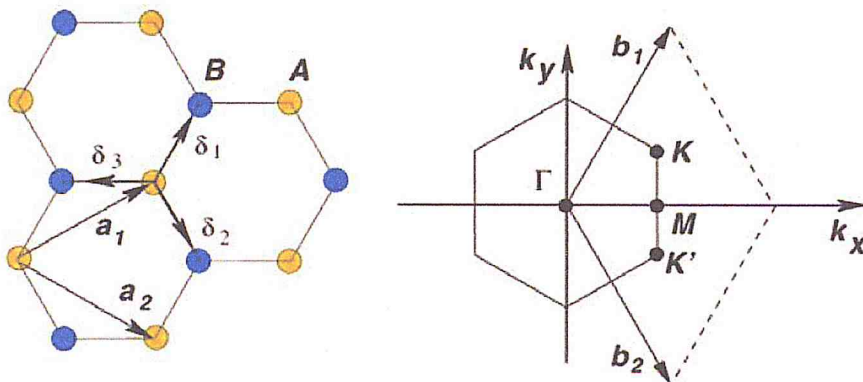


Figure 1-1 Réseau direct et réciproque du graphène. Les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et les atomes A et B définissent le réseau de Bravais. Les vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  définissent la première zone de Brillouin. D'après [12]

Dans l'espace réciproque, on définit les vecteurs de base  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$ , qui s'écrivent :

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right) \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right) \quad (1.2)$$

La présence de deux atomes par maille élémentaire, entraîne l'existence de deux points non équivalents K et K' situés aux extrémités de la zone de Brillouin. Leurs coordonnées dans l'espace réciproque sont :

$$\mathbf{K} = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (1.3)$$

Ces points ont une grande importance sur les propriétés électroniques du graphène. Le transport est régi par les porteurs de charges dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi. Ainsi, l'ensemble des résultats qui seront présentés ici seront discutés sur la base de la structure de bande au voisinage des points K et K'.

### 1.2.1 Diamant

Dans la structure diamant, un atome de carbone a quatre premiers voisins de carbones, placés dans une coordination régulière tétraédrique. Une description simplifiée entre ces quatre atomes voisins de carbone et un atome central sur la base d'orbitales hybrides  $sp^3$  conduit à quatre liaisons fortes, avec un électron de valence apporté par chaque atome de carbone, quatre liaisons  $\sigma$ . Agencé de cette manière, le matériau dans son volume, possède « la structure diamant », structure cubique à face centrée (CFC), avec deux atomes aux positions  $(0, 0, 0)$  ;  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Dans la Figure 1.2 une cellule unitaire classique de la structure de diamant est représentée avec le paramètre de maille cubique  $a_0 = 3,57 \text{ \AA} = 0,357 \text{ nm}$  à 300 K [13] . La distance C-C y est de  $d_{C-C} = \frac{\sqrt{3}}{4} a_0 \approx 1,54 \text{ \AA}$  [14] et chaque direction C-C possède avec sa voisine un angle C-C-C de  $109,5^\circ$ .

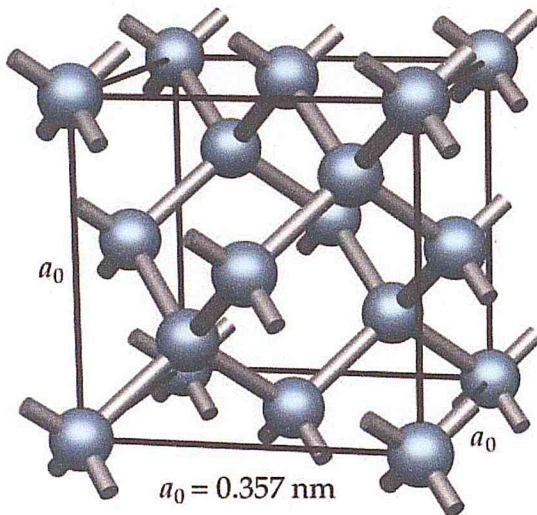


Figure 1-2 Schéma de la cellule d'unité conventionnelle cubique cfc de diamant, avec  $a_0$  paramètre de maille cubique. Les boules grises sont des atomes de carbone, tandis que les lignes grises symbolisent les liaisons. (Image de [14])

### 1.2.2 Graphite :

Le graphite est une autre forme allotropique du carbone, où tous les atomes sont cette fois liés en coordination trigonale (hybridations  $p^2$ ). Ainsi cet assemblage des atomes donne un réseau d'atomes de carbone disposés sur un plan : le feuillet de graphène. Dans chaque feuillet, un atome de carbone possède trois plus proches voisins disposés en structure hexagonale (aussi appelé « nid d'abeille » en

réseau, voir la Figure 2). Les atomes dans le plan sont fortement liés par des liaisons covalentes  $\sigma$ , et des liaisons  $\pi$ , permettant une délocalisation importante d'une partie

Des électrons (électron libre 2p) apportant un caractère métallique fort. Les feuillets interagissent entre eux faiblement via des interactions de Van der Waals et des interactions faibles induites par chevauchement des orbitales  $p_z$  des plans voisins [15] Dans la configuration la plus stable, les feuillets sont empilés dans une structure A-B-A-B suivant l'axe orthogonal aux plans (voir Figure 1.5). Cet empilement est appelé « AB stacking » ou empilement de « Bernal ». J.D. Bernal a découvert cette structure par analyse de la diffraction de rayons X obtenue sur un échantillon de graphite en 1924 [16]. La longueur de la liaison C-C dans le plan de base est  $d_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ , et l'espacement entre plans a été mesurée à environ  $3,35 \text{ \AA}$  [17]. La maille cristallographique conventionnelle montrée en Figure 2 de la structure du graphite en « AB stacking » contient 4 atomes.

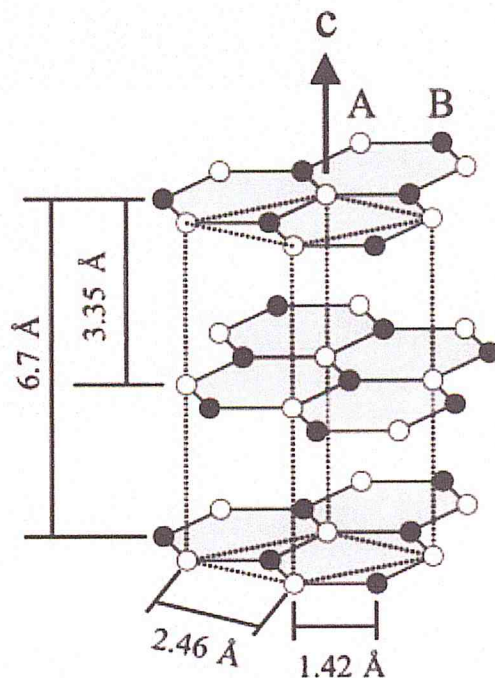


Figure 1-3 Schéma de la structure cristallographique du graphite avec la maille conventionnelle et le modèle d'empilement – « AB stacking ». Les cercles symbolisent les atomes de carbone, tandis que les lignes noires représentent les liaisons. (Image de [17])

Le graphite est un semi-métal avec un chevauchement de bande presque nul ( $0.03 \text{ eV}$  suivant les travaux de Chung [15]). Les bandes les plus proches du niveau de Fermi proviennent des  $\pi^-$  et  $\pi^*$  - liaisons, alors que liaisons  $\sigma^-$  et  $\sigma^*$  - dans le plan de base sont largement séparées comme dans la structure diamant.

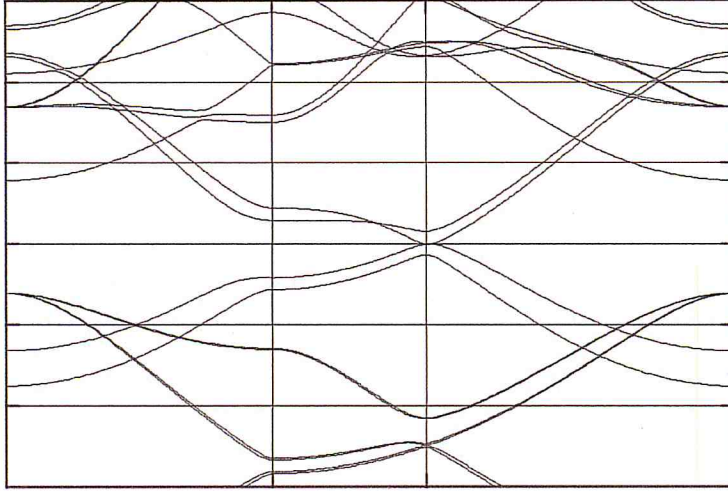


Figure 1-4 – Diagramme de bande autour du niveau de Fermi pour l’empilement AB du graphite dans l’espace réciproque le long  $\Gamma - M - K - \Gamma$  utilisant LDA-DFT calculs.

### 1.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques et optique du graphène proviennent presque exclusivement de la structure des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ . Pour les besoins de ce Mémoire, nous nous intéresserons surtout à la structure de bande à proximité du point de neutralité (point de Dirac) et à la densité d’état.

#### 1.3.1 Structure de bande électronique

Les atomes de carbone présentent trois liaisons de valence  $\sigma$  hybridées  $sp^2$  dans le plan de graphène. Les orbitales libres  $p_z$ , contenant le dernier électron de valence et perpendiculaire a ce plan vont s’hybrider avec les plus proches voisins, pour former des liaisons  $\pi$  liantes et  $\pi^*$  anti-liantes. Les propriétés électroniques du graphène, du moins à basse énergie, découlent de ces liaisons. La structure de bande électronique du graphène peut être recalculée de manière simple en utilisant la méthode dite des liaisons fortes [4]. On définit  $\gamma_0$ , l’intégrale du recouvrement entre les orbitales  $p_z$  des plus proches voisins. Les propriétés électroniques du graphène peuvent alors être dérivées en diagonalisant la matrice suivante [18].

$$H(\kappa) = \begin{pmatrix} 0 & f^*(\bar{k}) \\ f^*(\bar{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$



Avec  $f(k) = \gamma_0 \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_m}$  ou  $\vec{\delta}_m$  sont les vecteurs qui connectent les atomes de type A à leurs trois proches voisins de types B (voir figure 1.1). On peut montrer que :

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left[ 3 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos(k_y a) \right]^{1/2} \quad (1.5)$$

Avec  $\gamma_0 \approx -2.7 \text{ eV}$

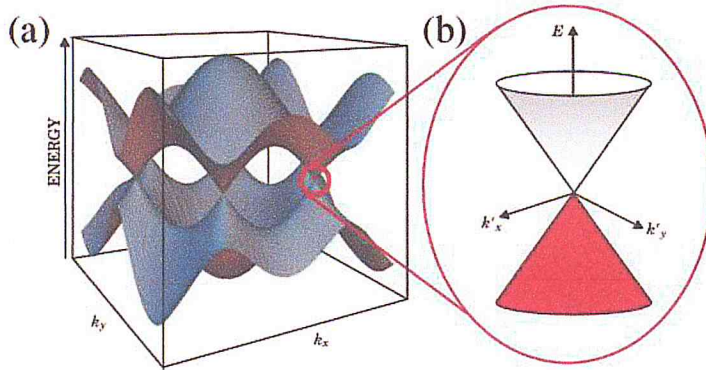


Figure 1-5(a) Structure de bande du graphène. (b) Agrandissement de la structure de bande au voisinage des points K ou K', montrant le cône de Dirac. D'après [19]

Les signes (+) et (-) correspondent respectivement aux bandes  $\pi$  liantes et  $\pi^*$  anti-liantes. La structure de bandes électronique du graphène est présentée sur la figure 1.2. On remarque que la bande de valence et la bande de conduction se confondent en six points de la zone de Brillouin, c'est-à-dire en deux points non équivalents K et K' de la zone de Brillouin réduite. La présence de ces deux vallées, où la bande de conduction et la bande de valence sont dégénérées donne lieu à une dégénérescence de vallée  $g_v = 2$ . À l'équilibre, la bande  $\pi^*$  ( $\pi$ ) est totalement remplie (vide). À température nulle, aucun porteur ne peut alors participer à la conduction. Le graphène est un semi-métal (un semi-conducteur de gap nul). Comme énoncé précédemment, les propriétés les plus remarquables du graphène découlent de la structure de bande au voisinage des points K et K'. En effet, si on prend  $\vec{k} = \vec{K} + \delta\vec{k}$  avec  $|\delta\vec{k}| \ll |\vec{k}|$  [4] on obtient :

$$E_{\pm}(\delta k) = \pm \hbar \delta k v_F$$

Où  $\delta k$  est le vecteur d'onde mesuré par rapport au point de Dirac et  $v_F$  est la vitesse de Fermi, donnée par  $v_F = 3\gamma_0 a / (2\hbar) \approx 1 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . La relation de dispersion est linéaire contrairement au cas des gaz 2D conventionnels pour lesquels la relation de dispersion est quadratique  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ . La masse effective des porteurs de charge dans ces bandes est nulle. Les porteurs de charge du graphène à énergie faible auront donc des propriétés qui ressembleront aux propriétés des particules relativistes décrites par l'électrodynamique quantique, où la vitesse de Fermi ne dépend alors plus de l'énergie ou de l'impulsion comme cela est le cas usuellement ( $v_F = \hbar k / m$ ).

Se pose alors la question de la limite de validité de construction, c'est-à-dire  $|\delta\vec{k}| \ll |\vec{k}|$ , d'autres phénomènes peuvent causer une déviation à la linéarité comme par exemple les interactions avec les défauts du réseau. Pour quantifier cela on peut considérer que si l'énergie des porteurs  $E_C = \hbar\delta k_C v_F$  est inférieure à  $\gamma_0$ , on peut ignorer cette déviation [19]. Cette dispersion tout à fait particulière va avoir des conséquences importantes sur les propriétés de transport électronique du graphène, comme une très grande mobilité des porteurs ou encore une quantification en niveaux de Landau non conventionnelle (voir partie 1.1.3).

### 1.3.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du graphène sont tout aussi fascinantes que les propriétés électroniques desquelles elles découlent, car autant répondent-elles remarquablement bien aux lois fondamentales, autant réservent-elles un potentiel de découvertes de phénomènes nouveaux.

### 1.3.3 Conclusion

Le graphène a été depuis longtemps un objet purement conceptuel, l'étude de ce système servait avant tout de point de départ aux investigations concernant les structures carbonées, comme le graphite ou les nanotubes de carbones. Il a été démontré qu'un système strictement à deux dimensions ne peut pas exister au-dessus du zéro absolu car les fluctuations thermiques le rendent thermodynamique instable.

Ce n'est que depuis 2004 que l'existence de monocouche du graphène a été démontrée expérimentalement. Il pourrait en fait exister grâce au substrat qui induit des déformations spatiales et le stabilise.

Le graphène est l'un des matériaux les plus résistants mais aussi les plus étirables [20].

Les propriétés physiques du graphène sont tout-à-fait particulières et ont été l'objet d'études intenses depuis 2004, le nombre croissant de publications (plus de cinq mille publications entre 2005 et 2009 [21]).

Nous avons vu qu'au voisinage de deux points non équivalents de la zone de Brillouin  $K$  et  $K'$ , la relation dispersion électronique du graphène est linéaire. Les porteurs de charge (trous et électrons) ne possèdent donc pas de masse effective. Ce sont des porteurs dits de Dirac.

# Chapitre 2 : Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

## 2.1 Introduction

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description des propriétés d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [22].

Les calculs de l'énergie totale et de la structure électronique consistent les premiers pas dans la détermination des propriétés physico-chimiques d'un tel système. La résolution de l'équation de Schrödinger et donc l'obtention d'une fonction d'onde permet de connaître l'ensemble des caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide. La résolution directe de l'équation de Schrödinger d'un système à plusieurs corps en fortes interactions (les électrons et les noyaux qui composent les matériaux) est irréalisable dans la majorité des cas. Ce chapitre est consacré à la description des fondements de la théorie fonctionnelle de la densité, dépendant essentiellement de l'élaboration d'un ensemble de techniques d'approximation, pour résoudre l'équation de Schrödinger [23].

## 2.2 Equation de Schrödinger

L'étude à l'échelle atomique des propriétés physiques (structurales électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [24]. De nombreux modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. L'équation fondamentale de la mécanique quantique décrivant un système cristallin périodique dépendant du temps est donnée par la relation:

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (1)$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particules  $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ . La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degré de liberté et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger. Elle permet de trouver l'énergie totale et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (2)$$

Ou,  $\vec{r}_i = (i = 1, 2, \dots, N)$  représente les coordonnées des électrons et  $\vec{R}_\alpha$ , ( $j=1, 2, \dots, N$ ) celles des noyaux, H est l'opérateur hamiltonien du système (n+N) et s'écrit comme suit :

$$H = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} - \frac{\hbar}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla^2 R_\alpha}{M_\alpha} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (3)$$

Les deux premiers termes désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des ( $T_e$ ) et celle de noyaux ( $T_n$ ) et les trois termes suivants sont respectivement les opérateurs d'énergie d'interaction électron-noyaux ( $U_{e-n}$ ) l'énergie d'interaction électrons-électrons ( $U_{e-e}$ ). M et m

sont les masses des électrons et noyaux respectivement  $Z_\alpha$  et  $Z_\beta$  sont les charges de noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ . Les indices  $i$  et  $j$  d'écrivent l'ensemble des électrons.

L'hamiltonien se met sous la forme :

$$H = (T_e + T_n + U_{e-n} + U_{e-e} + U_{n-n}) \quad (4)$$

La solution de cette équation s'annonce une tâche ardue [25]. Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène) ainsi des solutions numériques pour un nombre extrêmement réduit d'atomes. Cependant, dans la plupart des cas, le retour à certain nombre d'approximations s'avère absolument nécessaire. Nous allons voir dans la suite comment simplifier ce problème de  $N$  ( $N_e + N_n$ ) corps en interaction, pour pouvoir le résoudre.

## 2.3 Equation de Schrödinger et approximations

### 2.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

L'équation (2) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) [26] qui est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. Nous pouvons considérer les noyaux comme étant fixes lors du mouvement des électrons. L'approximation de (BO) découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux. On écrit la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\Psi(\vec{r}_I, \vec{R}_\alpha) = \chi_e(\vec{r}_I, \vec{R}_\alpha) \varphi_n(\vec{R}_\alpha) \quad (5)$$

Où  $\chi_e(\vec{r}_I, \vec{R}_\alpha)$  est fonction d'onde de l'électron et  $\varphi_n(\vec{R}_\alpha)$  celle est noyau avec les atomes fixés dans la position  $\vec{R}_\alpha$  (qui devient un paramètre). Pour un ensemble de positions fixées des noyaux,  $T_n=0$  et  $U_{n-n}$  est constant mais on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine[27]. On peut écrit l'hamiltonien résultant comme suit :

$$H' = H_{eI} + \text{cst} = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6)$$

L'hamiltonien électronique  $H_e(\vec{r}_I, \vec{R}_\alpha)$  n'agit que sur la variable  $\vec{r}_I$  par conséquent, les coordonnées des positions des noyaux  $\vec{R}_\alpha$  figurent comme des paramètres et on va résoudre le problème électronique dans une configuration nucléaire donnée. Si on remplace les équations (2.5) et (2.6) dans 2.4 : l'équation de Schrödinger sera écrite sous la forme :

$$H_{eI} \chi_e(\vec{r}_I, \vec{R}_\alpha) = E_{eI} \chi_e(\vec{r}_I, \vec{R}_\alpha) \quad (7)$$

$$H_e \Psi(\vec{r}_I, \vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{r}_I, \vec{R}_\alpha) \quad (8)$$

$E_e$  : représente l'énergie d'électron mobile dans champ de noyaux fixes. L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique  $E_e$  et l'énergie d'interaction des noyaux, donc :

$$E_{Syst} = E_e + E_{nucl} \quad (9)$$

On conclure que l'approximation de (BO) est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger. Grace à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons a ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très compliqué à cause des interactions électrons-électrons surtout dans un système qui contient un nombre des électrons  $N_e$  très grand. Ces simplifications ne suffisent pas pour résoudre le problème. Donc on recourt à d'autres approximations complémentaires.

### 2.3.2 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree (1928) [28] consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux. Il ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des hamiltoniens dont chacun décrit le comportement d'un seul électron. La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde mono-électronique [27] :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} H_i = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - R_\alpha|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (10)$$

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (11)$$

Le premier terme  $T_e$  est l'énergie cinétique des électrons. Le deuxième terme d'écrit les interactions entre les électrons et les noyaux (qu'on appellera dans la suite  $V_{ext}$  « potentiel extérieur et le troisième terme correspond aux interactions entre les électrons.

L'équation de Schrödinger de la partie électronique (mono-électronique) de l'hamiltonien du cristal s'écrit comme suit :

$$\left( -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} + V_{ext} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (12)$$

En multipliant le troisième terme de l'équation 2.12 par  $\Psi_i^*$  est en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient :

$$\int \Psi_i^* \left( \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}^3 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{|\Psi_i^*(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}_i)|^2 e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}^3 = V_{e-e} = V_H \quad (13)$$

$V_{ee}$  : Le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne ave les autres électrons.

La densité d'électrons  $\rho(r)$  dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par :

$$\rho(r) = |\Psi_i^*(\vec{r}_i)\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (14)$$

L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit de la forme suivante :

$$\left(-\frac{\hbar}{2}\sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} + V_{ext} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \frac{|\Psi_i^*(\vec{r}_i)\Psi_i(\vec{r}_j)|^2 e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dr^3\right) \Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (15)$$

$$(T_e + V_{ext} + V_H)\Psi_i(\vec{r}_i) = E_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (16)$$

Cette équation est appelée équation de Hartree. Ou  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons,  $V_{ext}(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha)$  représente le potentiel du aux interactions électrons-noyaux et  $V_H$  est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction électron-électron.

Dans un système réel, contient un grand nombre des électrons, chaque électron devient dans un potentiel externe généré par les noyaux et les autres électrons, c'est l'hypothèse du champ moyen.

Dans cette théorie de champ moyen, on ne tient pas compte de l'échange entre les électrons.

Bien que la fonction d'onde proposée par Hartree soit une solution de l'équation (6), elle ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Pour corriger ce problème, Fock ajoute un terme correctif [29]. La fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [30] composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde  $\varphi_i = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_N)$  :

$$\varphi_i = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_1(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_2(\vec{r}_N) \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \varphi_n(\vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_n(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (17)$$

Ou  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : est la constant de normalisation et N et le nombre d'électron,  $\varphi_1(\vec{r}_1)$  est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et de spin des électrons, nommée la spin-orbitales.

