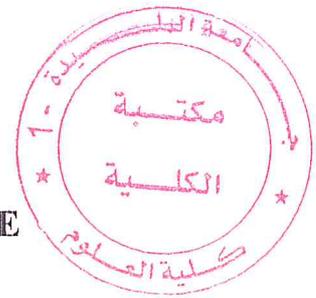


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
 وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
 République Algérienne Démocratique et Populaire
 Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
 جامعة سعد دحلب البليدة 1
 UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1



كلية العلوم-دائرة الفيزياء

Faculté des Sciences
 Département de Physique



MEMOIRE
 POUR L'OBTENSION DU DIPLOME DE
 MASTER EN PHYSIQUE
 Option : Matière Rayonnements

THEME

**ETUDE AB-INITIO DES PROPRIETES DU
 GRAPHENE DOPE**

Par

MEDJEROUB Khadidja

Devant le jury composé de :

BENAMAR Mohamed El Amine	Professeur	Université de Blida 1	Président
BENZEKKOUR Nadjet	MCB	Université de Blida 1	Encadreur
SIDOUMOU Mohamed	MCA	Université de Blida 1	Examineur

Blida, Juin 2017

Dédicace

A mes parents à qui je suis très redevable.

A mes intimes sœurs et à mes frères.

A mes meilleurs amis.

A toute ma famille respectueuse.

A tous ceux qui sont chers.....

A mon pays l'ALGERIE.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier notre **DIEU** le tout puissant de nous avoir donné le courage et la persévérance pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier infiniment ma promotrice Mme **BENZEKKOUR Nadjat** pour avoir enrichi mes connaissances scientifiques. Je la remercie également pour la confiance et la disponibilité qu'elle m'a accordée et le temps consacré pour discuter du contenu du sujet et de sa rédaction. Je la remercie vivement.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **BENAMAR Mohamed El Amine**, Professeur et directeur du Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (FUNDAPL) à l'université de Blida 1, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

Je remercie Monsieur **SIDOUMOU Mohamed**, Maitres de conférences classe A à l'université de Blida 1, d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Je tiens à exprimer, d'une façon particulière, ma profonde gratitude à tous les enseignants du Département de Physique pour leurs suivis durant la formation de Master. Leurs compétences scientifiques nous ont été d'un grand apport pour l'aboutissement de notre Master.

Je voudrais à présent, exprimer mes remerciements les plus respectueux à mes très chers parents, la lumière de ma vie, pour leurs tendresses, leurs encouragements et leurs sacrifices.

Merci à ma famille.

Je remercie mes très chers amis avec qui j'ai partagé des moments inoubliables.

MEDJEROUB Khadidja

Sommaire

Introduction générale	11
Chapitre I : Introduction au graphène.....	14
1. Introduction	15
2. Le graphène.....	15
3. Les propriétés du graphène.....	15
3.1) Propriétés structurales.....	15
3.2) Propriétés électroniques.....	16
3.3) Propriétés optiques.....	16
4. Principales méthodes de synthèse du graphène.....	17
4.1) Exfoliation.....	17
4.2) Graphitisation sur SiC.....	18
4.3) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	18
5. Résultats empiriques de la littérature sur le dopage du graphène.....	18
6. Quelques applications potentielles.....	19
Chapitre II : Aspect théorique, Les méthodes fonctionnelles de la densité...20	
1) Introduction.....	21
2) Approches ab-initio.....	21
2.1) Equation de Schrödinger	21
2.2) Approximation de Born-Oppenheimer.....	22
2.3) Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	22
2.3.1) Formulation de Hohenberg et Kohn.....	22
a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964).....	23
b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (1965).....	23
2.3.2) Méthode de Kohn-Sham.....	23
2.3.3) Approximation de la densité locale (LDA).....	24
2.3.4) Approximation de gradient généralisé (GGA).....	24
3) Materials studio.....	25
4) Programme CASTEP.....	25

Chapitre III : Procédure de calcul	27
1) Introduction.....	28
2) Calculs CASTEP.....	28
2.1) Importé la structure.....	28
2.2) Optimisation de l'énergie minimale.....	30
2.3) Optimisation de la géométrie de la structure.....	30
3) Analyse CASTEP.....	31
Chapitre IV : Résultats et discussions.....	34
1) Introduction.....	35
2) Minimisation de l'énergie.....	35
3) Propriétés électronique du graphène.....	36
3.1) Structure de bande.....	36
3.2) Densité d'états partielle (PDOS).....	39
4) Propriétés structurales.....	40
5) Propriétés optiques.....	41
5.1) Fonction diélectrique et Absorption.....	42
5.2) Réflectivité et conductivité.....	43
5.3) Indice de réfraction complexe.....	45
Conclusion générale.....	48
Références.....	49

Liste des figures

Figure I.1 : Les différentes formes allotropiques du carbone

Figure I.2 : la structure cristallographique du graphène

Figure I.3 : Structure électronique du graphène

Figure III-1 : (A) La structure hexagonale et (B) la cellule primitive du graphène

Figure III-2 : Modèles des supercells du graphène dopé au Bore, (a) [B(1)/C(4)], (b) [B(1)/C(8)], (c) [B(1)/C(16)], (d) [B(1)/C(32)].

Figure III.3: première Zone de Brillouin

Figure IV.1: Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cutoff} (a) Graphène et (b) B-Graphène

Figure IV.2: Convergence de l'énergie totale en fonction de k-points (a) Graphène et (b) B-Graphène.

Figure IV.3: Structures de bandes (a) du graphène et (b) du graphène dopé au Bore (12.5%)

Figure IV.4: Structures de bande du graphène dopé au Bore : Taux de dopage (a) 3.125 %, (b) 18.5 % et (c) 25 %.

Figure IV.5 : Energie de gap B-Graphène en fonction du taux de dopage

Figure IV.6: Densité d'états électroniques du graphène pur en fonction de l'énergie

Figure IV.7: Densité d'états électroniques du graphène dopé au bore (12.5%)

Figure IV.8: a) la structure du graphène pur. b) la structure du graphène dopé bore (12.5%)

Figure IV.9: Fonction diélectrique (a) $\epsilon_1(\omega)$ et (b) $\epsilon_2(\omega)$, du Graphène, pour différent taux de dopage, en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

Figure IV.10: Absorption du B-Graphène, pour différent taux de dopage, en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

Figure IV.11: Réflectivité du B-Graphène, pour différent taux de dopage, en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

Figure IV.12 : Conductivité du graphène pour différent taux de dopage au B, en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

Figure IV.13 : Indice de réfraction (a) et coefficient de d'extinction (b), pour différent taux de dopage du graphène, en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

Tableau I.1 : résumé de quelques Résultats empiriques de la littérature sur le graphène dopé

Tableau IV.1: Paramètres de maille et longueurs des liaisons en fonction du taux de dopage du graphène.

