

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



جامعة سعد دحلب البليدة
UNIVERSITE BLIDA 1
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

MASTER

DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : PHYSIQUE

SPECIALITE : RAYONNEMENT - MATIERE

PAR : LALLOUTI SOFIA

Thème :

**Calcul ab initio des propriétés physico-chimiques
du graphène et des matériaux analogues**

Soutenu publiquement le 06/10/2016

devant le jury composé de :

M. A. BENAMAR PROFESSEUR à l'USDB 1

Président

R. AIAD MAA à l'USDB 1

Examineur

M. SIDOUMOU MCA à l'USDB 1

Promoteur

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2015-2016

Remerciements

*Je tiens à remercier sincèrement et profondément en Premier lieu mon
Dieux*

« Allah » Qui nous donne la vie.

Et à Notre prophète Mohamed ﷺ

*Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur « Sidoumou Mohamed »,
professeur Maître de Conférences à l'université de Blida 1, qui a
encadré ce*

*mémoire, m'a accompagné au quotidien dans la préparation de ce
travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités
humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout
majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue
scientifique que moral.*

*Je remercie aussi le président du jury Monsieur « M. A. Benamar »
professeur à l'université de Blida, Pour l'honneur qu'il nous fait par sa
présence.*

*Je remercie messieurs, « M. AIAD Rachid », Maître assistant « A »
à l'université de Blida 1 de m'avoir fait l'honneur d'accepté
d'examiner mon travail*

*Je tiens aussi à remercier tous ceux qui nous ont aidées de près ou de
loin pour réaliser ce travail et surtout laboratoire FUNDAPL et
LASICOM à l'université de Blida, pour le temps qu'elle m'a prodigué
dans les délicates expériences.*

Dédicace

*Grâce à l'Aide du Dieu Tout-Puissant, ce travail est
accompli.*

Je dédie ce mémoire de fin d'études de Master :

A ceux et à celles que j'aime du fond du cœur.

*A mes très chers parents et mon mari fateh , pour leurs
encouragements, amour et soutien moral, et pour tout ce
qu'ils font pour moi.*

A mes chers frères et mes chères sœurs

Je vous aime de tout mon cœur.

*A toutes mes fidèles amies pour leur aide et leur
encouragement.*

A tous ceux qui ont contribué à ma formation.

*A toute personne qui aime le bien pour l'islam et les
musulmans.*

sofia

Résumé :

Le graphène est un cristal à bidimensionnelle récemment découverte à ses excellentes propriétés électroniques, propriétés de transport, propriétés optiques, et de nombreuses autres fonctionnalités, il a un énorme potentiel pour des applications dans de nombreux domaines.

On a étudié dans ce mémoire de master les propriétés structurales, électroniques et optiques du graphène et du silicène en utilisant le code CASTEP qui fait partie d'un ensemble plus grand de logiciels qui est Materials Studio ou BIOVIA (comportant 32 codes en un). Ce logiciel permet de calculer presque toutes les propriétés qu'on veut allant des polymères, amorphes verres, molécules (0D), nanotubes (1D), Surfaces, monocouche (2D) jusqu'aux matériaux solides tridimensionnelle (3D).

La structure de la bande de monocouche graphène et silicène est approximativement linéaire au niveau ou près du niveau de Fermi.

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

المخلص

الجرافين هو الكريستال ثنائي الابعاد اكتشف حديثا خصائصه الالكترونية الممتازة و الخصائص البصرية و العديد من المميزات الأخرى و ايضا لدينا امكانيات هائلة للتطبيقات في العديد من المجالات درسنا في هذه المذكرة الماستر الخصائص الهيكلية و الالكترونية و البصرية باستعمال البرنامج Material studio و يمكن لهذا البرنامج حساب تقريبا كافة الخصائص التي نريد معرفتها ان كانت احادي الابعاد مثل الانابيب النانوية او ثنائي الابعاد يعني احادي الطبقة و ايضا المواد الصلبة ثلاثية الابعاد و وجدنا هيكل القطاع للجرافين احادي الاطبقة و سيليسان بشكل طولي تقريبا عند او بقرب من مستوى EF نطاق التوصيل و عصابة التكافؤ تتقاطع مع بعضها البعض على مستوى EF و يعطي الصفر كما عرض النطاق الترددي و هو ما يتفق مع النتائج النظرية. و سيتبع ذلك من خلال دراسة المواد مثل الجرافين و سيليسان و الجيرمانان و ستنان و غيرها من اجل ايجاد نتائج باحثين و التحقق من وسائلنا للحساب.

Abstract :

Graphene is a recently discovered two-dimensional crystal with excellent electronic properties, transport properties, optical properties, and many other features, it has a huge potential for applications in many fields.

We studied in this master thesis the structural, electronic and optical properties of graphene and Silicene CASTEP using the code that is part of a larger set of software that is or Materials Studio BIOVIA (with 32 codes a) .

This software can calculate almost all the properties we want from polymers, amorphous, glasses, molecules (0D), nanotubes (1D), Surfaces, monolayer (2D) to three-dimensional solids (3D).

The conduction band and valence band intersect with each other at the Fermi level and gives zero as bandwidth which is in agreement with the theoretical results.

This will be followed by the study of graphene-like materials that are Silicene, the germanene, the stanene and others in order to find the results of other researchers and to verify our methods of calculations.

*Liste
des
abréviations et
symboles*

Abbreviations et Symbols

DFT: Density Functional Theory

LDA: Local Density Approximation

GGA: Generalized Gradient Approximation

TB: Tight Binding

SCC: Self Consistency Cycle

TEM: Transmission Electron Microscope

SEM: Scanning Electron Microscope

STM: Scanning Tunneling Microscope

AFM: Atomic Force Microscope

MBE: Molecular Beam Epitaxy

RT: Room Temperature

BZ : Brillouin Zone

G, Γ : Centre de la Première Zone de Brillouin Irréductible

*Liste
des figures
et
schémas*

Listes des Figures

Figure 1 : montre les formes allotropiques du carbone.....	(3)
Figure 2 : structure cristalline du diamant.....	(4)
Figure 3 : structure cristallographique du graphite avec la maille conventionnelle et le modèle d'empilement « AB stacking ».....	(5)
Figure 4 : diagramme de bande autour du niveau de fermi pour l'empilement AB du graphite dans l'espace réciproque le lang r-M-K-r utilisant des calculs LDA-DFT.....	(6)
Figure 5 : a : C60 buckminsterfullerene et b :un ballon de football avec la même symétrie.....	(7)
Figure 6 : a : le réseau direct du graphène et b : le réseau réciproque du graphène.....	(9)
Figure 7 : structure de bande et la densité d'état (DOS) du graphène.....	(10)
Figure 8 : réflexion, propagation et transmission d'un faisceau lumineux incident sur un support optique	(14)
Figure 9 : phénomènes qui peuvent survenir à un faisceau de lumière propage à travers support optique.....	(16)
Figure 10 : dépendance en fréquence des parties réelle et imaginaire du constant diélectrique complexe d'un oscillateur dipolaire à des fréquences proches de la résonance.....	(19)
Figure 11 : -spectre de transmission d'un cristal de saphir (Al_2O_3) d'épaisseur 3 mm -spectre de transmission d'un cristal de CdSe d'une épaisseur de 1.67 mm.....	(21)
Figure 12 : réflectivité de l'argent de l'infrarouge à l'ultraviolet.....	(23)
Figure 13 : structure de bande du graphène -OG-GGA-PBE.....	(36)
Figure 14 : structure de la bande du graphène-OG-LDA-(CA-PZ)	(36)
Figure 15 : DOS du graphène-OG-GGA-PBE.....	(37)
Figure 16 : DOS du graphène-OG-LDA-(CA-PZ)	(37)
Figure 17 : réflectivité du graphène-OG-GGA-PBE.....	(37)
Figure 18 : réflectivité de graphène-OG-LDA-(CA-PZ).....	(37)
Figure 19 : absorption du graphène-OG-GGA-PBE.....	(38)
Figure 20 : absorption du graphène-OG-LDA-(CA-PZ).....	(38)

Figure 21 : l'indice de réfraction n et l'indice d'extinction k du graphène-GGA-PBE.....	(38)
Figure 22 : l'indice de réfraction n et l'indice d'extinction k du graphène-OG-LDA-(CA-PZ).....	(38)
Figure 23 : fonction diélectrique du graphène –OG-GGA-PBE.....	(39)
Figure 24 : fonction diélectrique du graphène –OG-LDA-(CA-PZ).....	(39)
Figure 25 : fonction perte du graphène-OG-GGA-PBE.....	(39)
Figure 26 : fonction perte du graphène-OG-LDA-(CA-PZ).....	(39)
Figure 27 : la conductivité de graphène-OG-GGA-PBE.....	(39)
Figure 28 : la conductivité de graphène-OG-LDA-(CA-PZ).....	(39)
Figure 29 : structure de bande du silicène-OG-GGA-PBE.....	(40)
Figure 30 : structure de bande du silicène –OG-LDA-(CA-PZ).....	(40)
Figure 31 : DOS du silicène –OG-LDA (CA-PZ).....	(40)
Figure 32 : DOS du silicène –OG-GGA-PBE.....	(40)
Figure 33 : réflectivité du silicène-OG-LDA-(CA-PZ).....	(41)
Figure 34 : réflectivité du silicène-OG-GGA-PBE.....	(41)
Figure 35 : absorption du silicène-OG-LDA-(CA-PZ).....	(41)
Figure 36 : absorption du silicène-OG-GGA-PBE.....	(41)
Figure 37 : l'indice de réfraction n et l'indice d'extraction k du silicene OG-LDA-(CA-PZ).....	(42)
Figure 38 : l'indice de réfraction n et l'indice d'extraction k OG-GGA-PBE.....	(42)
Figure 39 : conductivité de silicène OG-LDA-(CA-PZ).....	(42)
Figure 40 : conductivité de silicène-OG-GGA-PBE.....	(42)
Figure 41 : la fonction diélectrique du silicène-OG-LDA-(CA-PZ).....	(43)
Figure 42 : la fonction diélectrique du silicène-OG-GGA-PBE.....	(43)
Figure 43 : fonction perte du silicène-OG-LDA-(CA-PZ).....	(43)
Figure 44 : fonction perte du silicène –OG-GGA-PBE.....	(43)

*Table
des
matières*

Sommaire

Introduction General.....	(1)
----------------------------------	------------

PARTET A : Presentation des matériaux à étudier

Chapitre 1 : Les Formes Allotropiques du Carbone

1.1. Le Graphène.....	(3)
1.2. Diamant.....	(4)
1.3. Graphite.....	(5)
1.4. Fullerènes.....	(7)

Chapitre 2 : Le Graphène

2.1. Propriétés générales.....	(8)
2.2. Propriétés structurales du graphène.....	(8)
2.3. Propriétés électroniques du graphène.....	(9)
2.4. Structure de bandes (BS) du germanium et de l'arsenic de galium sans et avec couplage spin-orbit.....	(11)
2.5. Propriétés optiques.....	(13)
2.5.1. Classification et processus optiques.....	(13)
2.5.1.1. La réfraction.....	(14)
2.5.1.2. L'absorption.....	(14)
2.5.1.3. La luminescence	(15)
2.5.1.4. La diffusion.....	(15)
2.5.2. Définition des constantes optique.....	(16)
2.5.3. Connexion à des observable expérimentales	(18)
2.5.4. Matériaux optiques.....	(19)
2.5.4.1. Isolants et semi-conducteurs cristallins	(19)
2.5.4.2. Verres.....	(21)
2.5.4.3. Métaux.....	(22)

2.5.4.4. Matériaux moléculaires.....	(23)
--------------------------------------	------

PARTET B :

Chapitre 3 : Présentation du logiciel de calcul (CASTEP)

3.1. Définition	(25)
-----------------------	------

Chapitre 4 : Théorie et Contexte

4.1. Théorie de la fonctionnelle.....	(27)
4.2. Les théorèmes de hohenberg-kohn.....	(27)
4.3. Les équations de kohn-cham.....	(28)
4.4. Approximation de la densité locale (LDA).....	(29)
4.5. approximation du gradient généralisé (GGA).....	(30)

Chapitre 5 : Méthode de Calcul et Procédures

5.1. Construction de la structure du graphène.....	(32)
5.2. Choix des paramètres pour le calcul des propriétés.....	(34)

Chapitre 6 : Résultats et Discussion

6.1. Structure de bande et densité d'état du graphène.....	(36)
6.2. Propriétés optique du graphène.....	(37)
6.3. Structure de bande et densité d'état du silicène.....	(40)
6.4. Propriétés optique du silicène.....	(41)

Conclusion	(44)
-------------------------	-------------

Bibliographie	(45)
----------------------------	-------------

PARTIE A

*Présentation des
matériaux à étudier*

Chapitre 1
Les Formes
Allotropiques du
Carbone

1.1. LE GRAPHÈNE :

Avant de décrire le graphène on va passer en revue les formes allotropiques du carbone et dont le graphène fait partie.

Historiquement, le carbone est l'un des rares éléments que l'humanité connaît depuis l'Antiquité. Par exemple, les Égyptiens et les Sumériens, il y a 5000-6000 ans [1], l'utilisent pour obtenir le bronze. Sa première principale utilisation fut le chauffage sous forme de charbon de bois. Plus tard d'autres applications du charbon, en médecine ou encore dans les procédés de purification de l'eau, ont été reportées. Le mot anglais, « carbon », dérive peut-être de l'expression française, « charbon », ou du mot latin « carbo » désignant le charbon et le charbon de bois. L'élément carbone (C) a le numéro atomique 6 et se trouve dans le groupe 14 du tableau périodique. Il possède la configuration électronique $[(1s^2) (2s^2 2p^2)]$. Par conséquent, l'atome de carbone isolé possède deux électrons de cœur 1s et quatre électrons de valence (deux décrits par les spin-orbitales 2s et deux par 2p). L'atome de carbone peut former de fortes liaisons simples, doubles et triples avec d'autres atomes de carbone ou d'autres éléments. En raison de cette variabilité des liaisons chimiques adoptables par l'élément carbone, il existe plusieurs formes allotropiques pour la formule brute, C, telles que le diamant, le graphite, le graphène, le carbone amorphe, la phase graphyne, la phase graphène, les formes schwarzites, les fullerènes et les nanotubes.

La figure 1 montre les formes allotropiques du carbone.

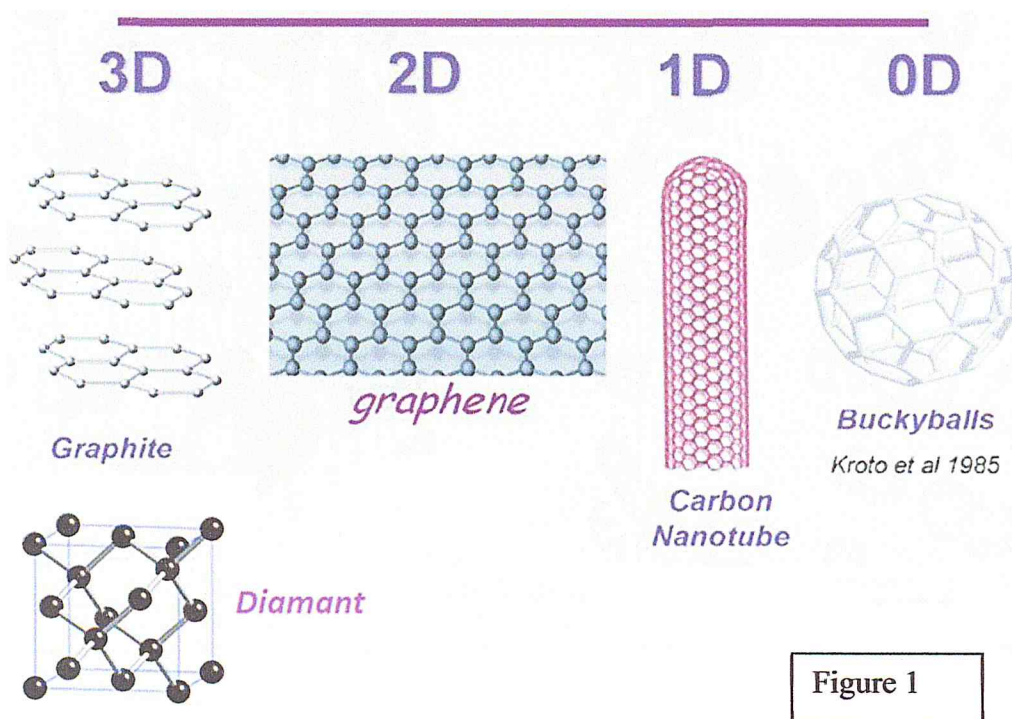


Figure 1

Formes allotropiques du carbone

1.2. DIAMANT :

Dans la structure cristalline du diamant, un atome de carbone possède quatre atomes de carbone premiers voisins, dans une coordination régulière tétraédrique. Ces quatre atomes voisins de carbone avec 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 σ . La structure cristalline du diamant est cubique à faces centrées (CFC), avec une base constituée de deux atomes aux positions $((0, 0, 0) ; (1/4, 1/4, 1/4))$. Dans la Figure 2 qui représente la structure cristalline du diamant, une cellule unitaire classique de la structure de diamant est représentée avec comme paramètre de maille conventionnelle $a_0 = 3,57 \text{ \AA} = 0,357 \text{ nm}$ à 300 K [2]. De distance C-C, $d_{C-C} = \frac{\sqrt{3}}{4} a_0 \approx 1,54 \text{ \AA}$ [3] et chaque direction C-C possède avec sa voisine un angle C-C-C de $109,5^\circ$.