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétrique par rapport à l'échange.

En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression de l'énergie:

$$E = \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{\hbar}{2}\sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} + V_{ext}\right) \Psi_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right) \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (18)$$

Notons que l'équation (18) est identique au premier terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right) \Psi_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \sum_{k,l} \Psi_k^*(\vec{r}_i) \Psi_l^*(\vec{r}_i) \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right) \Psi_k(\vec{r}_i) \Psi_l(\vec{r}_j) \quad (19)$$

Lorsque (k=1) nous retrouvons l'énergie d'interaction électronique de Hartree  $V_H$ , et

Lorsque (k≠1) nous obtenons l'énergie d'échange  $E_X$ .

$$E_H = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^N \sum_{k,l}^N \Psi_k^*(\vec{r}_i) \Psi_l^*(\vec{r}_i) \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_k(\vec{r}_i) \Psi_l(\vec{r}_j) \quad (20)$$

$$E_X = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^N \sum_{k,l}^N \Psi_k^*(\vec{r}_i) \Psi_l^*(\vec{r}_i) \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} \right) \Psi_k(\vec{r}_i) \Psi_l(\vec{r}_j) \quad (21)$$

Finalement, c'est plus facile de comprendre la méthode de Hartree-Fock étant donné qu'elle est considérée comme la première étape dans l'évolution théorique de la DFT.

## 2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs corps en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour l'approche de Hartree-Fock. La densité électronique de trouver un électron dans un volume unitaire en  $r$ . On a :

$$\rho_e(\vec{r}) \geq 0 \quad \rho_e(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int_{R^3} \rho_e(\vec{r}) dr = N_e$$

Historiquement, Une première approche a été proposée par Thomas [31] et Fermi [32] à la fin des années 1920. Ont été les premiers à proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [33] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous allons présenter au-dessous.

### 2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'étude de Hohenberg-kohn [34] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

#### Théorème 1 :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}$ , le potentiel externe est uniquement déterminé, à un constant près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien est construite et à travers ce dernier, les propriétés du système complètement peuvent être calculées.

Sous cette forme, l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité ( $\rho$ ).

L'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E\{\rho(\vec{r})\} = \int \Psi_i(\vec{r}_j) \left( -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} + V_{ext} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_i(\vec{r}_j) dr^3 \quad (22)$$

$$E\{\rho(\vec{r})\} = \int \Psi_i(\vec{r}_j) \left( -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} + V_{ext} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_i(\vec{r}_j) dr^3 + \int \Psi_i(\vec{r}_j) (V_{ext}) \Psi_i(\vec{r}_j) \quad (23)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohne ( $F_{HK}$ ). Cette nouvelle fonctionnelle  $T_e(\rho)$  contient l'énergie cinétique des électrons et  $V_{e-e}(\rho)$  l'énergie potentielle due à l'interaction ente électrons, on peut extraire de cette dernière la partie classique, énergie de Hartree.

$$E\{\rho(\vec{r})\} = F\{\rho(\vec{r})\} + \int |\Psi_i(\vec{r}_j)^* \Psi_i(\vec{r}_j)|^2 V_{ext} dr^3 \quad (24)$$

La fonctionnelle  $E\{\rho(\vec{r})\}$  est dite universelle elle ne contient aucune information sur les noyaux et leurs positions et ne dépendant pas du potentiel extérieur appliqué. Elle est universelle pour tout système à N électrons. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème, de sorte que si nous avons cette dernière, la description complète du système est possible. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée : il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle  $F\{\rho(\vec{r})\}$  pour un système de  $N_e$  électrons interagissant.

### **Théorème 2 :**

Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle  $E(\rho)$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

Ce deuxième théorème montre, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique. A partir de la connaissance de la fonctionnelle  $F_{HK}\{\rho(\vec{r})\}$ , associée au principe de minimisation de l'énergie, l'énergie  $E(\rho)$  est minimale lorsque  $\rho(r)$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental. Cette propriété est aussi connue sous le nom du principe variationnel de Hohenberg et Kohn. On a donc :

$$E_0 = E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (25)$$

En conclusion, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental et que l'énergie du système  $E(\rho)$  atteint sa valeur minimale si seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

### **2.4.2 Les équations de Kohn-Sham**

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [35], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivent :



✓Kohn-Sham remplace le système à particules interagissant entre elles par un système moins complexe facilement solvable. Ceci est représenté par des fonctions d'onde mono-électronique  $\Psi_i(r)$ , telles que le système de particules non interagissant présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie  $E(\rho)$  que le système de particules interagissant.

✓la fonctionnelle universelle  $F_{HK}$  est inconnue. Plus particulièrement, la fonctionnelle d'énergie cinétique  $T_e(\rho)$  n'est pas connue avec assez précision mais elle peut être très bien définie si la fonction d'onde  $\Psi_i(r)$  est connue.

L'équation de Hohenberg et Kohn d'un système d'électrons en interaction et sans interaction comporte deux étapes :

Premièrement, il concerne l'énergie cinétique qui s'écrit sous la forme suivante :

$$T\{\rho(\vec{r})\} = T_S\{\rho(\vec{r})\} + [T\{\rho(\vec{r})\} - T_S\{\rho(\vec{r})\}] \quad (26)$$

Ou  $T_S\{\rho(\vec{r})\}$  est l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction. On ne connaît pas l'expression de  $T_S$  en fonction de  $\rho(r)$ , on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_S\{\rho(\vec{r})\} = \int \Psi_i^*(\vec{r}_j) \left( \vec{r}_j - \frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} \right) \Psi_i(\vec{r}_j) dr^3 \quad (27)$$

Deuxièmement, il concerne l'énergie cinétique d'interaction électron-électron qui s'écrit de la forme suivante :

$$E\{\rho(\vec{r})\} = E_H\{\rho(\vec{r})\} + [E\{\rho(\vec{r})\} - E_H\{\rho(\vec{r})\}] \quad (28)$$

$E_H\{\rho(\vec{r})\}$  Est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron ou encore l'énergie de Hartree avec la forme :

$$\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dr^3 \quad (29)$$

En remplaçant les équations (28) et (29) dans l'équation (24), la fonctionnelle universelle  $F_{HK}$  se sépare en trois parties :

$$F_{HK}\{\rho(\vec{r})\} = T_S\{\rho(\vec{r})\} + E_H\{\rho(\vec{r})\} + E_{XC}\{\rho(\vec{r})\} \quad (30)$$

Le terme d'échange et corrélation  $E_{XC}\{\rho(\vec{r})\}$  est défini par :

$$E_{XC}\{\rho(\vec{r})\} = [T\{\rho(\vec{r})\} - T_S\{\rho(\vec{r})\}] + [E_{e-e}\{\rho(\vec{r})\} - E_H\{\rho(\vec{r})\}] \quad (31)$$

$E_{XC}\{\rho(\vec{r})\}$  Comprend la correction à l'énergie cinétique pour un système d'électrons en interaction et la correction de Hartree dans l'interaction électron-électron.

Donc la fonctionnelle de l'énergie définie par l'équation (24) s'écrit comme suit :

$$E\{\rho(\vec{r})\} = \int \Psi_i(\vec{r}_j) \left( -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 r_i}{m_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_i(\vec{r}_j) dr^3 + \int \Psi_i(\vec{r}_j) (V_{ext}) \Psi_i(\vec{r}_j) dr^3 + E_{XC}\{\rho(\vec{r})\} \quad (32)$$

En appliquant le principe variationnel à fonctionnelle, on trouve [36,37] :

$$\frac{\partial E\{\rho(r)\}}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial T_S\{\rho(r)\}}{\partial \rho(r)} + \int \left( \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{\{\rho(r')\}}{|r-r'|} \right) dr'^3 + (V_{ext}) + \frac{\partial E_{XC}\{\rho(r)\}}{\partial \rho(r)} \quad (33)$$

Le terme de Hartree est celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans le traitement des électrons en interaction (système réel). La différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prise en compte dans l'énergie d'échange et corrélation.

On définit le potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}\{\rho(r)\} = \int \left( \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{\{\rho(r')\}}{|r-r'|} \right) dr'^3 + (V_{ext}) + \frac{\partial E_{XC}\{\rho(r)\}}{\partial \rho(r)} \quad (34)$$

Ainsi le potentiel d'échange et corrélation est donnée par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{XC}\{\rho(r)\} = \frac{\partial E_{XC}\{\rho(r)\}}{\partial \rho(r)} \quad (35)$$

Donc l'équation de Kohn et Sham s'écrit comme suit :

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_i} + V_{eff}\{\rho(r)\} \right) \Psi_i(r_j) = \epsilon_i \Psi_i(r_j) \quad (36)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r_j)^* \Psi_i(r_j)|^2 \quad (37)$$

L'équation (36) peut être vue comme équation de Schrödinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effective défini en (34). Les équations de Kohn et Sham sont des équations interdépendantes qui doivent être résolues de façon auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamentale et en minimisant l'énergie totale du système.

Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de trois équation 2.34-35-36. Il est à noter que les fonctions d'ondes et les énergies  $\epsilon_i$  ne représentent pas les électrons.

### 2.4.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto-cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA. [38]

#### 2.4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Au cours des années, la recherche d'approximation précise pour la fonctionnelle d'échange et corrélation est toujours de nouveau. L'approximation de la densité locale (local Density Approximation LDA) [34,35,38,39] est la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation. Kohn et Sham ont souligné le fait qu'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène [34]. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local et que la LDA exprime la densité électronique qui peut être considérée comme étant localement constante (densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur

du système). On peut exprimer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  De la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} dr^3 \quad (38)$$

Où,  $\varepsilon_{XC}$  est l'énergie d'échange-corrélation pour un électron dans un gaz d'électrons homogènes de densité électronique  $\rho(r)$ . La dérivée de cette fonctionnelle nous le potentiel d'échange corrélation  $V_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$  :

$$V_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_{XC} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (39)$$

Nous pouvons séparer l'énergie d'échange-corrélation  $\varepsilon_X$  en deux termes. Un terme est dédié à l'échange  $\varepsilon_X$  et l'autre terme est dédié à la corrélation  $\varepsilon_C$  :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (40)$$

La contribution de l'échange  $\varepsilon_X$  est donnée par la formule de Dirac [33] :

$$\varepsilon_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (41)$$

Pour les systèmes contenant des éléments de couche, ouverte, qui possèdent un moment cinétique de spin non nul à fin de prendre en compte les effets de polarisation de spin, la LDA s'étend à l'approximation de la densité de spin local LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation qui distingue les  $\rho \uparrow (r)$  et  $\rho \downarrow (r)$  s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}\{\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)\} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}\{\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)\} dr^3 \quad (42)$$

En ce qui concerne le terme de corrélation, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir des calculs Monte-Carlo quantiques [40,41] Parmi les fonctionnelles LDA, les plus utilisées à l'heure actuelle sont celles proposées par Vosko, Wilk et Nusair [42] et Perdew et Wang[43]. Il est à noter que cette approximation donne de bons résultats. Le tableau 2.2 résumé les principaux succès ainsi que certaines limites de cette approximation.

La fonctionnelle LDA ne tient pas compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Il devient alors indispensable d'introduire des corrections prenant en compte les variations locales de la densité. Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique.

L'ensemble de fonctionnelle de cette génération est regroupés sous le nom « approximation du gradient généralisé GGA « Generalized Gradient Approximation ».

### 2.4.3.2 Approximation du gradient généralisé GGA

Les approximations dites (' Generalized Gradient Approximation '), parfois aussi appelées approximations non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et corrélation en fonction de la densité mais

également en fonction de son gradient ( $\nabla\rho(r)$ ). Ce type de fonctionnelle est donné par l'équation [44,45] :

$$E_{XC}^{GGA}\{\rho(r)\} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}\{\rho(r), \nabla\rho(r)\} dr^3 \quad (43)$$

De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA qui sont construites selon deux types de procédures différentes. Les unes sont de nature empirique, en interpolant numériquement des résultats expérimentaux obtenus sur des gaz rares (Becke88 [46], Lee, Yang et Parr (LYP) [47] ou en basant sur des calculs de Monte Carlo Quantique (Perdew-Wang (PW) avec les variantes 88 et 91 [40,41,48], ou Perdew-Wang-Ernzerhof (PBE) [49]. Comme exemple Perdew et Wang (PW91) [50], ont proposé la correction :

$$\varepsilon_X^{GGA(PW91)}\{\rho(r)\} = \int \varepsilon_X^{(LDA)} f(u) dr^3 \quad (44)$$

$u = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{3/4}}$  Est une variable appelé gradient la densité.

Les principales améliorations par rapport à l'approximation LDA sont [48,51,52] :

- Une augmentation de volume d'équilibre calculé,
- Les énergies de liaisons sont réduites (plus proches de l'expérience),
- Les longueurs de liaisons agrandies.
- Fournissent une meilleure description des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques

Cependant, la GGA n'arrive pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, en raison de son caractère local et la forme du potentiel d'échange et corrélation n'est pas améliorée par rapport à la LDA. Ces derniers points ont motivé d'autres investigation dans le domaine des fonctionnelles.

### 2.4.3.3 Les fonctionnelles Hybrides

Dans les deux approximations LDA et GGA, une lacune majeure apparait dans l'estimation d'énergie du gap qui est essentiellement due au terme d'énergie et de corrélation.

Le principe des fonctionnels hybrides consiste à reformuler la séparation d'énergie échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée. Pour cela on intègre tout ou une partie de l'énergie d'échange de Hartree-Fock est ensuite paramétrée sur les résultats expérimentaux. Les résultats obtenus avec ce type de fonctionnelles montrent qu'elles sont les meilleurs dans la description des structures électroniques de solides et de leurs propriétés associées. Parmi les fonctionnelles plus utilisé actuellement sont B3LYP [46,53] et HSE [54] mais ont tendance à être plus couteuse [55,56]. Il faut noter que la recherche de meilleurs fonctionnels est toujours l'objet d'intense investigation.

Le choix des fonctionnelles utilisées conduisent, parfois, à des résultats quantitativement différents. L'utilisation d'une fonctionnelle par rapport à une autre dépend des propriétés que l'on veut étudier. Dans ces travaux nous avons utilisé la fonctionnel GGA-PBE [49,57].

## 2.5 Résolution de l'équation Schrödinger

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn- Sham.

Nous avons choisi de présenter une description des principaux choix d'implémentation disponibles décrits par Brahmī[36]. La diversité de ces méthodes set selon :

- Le potentiel d'interaction électrons-noyaux ( $V_{ext}$ ).
- Le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}$ .
- Le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes.

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_i} + V_{ext}\{\rho(r)\} + V_H\{\rho(r)\}V_{XC}\{\rho(r)\}\right) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (45)$$

Le choix la résolution de l'équation de Kohn et Sham (45) est basé sur :

- (a) L'énergie cinétique qui peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Concernant les systèmes comportant des éléments lourds, une formulation relativiste de l'énergie cinétique est introduite pour améliorer les calculs
- (b) Le potentiel d'interaction électron-noyau  $V_{ext}$  est constitué de deux grandes classes de potentiels :
  - Le pseudo- potentiels
  - Les potentiels de tout électron : c'est le type Muffin-tin ou Full Potentiel
- (c) Le potentiel d'échange-corrélation dont son choix est indépendant de la forme du potentiel et de la base choisis.
- (d) Base sur laquelle est développe la fonction d'onde :
  - Base numérique de type ondes planes, utilisée pour traiter les réseaux cristallins.
  - Base optimisée : orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO).
  - Ondes planes augmentées (LAPW).

### 2.5.1 Méthodes des ondes planes et les pseudo-potentiels

#### 2.5.1.1 Les pseudo-potentiels

L'utilisation de n'importe quelle fonctionnelle pour résoudre les équations de Kohn-Sham, différent par le choix des deux approches : l'une traite explicitement tous les électrons (cœur et valence) dans le système et l'autre traite explicitement que les électrons de valence. Donc un autre choix complémentaire concerne la méthode qui doit être utilisée pour traiter le potentiel d'interaction électrons-noyaux ( $V_{ext}$ ).

La théorie du pseudo potentiel a été mise au point par Herring en 1930 [58] qui a montré que le cœur d'un atome n'a aucun effet sur les électrons de valences. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence. L'idée du pseudo potentiel permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits de cœur, considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence.

L'approche du pseudo potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physique et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons minoritaires (valences) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons majoritaires (cœur) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome [59]. A partir de ces observations, le cœur électronique (électrons de cœur+noyau) peut être considéré comme immobile : c'est l'approximation dite du cœur gelé (frozen core approximation)[60].

En pratique, les pseudos potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure  $r_c$ , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel  $V_{pseudo}$  et les pseudo-fonctions d'onde de valence  $\psi_{pseudo}$  doivent être identiques au vrai potentiel  $V$  et les vraies fonctions d'onde de valence  $\psi$  (voir figure 2.1). Idéalement, les pseudo-fonctions devraient être régulières à l'intérieur des régions de cœur et elles exigent ainsi seulement une petite base [61]. Le potentiel effectif agit sur un ensemble de pseudo fonctions et peut être représenté avec seulement de nombre restreint de coefficient de Fourier.

Le pseudo potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- Il doit être additif, c'est-à-dire il doit être la somme des pseudos potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- Il doit être transférable c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo potentiel dans des environnements chimiques différents.
- Il des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel par la réduction du nombre d'onde planes nécessaires à description des fonctions d'onde.

Nombreuses méthodes sont apparues dans le but de générer un pseudo potentiel. Ce qui explique le développement de plusieurs types de pseudo potentiels notamment le pseudo potentiel « à norme conservée », pseudo potentiel de Vanderbilt appelés ultra-doux (ultra-soft) [62] et les pseudo-potentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) [63] qui ne conservent pas le norme. Dans ce travail, on a utilisé le pseudo potentiel de Vanderbilt.

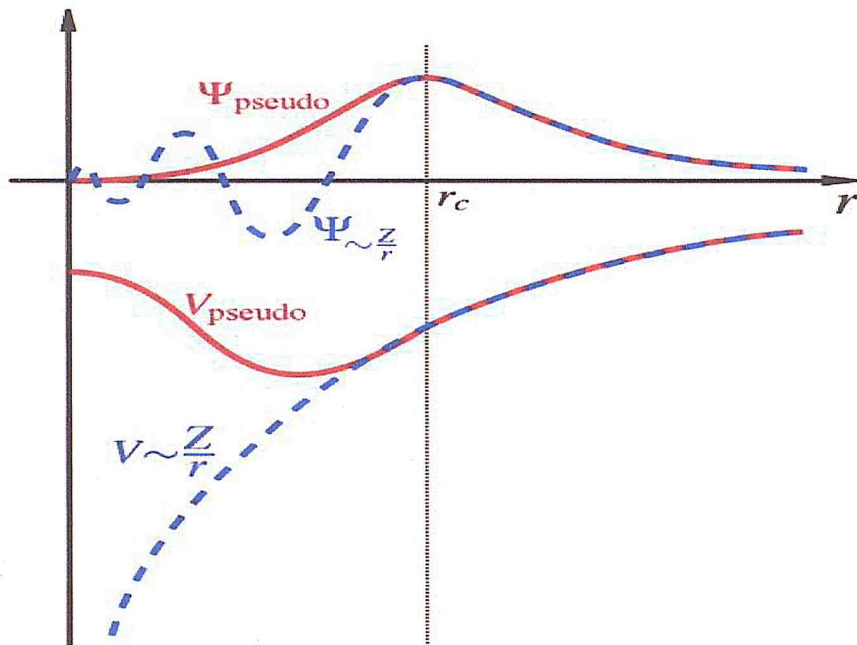


Figure 2-1 Illustration schématique du potentiel réel en  $Z/r$  et du pseudo potentiel  $V_{pseudo}$ , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées,  $\Psi$  et  $\Psi_{pseudo}$  respectivement. A l'intérieur de  $r_c$ . Le pseudo potentiel est différent de  $Z/r$  et les pseudos fonctions

#### 2.5.1.2 Pseudo potentiel de Vanderbilt (ultra-soft)

Comme nous venons de voir sur la figure 2.1 et selon le rayon de coupure  $r_c$ , la fonction d'onde est divisée en deux régions : région interne (cœur ou lissée) et région externe (varie) des fonctions d'ondes. Si le rayon de coupure augmente le pseudo fonction plus lisse avec de moins de précision. Pour corriger ce problème, ce dernier est resté relativement faible. Dans cette logique, Vanderbilt (1990) a construit une nouvelle classe de pseudos potentiels dans lesquels les fonctions d'ondes peuvent être lisses dans la région du cœur [62]. Pour cela, qu'on les appelle les pseudos potentiels (ultra-soft). Le pseudo potentiel de Vanderbilt permet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées. Par contre on utilise un rayon de coupure plus grand pour le pseudo potentiel à norme conservée et donc, les atomes perdent une partie de leur charge.

Pour récupérer la charge manquante, il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes.

L'approche de pseudo potentiel ultra soft, habituellement est très utilisée pour traiter les états peu profonds de cœur comme valence. Ceci s'ajoute également à l'exactitude et à la transférabilité élevée de potentiel. Le grand avantage de cette approche est la convergence rapide.

### 2.5.2 Les ondes planes et théorème de Bloch

Le problème primordial de la théorie de la fonction de densité DFT, pour la résolution des équations de Kohn et Sham est la dimension des systèmes étudiés. La majorité des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (surface, solide). Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, problème intraitable numériquement. On doit alors basé sur la propriété de système par translation propre aux systèmes périodiques et donc du théorème de Bloch. Sa conséquence naturelle est l'utilisation des ondes planes comme base d'expansion pour la fonction d'onde. Après avoir résolue le problème de l'interaction électrons-noyaux grâce à l'approche pseudo potentiel, on va expliciter l'expression de l'énergie fondamentale de système N corps ( $N_e - N_n$ ) dans cette base.

#### 2.5.2.1 Théorème de Bloch

Bloch démontra un important théorème qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction  $u_i(\vec{r})$  qui a la périodicité du réseau cristallin [64,65]:

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (48)$$

Avec

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (49)$$

$\vec{k}$  Est le vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande,  $\vec{R}$  est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction  $u_i(\vec{r})$  on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (50)$$

$\vec{G}$  Est un vecteur du réseau réciproque défini par  $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$  ( $m$  est un entier).

En remplaçant  $u_i(\vec{r})$  par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{R})\vec{r}} \quad (51)$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points  $\mathbf{k}$  déterminés par les conditions aux limites. Le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points  $\mathbf{k}$ , et seulement un nombre fini d'états, électroniques sont occupés à chaque point  $\mathbf{k}$ . Les états occupés à chaque point  $\mathbf{k}$  contribuent dans le calcul de la densité  $n(\mathbf{r})$  et par suite du



potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points  $\mathbf{k}$  un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ( $n(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r})$  et  $E$ ).