Les abréviations

DFT: La théorie fonctionnelle de la densité

GGA: Approximation de gradient généralisé

LDA: Approximation de la densité locale

CASTEP: Cambridge Sequential Total Energy Package

LSDA: Local Spin-Density Approximation

PDOS: Densité d'états partielle

TDOS : Densité d'états totale

PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof Functional

Résumé :

Ce travail comporte l'étude du graphène dopé au bore, dont nous examinons ses propriétés électroniques, structurales, et optiques uniques en fonction du taux de dopage. Cela a été réalisé en utilisant les méthodes Ab-initio basées sur le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie est largement utilisée à la littérature comme méthodes de calcul de la matière condensée et de la physique des matériaux. Les résultats obtenus par ce calcul théorique sont considérés comme prometteuses, vu l'évolution observée sur la structure de bande du graphène et les modifications apportées sur ses propriétés. Un écart de gap modulable et souhaitable entre 0.30 à 1.27 eV a été obtenu pour un taux de dopage compris entre 3.12 et 25.00%, qui accède à la conception des composants optoélectroniques et il pourrait conduire à la réalisation des capteurs de gaz. Le calcul des propriétés optiques, tel que la fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction ont été calculés en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique propageant dans le matériau. Les résultats de calculs sont comparables avec les travaux théoriques et expérimentaux présentés à la littérature.

Abstract :

In this work, we presented the study of boron-doped graphene, which examined its single electronic, structural, and optical properties as a function of the boron-doping ratio. This work has been carried out using Ab-initio methods based on the density functional theory (DFT). This theory is widely used in the literature as calculation methods for condensed matter and the physics of materials. The obtained results by this theoretical calculation are considered as promising, view the observed evolution of the graphene band structure and the changes on its properties. A modular and desirable gap energy, estimated between 0.30 and 1.27 eV obtained for doping ratio between 3.12 and 25.00%, which allows to the conception of the optoelectronic components and could lead to the realization of the gas sensors. The calculation of the optical properties, such as the dielectric function, the absorption, the reflectivity and the refractive index were calculated as a function of the electromagnetic wave energy. The results are similar to the theoretical and experiment works existing in the literature.

ملخص :

يتضمن هذا العمل دراسة الجرافين مخدر بالبورون، حيث ندرس من خلاله الخصائص الإلكترونية، والهيكلية، والبصرية الخاصة بهذه المادة و التي تعتبر فريدة من نوعها. وقد انجز هذا العمل النظري باستخدام الطرق الحديثة Ab-initio التي تعتمد على مبادئ نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT). إذ تستخدم هذه النظرية على نطاق واسع في الحسابات النظرية للمادة المكثفة و في فيزياء المواد. تعتبر نتائج هذا الحساب النظري واعدة إذ لوحظ تغير في بنية الشريط الممنوع التابع للجرافين والتعديلات التي أدخلت على خصائصه من خلال التخذير بالبورون. تم الحصول في هذا العمل على نتائج مرغوب فيها فيما يخص تغير في عرض الشريط الممنوع إذ سجل تغير محصور بين 0.30 و 1.27 إلكترون فولت من اجل نسبة تخدير محصورة بين 3.12 و 25.00 بالمئة، و التي تسمح بتصميم عناصر الكترولوضونية مختلفة و يمكن أن تسمح أيضا بإنجاز أجهزة استشعار الغاز. و قد تم حساب الخصائص البصرية لهذه المادة المخدرة بالبورون من بينها دالة ثابت العازل، الامتصاص، الانعكاسية و دالة معامل الانكسار، كل منها بدلالة طاقة الموجة الكهرومغناطيسية. النتائج المحصل عليها على توافق مع العمل النظري والتجريبي المنشور مسبقا في أبحاث العلمية أخرى.

Introduction générale

Introduction générale

Le graphène qui est un feuillet élémentaire de graphite, comporte un arrangement périodique et bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique avec une structure en nid d'abeilles. C'est le dernier membre de la famille des allotropies du carbone. Historiquement, les premiers calculs théoriques réalisés sur le graphène sont ceux effectués par P.R. Wallace [1] dès 1947 dans une étude consacrée au plan de graphite, suivi par des calculs sur les fullerènes C₆₀ (en 1985) [2], puis sur nanotubes de carbones(en 1991) [3]. Pour la première fois en 2004, un feuillet de graphène stable à température ambiante a été obtenu de façon physique par A. Geim et K. Novoselov [4]. Cette expérience a contredit la théorie révélant qu'un feuillet de graphène était thermodynamiquement instable. Comme ce nouveau matériau élaboré par exfoliation mécanique présente des propriétés remarquables et uniques, ils ont été récompensés en 2010 par le prix Nobel en physique.

Depuis cette découverte, le graphène a été le matériau le plus étudié par la communauté scientifique vue les propriétés physiques nouvelles et uniques qu'il possède. Car il a une haute mobilité électrique supérieure à $2.10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [5,6], il est conducteur transparent à la lumière blanche [7], Il a une bonne flexibilité [8], et sa conductivité thermique est dix fois plus élevée que celle du cuivre [9].

Dans ce contexte, se base notre travail, où nous avons étudié théoriquement l'effet du dopage au Bore sur les propriétés électroniques, structurales et optiques du graphène. Cette étude a été réalisée par l'utilisation des méthodes Ab-initio par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été effectués pour différents taux de dopage à l'aide du programme CASTEP. Cette étude trouve des applications potentielles :

- Premièrement, en tant que capteur de gaz, car les propriétés de ce dernier dépendent fortement de la structure du graphène et de la configuration d'adsorption de la molécule en surface et elles présentent une adsorption beaucoup plus forte sur le graphène dopés ou défectueux que sur le graphène pur [10].
- Deuxièmement, pour les composants optoélectroniques tel que : les jonctions p-n, les transistors, les photodiodes et les lasers. En fait, dans la littérature, des études approfondies ont été réalisées pour étudier les propriétés électroniques du graphène dopé. Car l'utilisation d'une seule méthode de dopage, peut présenter un écart de bande allant de 0.1 eV à 0.5 eV.