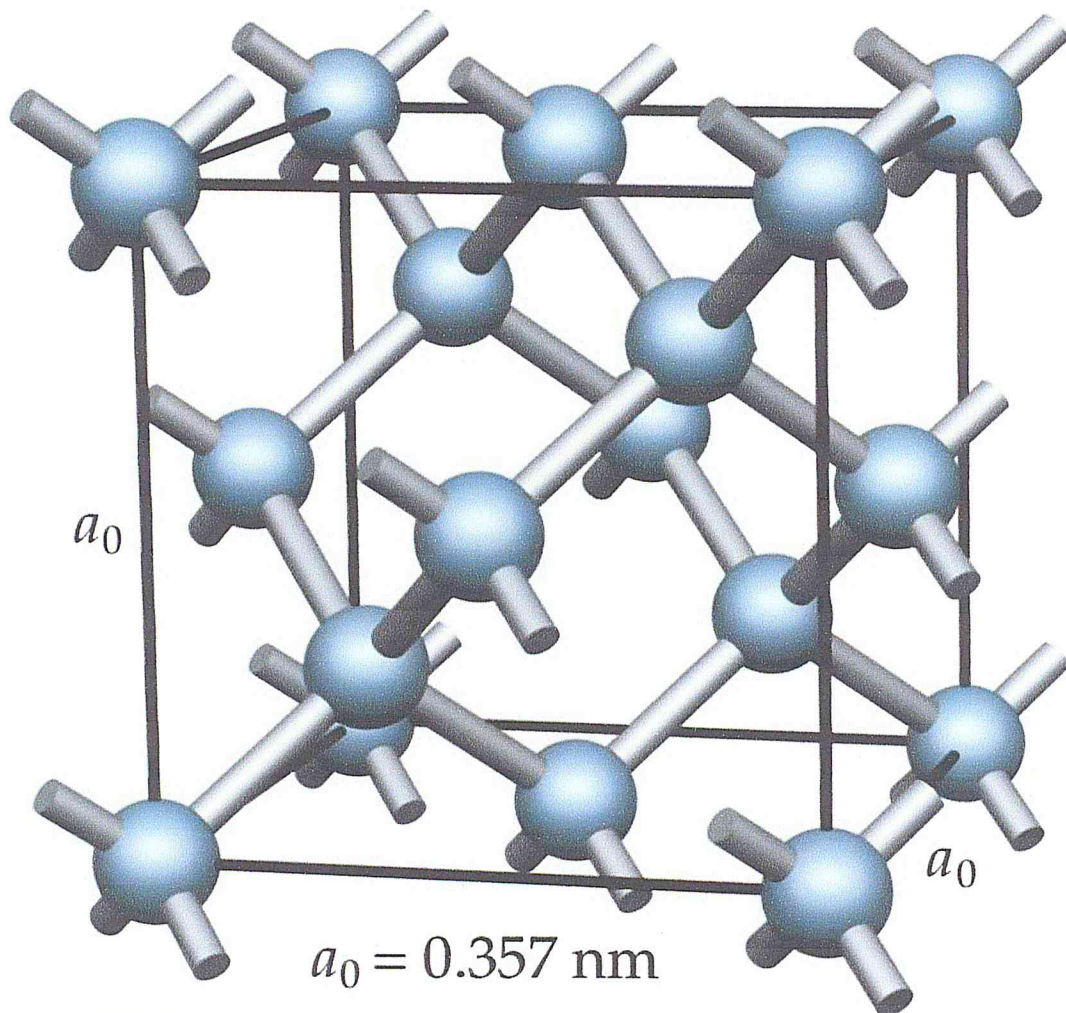


Figure 2

Schéma de la cellule d'unité conventionnelle cubique CFC du diamant, avec a_0 paramètre de maille cubique. Les boules grises sont des atomes de carbone et les lignes grises symbolisent les liaisons. [4]

Le diamant est un semi-conducteur avec une large bande interdite indirecte de 5,45 à 5,47 eV à 300 K [3]. Les diamants très purs sont donc très transparents dans le visible et peuvent parfois être utilisés comme isolants électroniques. Le diamant est également connu pour son extrême dureté, par rapport à de nombreux autres matériaux.

1.3.GRAPHITE :

Le graphite est une autre forme allotropique du carbone, où tous les atomes sont cette fois liés en coordination trigonale (hybridation sp^2). Cet assemblage des atomes de carbones donne un réseau plan : feuillet de graphène. Dans chaque feuillet, un atome de carbone possède trois plus proches voisins formant une structure hexagonale (appelé « nid d'abeille»). Cette dernière structure est représentée sur la figure 3.

La figure ci-dessous représente la structure cristallographique du graphite avec la maille conventionnelle et le modèle d'empilement « AB stacking». Les cercles symbolisent les atomes de carbone, et les lignes noires représentent les liaisons. [5]

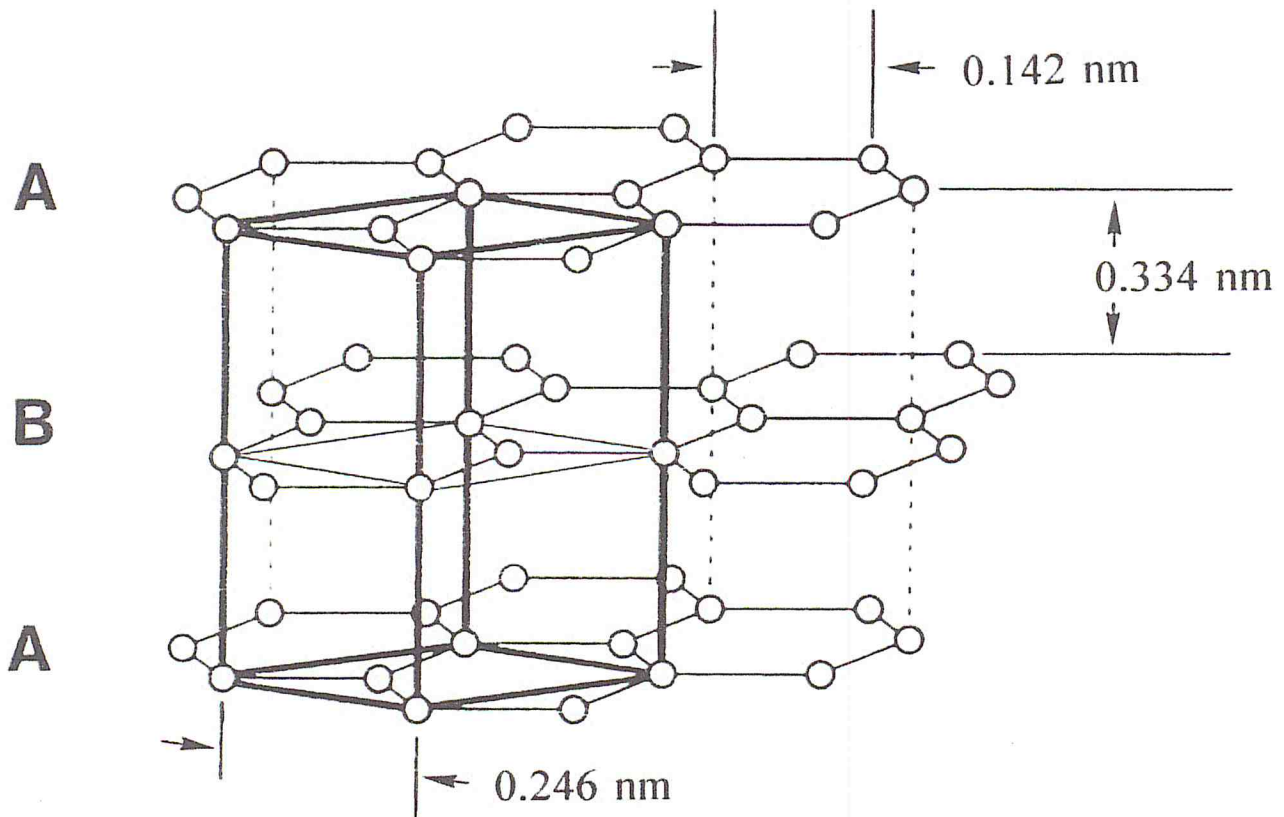


Figure 3

Les atomes dans le plan sont fortement liés par des liaisons covalentes σ , et des liaisons π , 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 [6].

Dans la configuration la plus stable, les feuillets sont empilés dans une structure A-B-A-B suivant l'axe orthogonal aux plans. 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 $3,35\text{\AA}$ [7].

Le graphite est un semi-métal avec un chevauchement de bande presque nul 0.03 eV [7]). Les bandes les plus proches du niveau de Fermi proviennent des liaisons π et π^* , alors que les liaisons σ et σ^* dans le plan de base sont largement séparées comme dans la structure diamant.

La Figure 4 montre le diagramme de bande du graphite, calculé en utilisant le code *AIMPRO* (LDA-DFT). On vérifie ainsi le bon accord entre cette structure calculée avec les résultats publiés dans la littérature (Tight-Binding [8], LDA-DFT [9]).

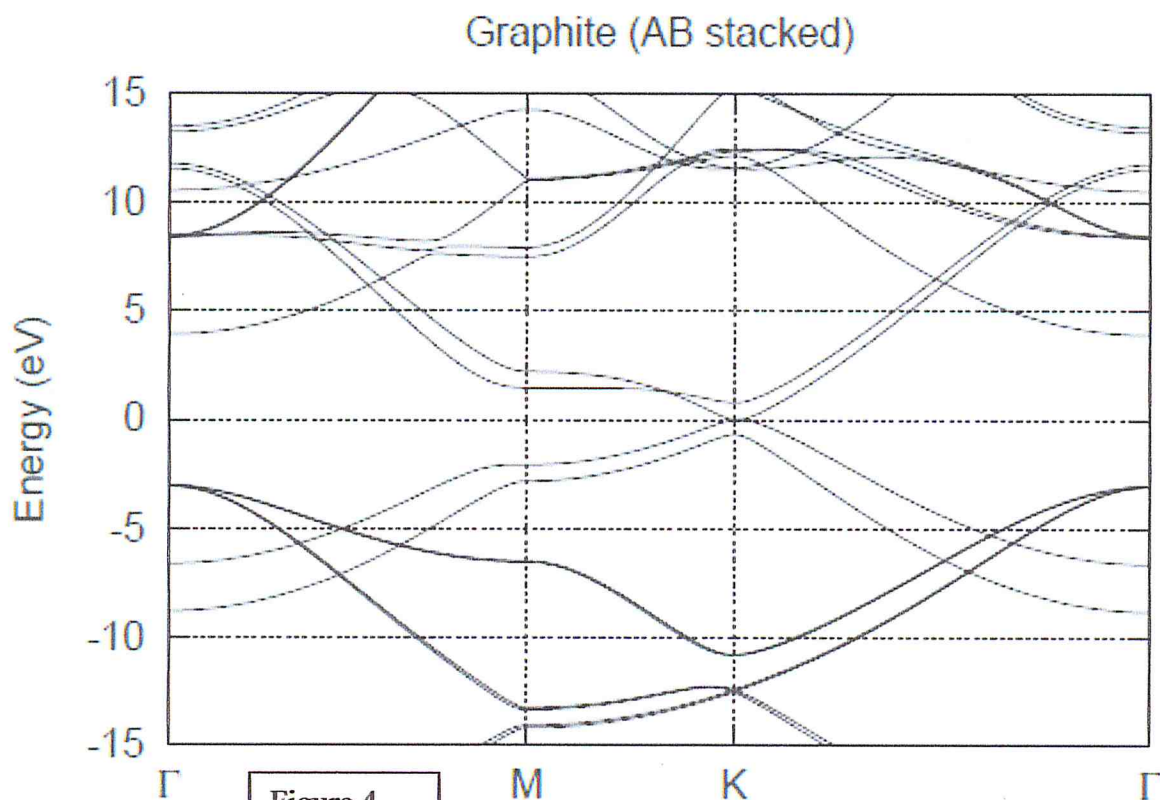


Diagramme de bande autour du niveau de Fermi pour l'empilement AB du graphite dans l'espace réciproque le long Γ -M-K- Γ utilisant des calculs LDA-DFT.

FULLERENES :

Après des décennies de recherche sur le carbone et ses structures tridimensionnelles, en 1985 la découverte du carbone C₆₀ (également connu sous le nom «Buckminsterfullerène», «Buckyball» ou «fullerènes») est observée [10], suite à la vaporisation du graphite à l'aide d'un puissant laser Nd :YAG. En effet, l'analyse des petites grappes de carbone produites, par spectrométrie de masse montre alors la présence d'une espèce dominante formée exactement de 60 atomes de carbone. L'interprétation de ce résultat proposait une nouvelle structure très stable et de haute symétrie, sphérique, montrée sur la figure 5 qui rappelle aussi la structure des anciens ballons de football en cuir.

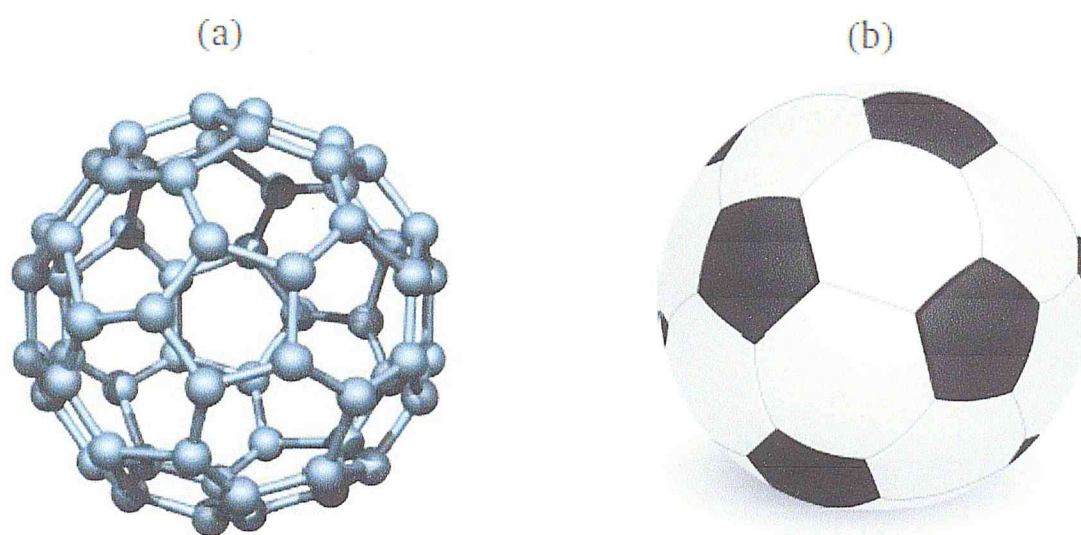


Figure 5

(a) C₆₀ Buckminsterfullerene et (b) un ballon de football avec la même symétrie.
(Images de (a) : [11], (b) : [12])

La structure C₆₀ contient 20 hexagones et 12 pentagones d'atomes de carbone et est caractérisée par deux longueurs C-C, l'un de $d_{C-C} = 1,39 \text{ \AA}$ entre deux hexagones et l'autre de $d_{C-C} = 1,43 \text{ \AA}$ pour les « bords » des pentagones [10].

Dès 1985, d'autres types de fullerènes ont pu être produits (C₂₀..., C₇₀, C₇₆, C₈₂, ...) et avec d'autres méthodes, par exemple à l'aide d'un arc électrique pour évaporer le matériau graphite [13].

Chapitre 2
Le Graphène

2.1. PROPRIETES GENERALES :

Le matériau graphène correspond à une monocouche d'atomes de carbone sp^2 , disposés dans un réseau hexagonal bidimensionnel correspondant à un seul feuillet isolé de la structure graphite.

Les propriétés électroniques exceptionnelles combinées à une méthode simple de préparation (l'exfoliation mécanique) ont donné lieu à un très grand nombre de publications concernant le graphène.

En particulier, la haute mobilité électronique μ mesurée pour des feuillets de graphène suspendus qui atteint plus de $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [14], l'extraordinaire valeur du module d'Young « dans-le-plan » de $\approx 1 \text{ TPa}$ [15], la haute conductivité thermique $K \approx 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante [16] et une aire spécifique élevée de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ font du graphène un candidat prometteur pour le développement de nouveaux dispositifs électroniques [17, 18], ou photoniques ou encore optoélectroniques [19].

Après un 20^{ème} siècle dominé par une technologie fondée sur le silicium, le 21^{ème} siècle pourrait bien être celui d'une technologie de type nanotechnologie fondée sur des structures de graphène et structures dérivées du carbone.

2.2. PROPRIETES STRUCTURALES DU GRAPHENE :

La structure du feuillet de graphène est celle du plan de base décrite ci-dessus pour le graphite. Les atomes de carbone sont disposés en un réseau hexagonal bidimensionnel, avec trois voisins proches par atome de carbone. La longueur de la liaison C-C est similaire à celle obtenue dans le graphite $d_{\text{C-C}} = 1,42 \text{ \AA}$. La maille unitaire hexagonale ne contient que 2 atomes, avec un paramètre de maille $a = 2,4612 \text{ \AA}$. La structure graphène est obtenue en superposant deux réseaux hexagonaux décalés A et B, dont un atome de chacun est représenté dans la maille primitive. L'espace réciproque des vecteurs k est bidimensionnel avec également une structure hexagonale tournée de 30 degrés. Les atomes forment un système d'hybridation de type sp^2 . Dans le plan, les atomes de carbone forment de fortes liaisons σ . Les orbitales p_z sont orientées hors du plan.