Les fonctions d'ondes sont identiques pour des points  $\mathbf{k}$  identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace  $\mathbf{k}$  par une fonction d'onde en un seul point  $\mathbf{k}$ . Dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide requiert la détermination des états électroniques pour un nombre fini de points  $\mathbf{k}$ .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et de l'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement pour un petit nombre de points spéciaux  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin [64,66].

Suite à l'insuffisance de points  $\mathbf{k}$  l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points  $\mathbf{k}$ .

### 2.5.3 Base d'ondes planes

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point  $\mathbf{k}$  peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients  $C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$  pour les ondes planes de petite énergie cinétique  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$  sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec une grande énergie cinétique [67,68]. En conséquence, la base d'ondes plane peut-être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "énergie Ecut-off"  $E_{cut}$ . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix d' $E_{cut}$  détermine le degré d'exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus couteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente. Deuxièmement, le fait que les orbitales de Khon-Sham doivent être orthogonales entre elles, induisent une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants. [67,69]

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozenscore approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudo-potentiel.

## 2.5.4 Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin de point  $k$  pour calculer les sommes (intégrales) sur cette zone, comme par exemple quand on veut obtenir la densité en sommant les modules carrés des orbitales de Kohn-Sham sur les  $k$ -points et les bandes occupées. Plus on a un grand nombre de  $k$ -point on gagne plus de précision mais le calcul est très long et ça nécessite du matériel informatique plus puissante et performant.

## 2.5.5 L'énergie de coupure

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure  $E_{cut}$ . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à  $E_{cut}$  :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (52)$$

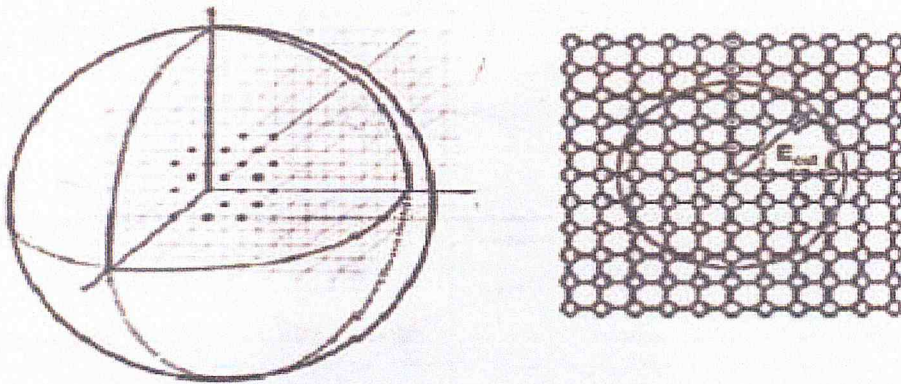


Figure 2-2 : convergence d'Ecut

Une augmentation de permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de potentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats. [70]

## 2.6 Code de CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [71], est un code utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code permet donner des informations sur les énergies totales, les forces et contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structure des bandes, les spectres optiques et constants élastique.

Ce logiciel a été développé par le professeur K.C.Payne [72] et commercialisé par la société Accelrys. CASTEP est un programme basé sur la mécanique quantique. Les calculs sont effectué par l'utilisation de la méthode du pseudo-potentiel est d'ondes planes (PP-PW) pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration des  $K$ -points dans la première zone de Brillouin avec une base d'ondes planes pour l'expansion des

fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectue sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [73]. Il peut exécuter une solution vibrationnelle des équations de Kolm-Sham employant la méthode de mélange de la densité [74].

## 2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte.

Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Il est important de pouvoir calculer qu'antiquement de tels systèmes à moindre cout grâce à la DFT d'une part et aux méthodes physico-chimiques employées d'autre part. Ainsi les pseudo-potentiel permettent de réduire la taille de l'Hamiltonien en évitant de calculer les électrons du cœur de l'atome, c'est-à-dire en limitant les calculs aux électrons de valence. De plus les bases particulières employées permettent de faciliter les calculs [75].

## Chapitre 3 : Résultats et Discussion

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs tels que les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux graphène et analogues. Le calcul a été réalisé par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [71] en utilisant la méthode pseudo-potentielle (PP-PW). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA

### 3.2 Détails et techniques de travail

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio basée sur la méthode des pseudo-potential et des ondes planes(PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Abinit qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux,

Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient GGA paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof. Nous avons utilisé la forme de pseudo potentiel à norme conservée proposée par Hartwigsen-Goedecker-Hutter. L'énergie potentielle d'interaction entre d'une part les électrons du cœur et les noyaux et d'autre part les électrons du cœur et les noyaux et d'autre part les électrons de valence a été décrite par un pseudo-potential de type ultra-soft.

Le code CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des métaux, des isolants, ou des semi-conducteurs. Il calcule les forces agissantes sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre.

### 3.3 Test de convergence

Avant de calculer les propriétés électroniques et optiques, il faut par d'optimisation structurale avec les paramètres de convergence telles que l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  et l'échantillonnage de la zone de Brillouin (nkpt).

### 3.4 Convergence de $E_{\text{cut}}$ et Nk-point

Dans le pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  et par rapport à la grille d'échantillonnage de la première zone de Brillouin irréductible et l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  sont des paramètres essentiels à déterminer dans tout calcul. Pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure  $E_{\text{cut}}$  et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec la précision, on varie l'énergie ( $E_{\text{cut}}$ ) allant de 50 à 600 eV, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie de  $E_{\text{cut}}$ .

La taille de la base d'ondes planes est fixée par le choix de l'énergie de coupure (cutoff) : une série de test de convergence nous ont conduits à choisir une énergie de coupure de 400 eV ; valeur assistée par l'utilisation des pseudo-potentiels ultrasoft qui permet de réduire l'énergie de coupure qu'il faut utilisée pour aboutir à des résultats contrairement au pseudopotentiellà norme conservée.

Après avoir fixé la valeur d'Ecut, Nous procédés à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la meme procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin :

Les valeurs du nombre de points K (Nkpt) sont variées de  $(1 \times 1 \times 1)$  à  $(10 \times 10 \times 10)$  pour les composés. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K, l'approximation GGA pour la convergence.

Pour graphène :

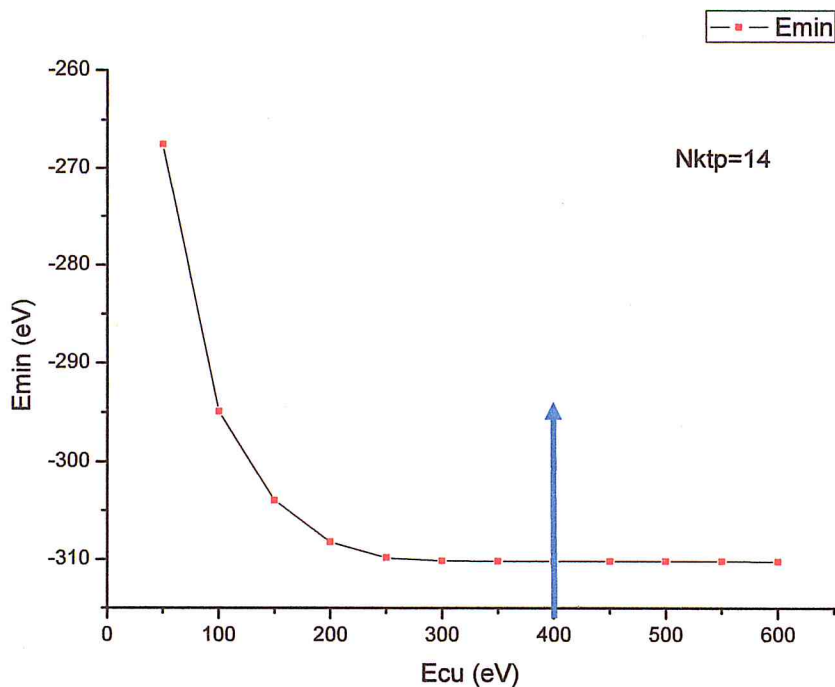


Figure 3-1 : Convergence de l'énergie totale de graphène en fonction l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) pour N-kpoints (14).

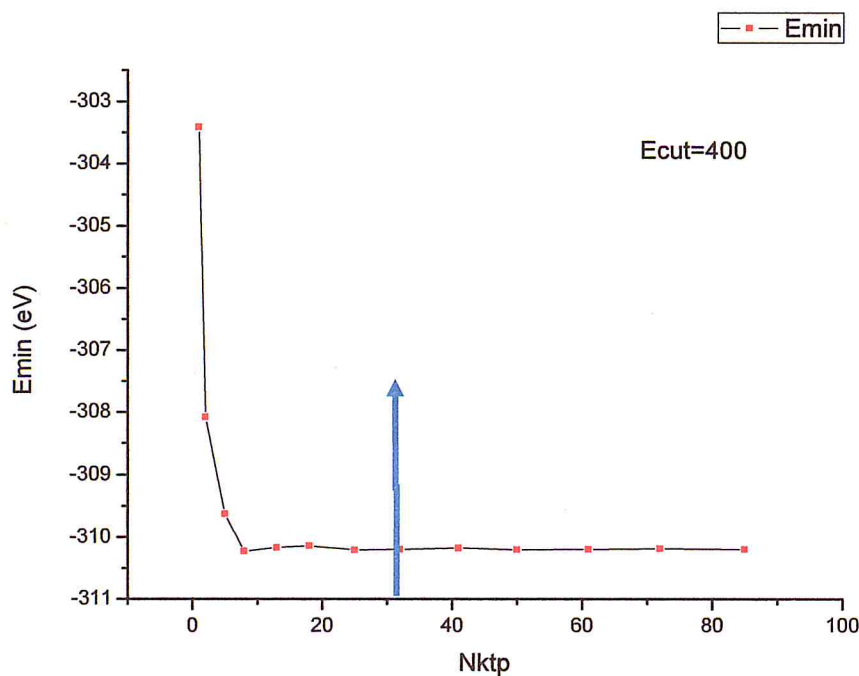


Figure 3-2 Convergence de L'énergie totale de graphène en fonction du nombre de k-point pour  $E_{cut}=400$ eV.

Pour silicène :

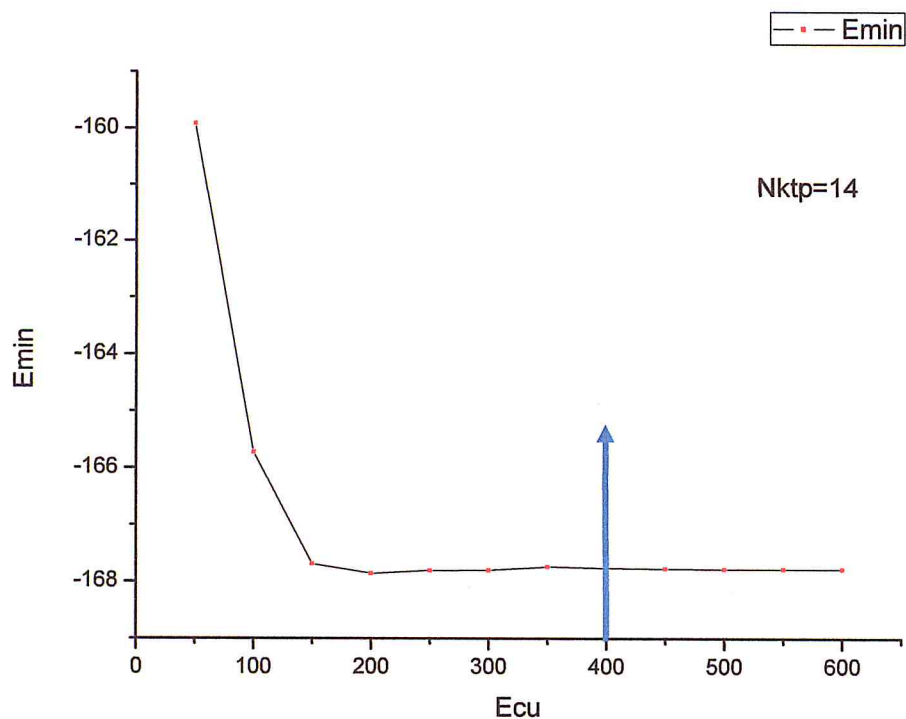


Figure 3-3 : Convergence de L'énergie totale de Silicène en fonction l'énergie de coupure (Ecut) pour k-points (14).

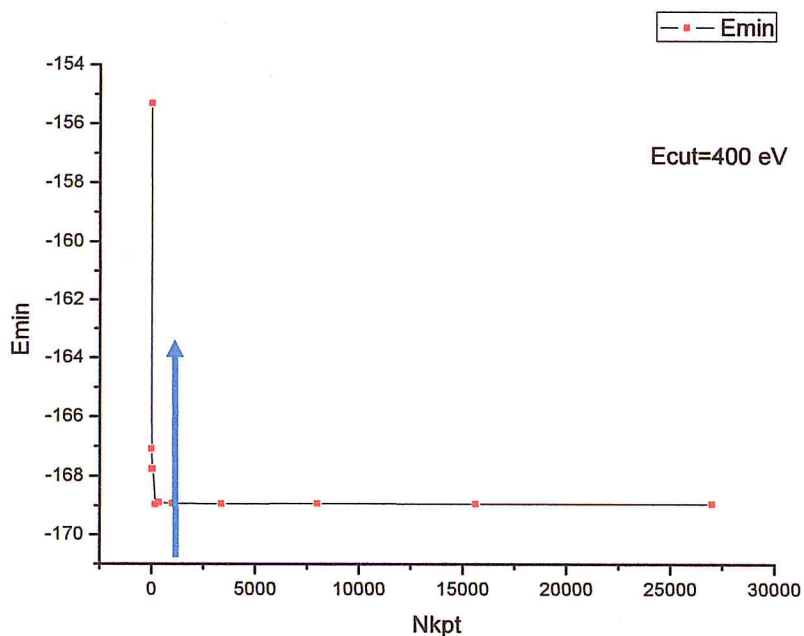


Figure 3-4 : Convergence de l'énergie totale de Silicène en fonction du nombre de k-points pour Ecut=400 eV

Pour Germanène :

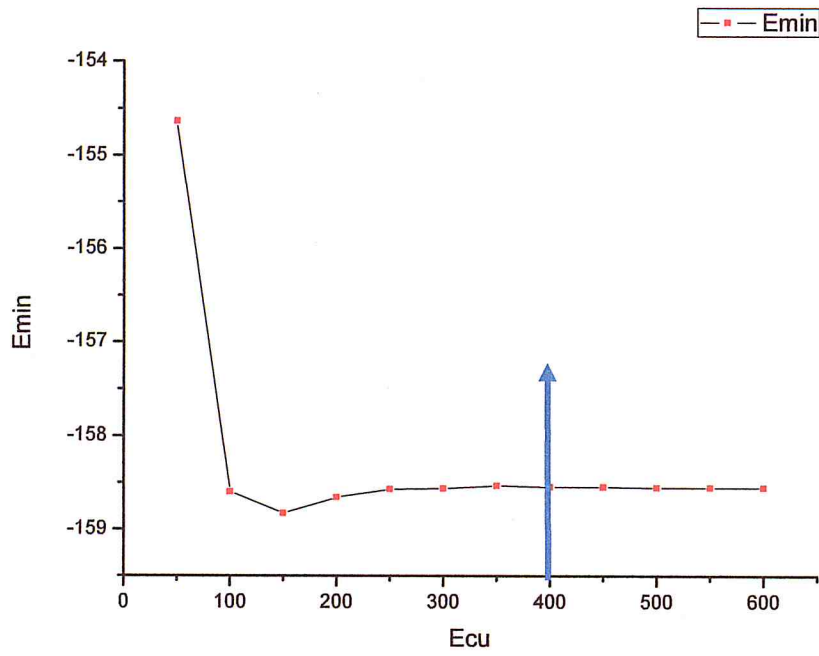


Figure 3-5 : Convergence de L'énergie totale de germanène en fonction l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) pour k-points (14).

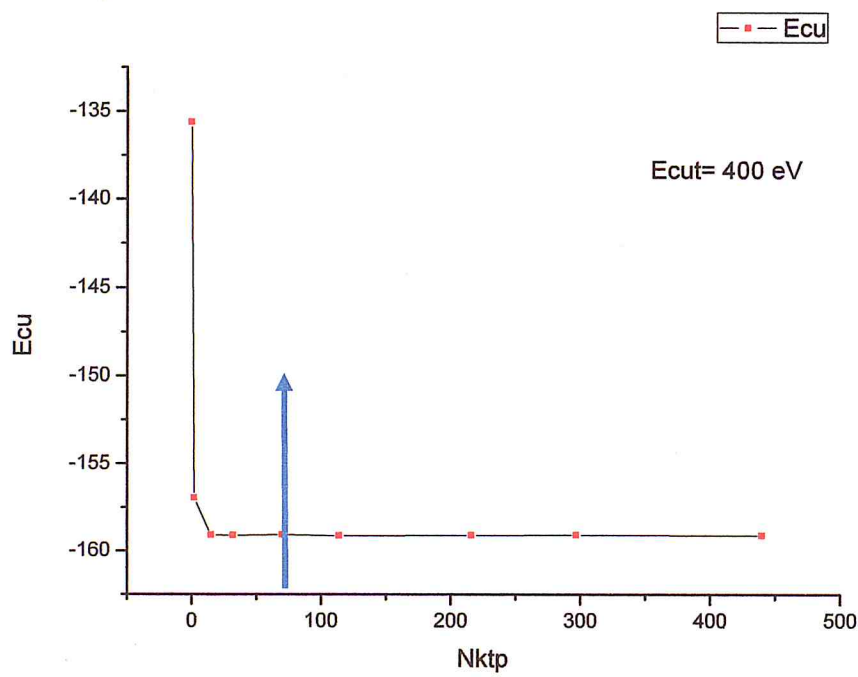


Figure 3-6 : Convergence de l'énergie totale de Germanène en fonction du nombre de K-points pour  $E_{cut}=400$  eV.



Pour Stanène :

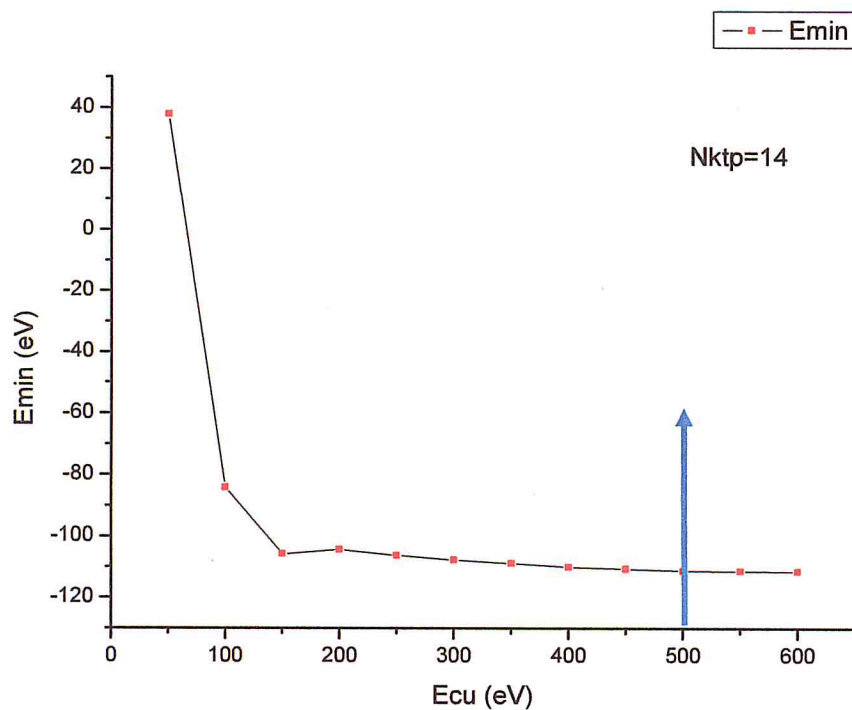


Figure 3-7: Convergence de L'énergie totale de Stanène en fonction l'énergie de coupure ( $E_{cut}$ ) pour k-points (14).

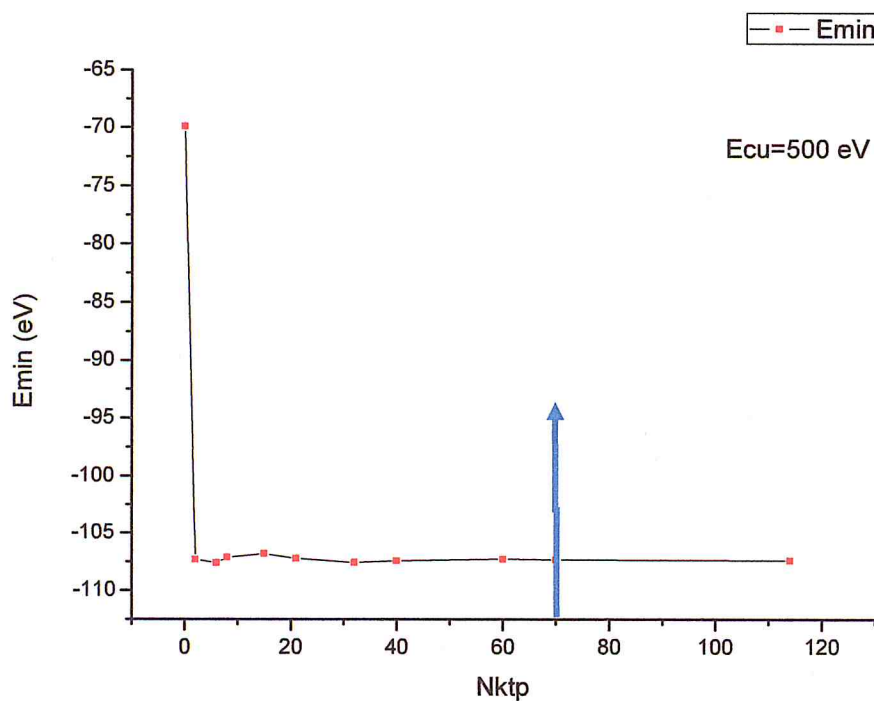


Figure 3-8 : Convergence de l'énergie totale de Stanène fonction du nombre de K-points pour  $E_{cut}=500$  eV

Résultats de convergence dans le tableau 3.1 :

Les valeurs de convergence	$E_{\text{cut}}$ (eV)	N K-point
Graphene	400	32
Silicène	400	32
Germanène	400	70
Stanène	500	70

Tableau 3-1: Les valeurs de convergence

### 3.5 Les propriétés électroniques des composés graphène, silicène, germanène et stanène :

#### 3.5.1 Structure des bandes :

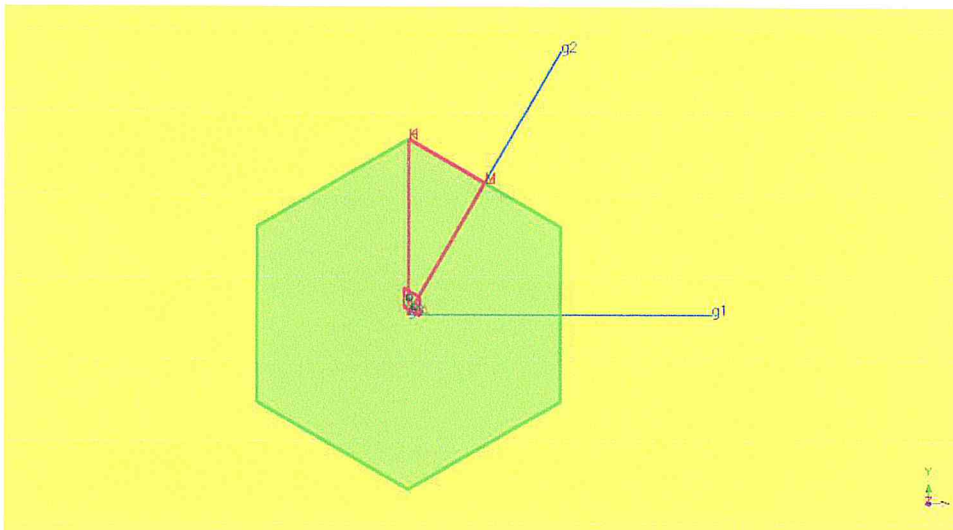


Figure 3-9 : Réseau direct et réciproque de graphène

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans un espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin irréductibles sont traitées. Nous avons étudié la structure de bandes des composés de graphène, silicène, germanène et stanène avec les paramètres de maille optimisée obtenus.