En graphène, une bande interdite accordable est très souhaitable, car cela permettrait une grande flexibilité dans la conception et l'optimisation de tels dispositifs [11].

En effet, cette mémoire comporte 4 chapitres :

Le premier chapitre est destiné à la présentation du graphène et ses propriétés.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des bases théoriques de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et les approximations apportées à l'énergie d'échange-corrélation. Nous présentons également dans ce chapitre, le logiciel Materials Studio et le programme CASTEP utilisés dans ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à une description de la procédure suivie au calcul utilisé par le logiciel Materials Studio.

Dans le quatrième chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats de calcul obtenus par l'étude des propriétés électroniques, structurales et optiques du graphène et du graphène dopé Bore.

Finalement, nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I :
Introduction au graphène

1) Introduction

Dans ce chapitre, nous avons défini le graphène et exposé un bref historique sur sa découverte. Nous avons présenté également ses différentes propriétés : structurales, électroniques et optiques, ainsi que quelques techniques sur sa fabrication.

2) Le graphène

Le graphène est un arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique. Le carbone, l'élément constituant le graphène, existe sous plusieurs formes allotropiques (Figure 1. 2). La plus connue est le graphite, qui consiste à un empilement de feuilles de carbones avec une structure hexagonale. Le diamant, qui se développe sous haute pression, est une forme métastable du carbone. Il existe aussi les fullerènes, dont le C60 qui est une molécule sphérique constituée de 20 hexagones et 12 pentagones. Lorsqu'une feuille de graphène est enroulée il s'agit d'un nanotube de carbone [1].

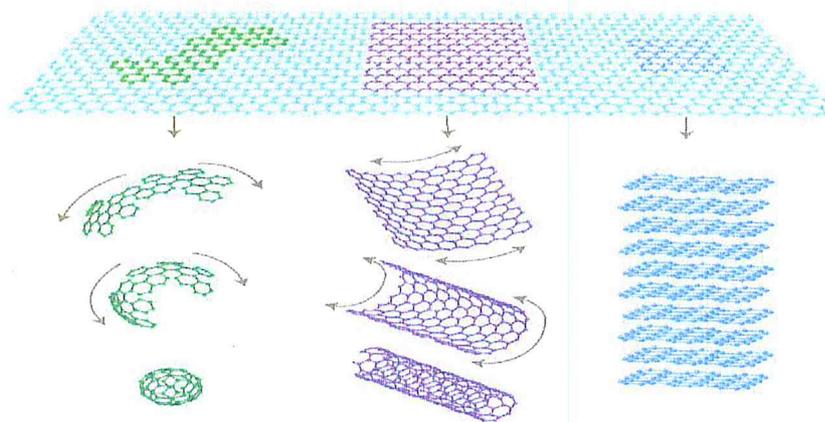


Figure I.1 : Les différentes formes allotropiques du carbone [2].

3) Les propriétés du graphène

3.1) Propriétés structurales

La structure cristallographique du graphène est constituée d'atome de carbones arrangées sur un réseau en nids d'abeille. Cette structure correspond à un réseau de Bravais hexagonal auquel la norme des vecteurs de base (\vec{a} et \vec{b}) sont exprimées par : $a = b = 2.46 \text{ \AA}$ [3]. Le motif de cette structure est composé de 2 atomes identiques. La distance entre deux

atomes voisins est de 1.42 Å et chaque atome possède 3 atomes plus proches voisins. L'angle entre ces deux vecteurs de base est de 60° (Figure I.2).

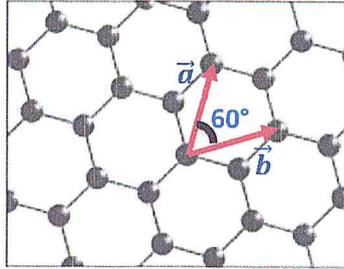


Figure I.2 : la structure cristallographique du graphène

3.2) Propriétés électroniques :

La configuration électronique de l'élément C est $1s^2 2s^2 2p^2$ (quatre électrons de valence). Pour chaque atome de C du plan de graphène, les orbitales s et p présentent une hybridation sp^2 . Ces orbitales sp^2 sont orientées à 120° dans le plan et pointent vers les trois plus proches voisins. Les orbitales hybrides sp^2 de sites voisins se combinent pour former les bandes liantes σ et anti-liantes σ^* , très espacées en énergie et qui sont responsables de la cohésion de la structure en nid d'abeilles. Pour chaque atome de C, il reste au voisinage du niveau de Fermi une orbitale p_z à moitié remplie. Elles vont former les bandes π et π^* du graphène [4] (Figure I.3).

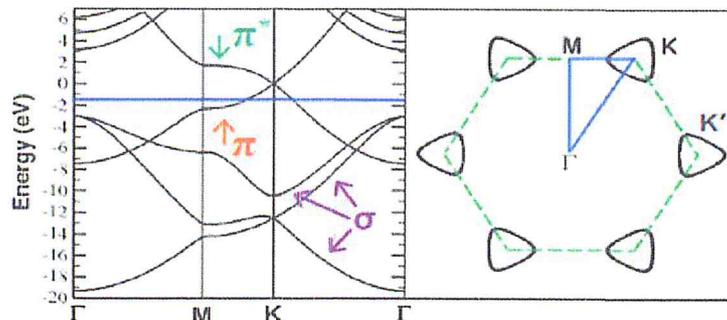


Figure I.3 : Structure électronique du graphène [5]

3.3) Propriétés optiques

Les propriétés électriques du graphène ont été explorées beaucoup plus que les propriétés optiques et mécaniques, cela est dû à l'intérêt de fabriquer des transistors avec une haute mobilité en utilisant le graphène [6,7]. Le graphène pourrait aussi être utilisé

dans les applications optiques, mais cela exige que ses propriétés optiques soient bien comprises.