La figure 6 montre :

(a) Le Réseau Direct du Graphène

(b) Le Réseau Réciproque du Graphène

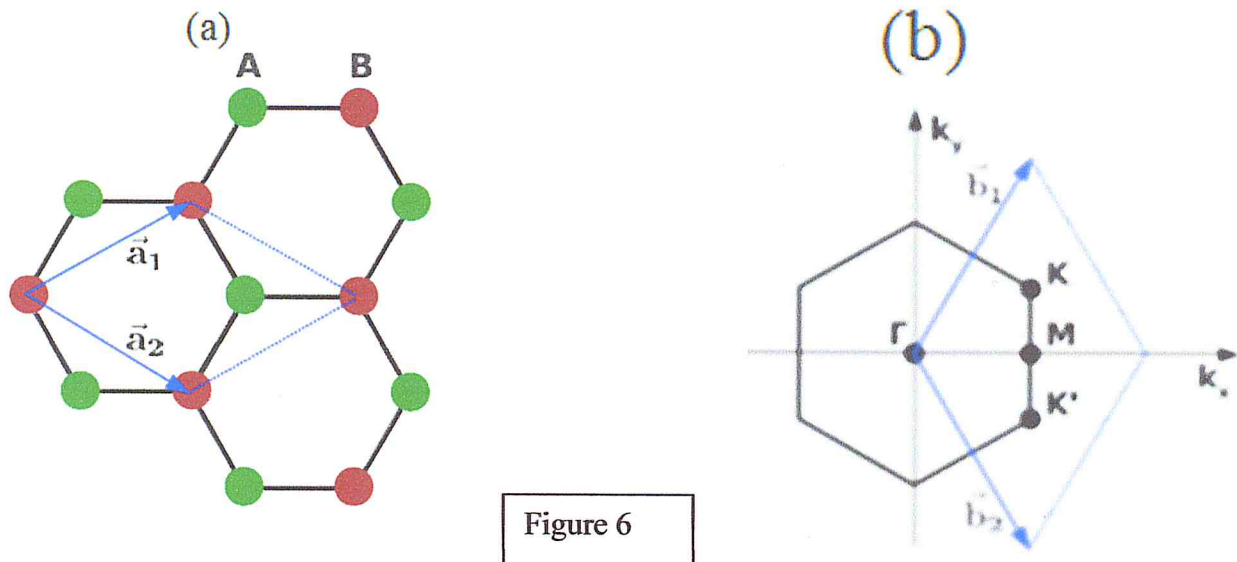


Figure 6

(a) Réseau en nid d'abeille du feuillet de graphène avec les vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 ($a_1=a_2=2,4612 \text{ \AA}$). La maille primitive élémentaire est représentée en bleu, et les sous-réseaux de graphène en rouge et vert.

(b) L'espace réciproque bidimensionnel des vecteurs d'ondes \vec{k} montrant les points de hautes symétries pour la structure du graphène : Γ , M et K. La première zone de Brillouin est colorée en noir. Les vecteurs de bases \vec{b}_1 et \vec{b}_2 de la maille réciproque est colorée en bleu. Le triangle ΓMK montre la Première Zone de Brillouin Irréductible.

2.3. PROPRIETES ELECTRONIQUES DU GRAPHENE :

Les liaisons σ sont très fortes dans le plan du feuillet, les orbitales π sont à moitié remplies, conduisant à un comportement semi-métallique (ou « semi-conducteur avec une bande interdite de zéro ») du graphène. La structure de bande du graphène avait déjà été étudiée en 1947 par Wallace [20], qui reportait pour la première fois une inhabituelle relation de dispersion linéaire près du point K, avec des électrons dits de Dirac. Une intersection linéaire des bandes de conduction et de valence est trouvée pour les faibles énergies autour du point K, créant ce qu'on appelle un cône de Dirac. Le niveau de Fermi (qui définit le potentiel chimique) se trouve directement au point de Dirac, point de croisement des deux bandes, indiquant le centre du cône de Dirac. Cette exceptionnelle relation linéaire de dispersion permet de décrire les excitations de basse énergie des fermions sans masse de Dirac, par une approche d'électrodynamique quantique. Dans le graphène, ces fermions sans masse de Dirac se déplacent 300 fois moins vite que la lumière dans le vide, c'est à dire avec une vitesse de Fermi $v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$ [21]. La description de ces fermions de Dirac fait apparaître un autre aspect

intéressant, appelé paradoxe de Klein [22], qui décrit des probabilités égales à 1 de traverser (sans perte) de petites régions interdites dans une description classique.

Cela se traduit dans le cas du graphène par le fait que les électrons sont capables de se propager sur de grandes zones (de l'ordre du μm) sans subir de diffusion [17], même en présence de potentiels électrostatiques générés par exemple par des défauts.

La figure 7 présente la structure de bande et la densité d'état (DOS) du graphène.

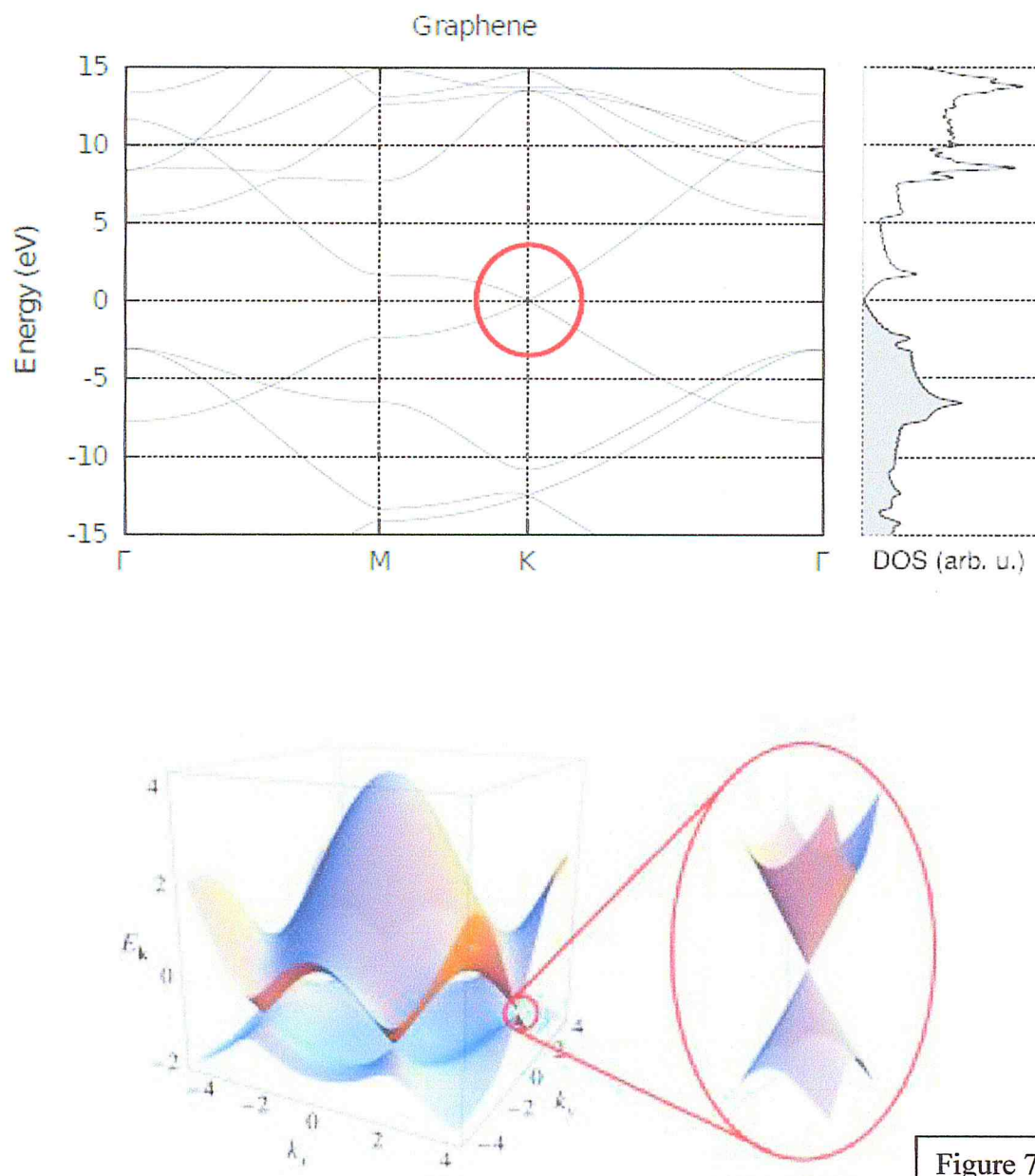


Figure 7

Diagramme de bandes le long de graphène Γ -M -K - Γ , avec, en rouge, la zone d'intersection des comportements linéaires, au niveau de Fermi. A droite la densité d'états du graphène. En bas le cône de Dirac au point K en rouge

Tableau 1

	Graphène	Graphite	Silicium	Cuivre
	2D (épaisseur $\approx 3,3 \text{ \AA}$)	3D (solide)	3D (solide)	3D (solide)
	$\sim 2,25$	2,27	2,33	8,95
	-	3925 **	1683	1358
	1,06	0,35 - 1,06 *	0,13 - 0,18	0,11 - 0,13
	0,0 / 0,2 *	0,0 / 0,2 *	0,2 - 0,3	$\sim 0,34$
(W m ⁻¹ K ⁻¹)	~ 5000	25 - 1000 *	~ 150	~ 400
V ⁻¹ s ⁻¹)	5000 - > 200.000	3 - 15.000 *	≤ 1400	~ 20.000
	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-3} *$	$\sim 6,4 \cdot 10^2$	$\sim 1,7 \cdot 10^{-8}$
	-	-	1,12	-
	(semi-métal)	(semi-métal)	(semi-conducteur)	(métal)

t le graphite sont fortement anisotropes, par exemple perpendiculaire et parallèle au plan(s) de base.

Le tableau 1 représente un Résumé des propriétés de base du Graphene, du graphite du silicium et du cuivre.

2.4. STRUCTURES DE BANDES (BS) DU GERMANIUM ET DE L'ARSENIC DE GALIUM SANS ET AVEC COUPLAGE SPIN-ORBIT.

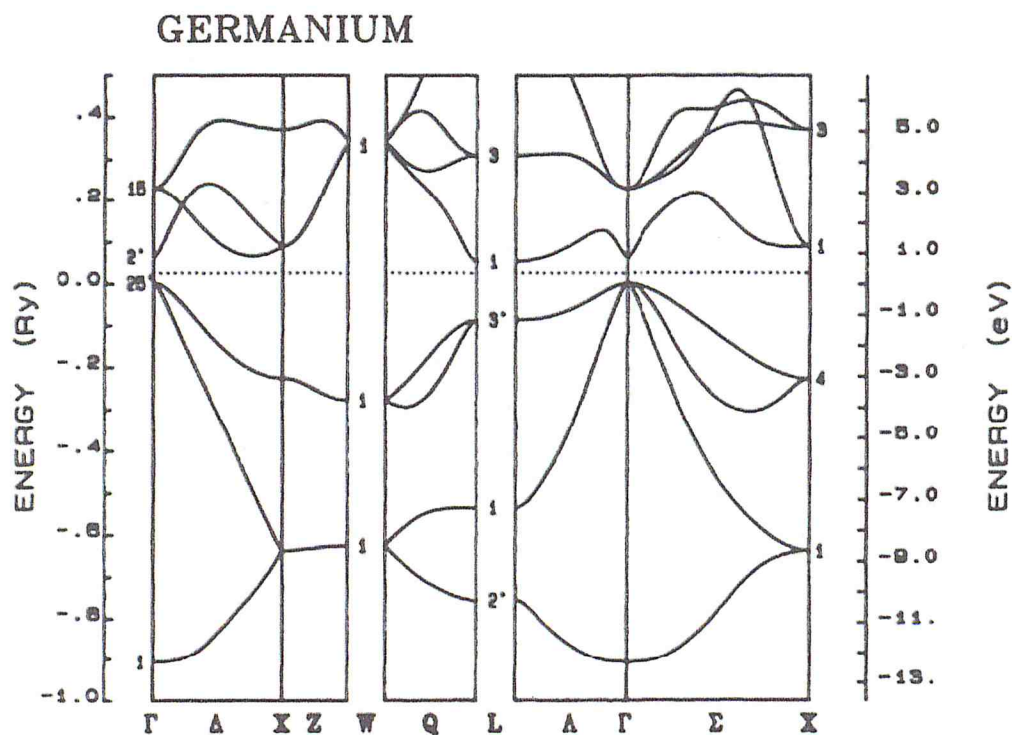


Fig. 8.8 Energy bands for Ge

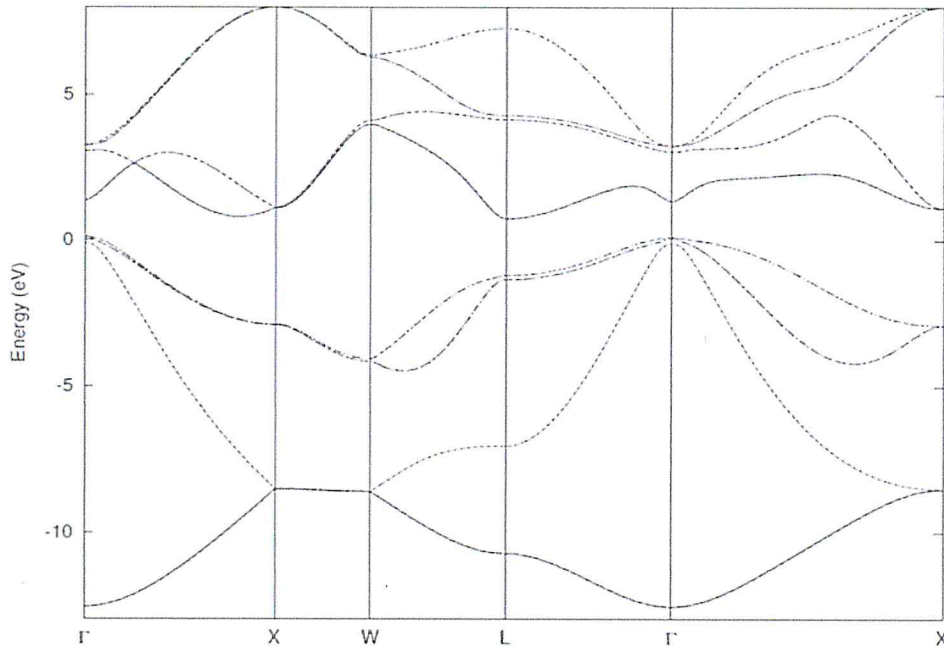
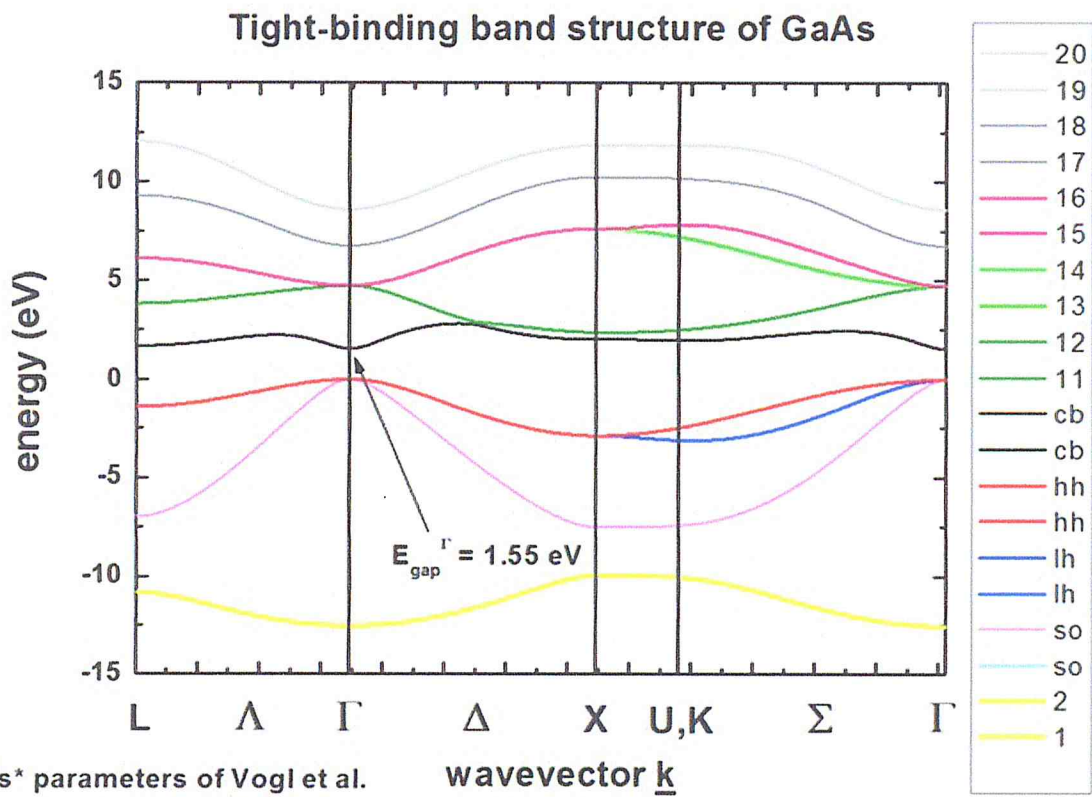


Fig. A.8 Energy bands of germanium

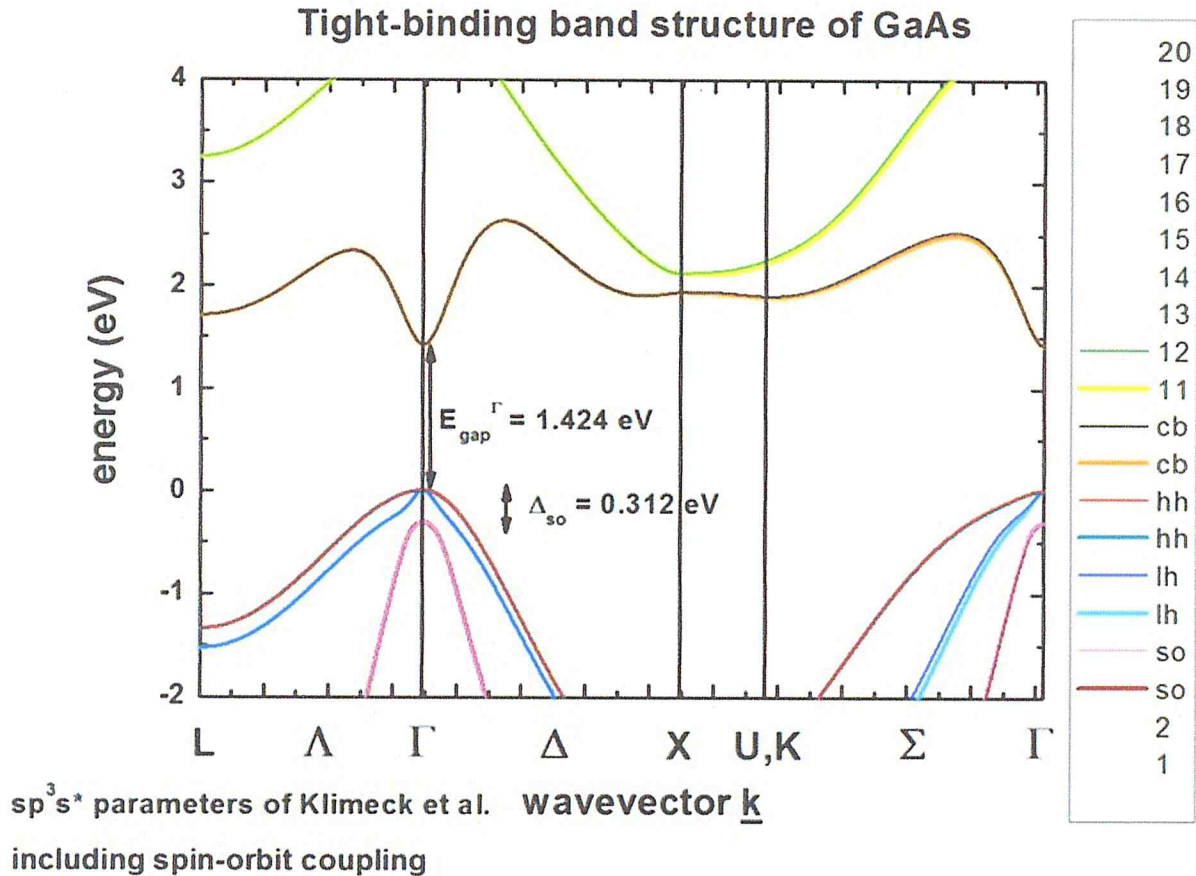


sp^3s^* parameters of Vogl et al.

without spin-orbit coupling

Le minimum de la bande de conduction est au point Gamma (intervalle de bande directe).