Pour graphène :

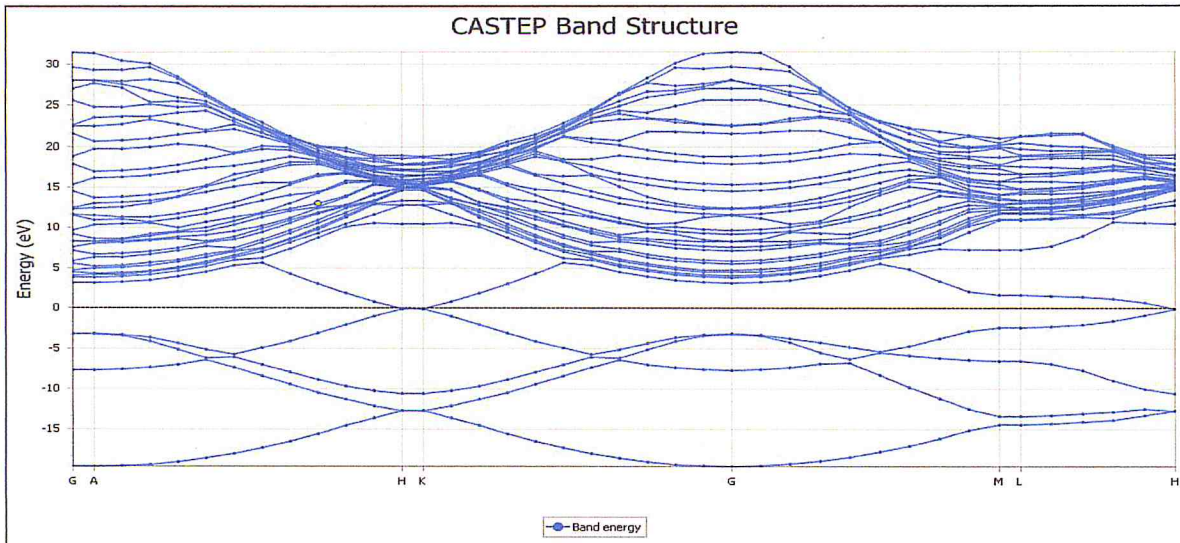


Figure 3-10 : Structure de bande de graphène

La figure 3-10 montre que le composé graphène est un semi métal

Les bandes de valence et de conduction se touchent de façon ponctuelle à  $E=0$ , au point K de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin. Le niveau de Fermi coïncide avec l'énergie de ce point qu'on prend comme origine des énergies.

Pour silicène :

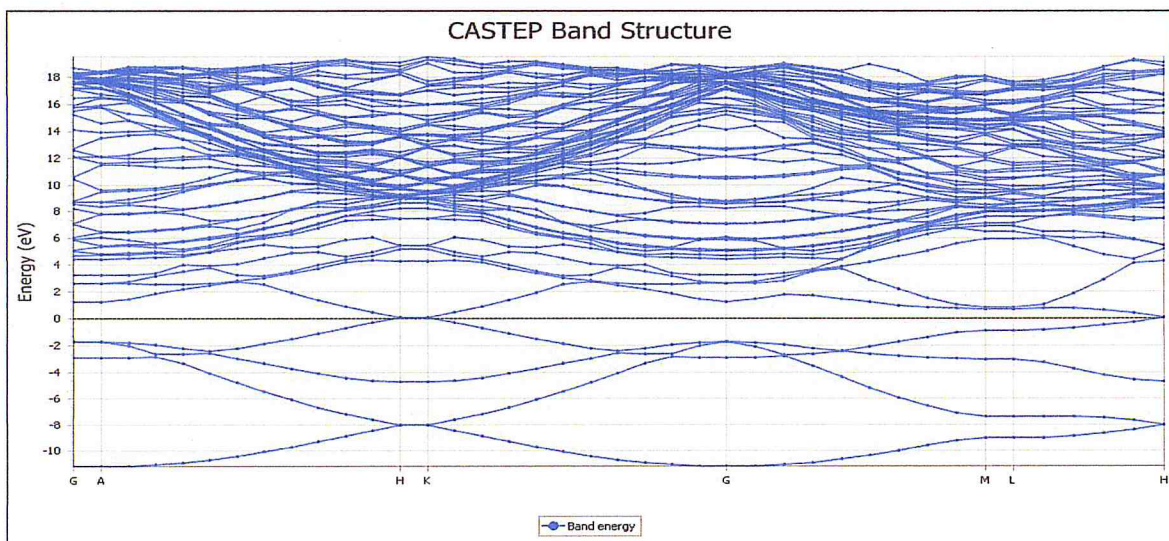


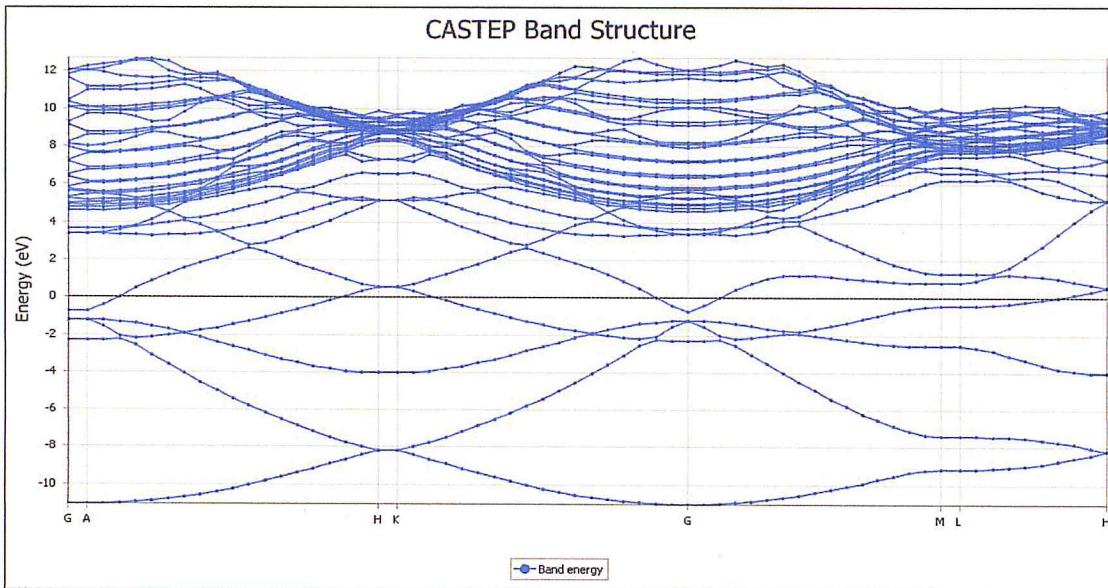
Figure 3-11 : Structure de bande de Silicène

La figure 3-11 montre que le composé Silicène est un semi métal

Les bandes de valence et de conduction se touchent au point K de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

La structure de bande est très dispersive donc la masse effectif est très faible d'où une grande mobilité.

Pour germanène



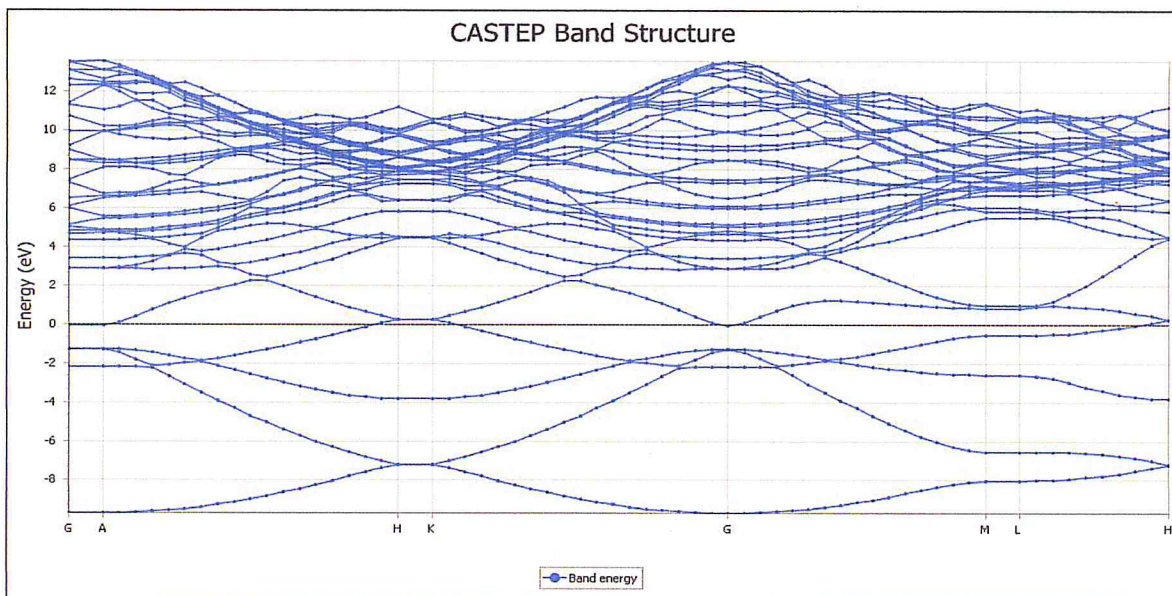
**Figure 3-12 :** Structure de bande de Germanène

La figure 3-12 montre que le composé germanène est un semi métal

Les bandes de valence et de conduction se touchent au point K de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

La structure de bande est très dispersive donc la masse effectif est très faible d'où une grande mobilité.

Pour Stanène :



**Figure 3-13 :** Structure de bande de Stanène

La figure 3-13 montre que le composé stanène est un semi métal

Les bandes de valence et de conduction se touchent au point K de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

La structure de bande est très dispersive donc la masse effectif est très faible d'où une grande mobilité.

### 3.5.2 Densité d'états électronique :

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles des composés du graphène, silicène, germanène et stanène en utilisant les approximations GGA.

La densité d'états totale (DOS) et partielle de graphène, silicène, germanène et stanène à l'équilibre est donnée par les figures suivantes :

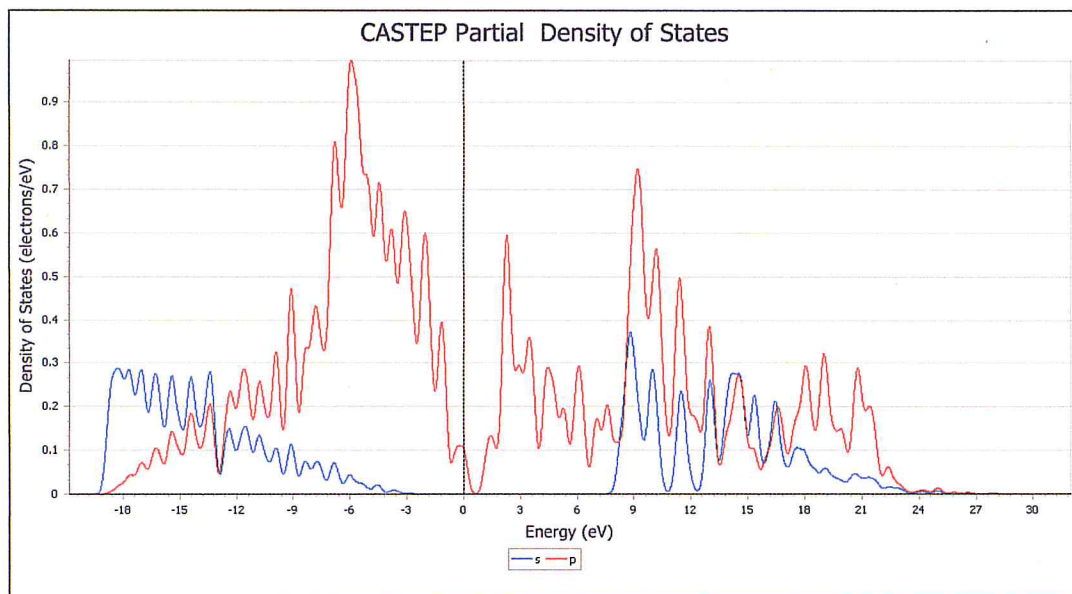


Figure 3-14 : PDOS de graphène

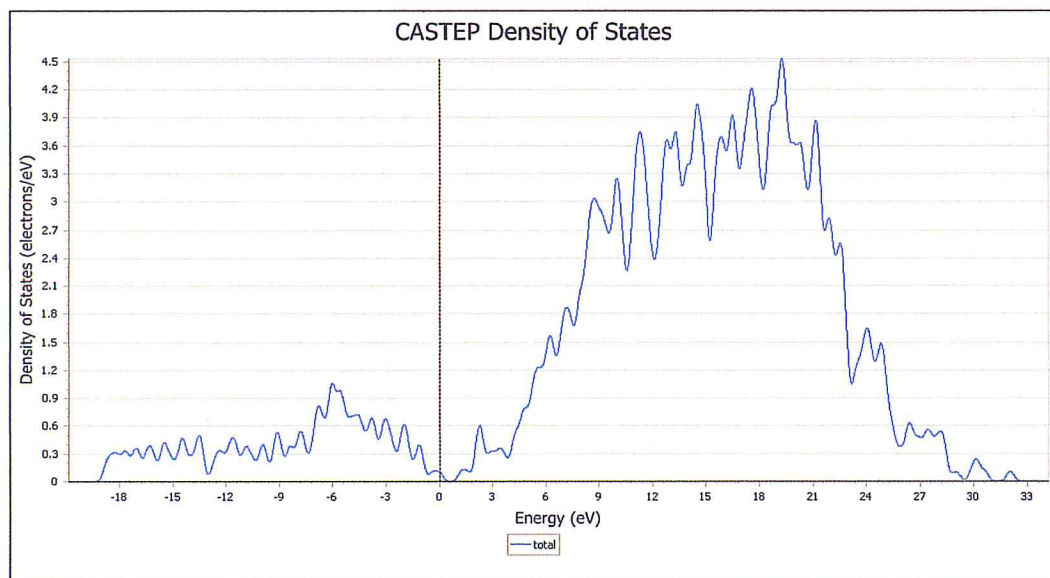


Figure 3-15 : Profile de TDOS de graphène

Les figures 3-14 et 3-15 représentent les densités d'états partielle et totale pour le composé graphène.

Le premier intervalle est limité entre -19,2 et 0 eV .Elle provient d'une domination des états de (2p) est une petite contribution des états (2s).

Finalement la bande de conduction correspondant à  $E > 0$  eV Elle provient d'une domination des états de p et une contribution des états s.

Pour silicène :

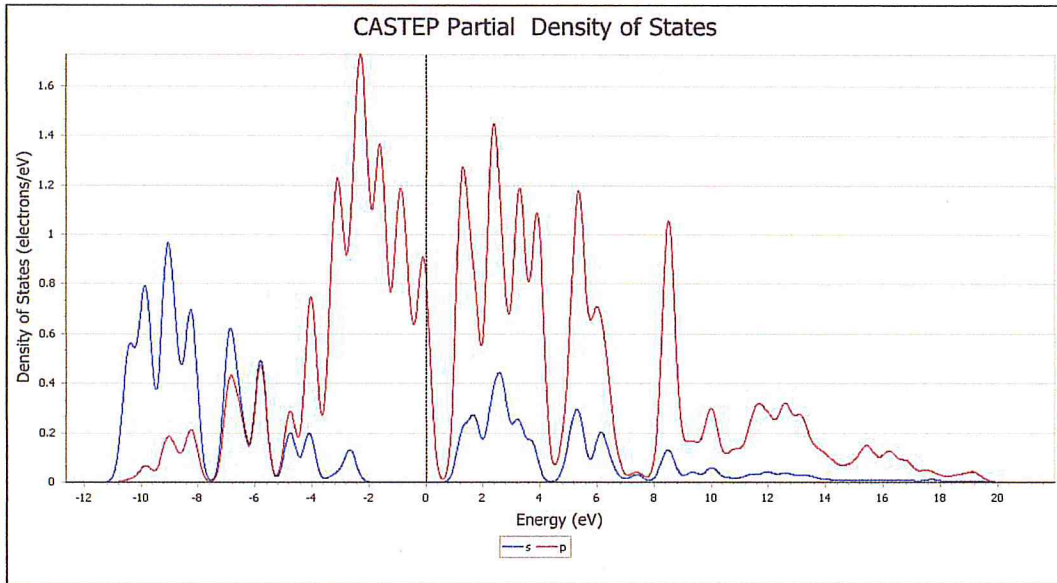


Figure 3-16 : Profile de PDOS de Silicène

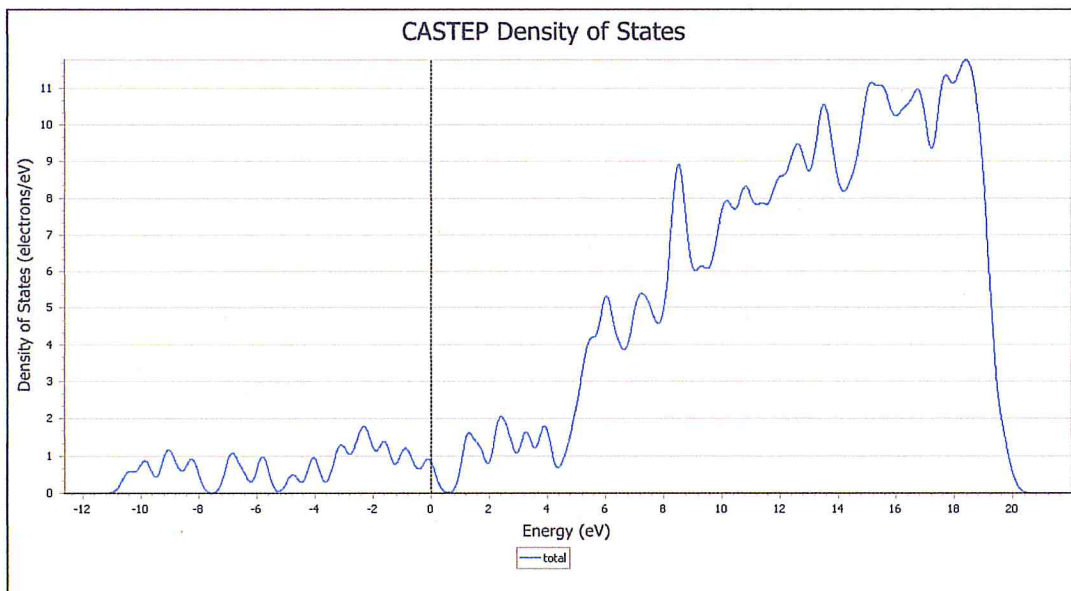


Figure 3-17 : Profile de TDOS de Silicène

Les figures 3-16 et 3-17 représentent les densités d'états partielle et totale pour le composé Silicène. Le premier intervalle est limité entre -11 et -7,64 eV .Elle provient d'une domination des états de s est une petite contribution des états p.

Le deuxième intervalle est limité entre  $-7,64$  et  $0$  eV. Elle provient d'une domination des états p et une petite contribution des états s.

Finalement la bande de conduction correspondant à  $E > 0$  eV Elle provient d'une domination des états de p et une contribution des états s.