En fait, le feuillet de graphène a une capacité unique et assez importante à absorber 2,3% de la lumière blanche, Surtout qu'il a l'épaisseur d'un atome, ceci est dû à ses propriétés électroniques précitées car les électrons agissent comme des porteurs de charges sans masse avec une mobilité très élevée. Il a été remarqué aussi que, l'ajout d'une autre couche de graphène augmente la quantité de la lumière blanche absorbée approximativement par la même valeur (2,3%) d'où l'opacité du graphène est de $\pi\alpha \approx 2,3\%$ correspond à une valeur de conductivité dynamique universelle de $G = 2e^2 / 4\hbar (\pm 2 - 3\%)$ dans le visible. En raison de ces caractéristiques impressionnantes, il a été observé qu'une fois l'intensité optique atteint un certain seuil (connu sous le nom de fluence de saturation), la saturation de l'absorption aura lieu (la lumière à très forte intensité provoque une réduction de l'absorption) [8].

4) Principales méthodes de synthèse du graphène

Il existe plusieurs méthodes de synthèse du graphène, dont nous allons présenter brièvement les trois techniques de fabrications les plus répondues pour cette structure : l'exfoliation, la graphitisation du carbure de silicium et le Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD).

4.1) Exfoliation

La technique du graphène exfolié a été développée indépendamment en 2004 par le groupe d'André Geim à l'université de Manchester puis par l'équipe de Philip Kim à l'université de Columbia [9,10,11]. Cette méthode consiste à exfolier par clivage micromécanique des feuillets de graphènes à partir d'un échantillon de graphite naturel (le nombre de plans de graphène est indéterminé). Les feuillets sont ensuite placés sur un substrat isolant, composé de 300 nm d'oxyde de silicium (SiO_2) à la surface d'un cristal de silicium. Grâce à cette technique ils ont pu obtenir des cristaux de graphène dont la taille peut aller jusqu'à 100 μm .

4.2) Graphitisation sur SiC

Le but de cette technique est de pouvoir synthétiser un plan de graphène en surface du substrat semi-conducteur pour des échelles équivalentes à la taille de l'échantillon. Ce système cumule alors plusieurs avantages. En effet, nous avons un véritable métal bidimensionnel qui est plus facilement synthétisable que le graphène exfolié et qui étant en surface est compatible avec les techniques de lithographies. Le principe de cette méthode repose sur la sublimation du silicium. L'énergie de sublimation du Si étant plus faible que celle du C, le Si s'évapore et le C resté en surface se réorganise en graphène. Par conséquent, le graphène sur SiC est un excellent candidat pour de futures applications en nanoélectronique [4].

4.3) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette méthode consiste à synthétiser le graphène par la technique (CVD) via des hydrocarbures sur un substrat métallique qui sert de précurseur de nucléation. Les métaux de transitions utilisés avec succès par cette technique sont le cobalt [12], le platine [13], l'iridium [14], le ruthénium [15], le nickel [16,17] et le cuivre [18]. Les hydrocarbures utilisés sont le méthane (CH_4) ou l'éthane (C_2H_6). La croissance se fait par la dissolution puis la ségrégation de ces molécules sur la surface. Ce processus dépend de la solubilité du carbone dans le métal et de la vitesse de refroidissement.

5) Résultats empiriques de la littérature sur le dopage du graphène

Les progrès actuels dans les méthodes de synthèses, de dopages du graphène, des matériaux associés et les valeurs d'écart de bandes correspondantes sont résumés dans le tableau I.1. Les méthodes de dopage des hétéroatomes et leurs effets typiques sur les propriétés physiques du graphène sont également inclus dans ce dernier. Les résultats empiriques montrent que la valeur maximale d'écart de bande qui a été obtenue expérimentalement est de 0.54 eV liée au dopage du graphène par le B pour un taux de 13.85%.

Tableau I.1 : résumé de quelques Résultats empiriques de la littérature sur le graphène dopé [19].

Modification method	Mobility [$cm^2V^{-1}s^{-1}$]	Conductivity [$\frac{S}{cm}$]	Work function [eV]	Band gap [eV]
Nitrogen doping	5-450 [graphène]	8333[GO film]	3.98 [1% N _q – graphène]	Opened (value not mentioned)
	(value not mentioned)	(value not mentioned)	4.83 [1% N _p – graphène]	0 – 0.2 [0 – 2.9% N-graphène]
	(value not mentioned)	(value not mentioned)	4.92 [1% N _n –graphène]	(value not mentioned)
Boron doping	500 – 800 [graphène]	200 – 1000 [2% B – CNT]	1.7 Lower than pristine CNT	0 – 0.54 [0 – 13.85% B – graphène]
Phosphorus doping	556 [graphène]	(value not mentioned)	(value not mentioned)	0.3 – 0.4 [0.5% P – graphène]
Sulfur doping	90 [2% S-graphène]	(value not mentioned)	(value not mentioned)	0.1 – 0.2 [0.5% S-graphène]

6) Quelques applications potentielles

Le niveau de Fermi du graphène intrinsèque (non dopé) est situé à l'intersection des cônes de Dirac, aux points équivalents K et K'. Même si la densité d'états est nulle en ces points, la conductivité électrique n'est jamais nulle et reste supérieure au quantum de conductivité $\sigma \sim e^2/h$ [20]. Le niveau de Fermi peut être déplacé en appliquant un champ électrique alors le matériau devient conducteur de type n ou p suivant la polarisation du champ [21]. L'effet Hall quantique du graphène est observé même à température ambiante, contrairement aux autres systèmes 2D semi-conducteurs [22].

Le graphène est également quasi-transparent, puisqu'un plan n'absorbe que 2.3 % de la lumière blanche [23]. Avec une transparence de 95% à la lumière visible pour un film de 2 ML (mono layer) le graphène est un remplaçant potentiel à l'ITO (indiumtin oxide) en tant qu'électrode transparente avec une résistance surfacique de moins d'1 k Ω /sq [24, 25]. Grâce à des tests de nano-indentation en AFM, une dureté de 300-400 N/m a été mesurée [26], ce qui permet d'envisager l'utilisation du graphène comme membrane pour la détection de gaz [27] ou comme conducteur flexible [28]. Depuis 2004, le nombre croissant de brevets et de publications [29], et le prix Nobel de physique attribué à Geim et Novoselov en 2010 traduisent bien le grand intérêt scientifique porté au graphène.