Parce que le couplage spin-orbite n'est pas inclus dans l'Hamiltonien, les trous lourds, légers et split-off sont dégénérés au point Gamma, à savoir $k = (k_x, k_y, k_z) = 0$.



Le minimum de la bande de conduction est au point Gamma (intervalle de bande directe).

Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence du trou lourd / léger et le split-off au point Gamma. Les trous lourds et légers sont encore dégénérés au point Gamma.

2.5. PROPRIETES OPTIQUES

2.5.4.1. CLASSIFICATION ET PROCESSUS OPTIQUES : [23]

Les propriétés optiques observées dans l'état solide peuvent être classés en un petit nombre de phénomènes généraux. Le groupe le plus simple, à savoir la réflexion, la propagation et la transmission, est illustrée sur la figure suivante Ceci montre un faisceau lumineux incident sur un support optique. Une partie de la lumière est réfléchi par la surface, tandis que le reste pénètre dans le milieu et se propage à travers elle. Le cas échéant de cette

lumière atteint la surface arrière, il peut être réfléchi de nouveau, ou bien elle peut être transmise par l'intermédiaire de l'autre côté. La quantité de lumière transmise est donc liée à la réflectivité au niveau des surfaces avant et arrière et aussi de la façon dont la lumière se propage à travers le milieu.

Les phénomènes qui peuvent se produire pendant que la lumière se propage à travers un support optique sont illustrés schématiquement sur la figure 8.

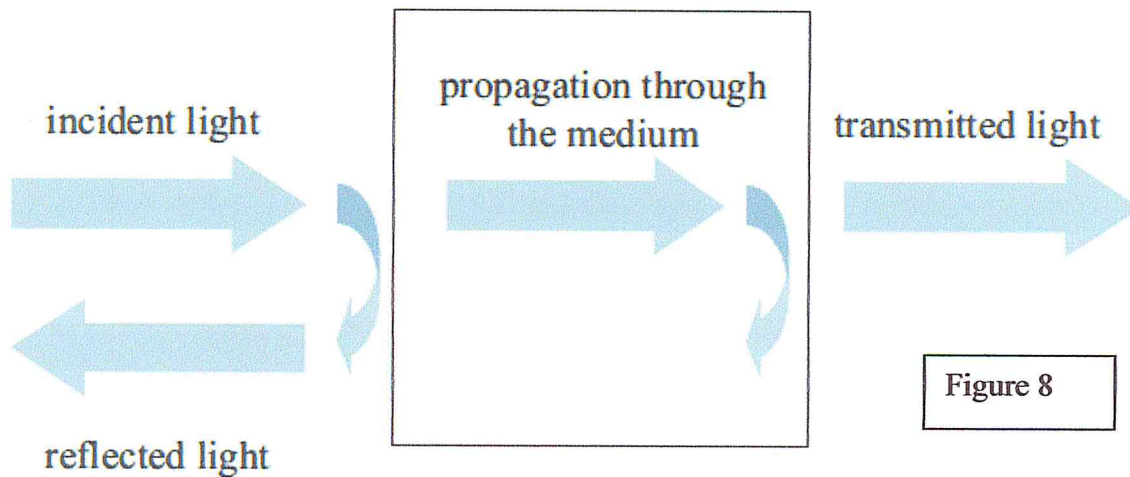


Figure 8

Réflexion, propagation et transmission d'un faisceau lumineux incident sur un support optique.

2.5.1.1. LA REFRACTION :

Provoque des ondes lumineuses qui se propagent avec une vitesse plus faible que dans l'espace libre. Cette réduction de la vitesse entraîne la flexion des rayons lumineux au niveau des interfaces décrites par la loi de réfraction de Snell. La Réfraction, en soi, n'a pas d'incidence sur l'intensité de l'onde lumineuse.

2.5.1.2. L'ABSORPTION :

Se produit au cours de la propagation si la fréquence de la lumière est en résonance avec la fréquence de transition des atomes dans le milieu. Dans ce cas, le faisceau est atténué à mesure qu'il progresse. La transmission du milieu est clairement liée à l'absorption, parce que la lumière non absorbée sera transmise. L'absorption sélective est responsable de la coloration de nombreux matériaux optiques. Les Rubis, par exemple, sont rouges car ils absorbent la lumière bleue et verte, mais pas le rouge.

2.5.1.3. LA LUMINESCENCE :

Est le nom général donné au processus d'émission spontanée de la lumière par des atomes excités dans un matériau à l'état solide. L'une des façons dont les atomes peuvent être promus dans des états excités avant l'émission spontanée est par l'absorption de la lumière. La Luminescence peut donc accompagner la propagation de la lumière dans un milieu absorbant. La lumière est émise dans toutes les directions, et possède généralement une fréquence différente de celle du faisceau incident

La Luminescence n'est pas toujours accompagnée par l'absorption. Il faut une quantité caractéristique de temps pour les atomes excités de réémettre par émission spontanée. Cela signifie qu'il pourrait être possible pour les atomes excités pour dissiper l'énergie d'excitation sous forme de chaleur avant le processus de réémission radiative se produit. L'efficacité du processus de luminescence est donc étroitement liée à la dynamique des mécanismes d'excitation dans les atomes.

2.5.1.4. LA DIFFUSION :

Est le phénomène par lequel la lumière change de direction et éventuellement sa fréquence après l'interaction avec le milieu. Le nombre total de photons est inchangé, mais le nombre d'aller vers l'avant diminue parce que la lumière est redirigée dans d'autres directions. La diffusion a donc le même effet d'atténuation que l'absorption. La dispersion est dite **élastique** si la fréquence de la lumière diffusée est inchangée, ou **inélastique** s'il y a des changements de fréquence dans le processus. La différence d'énergie des photons dans un processus de diffusion inélastique doit être prise à partir du milieu, si la fréquence augmente ou donnée au milieu si la fréquence diminue.

D'autres phénomènes peuvent se produire quand la lumière se propage à travers le milieu si l'intensité du faisceau est très élevée. Celles-ci sont décrites par l'optique **non linéaire**. Un exemple est un doublement de fréquence, dans lequel la fréquence d'une partie du faisceau est doublée par une interaction avec le milieu optique. La plupart des effets non-linéaires ont été découverts à l'aide de lasers.

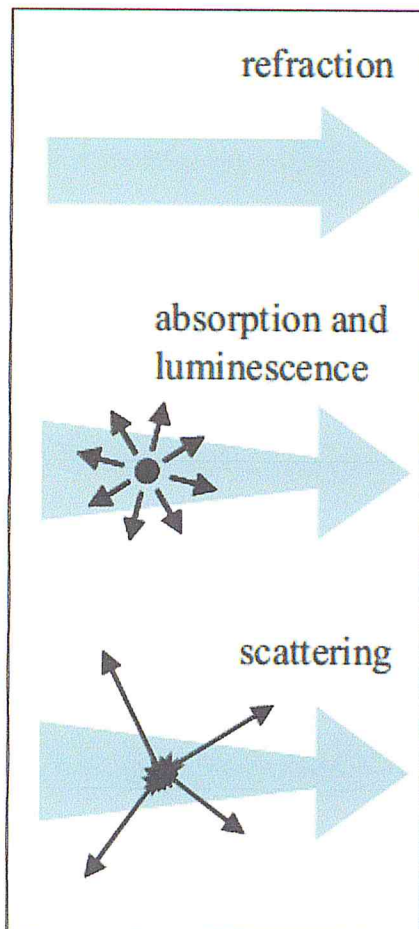


Figure 9

Phénomènes qui peuvent survenir à un faisceau de lumière qui se propage à travers un support optique. La Réfraction provoque une diminution de la vitesse de l'onde, tandis que l'Absorption provoque une atténuation. La Luminescence peut accompagner l'absorption si les atomes excités réémettent par émission spontanée. La Diffusion provoque une redirection de la lumière. La largeur décroissante de la flèche pour les processus d'absorption et de diffusion représente l'atténuation du faisceau

2.5.4.2. DEFINITION DES CONSTANTES OPTIQUES : [24]

CASTEP peut calculer les propriétés optiques des solides qui sont dues à des transitions électroniques.

D'une manière générale, la différence de la propagation d'une onde électromagnétique à travers le vide et certain matériau peut être décrit par un indice de réfraction complexe, N :

$$N = n + ik$$

Dans le vide N est réel, et égal à l'unité. Pour les matériaux transparents, il est purement réel, la partie imaginaire étant lié au coefficient d'absorption par :

$$\eta = \frac{2k\omega}{c}$$

Le coefficient d'absorption donne la fraction de l'énergie perdue par l'onde lors de son passage à travers la matière, de sorte que l'intensité à la distance x de la surface est $I(x) = I(0) \exp(-2\pi\eta x)$, où $I(0)$ est l'intensité de la lumière incidente.

Le coefficient de réflexion peut être obtenu dans le cas simple de l'incidence normale sur une surface plane en faisant correspondre les deux champs électrique et magnétique à la surface :

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

Cependant, lors de l'exécution des calculs de propriétés optiques, il est courant d'évaluer la constante diélectrique complexe, puis exprimer les autres propriétés en termes de celui-ci. La constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ est donnée par :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2$$

Et par conséquent la relation entre les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction et la constante diélectrique est la suivante :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \varepsilon_2 = 2nk$$

Une autre quantité fréquemment utilisée pour exprimer les propriétés optiques est la conductivité optique, $\sigma(\omega)$:

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon - 1)$$

La conductivité optique est habituellement utilisée pour caractériser les métaux, mais CASTEP vise plus vers les propriétés optiques des isolants et des semi-conducteurs. La principale différence entre les deux est que les transitions intrabandes jouent un rôle important dans la partie infrarouge du spectre optique des métaux et ces transitions ne sont pas du tout considérés dans CASTEP.

Une autre propriété qui peut être calculé à partir de la constante diélectrique complexe est la fonction de perte d'énergie. Elle décrit l'énergie perdue lors du passage d'électrons à travers un matériau diélectrique homogène et est donnée par :

$$\text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right)$$

2.5.4.3. CONNEXION A DES OBSERVABLES EXPERIMENTALES :

Expérimentalement, les paramètres optiques les plus accessibles sont les coefficients d'absorption, $\eta(\omega)$ et de réflexion, $R(\omega)$. En principe, compte tenu de la connaissance de ces deux éléments, les parties réelle et imaginaire de N peut être déterminée par les équations :

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

L'équation :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2$$

permet l'expression de N en termes de constante diélectrique complexe. Cependant, dans la pratique, les expériences sont plus compliquées que le cas de l'incidence normale considéré ci-dessus. Les effets de polarisation doivent être pris en compte et la géométrie peut devenir très complexe (par exemple, la transmission à travers des films multicouches ou incidence à un angle général).

CASTEP permet les calculs de spin polarisé des propriétés optiques pour les systèmes magnétiques. Seules les transitions entre les états avec le même spin sont autorisées. Pour une discussion plus générale sur les données de l'analyse voir Palik (1985) [25].

La figure suivante montre la dépendance en fréquence de ε_1 et ε_2 . Nous voyons que ε_2 est une fonction très pointue de ω avec une valeur maximale en ω_0 et une largeur à mi-hauteur égale à γ . La dépendance en fréquence de ε_1 est plus compliquée. En s'approchant de ω_0 par la droite ε_1 augmente progressivement à partir de la valeur basse fréquence de ε_{st} , et atteint un pic à $\omega_0 - \gamma/2$. Il tombe alors fortement, en passant par un minimum à $\omega_0 + \gamma/2$ avant de remonter à la limite haute fréquence ε_∞ . Notez que l'échelle de fréquence sur laquelle ces effets se produisent est déterminée par γ pour les ε_1 et ε_2 . Ceci montre que l'amortissement de l'oscillateur provoque un élargissement de raie.

Dans une expérience, on mesure effectivement l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption α . La mesure de α détermine ensuite le coefficient d'extinction κ . La figure 10 présente les valeurs de n et κ calculées à partir de ε_1 et ε_2 en utilisant les équations :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \right)^{1/2}$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} \right)^{1/2}$$

On voit que n suit approximativement la dépendance en fréquence suivante $\sqrt{\epsilon_1(\omega)}$ tandis que κ suit plus ou moins $\epsilon_2(\omega)$. La correspondance $n \leftrightarrow \sqrt{\epsilon_1}$ et $\kappa \leftrightarrow \epsilon_2$ serait exact si κ est beaucoup plus petits que n .

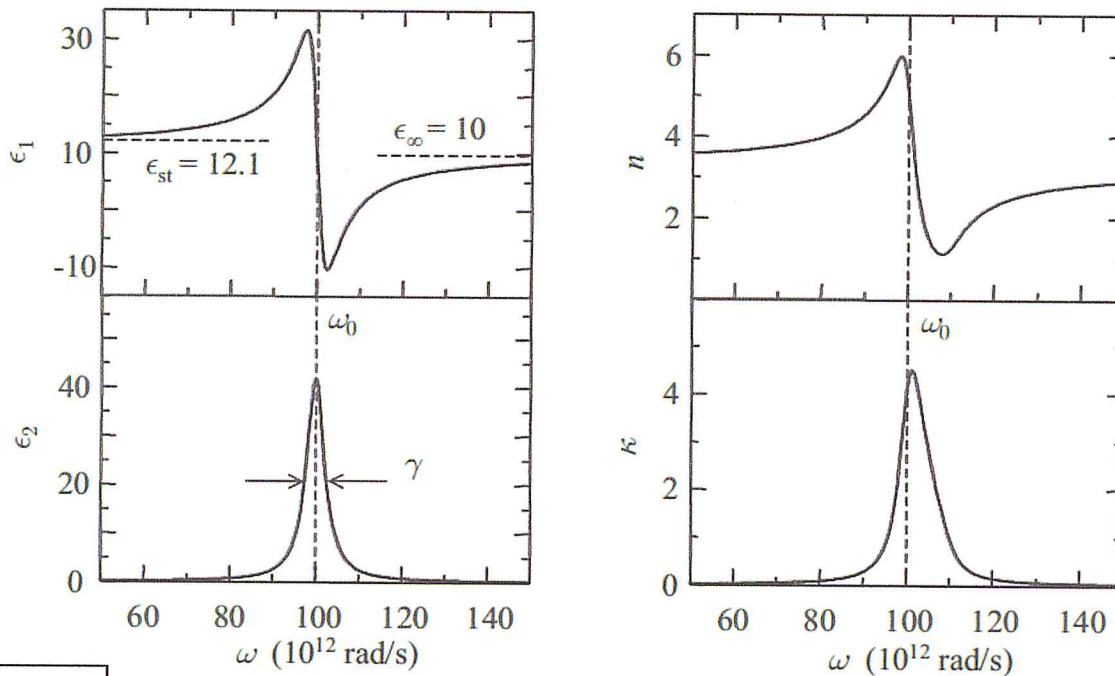


Figure 10

Dépendance en fréquence des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe d'un oscillateur dipolaire à des fréquences proches de la résonance. Les graphiques sont calculés pour un oscillateur avec $\omega_0 = 10^{14}$ rad/s. On voit également la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction calculé à partir de la constante diélectrique.

2.5.4.4. MATERIAUX OPTIQUES : [23]

2.5.4.1. ISOLANTS ET SEMI-CONDUCTEURS CRISTALLINS :

La figure 11 représente le spectre de transmission du saphir cristallin (Al_2O_3) à partir de l'infra-rouge à l'ultraviolet de la région du spectre. Le spectre pour le saphir montre les principales caractéristiques observées dans tous les isolants, même si bien sûr les détails

varient considérablement d'un matériau à l'autre. Les principales propriétés optiques peuvent être résumées comme suit :

Le saphir a une transmission élevée dans la gamme de longueurs d'onde 0,2-6µm. Cela définit la plage de transparence du cristal. La région de la transparence du saphir comprend l'ensemble du spectre visible, ce qui explique pourquoi il apparaît incolore et transparent pour l'œil humain.

Dans la plage de transparence, le coefficient d'absorption est très faible, et l'indice de réfraction peut être considéré comme réel sans composante imaginaire. La valeur de l'indice de réfraction est sensiblement constante, et égale à 1,77 pour le saphir.