Pour germanène :

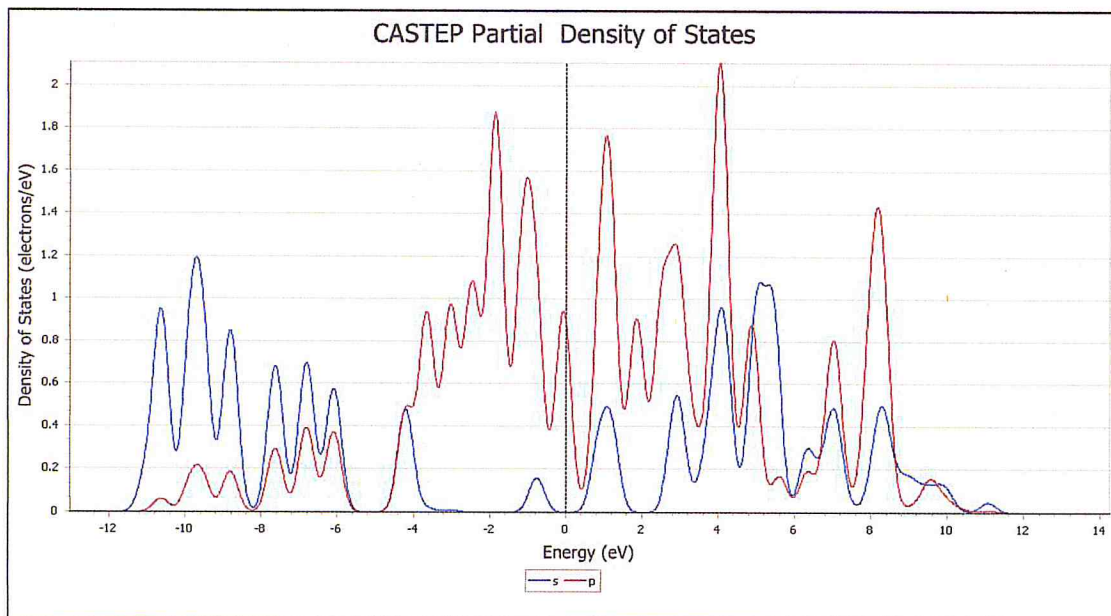


Figure 3-18 : Profile de PDOS de Germanène

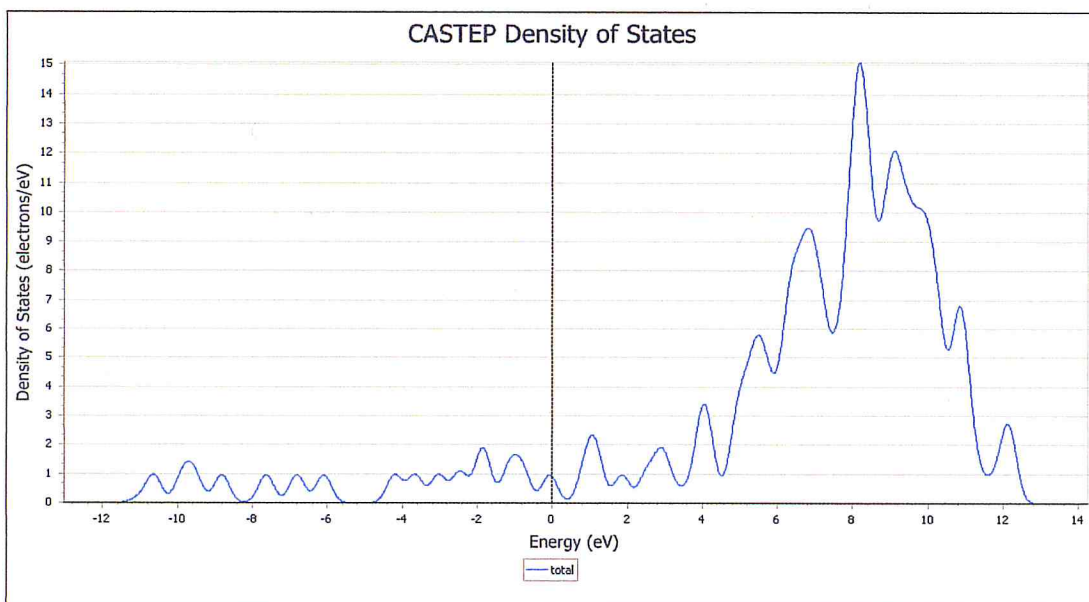


Figure 3-19 : Profile de TDOS de Germanène

Les figures 3-18 et 3-19 représentent les densités d'états partielle et totale pour le composé germanène.

Le premier intervalle est limité entre  $-11,4$  et  $-5,42$  eV. Elle provient d'une domination des états de s et une petite contribution des états p.

Le deuxième intervalle est limité entre  $-5,42$  et  $0$  eV. Elle provient d'une domination des états p et une petite contribution des états s.

Finalement la bande de conduction correspondant à  $E > 0$  eV Elle provient d'une domination des états de p et une contribution des états s.

Pour stanène :

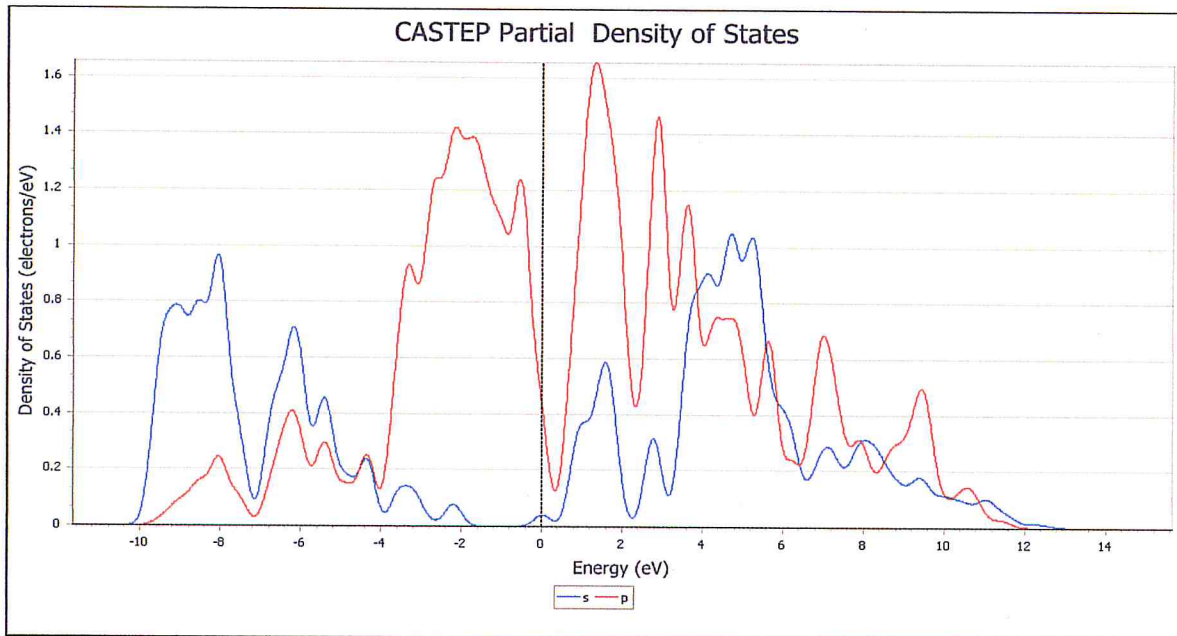


Figure 3-20 : Profile de PDOS de Stanène

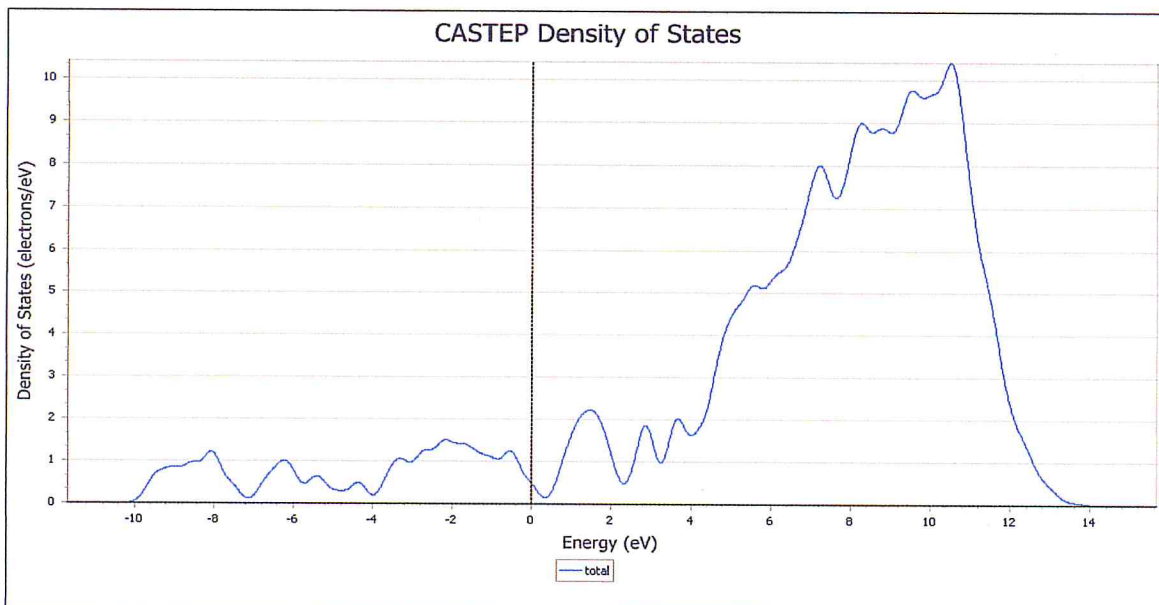


Figure 3-21 : Profile de DOS totale de Stanène

Les figures 3-20 et 3-21 représentent les densités d'états partielle et totale pour le composé germanène.



Le premier intervalle est limité entre -10 et -5,42 eV .Elle provient d'une domination des états de p et une petite contribution des états s.

Finalement la bande de conduction correspondant à  $E > 0$  eV Elle provient d'une domination des états de p et une contribution des états s.

### 3.6 Les propriétés optiques :

Il est grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide. Par exemple l'absorption, la transmission, la réfraction, la diffusion et l'émission de la lumière. L'étude des propriétés optiques électronique des matériaux. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique de propriété mentionnée ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres est les fonctions propres est nécessaire pour calculer fréquence/énergie dépendent des propriétés optiques. Ces dernières sont automatiquement générées par le code de calcul *ab-initio* basé sur la méthode DFT est utilisée pour calculer les propriétés optiques des cristaux.

Le code CASTEP permet de calculer les propriétés optiques des solides qui sont dues aux transitions électroniques et utilisant l'approximation GGA.

#### 3.6.1 Fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau  $\epsilon(\omega, k)$  décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

$\epsilon_1(\omega)$  : Est la partie réelle

$\epsilon_2(\omega)$  : est la partie imaginaire de la fonction diélectrique

Les figures suivantes montrant la fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$  des composés graphène, Silicène, germanène et Stanène.

Pour graphène :

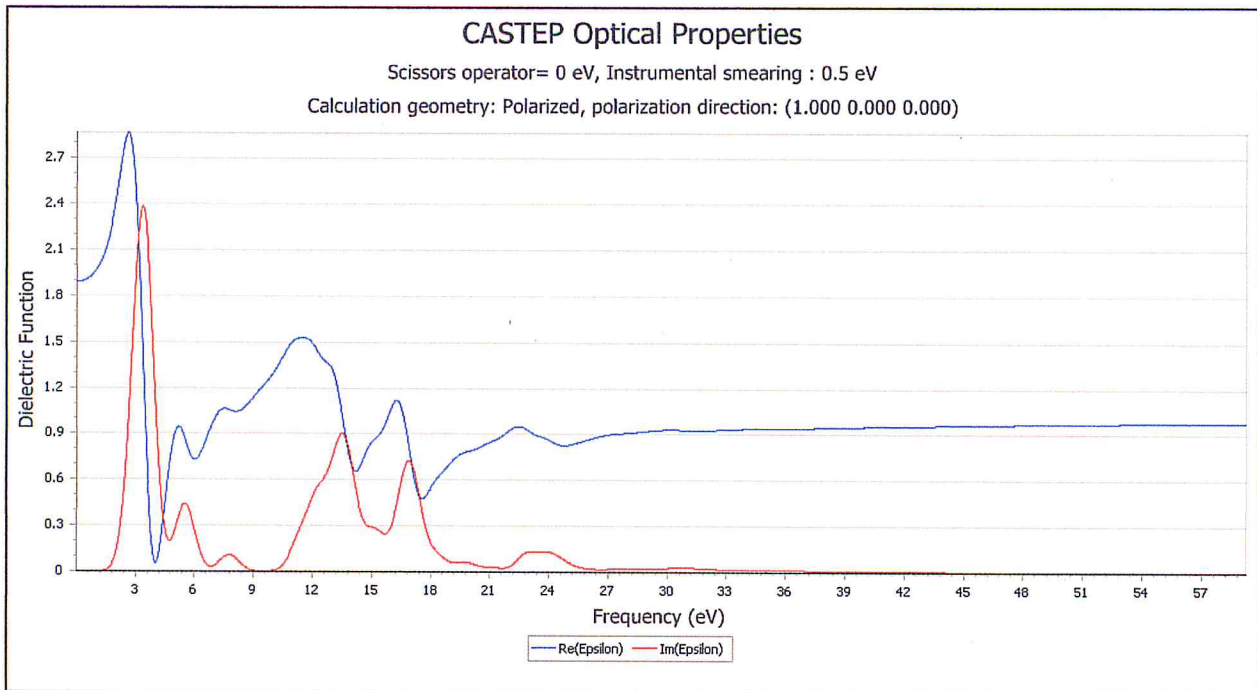


Figure 3-22 : La fonction diélectrique de graphène

Pour silicène :

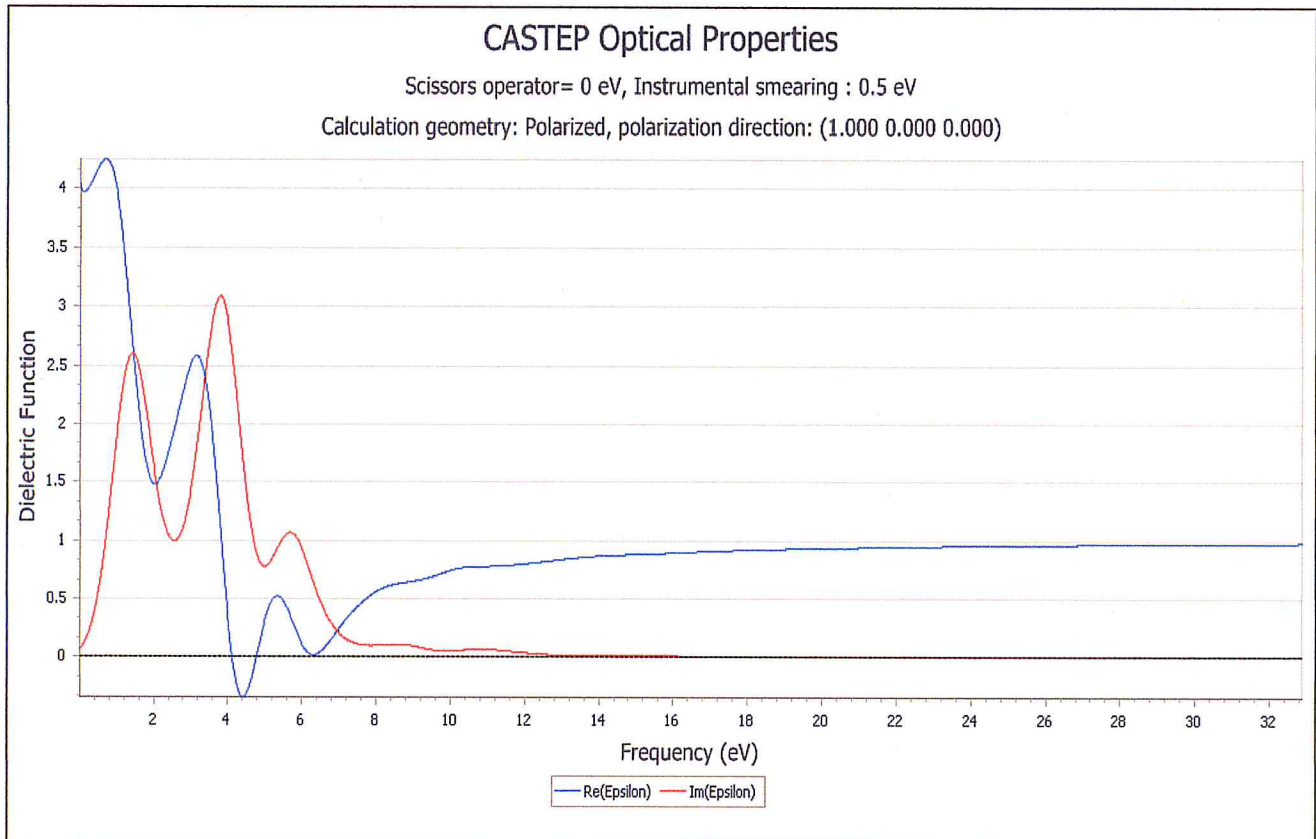


Figure 3-23 : La fonction diélectrique de Silicène

Pour germanène :

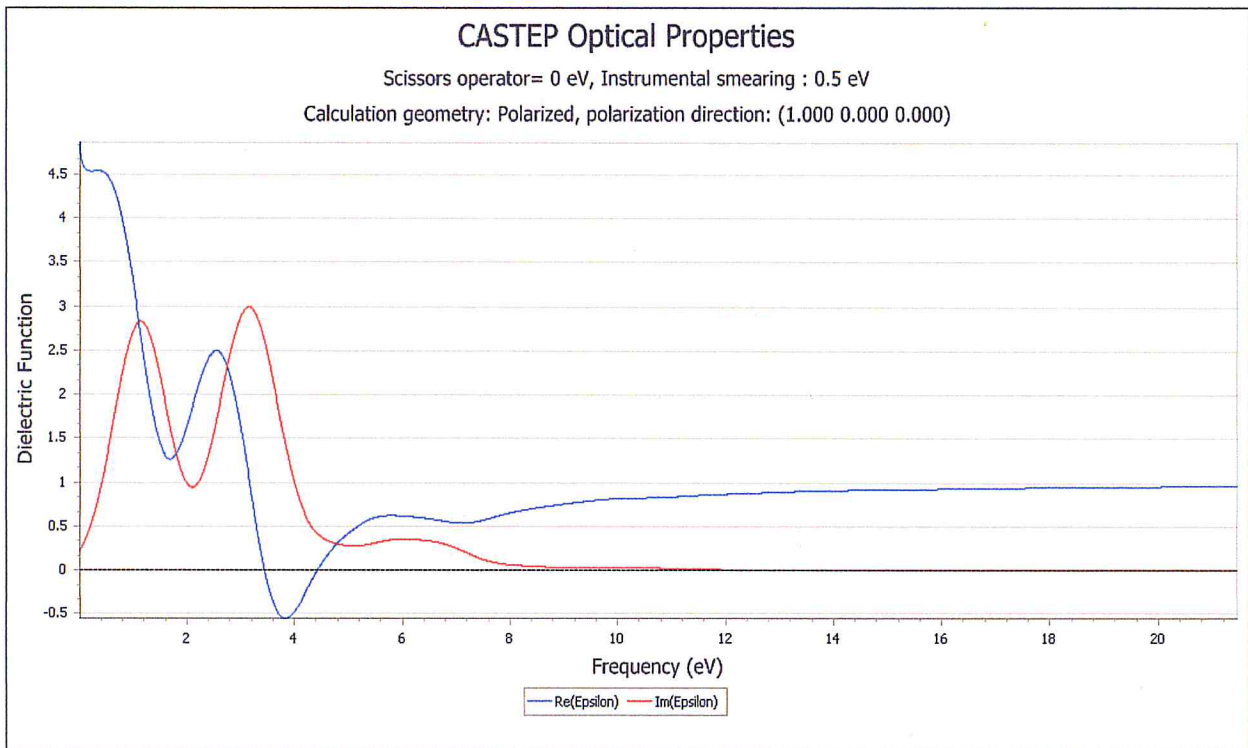


Figure 3-24 : La fonction diélectrique de Germanène

Pour stanène :

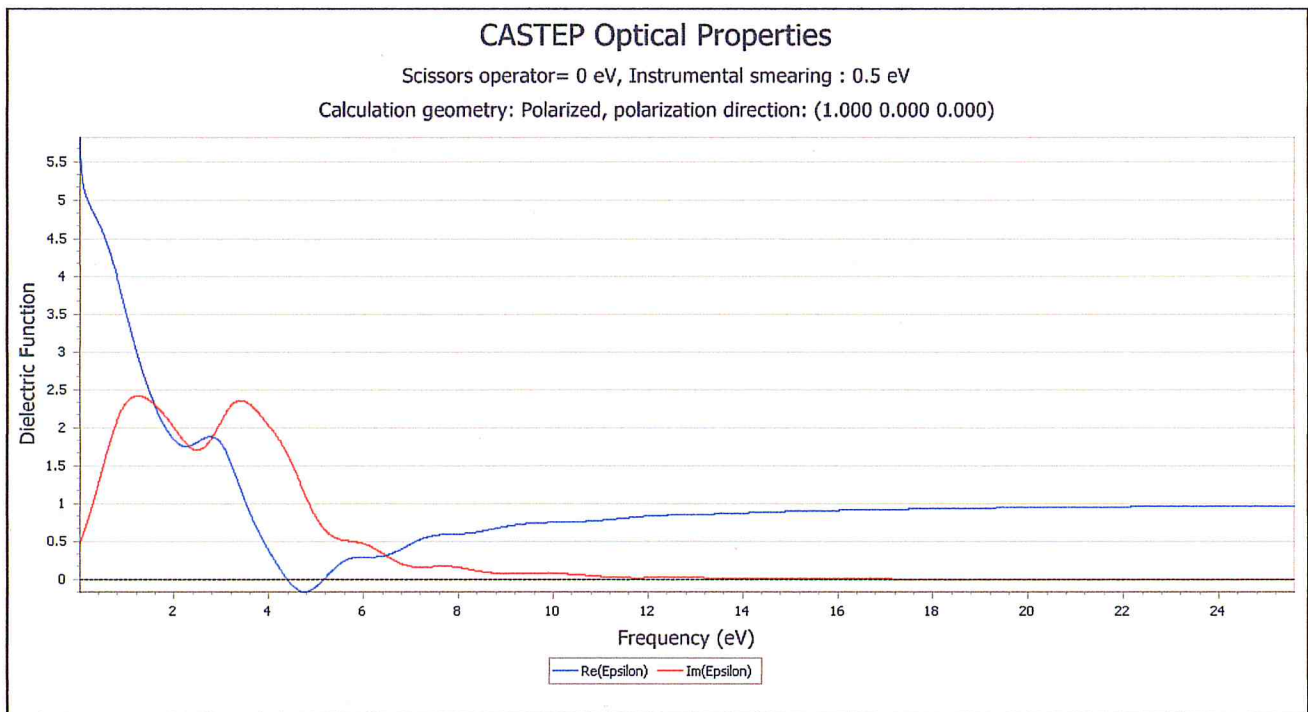


Figure 3-25 : La fonction diélectrique de Stanène

Les valeurs de la partie réelle  $\varepsilon_1(0)$  pour chaque composé sont regroupées dans le tableau suivant :

La fonction diélectrique	$\varepsilon_1(0)$
graphène	1,89
Silicène	3,98
Germanène	4,70
Stanène	5,30
Air	1,006
quartz	4,5

**Tableau 3-2** : Valeur de la constante diélectrique

Nous ne constatons que la permittivité statique augmentée dans la même colonne.