Chapitre II :

Aspect théorique

Les méthodes fonctionnelles de la densité

1) Introduction

La théorie fonctionnelle de la densité est une méthode de résolution des problèmes électroniques multi corps basée sur le fait que la distribution de la densité électronique est suffisante pour définir exactement l'état fondamental d'un Système atomique.

2) Approches ab-initio

Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger [1].

2.1) Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base pour les théoriciens physico-chimiste. Elle permet de trouver l'énergie totale, les fonctions d'onde associées et toutes les propriétés observables d'un système quantique donné (atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécules ou solides), et cela en résolvant l'équation de Schrödinger [2]:

$$H\psi = E\psi$$

ψ représente la fonction d'onde de toutes les coordonnées de tous les noyaux et les électrons contenus dans le système, E est l'énergie totale du système et H est l'opérateur Hamiltonien du système à plusieurs corps qui s'écrit comme suit :

$$H = T_e + V_{ee}(r) + V_{en}(r, R) + T_n + V_{nn}(R)$$

Avec :

T_e : l'énergie cinétique des électrons

$V_{ee}(r)$: l'interaction électrons-électrons.

$V_{en}(r, R)$: l'interaction électrons-noyaux.

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{nn}(R)$: l'interaction noyaux-noyaux.

Ce Hamiltonien est trop compliqué ce qui fait que la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable (sauf dans des cas simples) car il s'agit d'un Système multiéléments à plusieurs corps.

Donc, l'objectif ultime de la plupart des approches de la physique quantique est de simplifier et approximer la résolution analytique de l'équation de Schrödinger.

2.2) Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [3], visant à simplifier l'équation de Schrödinger, consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau. Avec cette approximation, si l'on considère que les noyaux sont fixes, le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$), On définit alors l'Hamiltonien électronique par :

$$H_e = T_e + V_{en} + V_{ee}$$

La résolution de cette équation reste toujours difficile. Donc il a fallu trouver d'autres approximations (et /ou théorie) pour simplifier ce problème.

2.3) Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(r)$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock [4]. Le principe fondamental de cette théorie est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [5-6] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [7] d'une part et de Kohn et Sham [8] d'autre part ont permis d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

$\rho(r)$ représente, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ définie par r (r dépend des 3 coordonnées (x,y,z)). $\rho(r)$ s'annule à l'infini et vaut N nombre total d'électrons lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

2.3.1) Formulation de Hohenberg et Kohn

L'idée consiste à exprimer l'énergie du système en fonction de sa densité électronique. En fait, l'idée est ancienne, elle date principalement des travaux de Thomas [9] et Fermi [10] et n'a été prouvée que par la démonstration des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11]. Ces

théorèmes révèlent qu'il est possible de décrire l'état fondamental d'un solide à partir de sa densité électronique.

a) Premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964) :

« Toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ ». [11]

$$E = E[\rho(r)]$$

b) Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn (1965) :

« L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » [12]

Ce théorème découle du fait que, pour une densité d'essai $\rho(\vec{r})$, telle que $\rho(\vec{r}) \geq 0$ et pour un nombre d'électrons N fixé ; $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$, l'énergie

est minimale pour la fonction d'onde exacte et donc, la relation suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\rho(\vec{r})]$$

2.3.2) Méthode de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [8] ont pensé qu'il était nécessaire d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique de l'énergie totale d'un système de N électrons interagissant. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction mais possèdent la même densité que le système réel. Donc, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$. Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences, parmi ces conséquences : l'énergie cinétique (T_{el}) et l'énergie potentielle (V_{el-el}) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique.

L'énergie cinétique classique (T_{el}^{ind}) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique (V_{el-el}^{cla}) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste - énergies cinétique et potentielle non-classiques - a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation, E_{xc} [13,14] (elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière

exacte). Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées.

2.3.3) Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation est l'approximation de Densité Local (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation). Cette approximation fait l'hypothèse de la densité électronique fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange-corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz homogène d'électrons. Le gaz d'électrons est pris avec la même densité que la densité au point calculé permettant d'en donner une expression exacte. Ceci a été fait au début des années 80 [15] et l'énergie d'échange-corrélation est donnée par la relation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron.

2.3.4) Approximation de gradient généralisé (GGA)

La manière la plus normale d'améliorer LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité, en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendants du gradient de la densité. Les fonctionnels non locaux, où dépend le gradient de la densité $\frac{d\rho(r)}{dr}$ fournissent une augmentation considérable de l'exactitude des énergies et des structures prévues. Les fonctionnels non locaux disponibles sont : PW91 (Perdew-Wang Generalized- Gradient approximation) [16], PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof Functional) [17] et RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional) [18].

L'énergie d'échange-corrélation par particule E_{xc} en (GGA) est une fonctionnelle des densités de charge locales et de leurs gradients s'écrivent de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

Où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

L'ensemble des calculs présentés dans le manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de calcul ab-initio et de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) qui fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio (MS) que nous les définissons comme suite :

3) Materials studio

Materials Studio est un logiciel de simulation et de modélisation de matériaux. Il est développé et distribué par BIOVIA (anciennement Accelrys), une société spécialisée dans les logiciels de recherche pour la simulation de la dynamique moléculaire, la mécanique quantique, la chimie informatique,.....ect [19].

Ce logiciel est utilisé pour importer et construire des modèles graphiques de matériaux, pour déterminer la structure précise des matériaux et pour prédire et analyser leurs diverses propriétés, et cela par la simulation quantique mécanique, semi-empirique ou classique. Ce logiciel contient différents modules tels que CASTEP, DMol3+, Blends ...ect.

- Programme CASTEP

Développé par le groupe de la matière condensée à l'université de Cambridge U.K CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package). CASTEP est un code pseudo-potentielle à ondes planes pour les premiers principes pour la simulation basée sur la mécanique quantique des matériaux à l'état solide. Il utilise la DFT pour fournir une bonne description à l'échelle atomique de toutes sortes de matériaux et de molécules. Ce programme peut donner des informations sur les énergies totales, forces et contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bande, les spectres optiques, spectres de phonons et bien plus encore [20].