Le coefficient de transmission dans la plage de transparence est déterminé par le pouvoir de réflexion des surfaces par l'équation :

$$T = \frac{1 - R}{1 + R}$$

Le pouvoir réfléchissant à son tour, est déterminée par l'indice de réfraction par l'équation :

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}$$

Pour le saphir avec $n = 1,77$, ce qui donne $R=0,077$. Par conséquent, nous trouvons $T = (1 - R) / (1 + R) = 0,86$.

Le dip dans la transmission dans la région spectrale infrarouge d'environ 3 µm, et la forte baisse de la transmission pour $\lambda > 6 \mu\text{m}$, est causée par l'absorption des vibrations. Ce mécanisme d'absorption est analogue à l'absorption dans l'infrarouge due à des vibrations dans les molécules polaires. Les excitations vibratoires d'un réseau cristallin, sont appelés modes de phonons, et ainsi l'absorption des vibrations à l'état solide est généralement appelée l'absorption de phonons ou de l'absorption du réseau.

La transmission diminue fortement dans la région ultraviolette du spectre pour $\lambda < 0,2 \mu\text{m}$ dû à l'absorption par les électrons liés. Le début de l'absorption est appelée l'arête de base d'absorption. La longueur d'onde de l'arête de base est déterminée par la largeur de bande de l'isolant.

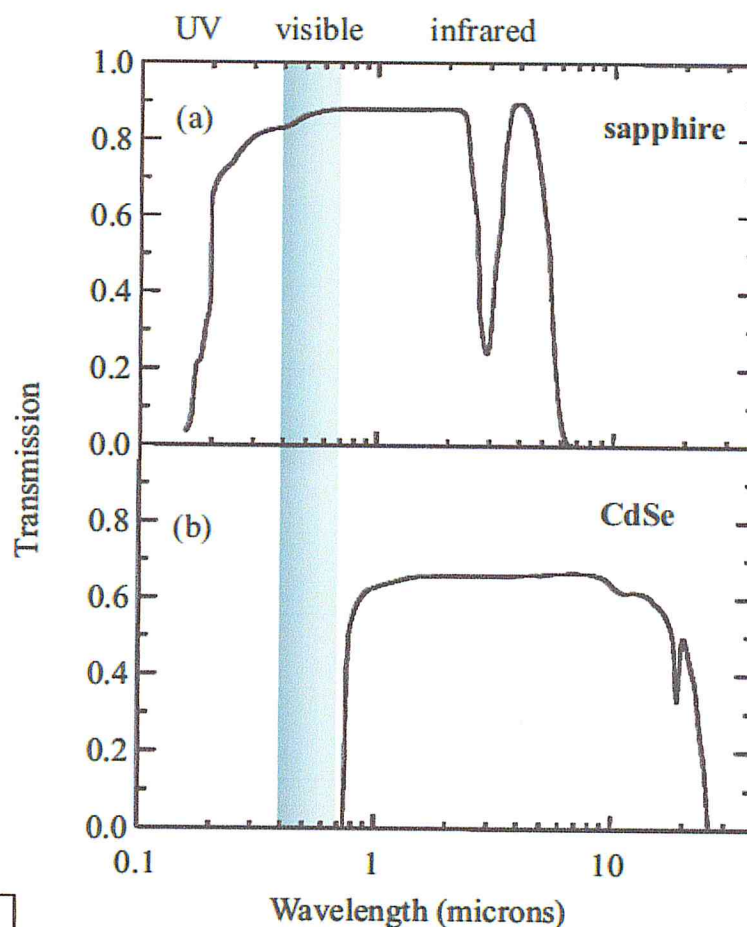


Figure 11

Spectre de transmission d'un cristal de saphir (Al_2O_3) d'épaisseur 3 mm.
 Spectre de transmission d'un cristal de CdSe d'une épaisseur de 1,67 mm.
 Données de Driscoll & Vaughan (1978).[26]

2.5.4.2. VERRES :

Les verres sont des matériaux optiques extrêmement importants. Ils ont été utilisés pendant des siècles dans les prismes et les lentilles pour instruments d'optique, en plus de leur usage courant dans les fenêtres et la verrerie. Plus récemment, ils ont trouvé de nouvelles applications dans la technologie de fibre optique. À l'exception des verres colorés, ils sont généralement conçus pour être transparent dans le spectre visible. Ils ne sont pas des solides cristallins, et donc ne présentent pas l'anisotropie optique qui est caractéristique de certains cristaux.

La plupart des types de verre sont fabriqués par fusion de sable (silice : SiO_2) avec d'autres produits chimiques. La Silice fondue pure est un isolant Elle est transparente dans la

région visible, mais absorbe dans l'ultraviolet due aux transitions électroniques des molécules de SiO_2 , et dans l'infrarouge due à l'absorption des vibrations. La plage de transparence va donc d'environ 200 nm dans l'ultraviolet au-delà de 2000nm dans l'infrarouge.

La silice fondue est largement utilisée dans l'industrie de la fibre optique, en tant que matière principale à partir de laquelle de nombreuses fibres sont effectuées. Il a été affiné dans une mesure telle que les pertes d'absorption et de diffusion sont si petits que la lumière peut se déplacer sur plusieurs kilomètres dans la fibre avant d'être complètement atténuée.

Le verre coloré peut être réalisé en ajoutant des semi-conducteurs avec des bandes interdites dans la région spectrale visible pendant le processus de fusion.

2.5.4.3. METAUX :

La caractéristique optique essentielle des métaux est qu'ils sont brillants. C'est la raison pour laquelle les métaux tels que l'argent et l'aluminium ont été utilisés pour la fabrication de miroirs depuis des siècles. L'aspect brillant est une conséquence de leur très haut coefficient de réflexion.

La réflectivité élevée est due à l'interaction de la lumière avec les électrons libres qui sont présents dans le métal.

La figure 12 montre le pouvoir réfléchissant de l'argent provenant de la région spectrale de l'infrarouge à l'ultraviolet. On voit que le pouvoir réfléchissant est très proche de 100% dans l'infrarouge, et reste supérieure à 80% dans toute la région visible du spectre. La réflectivité tombe alors fortement dans l'ultraviolet. Ce problème général est observée dans tous les métaux. Il existe une forte réflexion pour toutes les fréquences inférieures à une fréquence de coupure caractéristique appelée la fréquence de plasma. La fréquence de plasma correspond généralement à une longueur d'onde la région ultraviolette du spectre, et ainsi les métaux reflètent les longueurs d'onde infrarouges et visibles, mais transmettent les longueurs d'onde ultraviolettes. Cet effet est appelé la transmission ultraviolette des métaux.

Certains métaux ont des couleurs caractéristiques. Le cuivre, par exemple, a une couleur rosée, tandis que l'or est jaunâtre. Ces couleurs sont provoquées par des transitions interbandes électroniques qui se produisent en plus des effets de porteurs libres qui provoquent la réflexion.

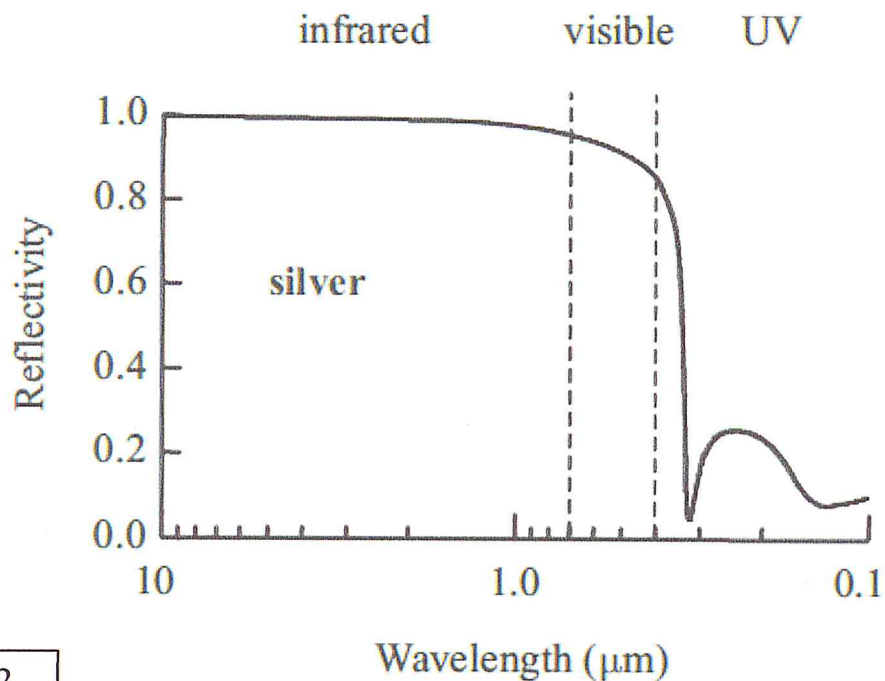


Figure 12

Réflectivité de l'argent de l'infrarouge à l'ultraviolet.
Données de Lide (1996).[27,28]

2.5.4.4. MATERIAUX MOLECULAIRES :

Certains composés organiques forment des cristaux dans la phase condensée, mais beaucoup d'autres sont amorphes. Les solides sont maintenues ensemble par la relative faiblesse des interactions van der Waals entre les molécules, qui sont elles-mêmes maintenues ensemble par des liaisons covalentes fortes. Les propriétés optiques du solide ont donc tendance à être très semblables à ceux des molécules isolées.

La figure suivante représente le spectre du polymère à base de polyfluorène importante sur le plan technologique. Les échantillons de films minces de ce matériau sont généralement préparés par revêtement par centrifugation les molécules sur une lame de verre. Les données sur la figure montrent que le polymère est transparent tout au long de la majeure partie de la région du spectre visible, mais absorbe fortement à des longueurs d'onde ultraviolettes. La large bande d'absorption qui culmine à 380nm est causée par des transitions électroniques vibrationnel- à l'état excité du premier singulet de la molécule.

Cette bande se prolonge légèrement dans la région spectrale bleue, et donne au matériau une couleur jaune pâle.

PARTIE B

Chapitre 3

Présentation du
logiciel de calcul
(CASTEP)

DEFINITION :

CASTEP est un programme basé sur la mécanique quantique conçu spécifiquement pour la science des matériaux à l'état solide. CASTEP utilise la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) couplée avec la méthode du pseudo potentiel d'onde plane ce qui permet d'effectuer des calculs avec le premier principe de la mécanique quantique (*ab initio*) qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces dans des matériaux tels que les semi-conducteurs, des céramiques, des métaux, des minéraux et des zéolithes.

Les applications typiques comprennent des études de chimie de surface, des propriétés structurales, la structure de bande, la densité d'états, et les propriétés optiques. CASTEP peut également être utilisé pour étudier la répartition spatiale de la densité de charge et la fonction d'onde d'un système.

En outre, on peut utiliser CASTEP pour calculer le tenseur de second ordre des constantes élastiques et les propriétés mécaniques d'un cristal (coefficient de Poisson, constantes de Lamé, coefficient de compression volumique). L'outil de recherche de l'état de transition de CASTEP permet d'étudier les réactions chimiques soit dans la phase gazeuse ou sur la surface d'un matériau. Ces outils peuvent également être utilisés pour étudier les processus de diffusion en volume et en surface.

CASTEP peut être utilisé efficacement pour étudier les propriétés des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, et les impuretés de substitution) et des défauts étendus (pour exemple les limites des grains et des dislocations) dans les semi-conducteurs et d'autres matériaux.

En outre, les propriétés de vibration des matières solides (dispersion de phonons, la densité totale projetée des états et des phonons, les propriétés thermodynamiques) peuvent être calculées avec CASTEP en utilisant soit la méthode de réponse linéaire, ou la technique des déplacements finis. Les résultats peuvent être utilisés de différentes façons, par exemple, pour étudier les propriétés vibratoires des adsorbats sur des surfaces, l'interprétation des données de spectroscopie de neutrons expérimentales ou spectres de vibration, pour étudier la stabilité de phase à des températures et des pressions élevées, etc. La méthode de réponse linéaire peut aussi être utilisé pour calculer la réponse d'un matériau à un champ électrique appliqué - polarisabilité des molécules et permittivité diélectrique des solides - et à prévoir les spectres IR.

L'outil d'analyse CASTEP STM vous permet de modéliser des images de microscopie à effet tunnel à différentes tensions de polarisation, afin de résoudre les structures de surface sur la base des images STM expérimentales.

Chapitre 4
Théorie et Contexte

4.1. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DENSITE :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de modélisation de la mécanique quantique, utilisée en physique, en chimie et en science des matériaux. A l'origine, la théorie fonctionnelle de la densité des systèmes quantiques a été proposée en 1927 par Thomas et Fermi. Il n'a pas été assez précis à ce moment-là. Cependant, leur approche illustre la manière dont la théorie fonctionnelle de la densité fonctionne. Bien que la théorie de la densité fonctionnelle a ses racines conceptuelles dans le modèle de Thomas-Fermi, La DFT n'a été considéré comme une théorie à part entière qu'après les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (H-K) [1].

4.2. LES THEOREMES DE HOHENBERG-KOHN :

S'il existe deux systèmes d'électrons, un piégé dans un potentiel $v_1(\mathbf{r})$ et l'autre dans $v_2(\mathbf{r})$, les deux ayant la même densité de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$, alors nécessairement, $v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r}) = \text{const}$

En d'autres termes, le potentiel et l'ensemble des propriétés du système sont déterminées principalement par la densité de l'état fondamental.

En particulier, les fonctionnelles "HK", défini comme $F[n] = T[n] + U[n]$ est une fonction universelle de la densité (ne dépendant pas explicitement du potentiel externe) [2].

Pour tout entier N et un potentiel $v(\mathbf{r})$, unifonctionnelle de la densité $F[n]$ existe de telle sorte que,

$$E_{(v,N)}[n] = F[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r$$

Obtient sa valeur minimale de la densité des électrons dans le potentiel $v(\mathbf{r})$ à l'état fondamental. La valeur minimale de $E_{(v,N)}[n]$ est alors l'énergie de l'état fondamental de ce système [2].

Le premier théorème de H-K montre que les propriétés de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons sont déterminées de façon unique par une densité d'électrons qui dépend seulement de trois coordonnées spatiales. Il jette les bases pour réduire le problème à plusieurs corps de N électrons avec $3N$ coordonnées spatiales à trois coordonnées spatiales, grâce à l'utilisation de fonctionnelles de la densité

électronique. Ce théorème peut être étendue au domaine dépendant du temps pour développer une théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT), qui peut être utilisé pour décrire des états excités [3].

Le second théorème de H-K définit une énergie fonctionnelle pour le système et prouve que la densité électronique correcte de l'état fondamental minimise cette énergie fonctionnelle.

Dans le cadre de Kohn-Sham DFT (KS DFT), le problème insoluble à plusieurs corps d'électrons en interaction dans un potentiel statique externe est réduite à un problème soluble d'électrons en non-interaction se déplaçant dans un potentiel efficace. Le potentiel effectif comprend le potentiel extérieur et les effets des interactions de Coulomb entre les électrons, par exemple, les interactions d'échange et de corrélation. La modélisation des deux dernières interactions est la difficulté dans le KS DFT.

L'approximation la plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA), qui est basé sur l'énergie d'échange exact pour un gaz d'électrons uniforme, qui peut être obtenu à partir du modèle de Thomas-Fermi, et l'adaptation de l'énergie de corrélation pour un gaz d'électrons uniforme. Les systèmes en non-interactions sont relativement faciles à résoudre car la fonction d'onde peut être représentée comme un déterminant de Slater des orbitales. En outre, la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un tel système est connu de façon précise. La partie d'échange-corrélation de la fonctionnelle de l'énergie totale reste inconnue et doit être approchée.

Une autre approche, moins populaire que le KS DFT, mais sans doute plus étroitement liée à l'esprit des théorèmes de HK originaux, est la théorie de la fonctionnelle densité orbitale-libre (OFDFT), dans lequel les fonctionnelles approximatives sont également utilisés pour l'énergie cinétique des systèmes non interactifs [4].

4.3. LES EQUATIONS DE KOHN-SHAM

En physique et en chimie quantique, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'équation de Kohn-Sham est l'équation de Schrödinger d'un système fictif (le « système de Kohn-Sham ») de particules en non-interaction (typiquement des électrons) qui génèrent la même densité que tout système de particules donné en interaction. L'équation de Kohn-Sham est définie par un (fictif) potentiel local efficace externe dans lequel les particules en non-interaction se déplacent, généralement noté

$v_s(\mathbf{r})$ ou $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, appelé le potentiel de Kohn-Sham. Comme les particules dans le système de Kohn-Sham sont des fermions en non-interaction, la fonction d'onde de Kohn-Sham est simplement le déterminant de Slater construit à partir d'un ensemble d'orbitales qui sont les solutions de d'énergie les plus basses de :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

Cette équation aux valeurs propres est la représentation typique des équations de Kohn-Sham. ε_i est l'énergie de l'orbitale correspondant à l'orbitale de Kohn-Sham, ϕ_i . La densité pour un système de N-particules est :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

Les équations Kohn-Sham sont nommés d'après Walter Kohn et Lu Jeu Sham, qui introduire le concept à l'Université de Californie, San Diego en 1965 [5, 6].

4.4. APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA)

Les approximations de la densité locale (LDA) sont une classe d'approximations de l'échange-corrélation (XC) de la fonctionnelle de l'énergie dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui dépendent uniquement de la valeur de la densité électronique au niveau de chaque point de l'espace (et non, par exemple, les dérivés de la densité ou les orbitales de Kohn-Sham). De nombreuses approches peuvent donner des approximations locales à l'énergie de XC. Cependant, une écrasante majorité réussie d'approximations locales sont celles qui ont été dérivées du modèle de gaz d'électrons homogène (HEG). À cet égard, La LDA est généralement synonyme de fonctionnelles basées sur l'approximation HEG, qui sont ensuite appliquées aux systèmes réalistes (molécules et solides).