### 3.6.2 L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction est une des constantes optiques les plus importantes. Il en général dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique. Le cas où une onde électromagnétique peut perdre son énergie pendant propagation, l'indice de réfraction devient complexe ; une partie réelle est habituellement l'indice de réfraction  $n$  et la partie imaginaire est dite coefficient d'extinction  $k$ . Ils peuvent être obtenus comme :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad (3.1)$$

$$k(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

L'indice de réfraction  $n(0)$  d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide  $C$  à la vitesse de la lumière dans le matériau selon :

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.3)$$

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement représenté par le symbole  $N$  et défini par l'équation :

$$N = n + ik \quad (3.4)$$

$n$  est la partie réelle de  $N$

$k$  est la partie imaginaire pure

Pour graphène :

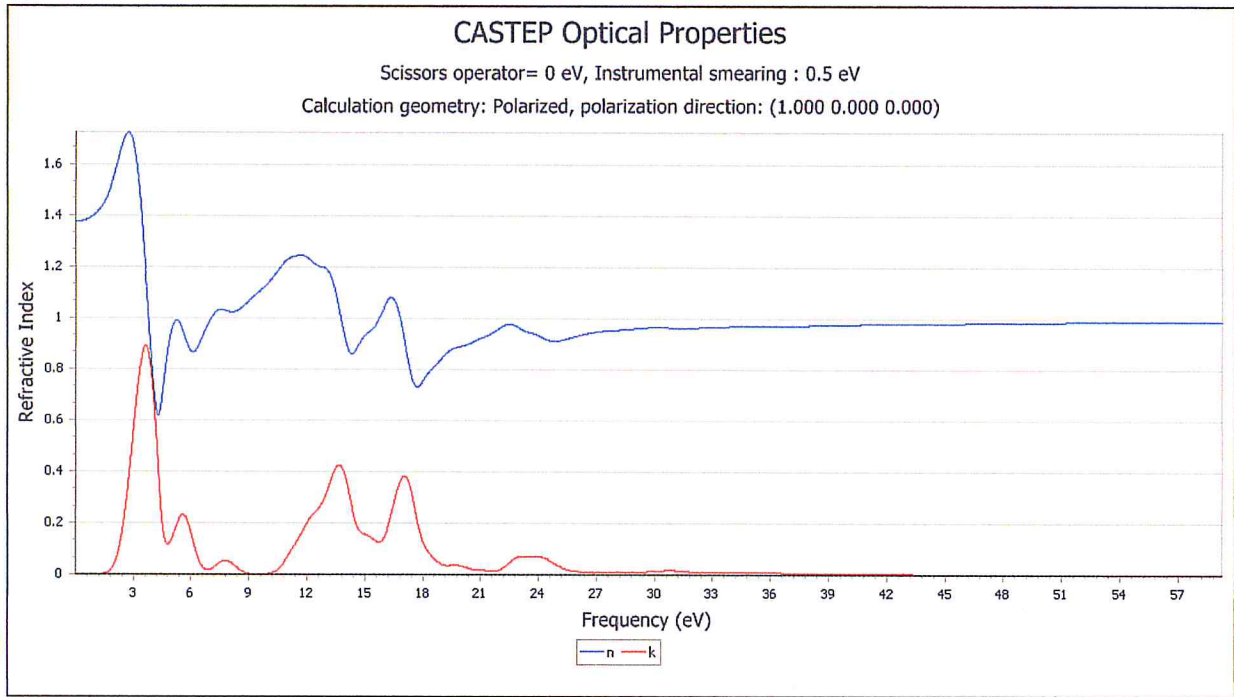


Figure 3-26 : Indice de réfraction de graphène

Pour silicène :

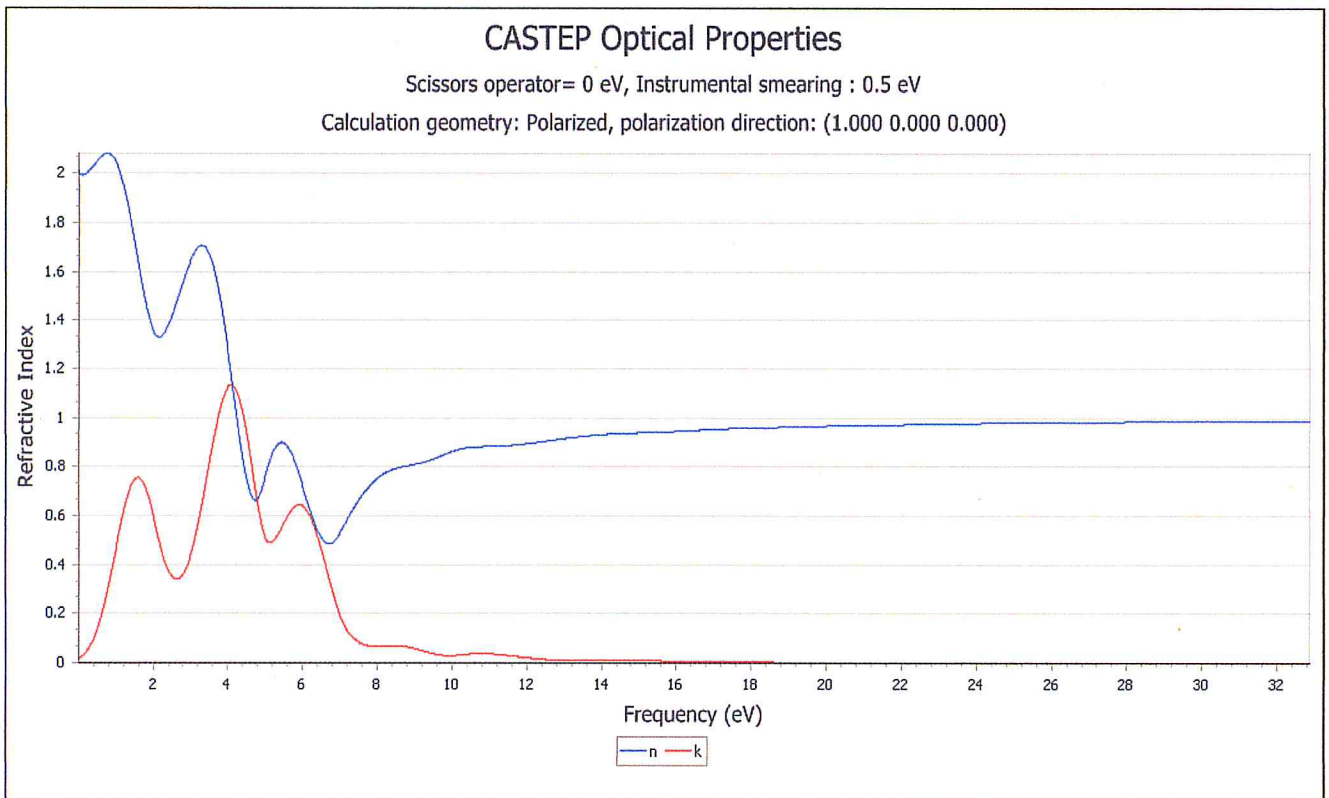


Figure 3-27 : Indice de réfraction de Silicène

Pour germanène :

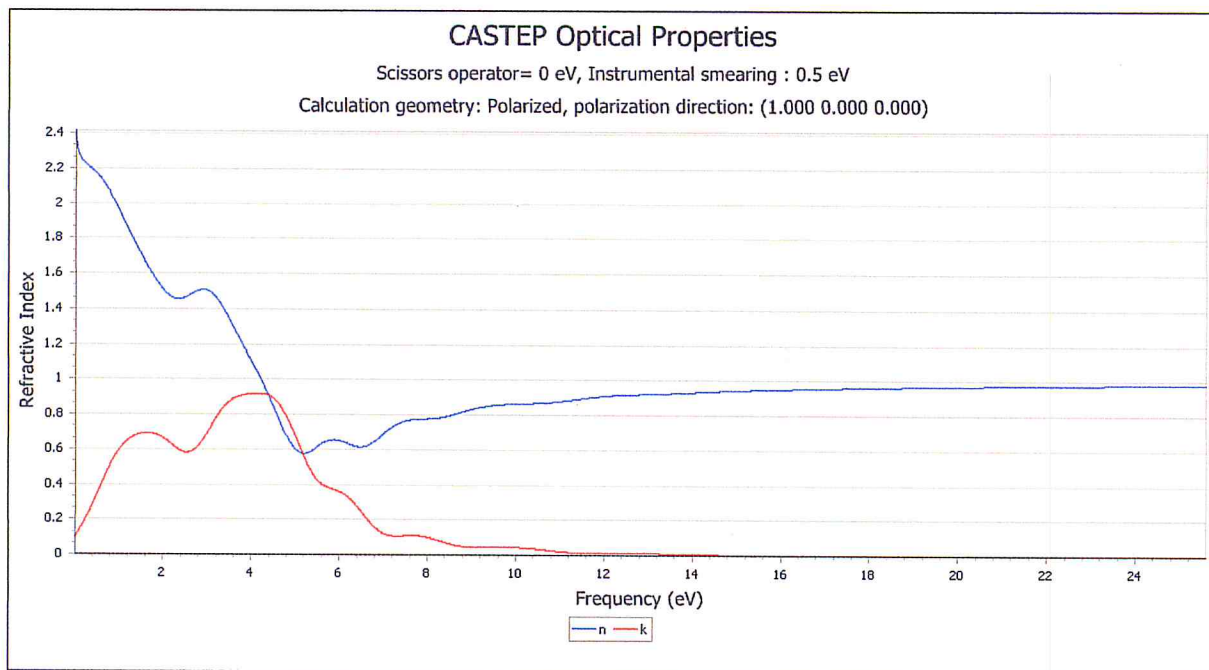


Figure 3-28 : Indice de réfraction de Germanène

Pour stanène :

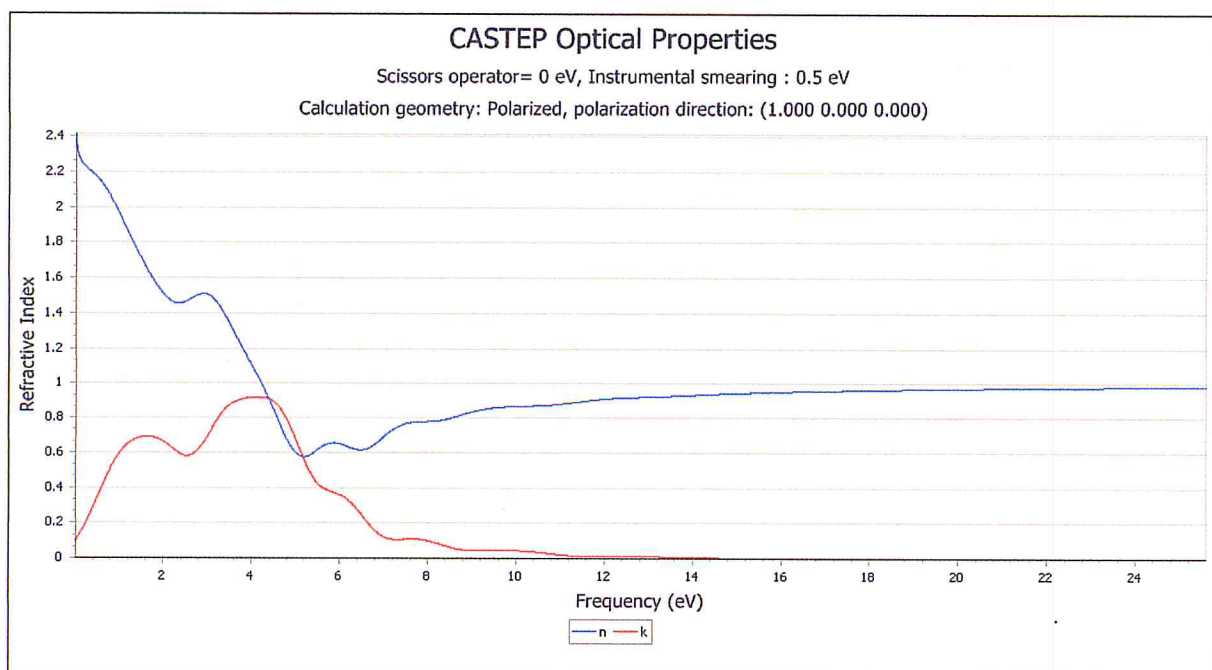


Figure 3-29 : Indice de réfraction de Stanène

Les valeurs des indices de réfraction sont regroupées dans le tableau suivant :

Indices de réfractons	n(0)		Indices de réfractons	n(0)
graphène	1,37	X	Diamant	2,42
Silicène	2	X	Silicium	3,48
Germanène	2,15	X	Germanium	4,052
Stanène	2,3	X	Etain	--

**Tableau 3-3 :** Valeur de indices de réfraction

Le spectre d'indice de réfraction augmente avec l'évolution d'énergie des photons dans la gamme visible du spectre solaire en suite un pic dans la région ultraviolette de nos matériaux.

### 3.6.3 L'Absorption :

Dans les figures suivantes nous montrent les spectres du coefficient d'absorption calculés le long du long d'une direction pour graphène, silicène, germanène et stanène.

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \tag{3.6}$$

Le coefficient d'absorption indique la fraction d'énergie perdue par l'onde lorsqu'elle traverse le matériau, de sorte que l'intensité à la distance X de la surface est

$$I_x = I_0 e^{(-2\pi\alpha x)}, \text{ où } I_0 \text{ est l'intensité de la lumière incidente.} \tag{3.7}$$

Dans les figures suivantes on montre le spectre du coefficient d'absorption calculé le long d'une direction pour graphène, silicène, germanène et stanène, dans la structure hexagonal.

Pour graphène :

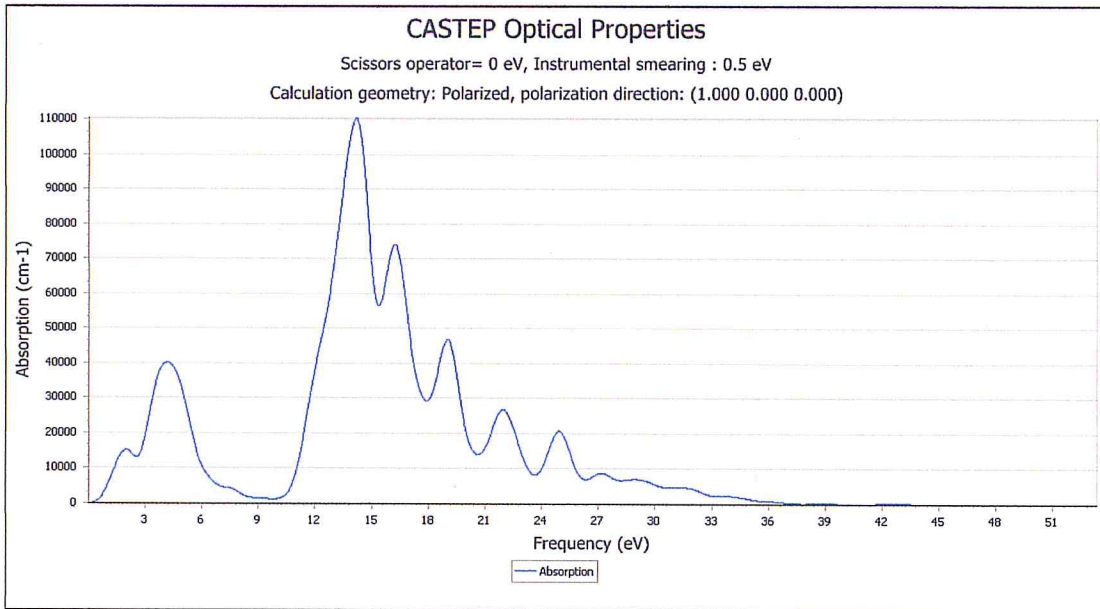


Figure 3-30 : L'absorption de graphène

La valeur maximale se situe dans l'intervalle de 13,1 et 15,6 eV dans cet intervalle l'absorption est très forte.

Pour Silicène :

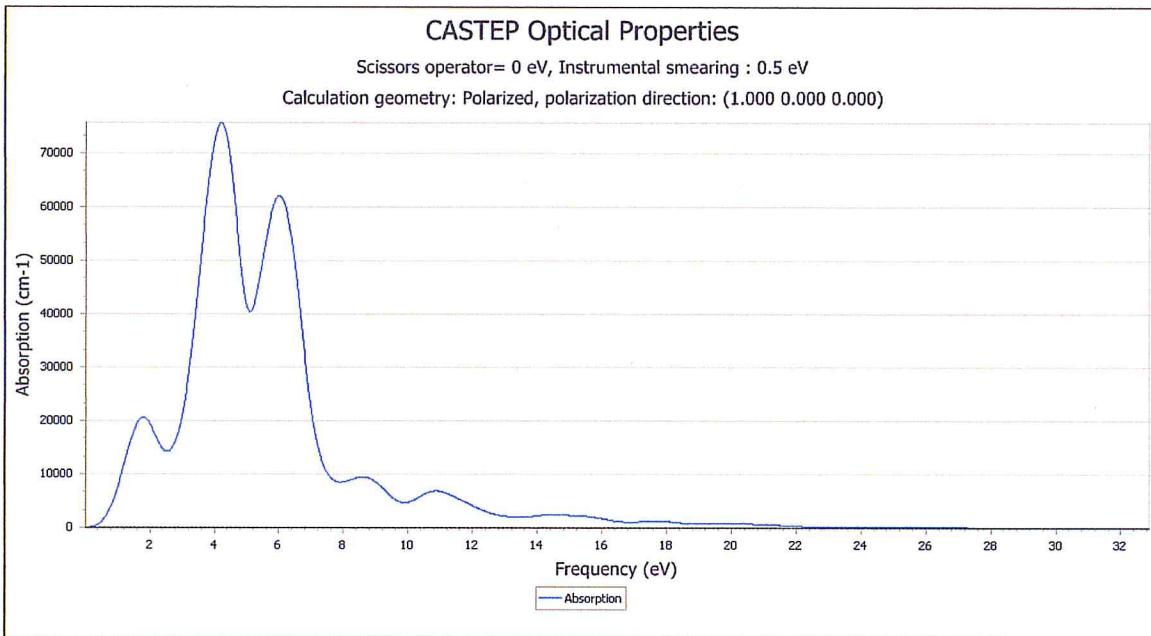


Figure 3-31 : L'absorption de Silicène

La valeur maximale se situe dans l'intervalle de 3,43 et 4,92 eV dans cet intervalle l'absorption est très forte.



Pour Germanène :

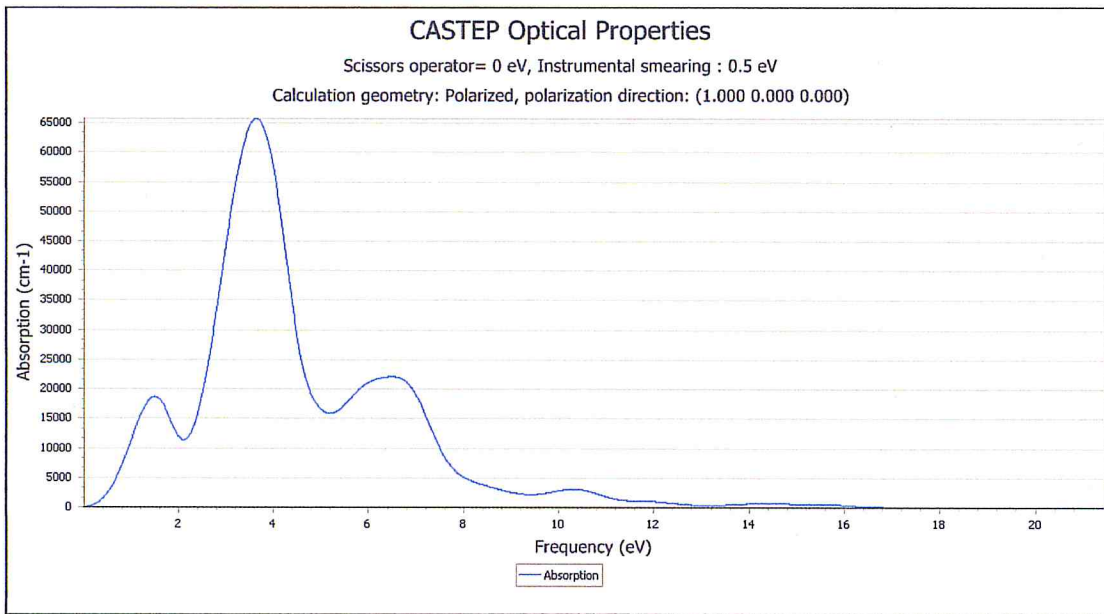


Figure 3-32 : L'absorption de Germanène

La valeur maximale se situe dans l'intervalle de 3,08 et 4,18 eV dans cet intervalle l'absorption est très forte.

Pour Stanène :

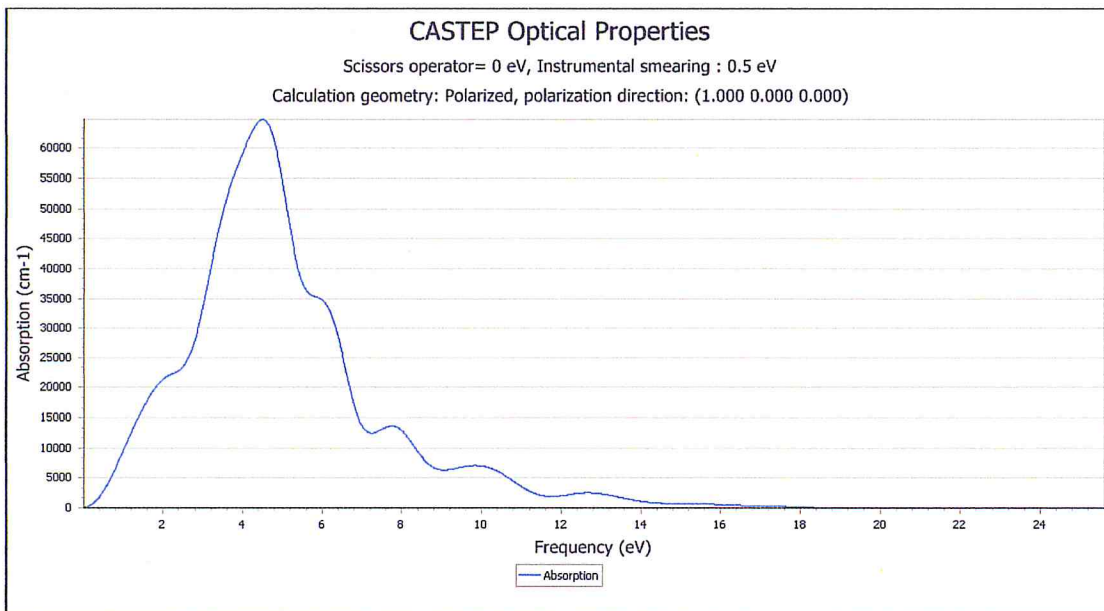


Figure 3-33 : L'absorption de Stanène

La valeur maximale se situe dans l'intervalle de 3,31 et 5,32 eV dans cet intervalle l'absorption est très forte.