Dans le module CASTEP, les propriétés optiques tel que : le coefficient d'absorption (α), l'indice de réfraction complexe (N), la réflectivité (R) et la conductivité (σ) sont calculées à partir de la fonction diélectrique complexe suivante [21] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad \text{tel que}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\Psi_k^c| \mu_r |\Psi_k^v| \delta(E_k^c - E_k^v - E) \quad \text{et} \quad \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Dont les propriétés optiques sont exprimées comme suite :

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

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

$$\sigma(\omega) = \operatorname{Re} \left(-i \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon(\omega) - 1) \right)$$

L'indice de réfraction complexe $N = n - ik$ où n et k sont l'indice de réfraction et le coefficient de d'extinction tel que :

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

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

ω est la pulsation de l'onde électromagnétique.

Chapitre III :
Procédure de calcul

1) Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les démarches suivies au module CASTEP qui nous ont permis d'obtenir les paramètres physiques liés aux systèmes étudiés : graphène et graphène dopé au Bore.

Nous rappelons que CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des supercells, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système donné.

2) Calculs CASTEP :

2.1) Importé la structure :

- La première étape à faire consiste à importer la structure du graphène

File → **Import** → **Documents** → **3D MOL** → **Graphene**

On obtient la structure hexagonale présentée sur la figure III-1-(A) :

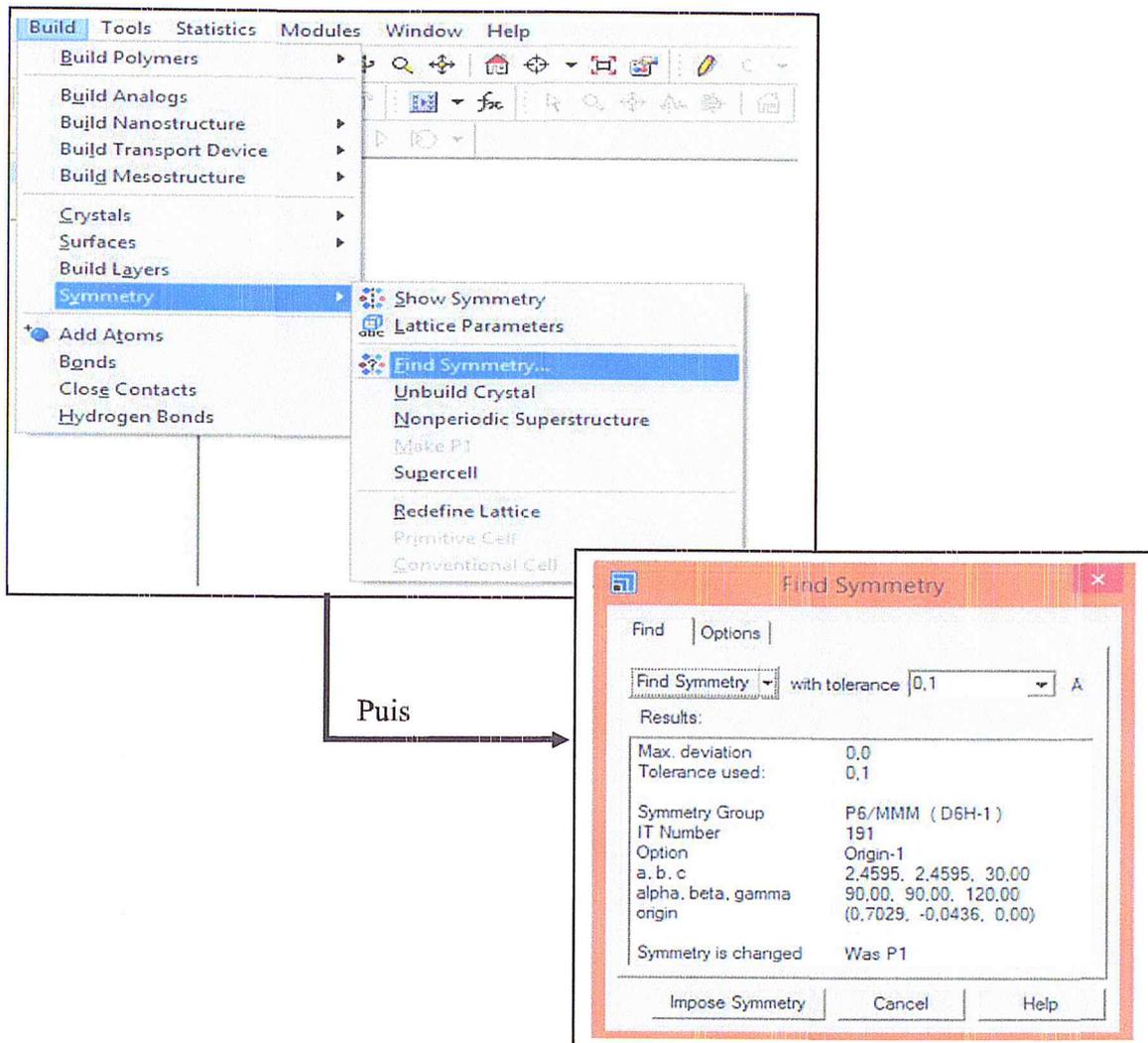
- Ensuite, nous cherchons la symétrie et la cellule la plus petite qui, par translation, produit le réseau.

Build → **Symmetry** → **Find symmetry** → **Find symmetric** → **Impose symmetry**



Figure III-1 : (A) La structure hexagonale et (B) la cellule primitive du graphène

Les fenêtres apparaissent sont les suivantes :



Le calcul se fait sur la cellule primitive qui contient 2 atomes de carbone puis sur les supercells.

Pour une supercell de plus de deux atomes, nous la obtenons à l'aide de la cellule primitive en choisissant :

Build → **Symmetry** → **Supercell**

Puis nous choisissons le nombre de motif copié de la cellule selon x et y.

Pour le graphène dopé au Bore, nous devons remplacer au supercell un atome de C par un atome de B.