En général, pour un système de spin non polarisée, une approximation de la densité locale de l'énergie d'échange et corrélation est écrite comme suit :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}$$

Où ρ est la densité électronique et ϵ_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz de densité de charge électronique homogène ρ . L'énergie d'échange-

corrélation est décomposé en termes d'énergie d'échange et de corrélation linéairement,

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

De sorte que les expressions distinctes pour E_x et E_c sont à déterminer. Le terme d'échange prend une forme analytique simple pour la HEG [15]. Seules des expressions limitées pour la densité de corrélation sont connus exactement, ce qui conduit à de nombreuses approximations différentes pour ϵ_{xc} .

Les approximations de la densité locale jouent un rôle important dans la construction des approximations plus complexes de l'énergie de corrélation et d'échange, tels que des approximations de gradients généralisés ou fonctionnelles hybrides. Une propriété souhaitable de toute fonctionnelle de l'approximation d'échange et de corrélation est qu'il reproduit les résultats exacts de la HEG pour des densités non variables. Ainsi les approximations LDA ont souvent une composante explicite de telles fonctionnelles.

4.5. APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA)

Les approximations du Gradient Généralisé (GGA) sont encore locales, mais peuvent aussi compter dans le gradient de la densité à la même coordonnée :

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow})n(\vec{r})d^3r$$

L'utilisation de cette dernière approximation (GGA), a donnée de très bons résultats pour des géométries moléculaires et des énergies de l'état fondamental ont été atteints [7, 8].

Potentiellement, des approximations plus précises que les fonctionnelles GGA (Perdew, Burke et al., 1996) sont les fonctionnelles meta-GGA, soit un développement naturel de la GGA (Approximation du gradient généralisé). La fonctionnelle Méta-GGA-DFT, sous sa forme originale, comprend la dérivée seconde de la densité électronique (Laplacien), tandis que la GGA ne comprend que la densité et de sa dérivée première dans le potentiel d'échange et de corrélation [9].

Les fonctionnelles de ce type sont, par exemple, TPSS et les fonctionnelles du Minnesota. Ces fonctionnelles comprennent un autre terme de l'expansion, en fonction de la densité, le gradient de la densité et du Laplacien (dérivée seconde) de la densité.

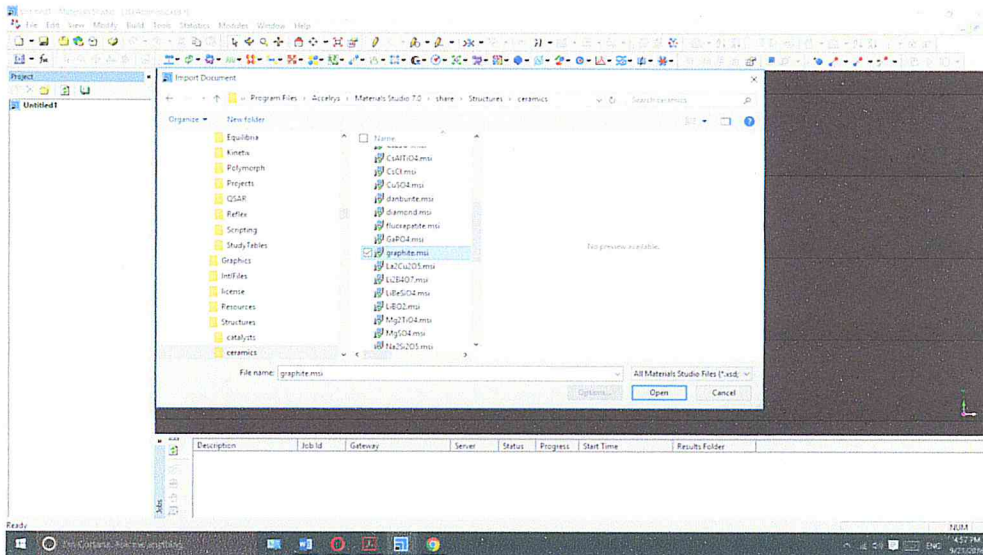
Des difficultés à exprimer la partie d'échange de l'énergie peuvent être surmontées en incluant une composante de l'énergie d'échange exact calculé à partir de la théorie de Hartree-Fock. Les fonctionnelles de ce type sont connus sous le nom de fonctionnelles hybrides.

Chapitre 5
Méthode de Calcul et
Procédures

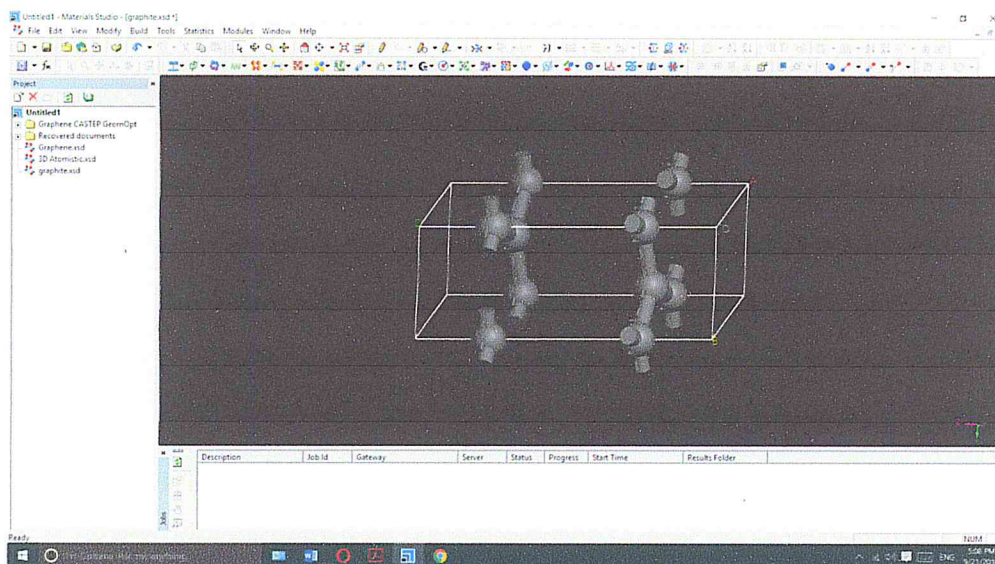
5.1. CONSTRUCTION DE LA STRUCTURE DU GRAPHENE :

On crée un nouveau projet et on importe la structure du graphite dans le projet.

Chemin : File > Import > Structures > Céramiques > graphite



On obtient alors la structure du graphite



Structure du graphite

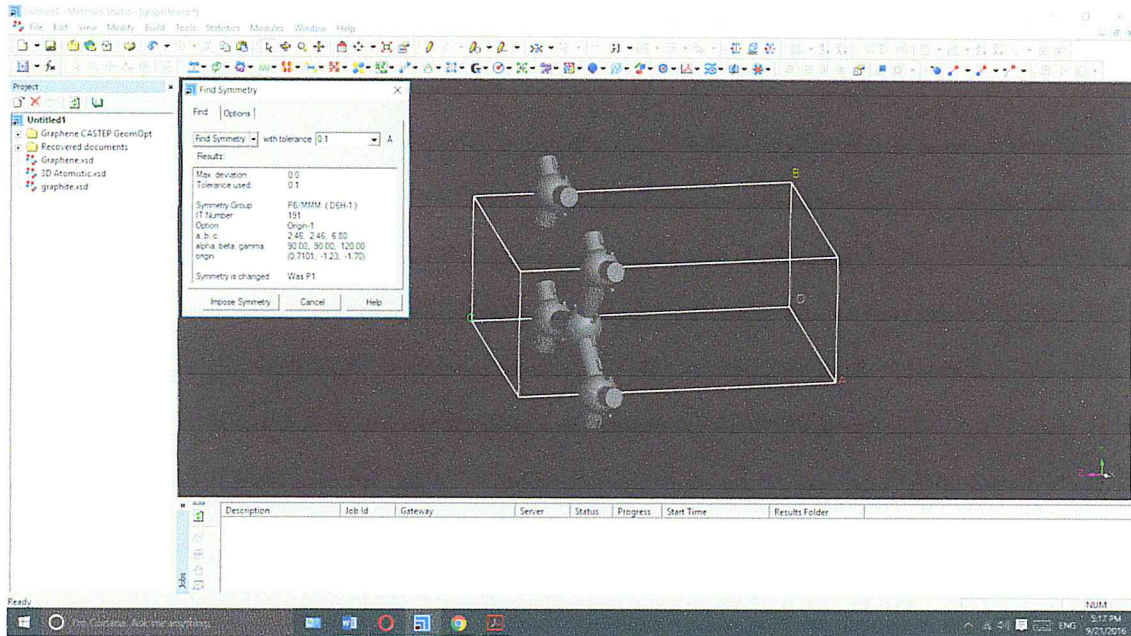
Afin de créer la structure de la feuille de graphène, un ajustement est nécessaire.

Tout d'abord, nous avons utilisé :

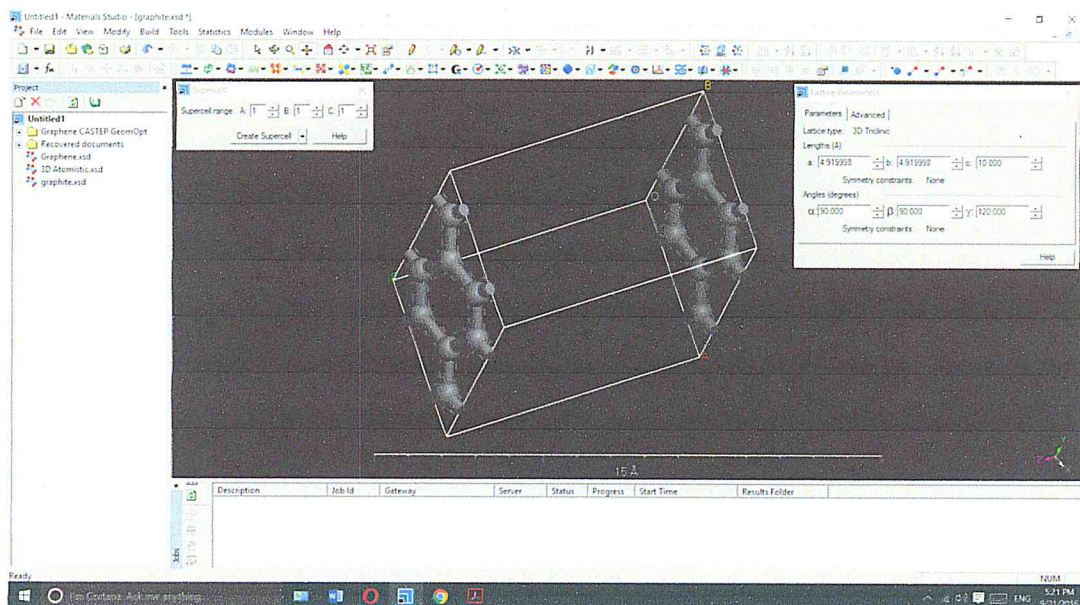
Build > Symmetry > Make P1 puis supprimé une couche de graphite.

Cette étape était de briser la symétrie de ces deux couches pour que nous puissions supprimer une couche sans supprimer l'autre couche ; afin que nous puissions construire une seule couche de graphite ou de graphène.

Ensuite, on impose la symétrie pour les calculs ultérieurs :
Build>Symmetry>Find symmetry > impose symmetry.



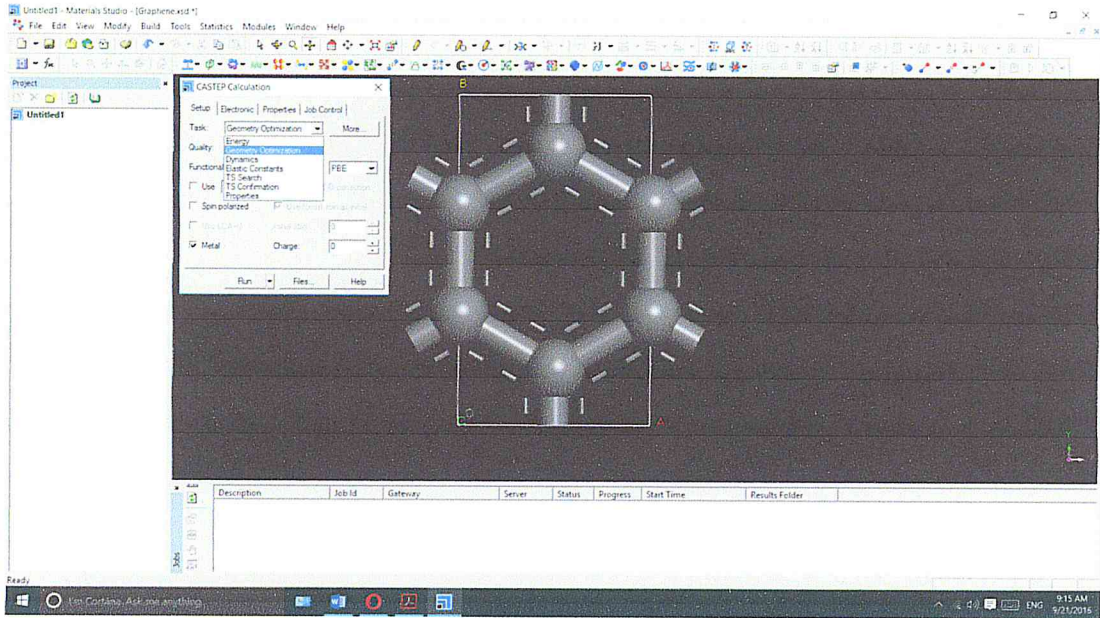
Structure d'une de Graphene : maille primitive



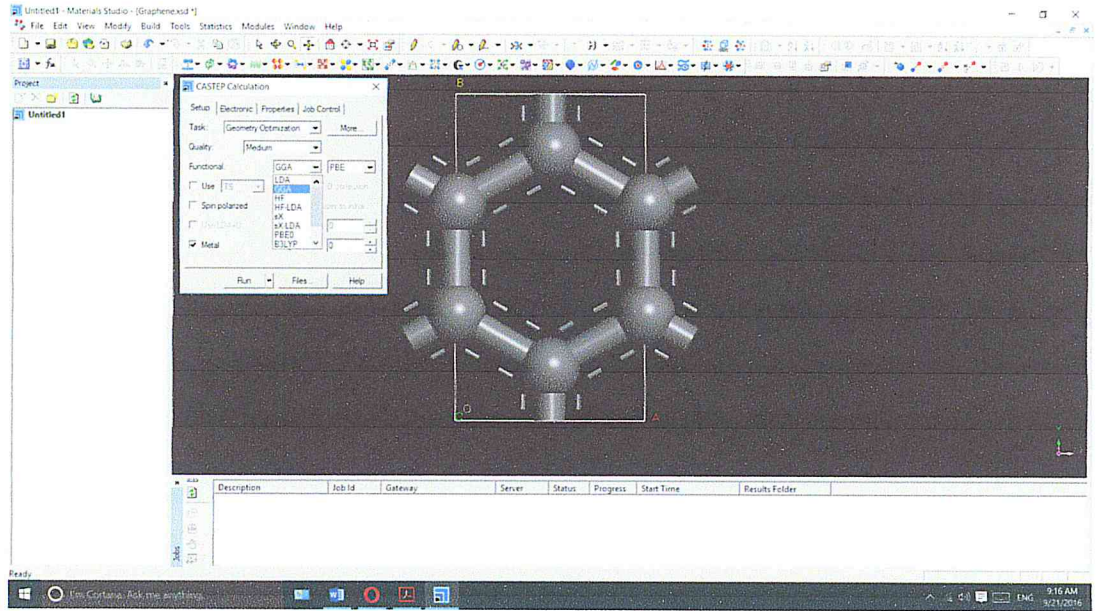
Structure d'une Couche de graphène : maille conventionnelle

5.2. CHOIX DES PARAMETRES POUR LE CALCUL DES PROPRIETES :

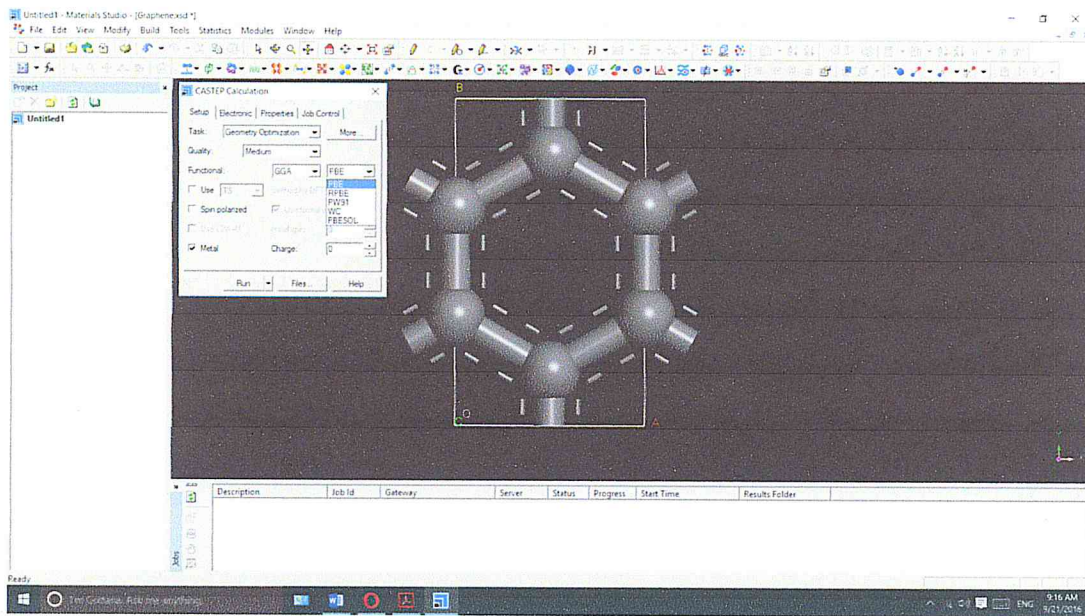
Choix de la minimisation de l'énergie qui donnera la structure correspondante