Les valeurs des coefficients d'absorption  $\alpha_0$  sont regroupées dans le tableau suivant :

coefficient d'absorption	$\alpha_0$ (cm <sup>-1</sup> )
Les approximations	GGA
graphène	$1,1 \times 10^5$
Silicène	$7,57 \times 10^4$
Germanène	$6,57 \times 10^4$
Stanène	$6,48 \times 10^4$

**Tableau 3-4** : valeur de coefficient d'absorption

Les quatre composés étudiés ont une faible absorption dans le domaine visible par rapport au domaine infrarouge (IR).

#### 3.6.4 La réflectivité :

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole  $R(\omega)$  qui est défini comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface [76].

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (3.8)$$

Pour graphène :

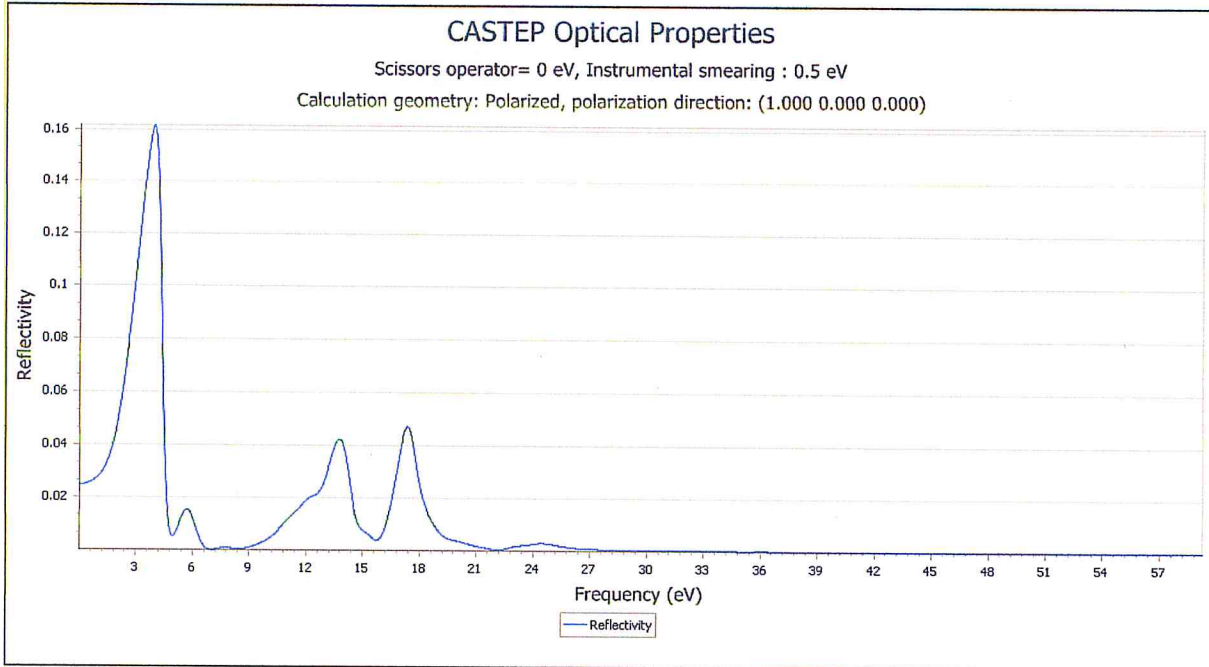


Figure 3-34 : La réflectivité de graphène

La réflectivité est maximale dans l'intervalle 1,4 eV à 4,66 eV  $R_0=0,025$   
Pour la valeur de la fréquence  $> 21$  eV la réflectivité tendent vers zéro.

Pour Silicène :

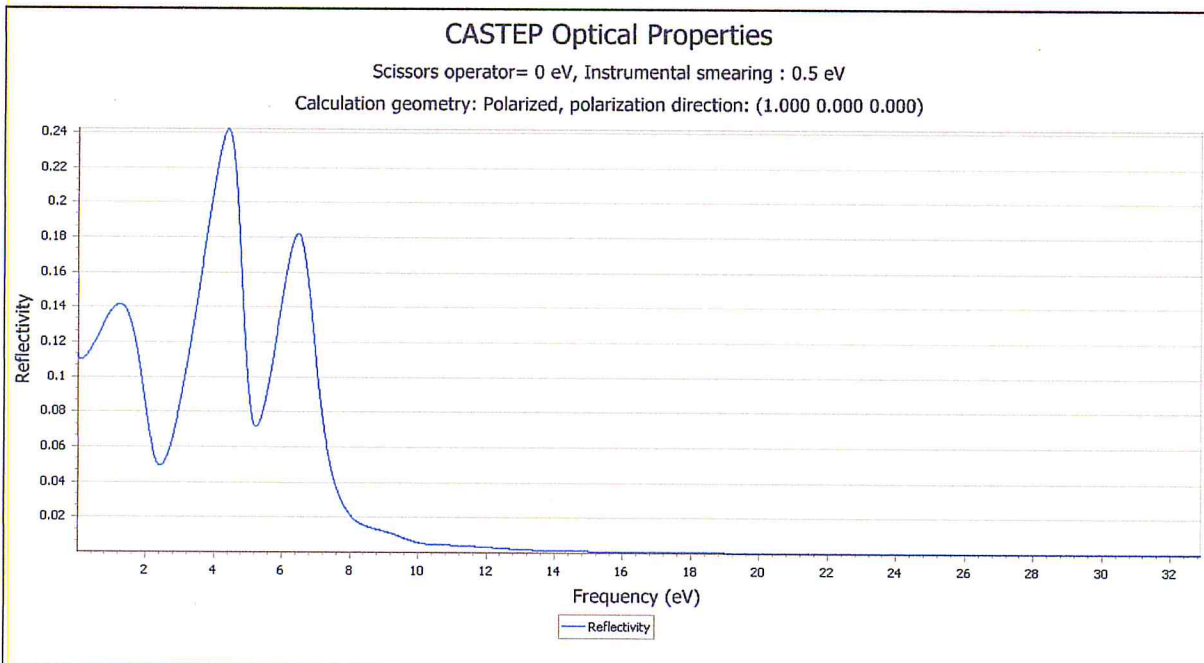


Figure 3-35 : La réflectivité de Silicène

La réflectivité est maximale dans l'intervalle 3,03 eV à 5,04 eV  $R_0=0,11$   
Pour la valeur de la fréquence  $> 10$  eV la réflectivité tendent vers zéro.

Pour Germanène :

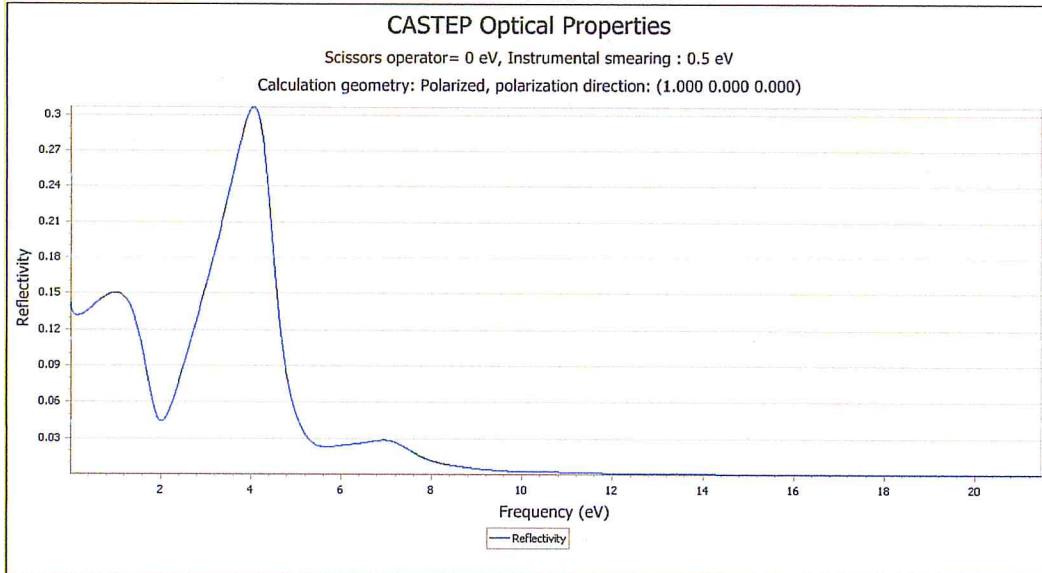


Figure 3-36 : La réflectivité de Germanène

La réflectivité est maximale dans l'intervalle 2,05 eV à 5,03 eV  $R_0=0,14$   
Pour la valeur de la fréquence  $> 10$  eV la réflectivité tendent vers zéro.

Pour Stanène :

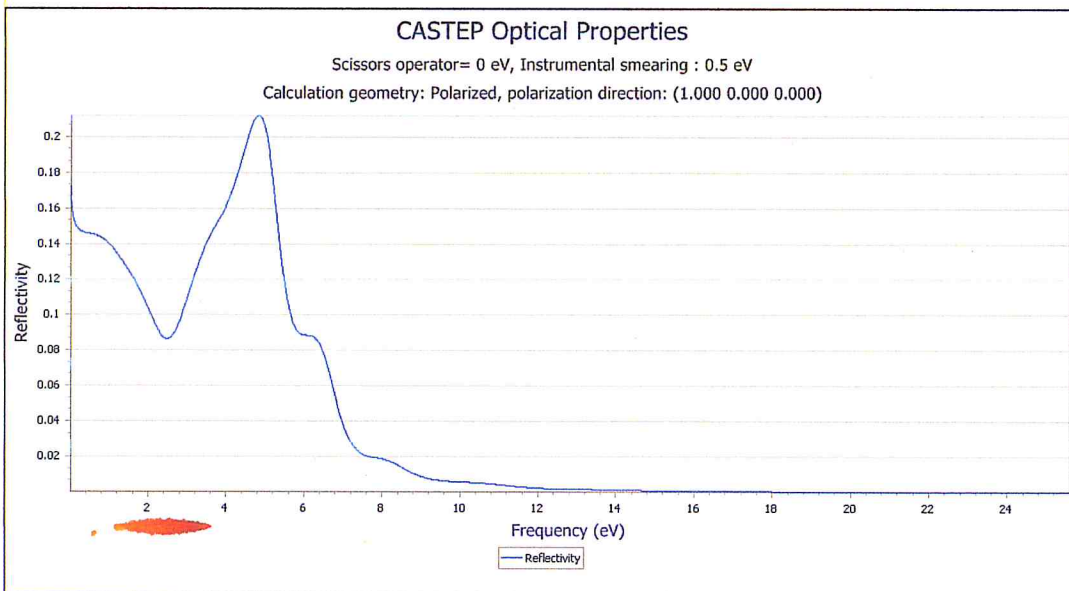
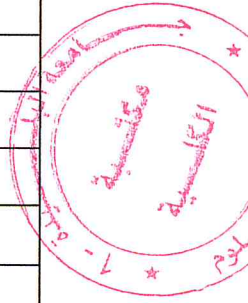


Figure 3-37 : La réflectivité de Stanène

La réflectivité est maximale dans l'intervalle 2,54 eV à 5,78 eV  $R_0=0,16$   
Pour la valeur de la fréquence  $> 12$  eV la réflectivité tendent vers zéro.

Les valeurs des coefficients de réflectivité  $R_0$  sont regroupées dans le tableau suivant :

Coefficient de réflectivité	$R_0$
Les approximations	GGA
graphène	0,025
Silicène	0,11
Germanène	0,14
Stanène	0,16



**Tableau 3-5 : Valeur du coefficient de réflectivité**

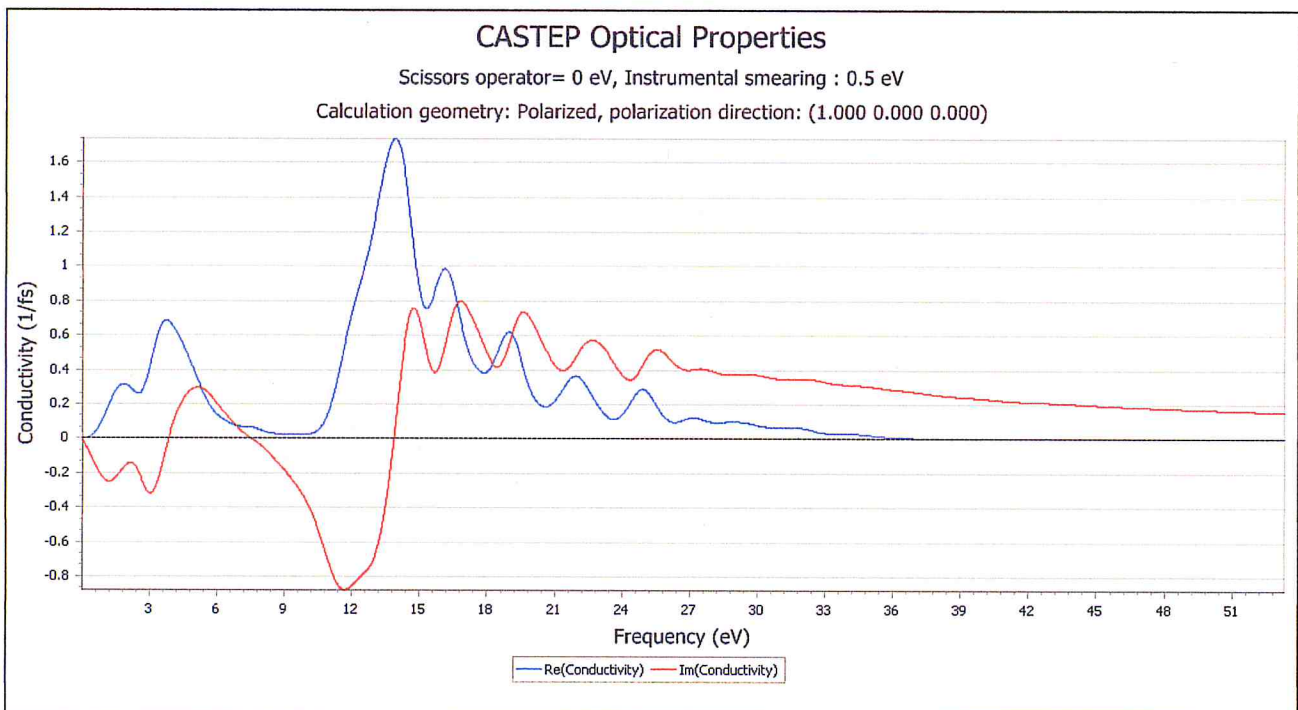
Nous remarquons par la suite qu'il correspond au début de la réduction brutal de l'intensité optimal du spectre  $R(\omega)$ .

### 3.6.5 La conductivité :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \frac{-i(\epsilon-1)}{4\pi} \quad (3.9)$$

Une autre grandeur fréquemment utilisée pour exprimer la propriété optique est la conductivité optique.

Pour graphène :



**Figure 3-38 : La conductivité de graphène**

Pour Silicène :

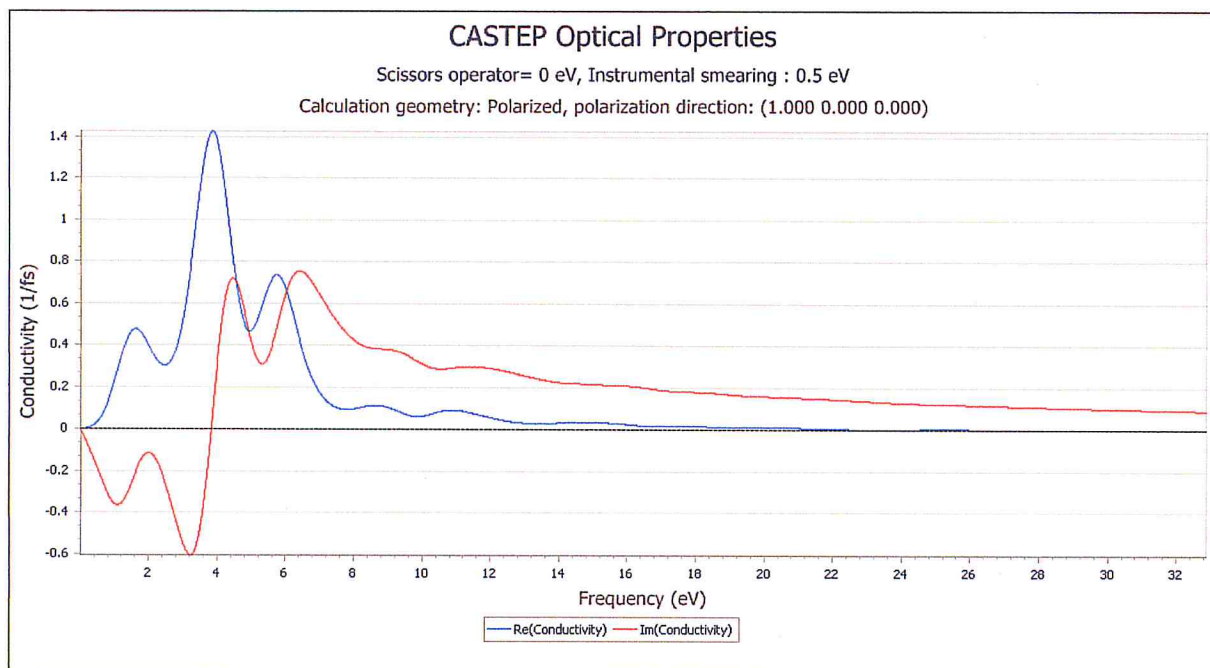


Figure 3-39 : La conductivité de Silicène

Pour germanène :

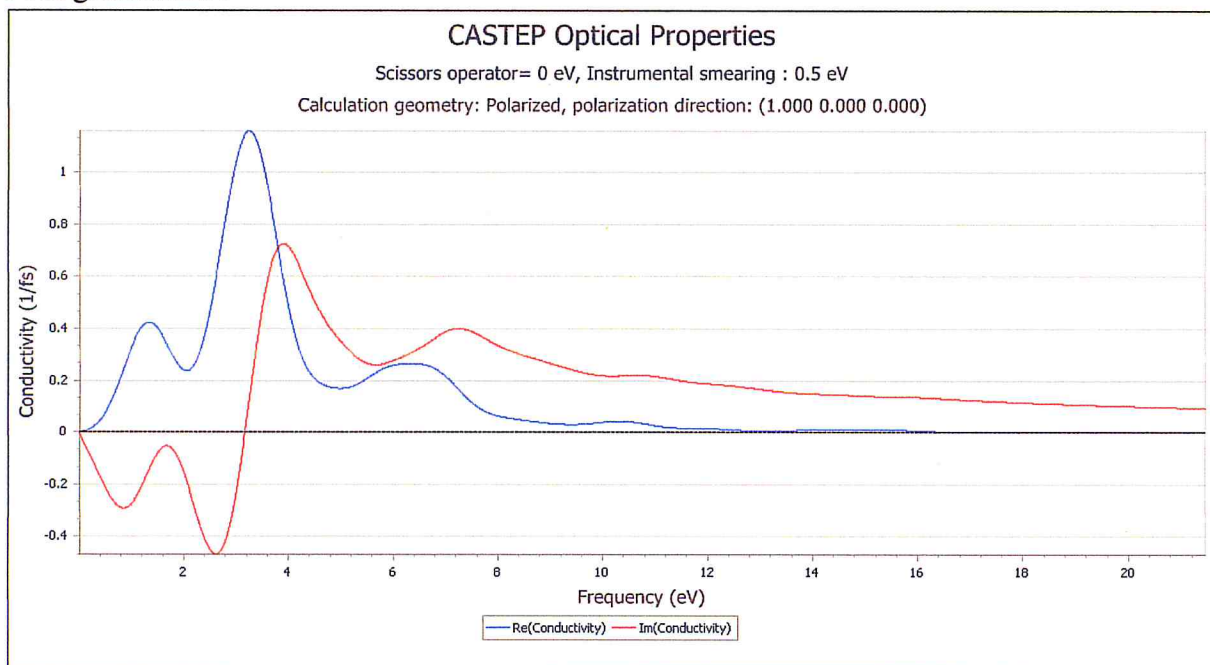
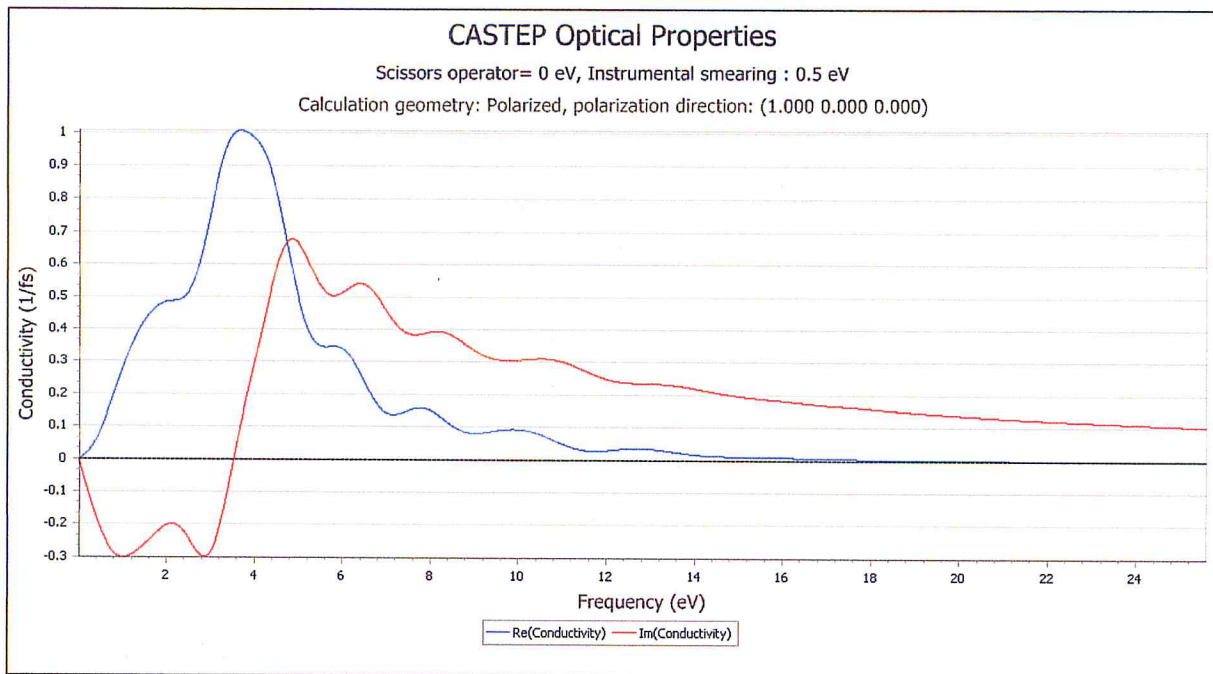


Figure 3-40 : La conductivité de Germanène

Pour stanène :



**Figure 3-41** : La conductivité de Stanène

Les valeurs des coefficients de conductivité optique sont regroupées dans le tableau suivant :

Conductivité optique	$\sigma$
Les approximations	GGA
graphène	1,74
Silicène	1,43
Germanène	1,16
Stanène	1,01

**Tableau 3-6** : Valeur de la Conductivité optique

### 3.6.6 La fonction perte d'énergie :

Perte optique par les deux expressions suivantes

$$L(\omega) = \text{Im} \left( \frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (3.10)$$

Une autre propriété qui peut être calculée à partir de constant diélectrique complexe est la fonction de perte d'énergie. Il décrit l'énergie perdue par un électron traversant un matériau diélectrique.