Cette modification a été apportée sur un atome par 4, 8, 16 et 32 atomes de carbone afin d'obtenir différents taux de dopage. Les supercells obtenues et utilisées aux calculs sont présentées sur la figure suivante :

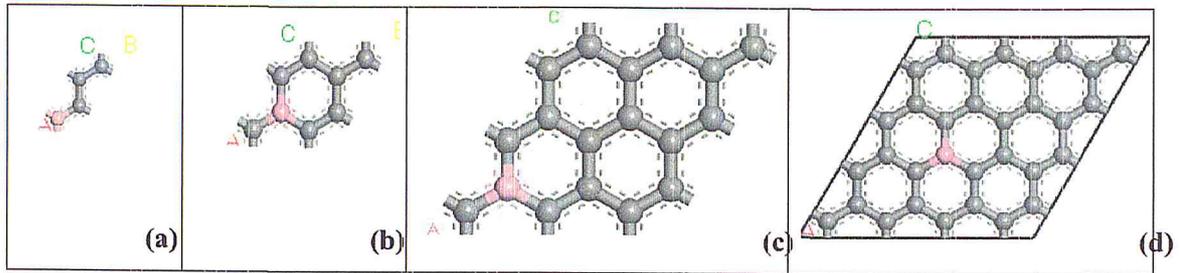


Figure III-2 : Modèles des supercells du graphène dopé au Bore, (a) [B(1)/C(4)], (b) [B(1)/C(8)], (c) [B(1)/C(16)], (d) [B(1)/C(32)].

2.2) Optimisation de l'énergie minimale :

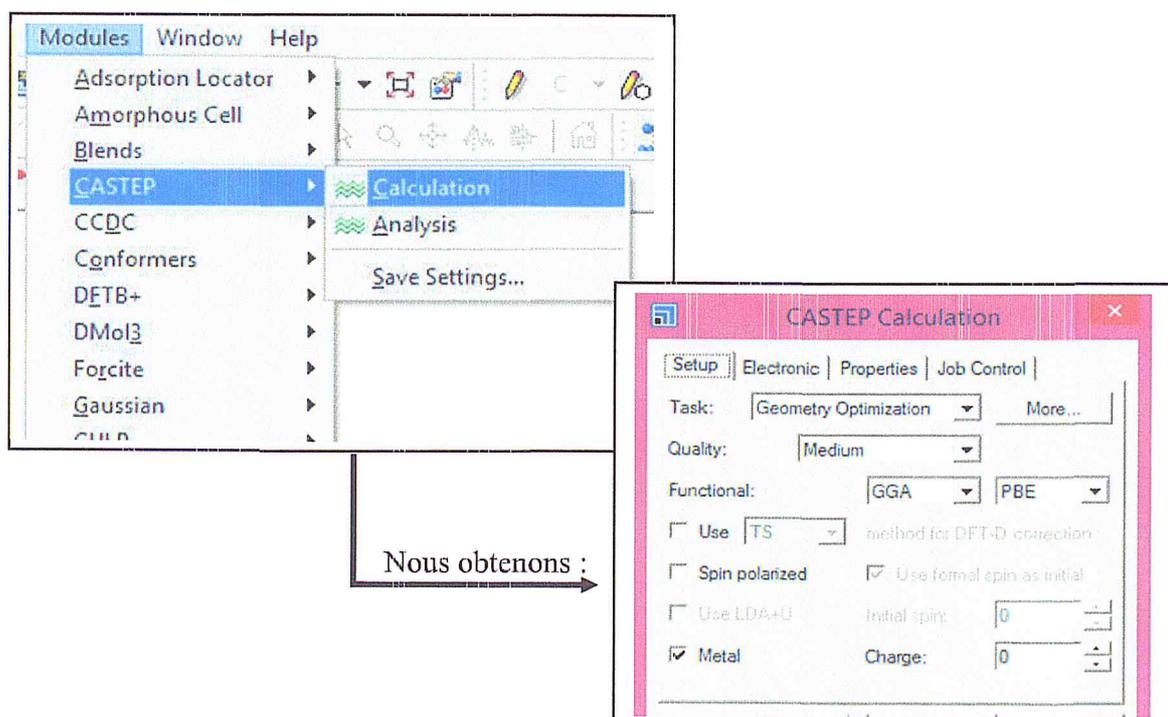
La majorité des calculs de la structure n'ont été effectués qu'après la minimisation de l'énergie totale des structures utilisées car ce processus nous permettra d'obtenir des résultats comparables avec les résultats empiriques de la littérature [1,2].

Les principaux paramètres, au calcul CASTEP, qui ont un effet important sur la qualité et la précision des résultats (en se référant aux publications et au Help du Materials Studio) sont : Self consistent field (SCF) tolerance, k-points et cutoff energy.

2.3) Optimisation de la géométrie de la structure :

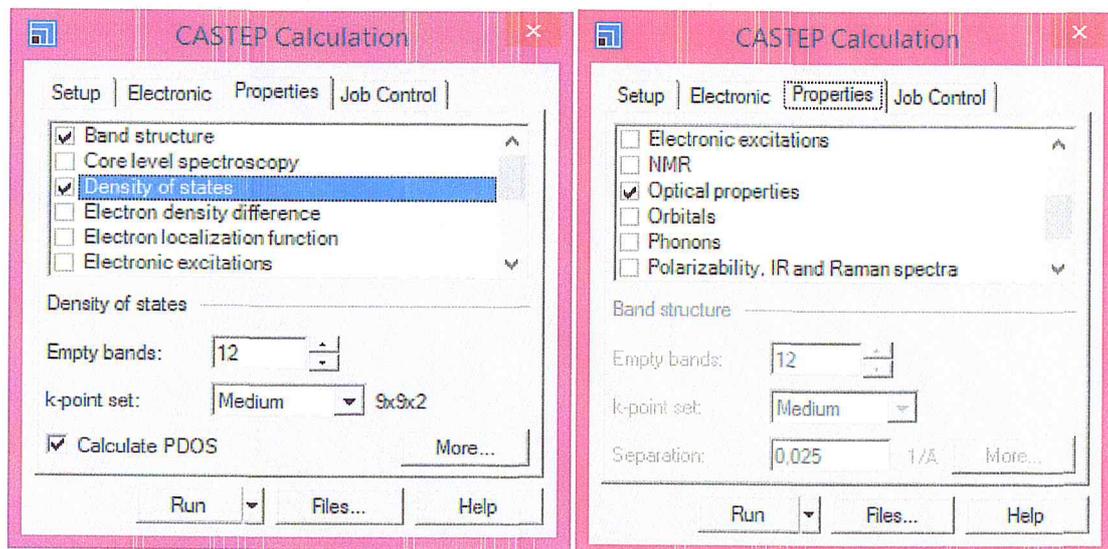
Une fois les principaux paramètres sont fixés pour une énergie totale minimale, l'optimisation de la géométrie peut être entamée en procédant comme suit :

Nous choisissons : **Modules** → **CASTEP** → **Calculation**.