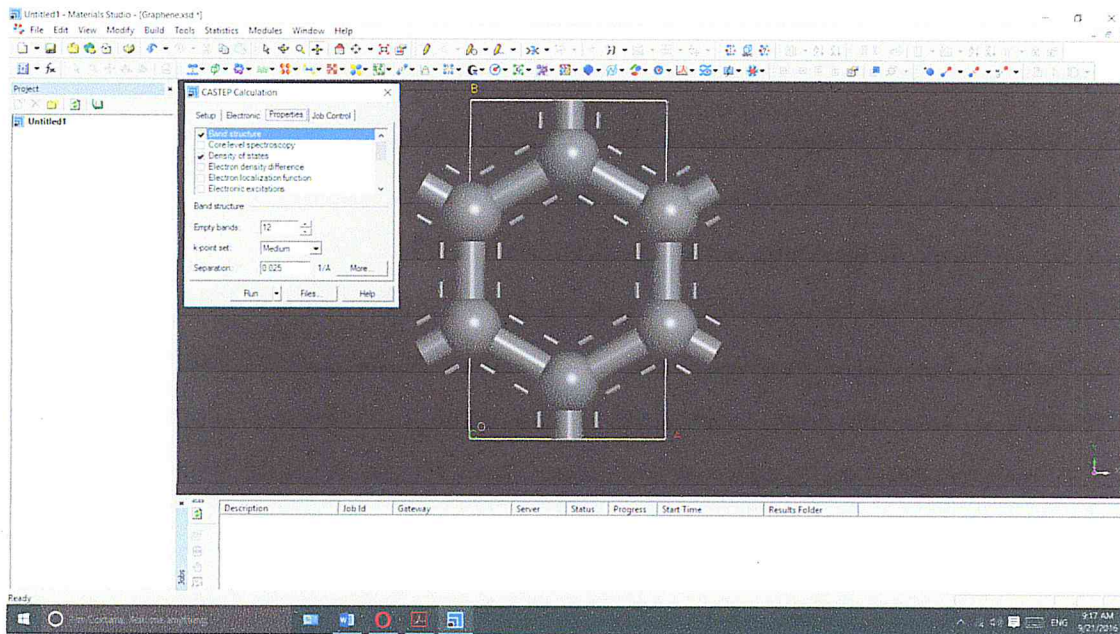
Choix de la méthode d'approximation : DFT-LDA-PBE



Choix de la méthode d'approximation : DFT-GGA-PBE



Choix des propriétés à calculer : DFT-LDA-PBE-Band Structure + Density of state



Chapitre 6

Résultats

et

Discussion

6.1. STRUCTURE DE BANDE ET DENSITE D'ETAT DUGRAPHENE :

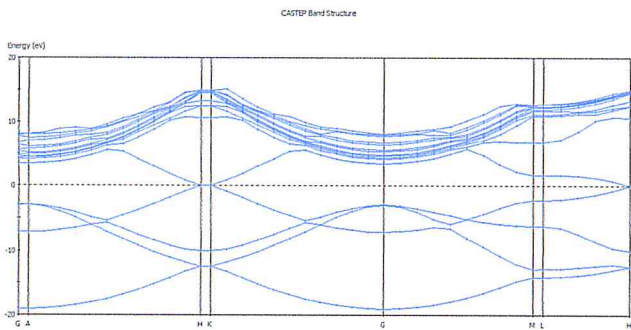


Figure 13

Structure de bande du Graphène
-OG-GGA-PBE

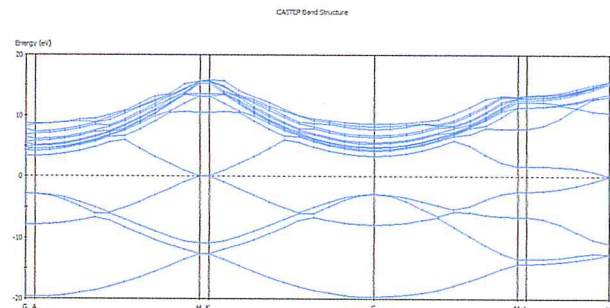


Figure 14

Structure de bande du Graphène
-OG-LDA-(CA-PZ)

L'une des propriétés les plus spéciales du graphène est son cône de Dirac, comme le montre la figure 7. Le graphène intrinsèque est un matériau semi-métallique avec un écart nul. Les électrons et les trous au point K dans l'espace des impulsions ont zéro masse effective, et vont se comporter comme des particules relativistes décrites par l'équation de Dirac pour les particules de spin $\frac{1}{2}$ (W.Semenoff, 1984). Par conséquent, les électrons et les trous sont appelés fermions de Dirac. Cette forme est appelée Dirac cône. En raison de ce phénomène, le graphène a une haute vitesse de Fermi, soit environ 10^6 m/s. Les résultats expérimentaux montrent que le graphène a une extraordinaire mobilité élevée des porteurs et une faible résistivité, qui sont la propriété prospective pour un matériau de transistor (Novoselov, et al., 2005).

Les figures 13 et 14 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas la structure de bandes. Elles sont en bon accord avec celles obtenues expérimentalement.

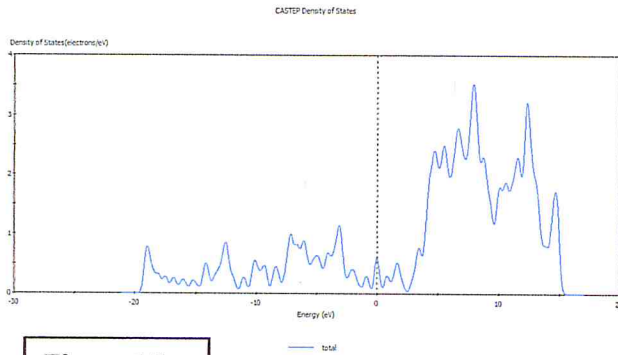


Figure 15

DOS du Graphène-OG-GGA-PBE

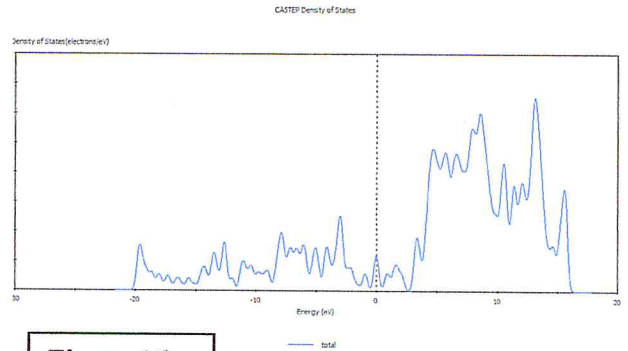


Figure 16

DOS du Graphène-OG-LDA-(CA-PZ)

Les figures 15 et 16 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les densités d'Etat.

6.2. PROPRIETES OPTIQUE DU GRAPHENE :

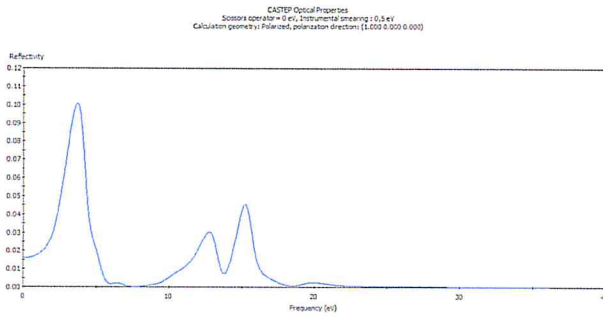


Figure 17

Réflectivité du Graphène-OG-GGA-PBE

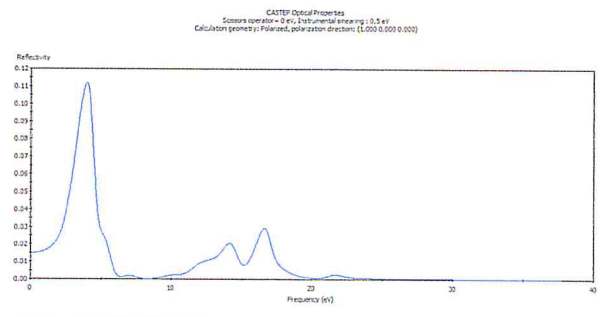


Figure 18

Réflectivité du Graphène-OG-LDA-(CA-PZ)

On remarque l'apparition de 3 pics principaux à 4, 13 et 15 eV. Cette réflectivité est faible et ne dépasse pas 0.1 (10%) ce qui signifie qu'il y a 10 pour cent de la lumière incidente qui est réfléchi par la monocouche de Graphène. Au-delà de ces pics la réflectivité est nulle. Cette réflectivité est dans le visible.

Les figures 17 et 18 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les résultats.

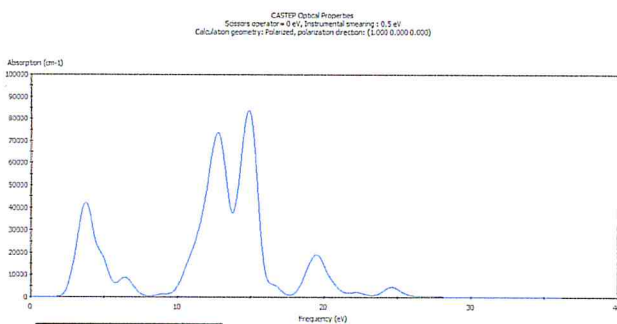


Figure 19

Absorption du Graphène-OG-GGA-PBE

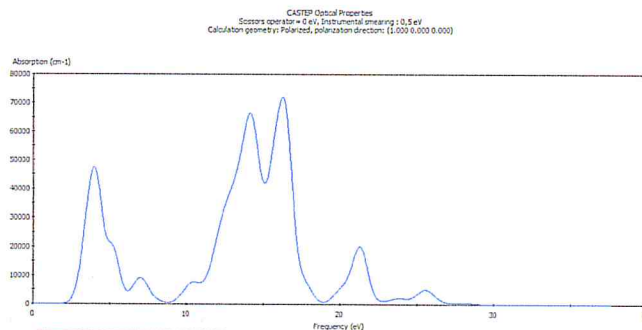


Figure 20

Absorption du Graphène-OG-LDA-(CA-PZ)

Le graphène montre une absorption entre 3 et 5 eV, 10 et 16 eV, 18 et 21 eV. Cette absorption est considérable dans le deuxième intervalle. Cette absorption et dans l'ultra -Violet.

Les figures 19 et 20 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les résultats.

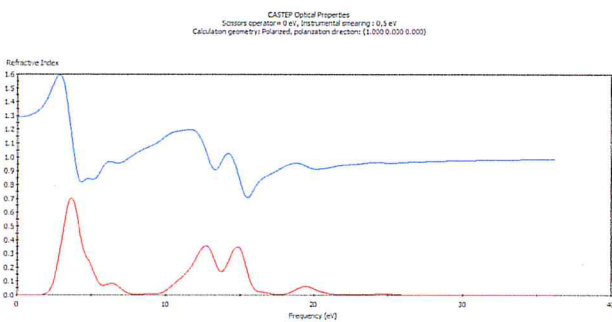


Figure 21

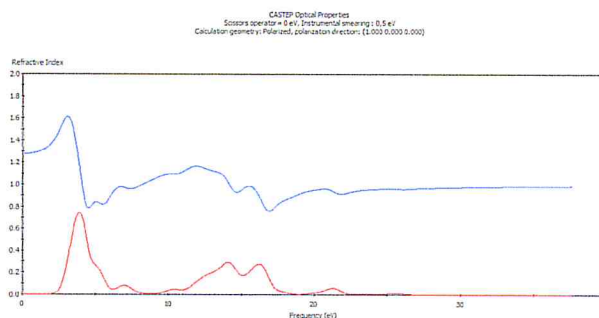


Figure 22

L'indice de réfraction n est supérieur à 0.8 dans tout le spectre étudié. L'indice d'extinction k est inférieur à 0.7 dans tout le spectre étudié. Les figures 21 et 22 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les résultats.

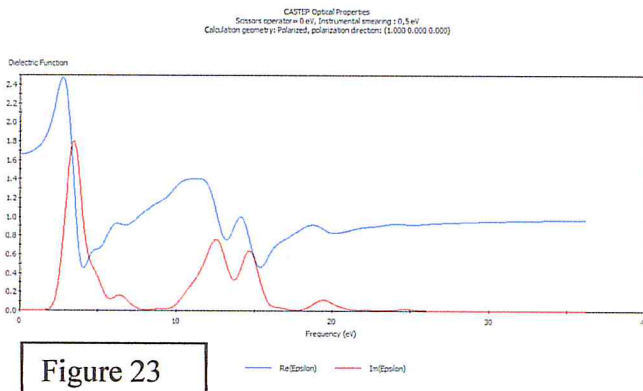


Figure 23

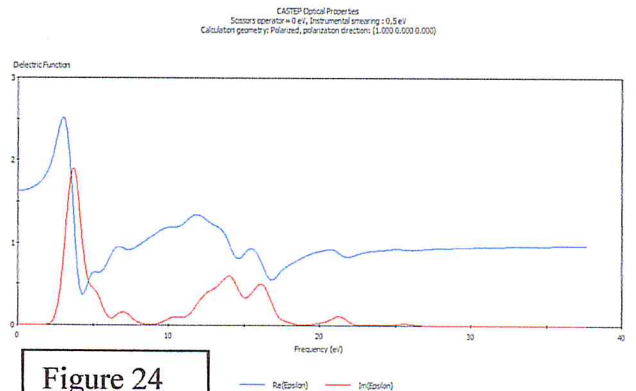


Figure 24

Les figures 23 et 24 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les résultats.

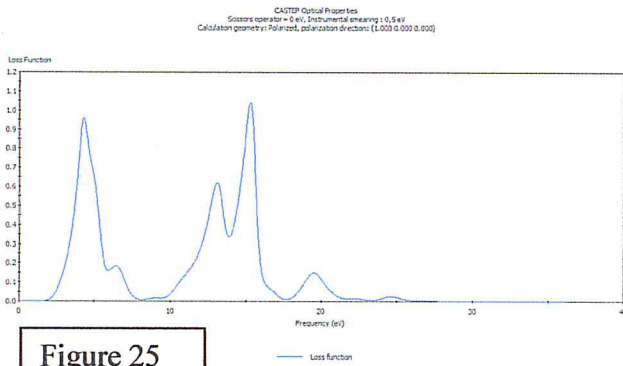


Figure 25

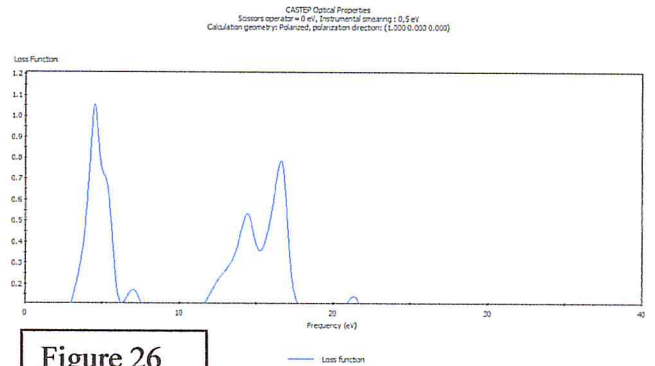


Figure 26

Les figures 25 et 26 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les résultats.

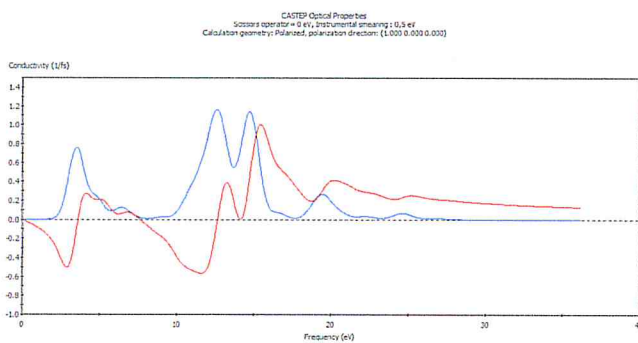


Figure 27

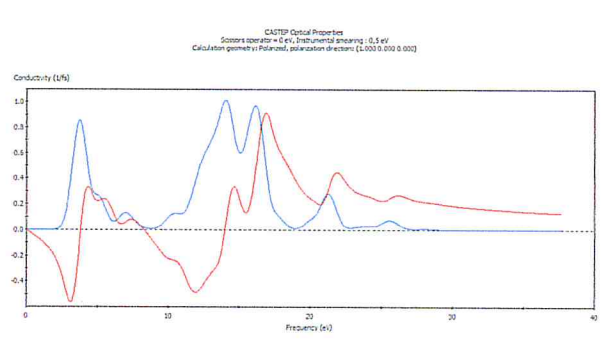


Figure 28

Les figures 27 et 28 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les résultats.

6.3. STRUCTURE DE BANDE ET DENSITE D'ETAT DU SILICENE :

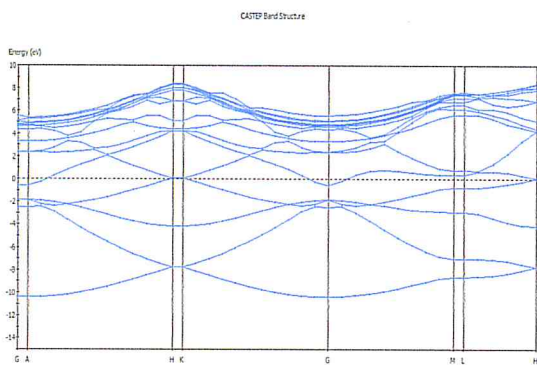


Figure 29

Structure de bande du Silicène -OG-GGA-PBE

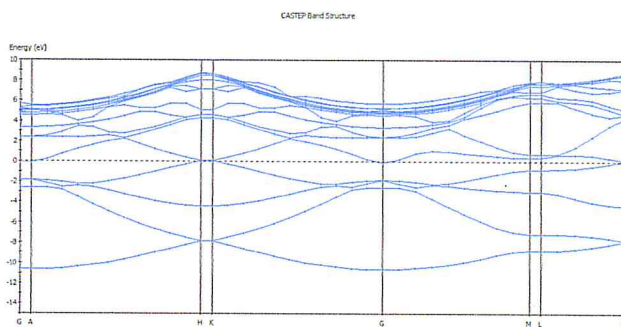


Figure 30

Structure de bande du Silicène-OG-LDA-(CA-PZ)

Les structures de bande du Silicène des figures 29 et 30 sont très similaires donc on peut utiliser l'une ou l'autre des approximations. Cette structure de bande est similaire à celle du graphène due à l'absence de gap. Donc la monocouche de silicène est un semi-métal comme le graphène.