Pour graphène :

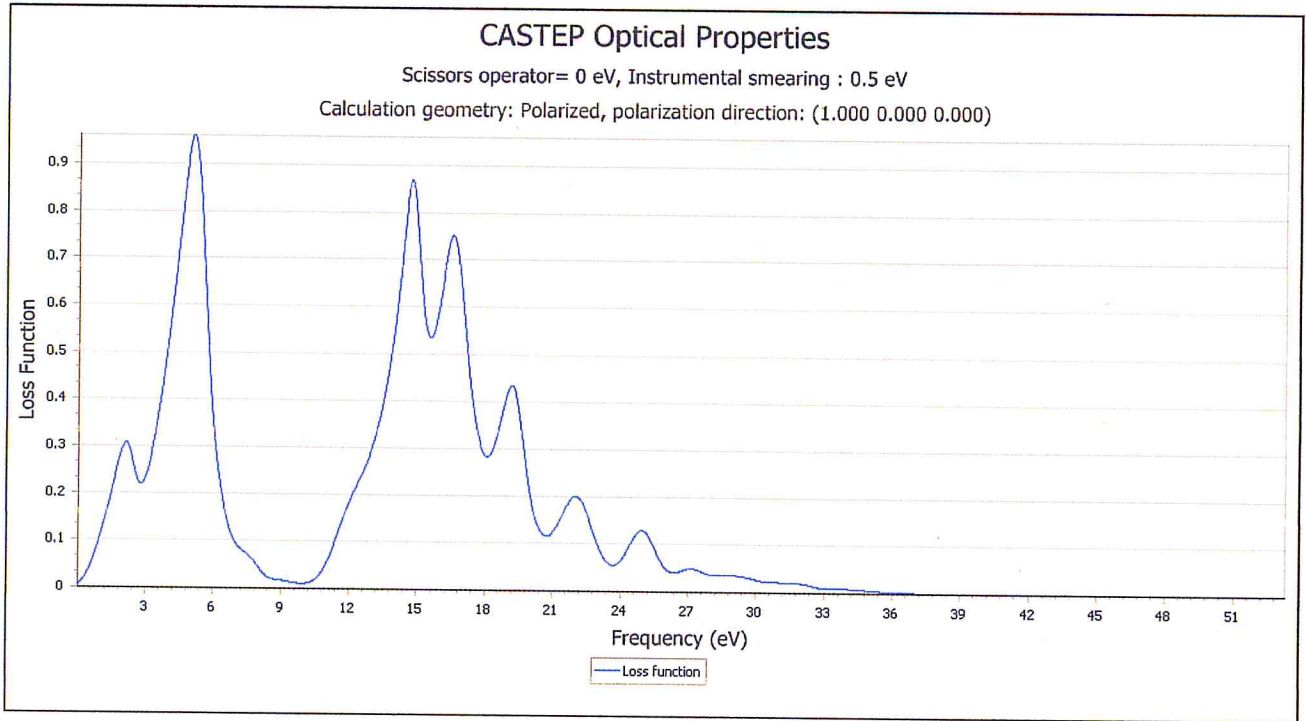


Figure 3-42 : La Fonction perte de graphène

Pour silicène :

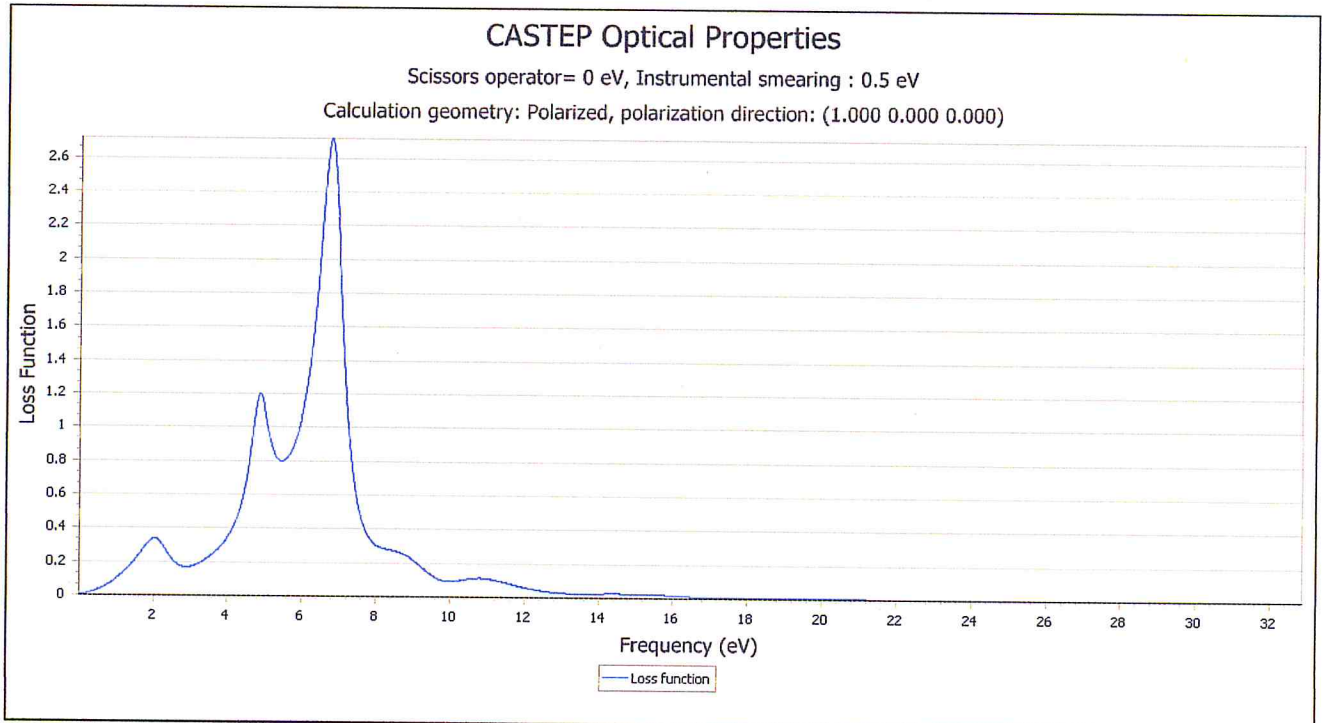


Figure 3-43 :La Fonction perte de Silicène



Pour Germanène :

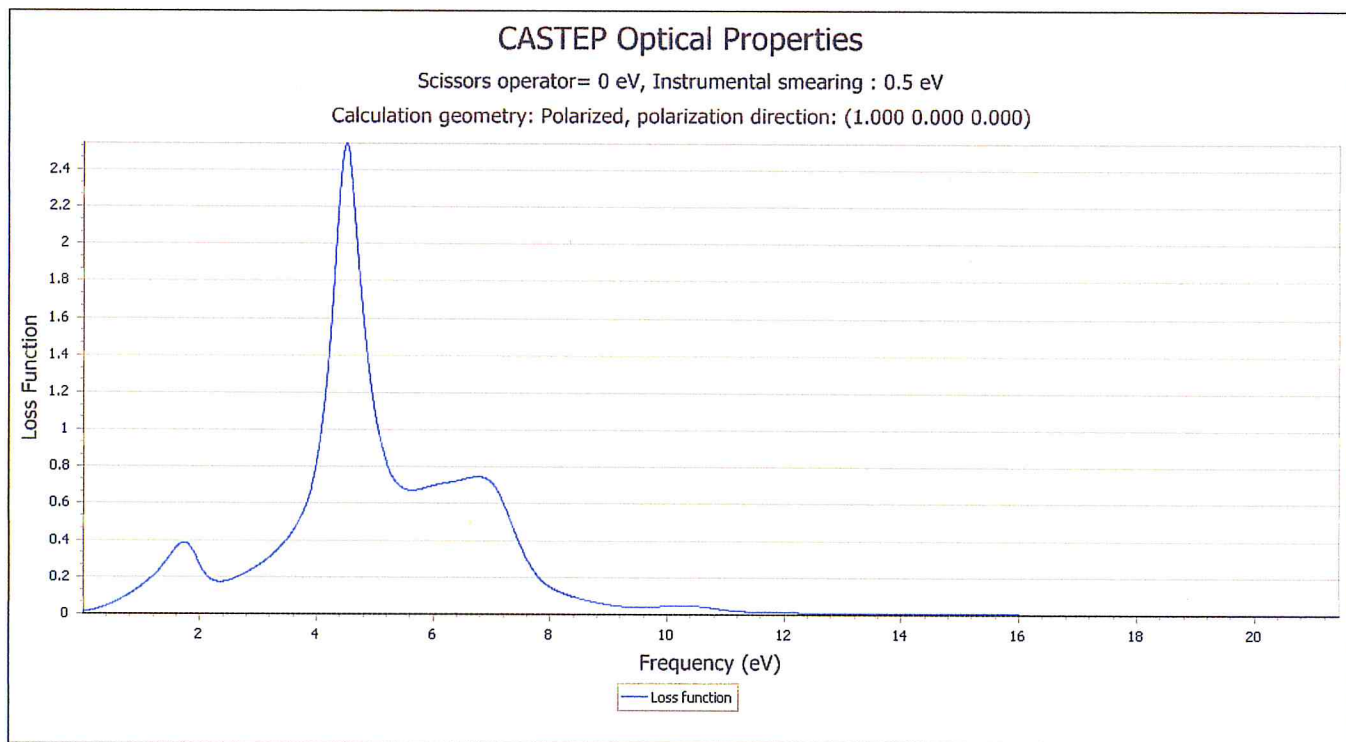


Figure 3-44 : La Fonction perte de Germanène

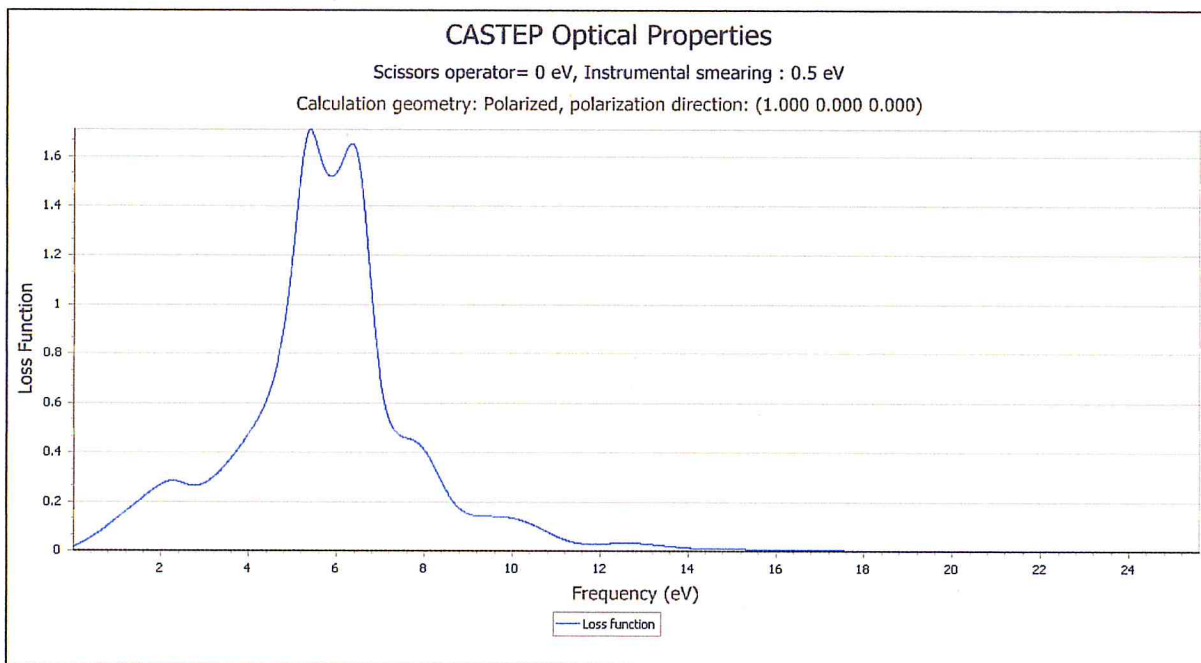


Figure 3-45 : La Fonction perte de Stanène

Les valeurs des coefficients de conductivité et la fonction des pertes sont regroupées dans le tableau suivant :

Composé	La Fonction perte
Les approximations	GGA
graphène	0,96
Silicène	1,71
Germanène	2,54
Stanène	1,71

**Tableau 3-7 :** valeur de la fonction des pertes d'énergie

### 3.7 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons calculé les propriétés électroniques et optiques des composés graphène, Silicène, Germanène et stanène.

- Les propriétés électroniques (les bandes d'énergie et le DOS partiel et total). Nous trouvons que le composé graphène est un semi-métal d'énergie du gap est égal à zéro.
- Nous avons calculé les propriétés optiques (la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, la conductivité et la fonction des pertes).

Et les résultats obtenus accordent avec les résultats expérimentaux disponibles.

## Conclusion général

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états et densité de charges), optique (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, la conductivité, la fonction perte d'énergie) des matériaux graphène, Silicène, Stanène et Germanène, par la technique pseudo-potentielle et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT comme implémentée dans le code CASTEP. En utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour décrire l'énergie d'échange-corrélation. Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants : Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental du système considéré comme les paramètres structuraux. Nos valeurs des paramètres de maille surestiment un peu celles de l'expérience ; il est bien connu qu'en général la GGA surestime les paramètres structuraux.

Dans cette conclusion, nous tenons, à marquer les points importants suivants : nous avons traité les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental du système ou nous avons trouvé un bon accord avec les valeurs théoriques expérimentales obtenues précédemment.

Finalement, d'après nos calculs par le code CASTEP il est clair que ce dernier est un code très puissant et peut servir à étudier toutes les propriétés des matériaux que nous espérons entamer dans le futur. La prochaine étape sera l'étude des propriétés physiques des matériaux supportés. On va déposer sur la surface bidimensionnelle (2D) des métaux simples tels que l'argent, le cuivre, l'or ou le nickel dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux avec des propriétés totalement différents pour des applications spécifiques.

## REFERENCES

- [1] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P.J. Hasnip S. J. Clark, M. C. Payne, "First principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J Phys. Condens. Matter*, 14, 2717-2743 (2002).
- [2] D. Vanderbilt "Soft self-consistent pseudopotential in a generalized eigenvalue formalism" *Phys. Rev. B* 41:7892-7895, 1990.
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B* 136:864, 1964.
- [4] P. R. Wallace. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pages 622-634, May 1947.
- [5] 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).
- [6] ALBERT Guillaume. *Transport mésoscopique dans des nanostructures hybrides supraconducteur-graphène*. PhD thesis, L'université de Grenoble, 2006.
- [7] Ouattik Bouchra. La face cachée de la mine. *Article Bourse Fernand-Seguin*, 2010.
- [8] P.R. WALLACE. The band theory of graphite. *PHYSICAL REVIEW*, page 623, MAY 1947.
- [9] Allard Andrien. *Étude Ab-initio des phonon du graphène sur substrats métalliques*. PhD thesis, Université des sciences et technologie de Lille, 2011.
- [10] Varchon François. *Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium*. PhD thesis, L'université JOSEPH FOURIER, 2008.
- [11] L. Landau. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion.*, 11,(26-35) (1937).
- [12] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov et A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pages 1091-62, Jan 2009.
- [13] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors : An Introduction Including Devices and Nanophysics* (Springer, Berlin, 2006).
- [14] S. J. Sque, *Bulk and transfer doping of diamond*, PhD thesis, University of Exeter, UK (2005).
- [15] D. Chung, "Review Graphite", *J. Mater. Sci.*, 37, 1475 (2002).
- [16] J. D. Bernal, "The Structure of Graphite", *Proc. Royal Soc. London, Series A*, 106, 749 (1924).
- [17] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures : New Materials for the Twenty-first Century* (Cambridge University Press, 2004).
- [18] Alessandro Cresti, Norbert Nemeč, Blanca Biel, Gabriel Niebler, Francois Triozon, Gianauelio Cuniberti et Stephan Roche. Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials. *Nano Research*, vol. 1, pages 361-394, 2008. 10.1007/s12274-008-8043-2.
- [19] S. Das Sarma, E. H. Hwang et E. Rossi. Theory of carrier transport in bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 16, page 161407, Apr 2010.
- [20] G. Lee and K. Cho. Electronic structures of zigzag graphene nanoribbons with edge hydrogenation and oxidation. *Physical Review B*, 79(16), 165440.(2009).
- [21] Delplace Pierre. ÉTATS DE BORD ET CÔNES DE DIRAC DANS DES CRISTAUX BIDIMENSIONNELS. PhD thesis, l'Université Paris-Sud 11, 2010.
- [22] E. Schrödinger, "Quantisierung als eigenwertproblem," *Annalen der physik*, vol. 385, pp. 437-490, 1926.
- [23] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press UK, 2006).

- [24] F. Bassani and G. P. Parravicini, "Electronic states and optical transitions in solids," 1975.
- [25] H. Alloul, "Physique des électrons dans les solide," *Editions Ecole Polytechnique*, vol. 1, 2007.
- [26] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [27] P. Kiréev, "La physique des semiconducteurs," 1975.
- [28] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [29] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [30] J. C. Slater, "Note on Hartree's method," *Physical Review*, vol. 35, p. 210, 1930.
- [31] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [32] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [33] P. A. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas atom," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, pp. 376-385.
- [34] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [35] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [36] B.-E. N. BRAHMI, "Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc," *UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD-TLEMCEN*, 2013.
- [37] K. DAOUD, "Propriétés électroniques et élastiques des semiconducteurs anorganiques," 2014.
- [38] A.ROUABHIA, Thèse de Magister " Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites  $Fe_3MC$  ( $M= Zn,Al,Ga,et Sn$ )". Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [39] C. Frayret, "Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004.
- [40] L. KHABER, "Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de  $SrTiO_3$ ," 2015.
- [41] D. M. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [42] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of physics*, vol. 58, pp. 1200-1211, 1980.
- [43] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, p. 5048, 1981.
- [44] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter\char22{} wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, pp. 1253-1266, 1999.
- [45] N. Lebga, "Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés BV, les alliages  $Zn_x Cd_{1-x} Se$  et  $ZnSe_{1-x} Te_x$ , le  $\beta$ - SiC," 2014.
- [46] A. Becke, "AD Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)," *Phys. Rev. A*, vol. 38, p. 3098, 1988.

- [47] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review B*, vol. 37, p. 785, 1988.
- [48] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [49] J. P. Perdew, "JP Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [50] Y. Wang and J. P. Perdew, "Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling," *Physical Review B*, vol. 44, p. 13298, 1991.
- [51] S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha, "Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 75, pp. 889-909, 1999.
- [52] C. Morgan, P. Kratzer, and M. Scheffler, "Arsenic dimer dynamics during MBE growth: theoretical evidence for a novel chemisorption state of As<sub>2</sub> molecules on GaAs surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 82, p. 4886, 1999.
- [53] A. Becke, "AD Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993)," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 5648, 1993.
- [54] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 8207-8215, 2003.
- [55] F. Neese, "A critical evaluation of DFT, including time-dependent DFT, applied to bioinorganic chemistry," *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, vol. 11, pp. 702-711, 2006.
- [56] M. Orio, D. A. Pantazis, and F. Neese, "Density functional theory," *Photosynthesis research*, vol. 102, pp. 443-453, 2009.
- [57] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 891, 1998.
- [58] C. Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals," *Physical Review*, vol. 57, p. 1169, 1940.
- [59] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, p. 1993, 1991.
- [60] M. Dolg, "Effective core potentials," *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, vol. 1, pp. 479-508, 2000.
- [61] H. M. Al-Allak and S. J. Clark, "Valence-band offset of the lattice-matched  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (100)/Si (001) heterostructure," *Physical Review B*, vol. 63, p. 033311, 2001.
- [62] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [63] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical Review B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [64] dilmi souad .Mimoire Master, université de M'sila, 2008
- [65] H.Mathieu,Physique des semi-conducteurs et des composantes électronique,(Dunaod,2004)
- [66] J.P.Perdew, k.Burke,and M.Ernzahof
- [67]DAOUD Salah, Mémoire Doctorat, université de Setif, 2013
- [68] C.Herring, phys.rev.57, 1169 (1940)
- [69] M.C.Payne,M.P.Teter,D.C.Allan,and T.A.Arias, Rev. Mod. Phys. 64.1045 (1992)
- [70] Marco Goffinet, Mémoire de Licencié "ÉTUDE AB-INITIO D'OXYDES MULTIFERROÏQUES : APPLICATION AU BiFeO<sub>3</sub>". UNIVERSITÉ DE LIÈGE 2006

- [71] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P.J. Hasnip S. J. Clark, M. C. Payne, "First principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys: Condens. Matter*, 14, 2717-2743 (2002).
- [72] M. C- Payne, M. P. Teter, D. C- Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, "Iterative Minimisation Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics.
- [73] H.J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations" *Phys. Rev. B* 16, 1748-1749 (1977).
- [74] G. Kress, J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plan-wave basis set *Phys. Rev. B* 54 11169-11186 (1996).
- [75] Mr Pierre-Yves Prodhomme, Thèse de Doctorat " Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur" l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2008).
- [76] M. Dupeux, *Aide-mémoire de science des matériaux-3e éd*: Dunod, 2013.