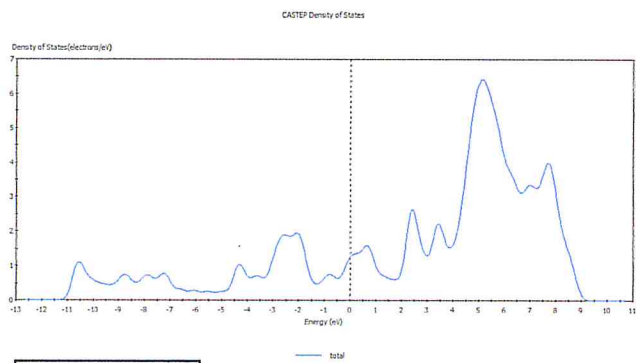


Figure 31

DOS du Silicène -OG-LDA-(CA-PZ)

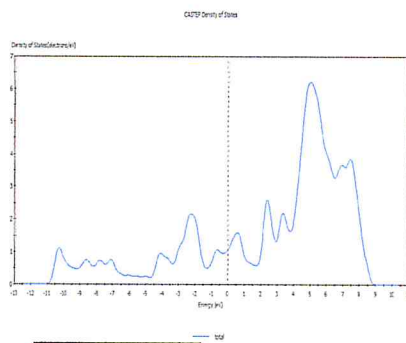


Figure 32

DOS du Silicène -OG-GGA-PBE

Les figures 31 et 32 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas la structure de bandes. Elles sont en bon accord avec celles obtenues expérimentalement.

6.4. PROPRIETES OPTIQUE DU SILICENE :

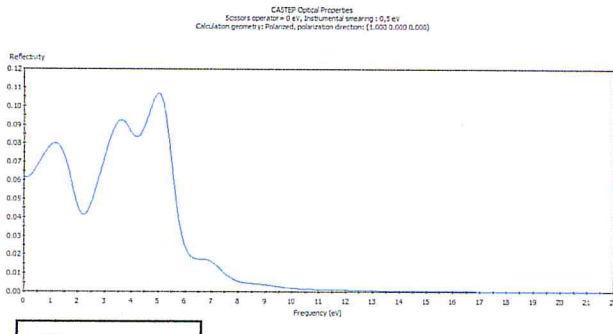


Figure 33

Réfectivité du Silicène-OG-LDA-(CA-PZ)

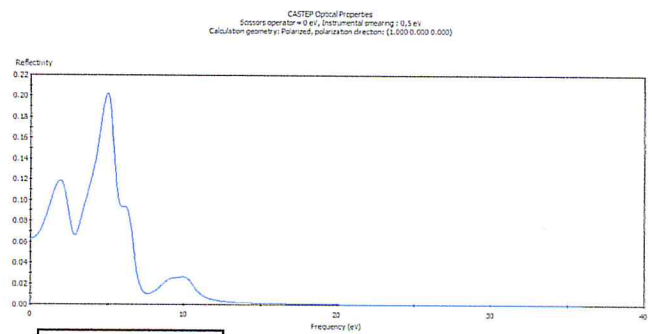


Figure 34

Réfectivité du Silicène-OG-GGA-PBE

Pour le silicène on remarque l'apparition de deux pics principaux à 1.5 et 3.5 et 4.75 eV. Cette réflectivité est faible ne dépasse pas 0.1 (10%) même chose pour le graphène. il y a 10% de la lumière incidente qui est réfléchié par le silicène. Au de la de pics la réflectivité est nulle. Cette réflectivité est dans le visible

Les figures 33 et 34 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les résultats.

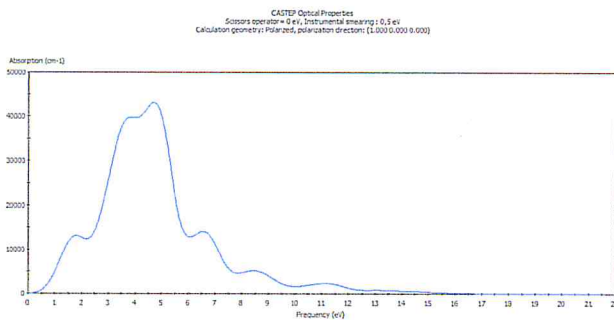


Figure 35

Absorption du Silicène-OG-LDA-(CA-PZ)

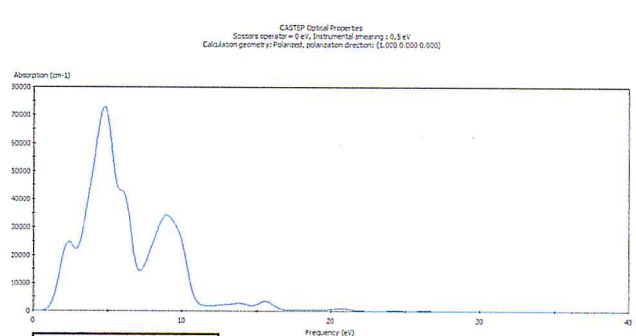


Figure 36

Absorption du Silicène-OG-GGA-PBE

Le silicène présente une absorption entre 2 et 7 eV. Cette absorption est dans le visible.

Les figures 35 et 36 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les résultats.

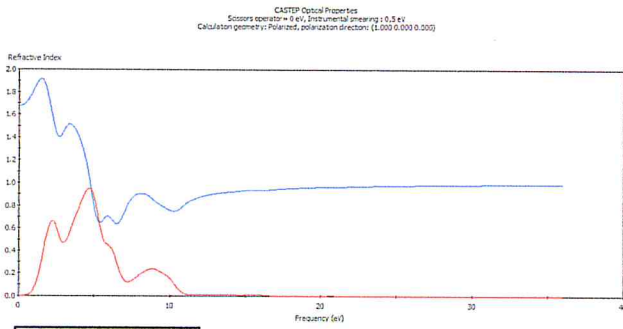


Figure 37

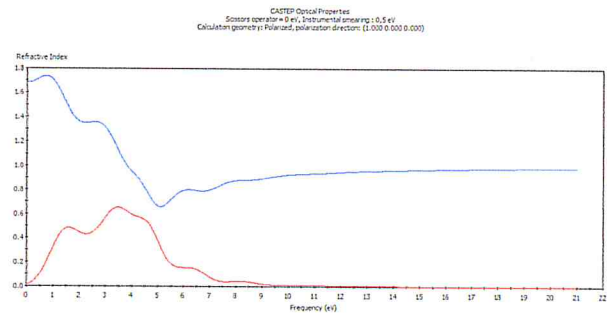


Figure 38

L'indice de réfraction n est supérieur à 0.6 dans tout le spectre étudié. L'indice d'extinction k est inférieur à 1 dans tout le spectre étudié. Les figures 37 et 38 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les résultats.

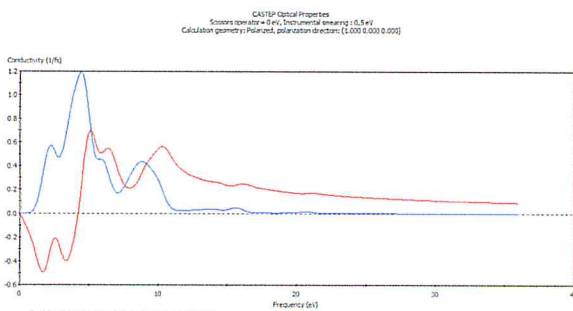


Figure 39

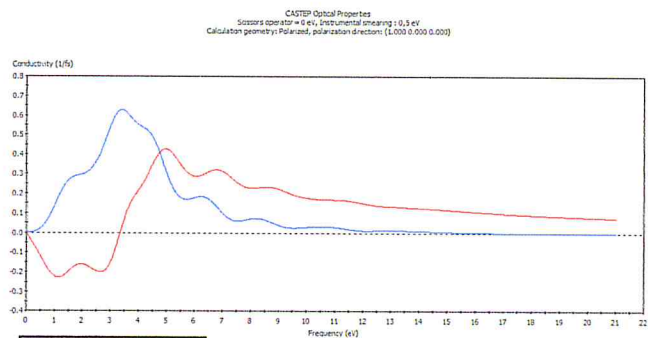


Figure 40

Les figures 38 et 39 montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne modifient pas les résultats.

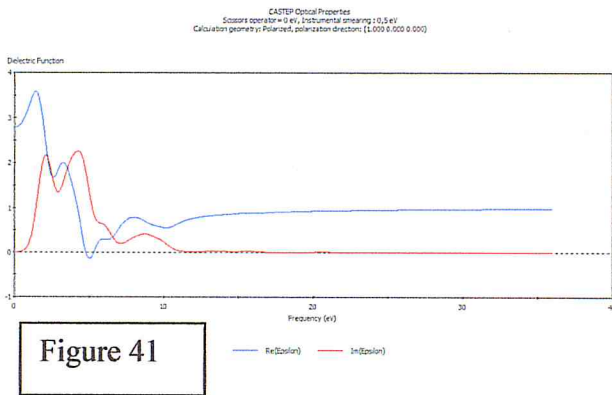


Figure 41

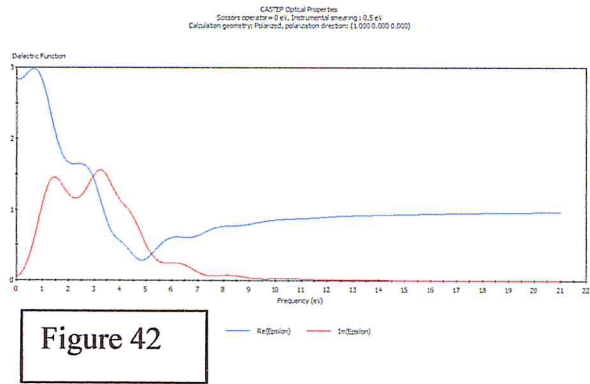


Figure 42

La fonction diélectrique ne s’annule pas seulement dans le visible (nano). La partie imaginaire s’annule au-delà du visible. La partie réelle reste quant à elle constante et faible au-delà du visible. A partir des figures 37 et 38 on peut retrouver les figures 41 et 42 à partir des formules données dans le texte.

Les figures 41 et 42 qui représentent les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du silicène montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA ne les modifient.

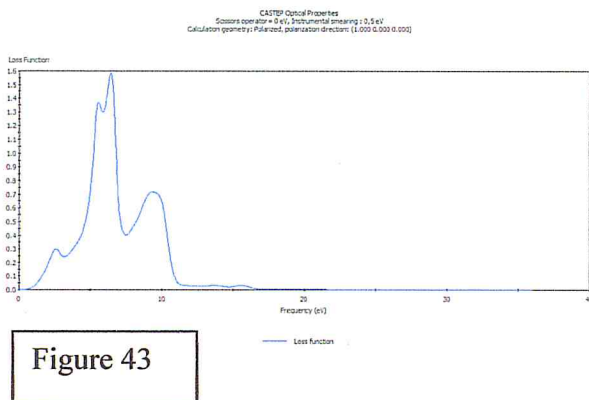


Figure 43

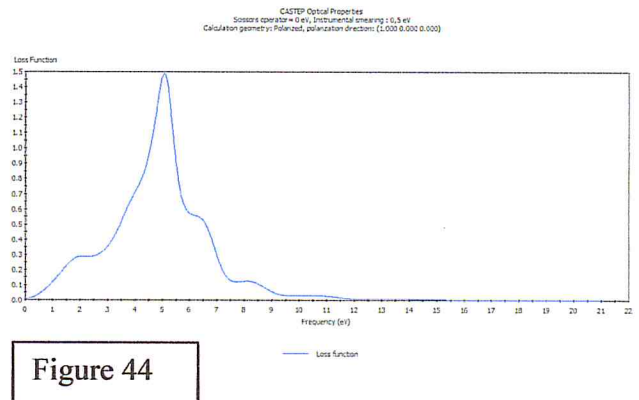


Figure 44

Les pertes sont conséquentes dans le visible. Les figures 43 et 44 qui représentent la fonction perte montrent clairement que les deux approximations LDA et GGA donnent des résultats différents.

CONCLUSION GENERALE

Les propriétés structurales, électroniques et chimiques de feuillets infinis de graphène ont déjà été modélisées et décrites théoriquement dans la littérature de puis les années 1940, en commençant par l'étude d'un seul feuillet de l'empilement donnant le graphite. Après la première obtention expérimentale très médiatisée de feuillets isolés de graphène en 2004, ce nouveau matériau bidimensionnel (2D) a rapidement inspiré une grande communauté de chercheurs dans le monde entier.

On a étudié dans ce mémoire de master les propriétés structurales, électroniques et optiques du graphène et du silicène en utilisant le code CASTEP qui fait partie d'un ensemble plus grand de logiciels qui est Materials Studio ou BIOVIA (comportant 32 codes en un). Ce logiciel permet de calculer presque toutes les propriétés qu'on veut allant des polymères, amorphes verres, molécules (0D), nanotubes (1D), Surfaces, monocouche (2D) jusqu'aux matériaux solides tridimensionnelle (3D).

La structure de la bande de monocouche graphène et silicène est approximativement linéaire au niveau ou près du niveau de Fermi. La bande de conduction et la bande de valence se croisent les uns avec les autres au niveau de Fermi et donne zéro comme largeur de bande qui est en accord avec les résultats théoriques.

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

Etudes des mêmes matériaux mais supportés par différents métaux, alliages et pseudo-alliages. Les études porteront sur les propriétés structurales, électroniques et optiques.

Par la suite nos études porteront sur des matériaux a imaginé en fonction des résultats précédents dans le but de prédire de matériaux nouveaux avec des propriétés structurales et électroniques spécifiques.

Bibliographie

PARTIE A

- [1] J. W. Patrick, ed., *Porosity in Carbons : Characterization and Applications*, 1st ed. (Halsted Press, 1994).
- [2] E. Frieden, "Chemical Elements of Life", *Scientific American*, **227**, 52 (1972).
- [3] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. (Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2007).
- [4] S. J. Sque, *Bulk and transfer doping of diamond*, Phd thesis, University of Exeter, UK (2005).
- [5] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures : New Materials for the Twenty-first Century* (Cambridge University Press, 2004).
- [6] D. Chung, "Review Graphite", *J. Mater. Sci.*, **37**, 1475 (2002).
- [7] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures : New Materials for the Twenty-first Century* (Cambridge University Press, 2004).
- [8] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, "Band Structure of Graphite", *Phys. Rev.*, **109**, 272 (1958).
- [9] J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, "First-principles study of the electronic properties of graphite", *Phys. Rev. B*, **43**, 4579 (1991).
- [10] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C60 : Buckminsterfullerene", *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [11] www.ewels.info (2012).
- [12] www.de.wikipedia.org/wiki/Fullerene (2012).
- [13] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, "Solid C60 : a new form of carbon", *Nature*, **347**, 354 (1990).
- [14] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, "Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and its Bilayer", *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 016602 (2008).

- [15] Ph. Wagner, C. P. Ewels, V. V. Ivanovskaya, P. R. Briddon, A. Pateau, and B. Humbert, "Ripple edge engineering of graphene nanoribbons", *Phys. Rev. B*, **84**, 134110 (2011).
- [16] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).
- [17] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, **306**, 666 (2004).
- [18] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, "100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene", *Science*, **327**, 662 (2010).
- [19] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, "Graphene photonics and optoelectronics", *Nature Photonics*, **4**, 611 (2010).
- [20] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite", *Phys. Rev.*, **71**, 622 (1947).
- [21] M. Katsnelson and K. Novoselov, "Graphene : New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics", *Solid State Commun.*, **143**, 3 (2007).
- [22] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Mater.*, **6**, 183 (2007).
- [23] (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics) Mark Fox-Optical Properties of Solids-Oxford University Press (2010)
- [24] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.; Payne, M. C. "First principles methods using CASTEP", *Zeitschrift fuer Kristallographie*, **220** (5-6), 567-570 (2005).
- [25] Palik, E. D. *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press: Orlando (1985).
- [26] Driscoll, W.G. and Vaughan, W. (1978). *Handbook of optics*. McGraw-Hill, New York .
- [27] Lide, D.R. (1996). *CRC handbook of chemistry and physics* (77th edn). CRC Press, Boca Raton,FL.

[28] Buckley, A.R., Rahn, M.D., Hill, J., Cabanillas- Gonzalez, J., Fox, A.M., and Bradley, D.D.C. (2001). Energy transfer dynamics in polyfluorene-based polymer blends. *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 331–6.

PARTIE B

[1]. Hohenberg, Pierre; Walter Kohn (1964). *Physical Review* 136 (3B): B864.

[2]. Levy, Mel (1979). "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem". *Proceedings of the National Academy of Sciences (United States National Academy of Sciences)* 76 (12): 6062–6065.

[3]. 10. Vignale, G.; Mark Rasolt (1987). "Density-functional theory in strong magnetic fields". *Physical Review Letters (American Physical Society)* 59 (20): 2360–2363.

[4]. Probert, M. (2011). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, by Richard M. Martin: Scope: graduate level textbook. Level: theoretical materials scientists/condensed matter physicists/computational chemists.

[5]. Kohn, Walter; Sham, Lu Jeu (1965). "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects".

[6]. Parr, Robert G.; Yang, Weitao (1994). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*.

[7]. Perdew, J. P., et al. (1996). "Generalized Gradient Approximation Made Simple." *Physical Review Letters* 77(18): 3865-3868.

[8]. Becke, Axel D (1988). "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Physical Review A* 38 (6): 3098.

[9]. Langreth, David C; Mehl, M J (1983). "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties". *Physical Review B* 28 (4):1809.