Puis **Setup** → **Task : Geometry Optimization** → **Quality : Ultra-Fine** → **Functional : GGA/PBE**. L'approximation choisie au calcul est l'Approximation de Gradient Généralisé (GGA) ou le fonctionnel d'échange-corrélation choisi est celui de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[3].

Puis nous choisissons sur la fenêtre **Properties**, les propriétés que nous souhaitons calculer, comme c'est présenté au-dessous :

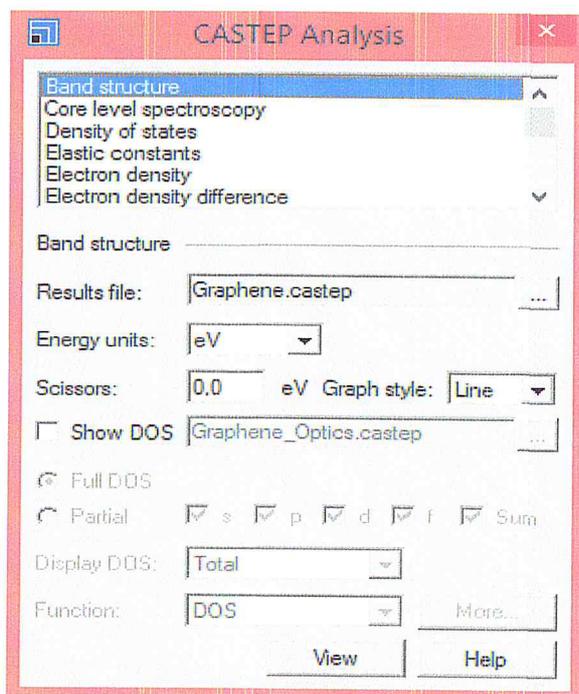


Finalement nous cliquons **Run**. En fait, cette étape dure quelques minutes à quelques heures tout dépend de la structure et une fois le calcul est terminé nous entamons la partie d'analyse.

3) Analyse CASTEP :

C'est l'étape la plus facile et la plus rapide, car elle donne directement les résultats obtenus par le calcul lancé précédemment. Pour que ces résultats seront affichés par Materials Studio, nous devons ajouter les étapes suivantes :

Module → **CASTEP** → **Analysis**, après s'affiche la fenêtre suivante :



et nous choisissons **Band structure** puis **View**.

De même, pour avoir la densité d'états partielle ou totale (**DOS** ou **PDOS**), nous la sélectionnons sur la liste des propriétés et nous cliquons **View**. Mais nous devons sélectionner d'abord le zone de Brillouin (figure III.2) si nous voulons avoir la densité d'états partielle.

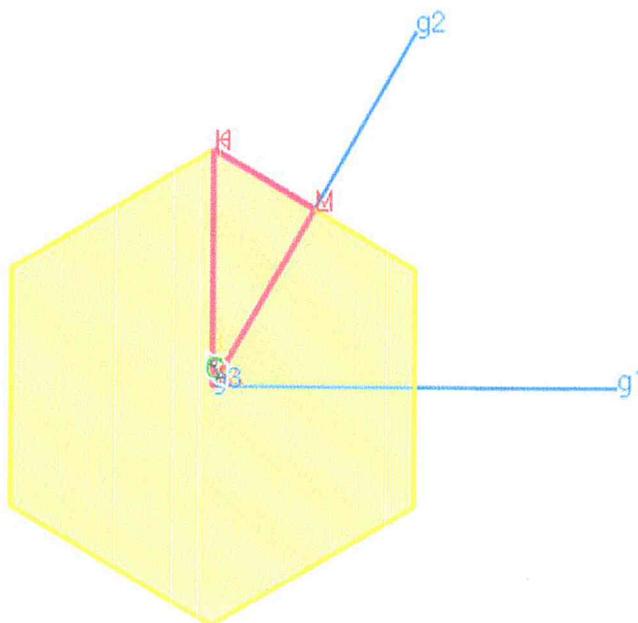
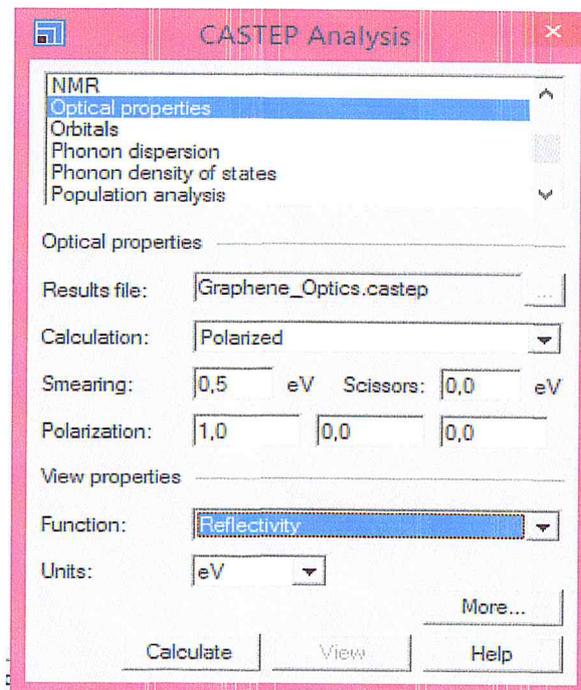


Figure III.3: Première Zone de Brillouin du graphène

Afin de trouver les propriétés optiques du graphène nous suivons également les étapes précédentes :

D'abord nous sélectionnons la zone de Brillouin puis nous choisissons : **Modules** → **CASTEP** → **Analysis**, nous obtenons la fenêtre **CASTEP Analysis**, nous sélectionnons **Optical properties** puis nous choisissons, par exemple, sur **Function** : **Reflectivity** et nous cliquons sur **Calculate** puis **View**, et là s'affiche le spectre de la réflectivité.

En effet, la même procédure a été suivie pour déterminer les spectres caractérisants les autres propriétés optiques.



Chapitre IV :
Résultats et discussions

1) Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales électroniques et optiques. Nos calculs théoriques ont été réalisés par le programme CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisée (GGA) paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [1].

2) Minimisation de l'énergie totale :

Avant de calculer les propriétés électroniques, structurales et optiques, nous avons procédé à l'optimisation géométrique de nos structure après le choix des principaux paramètres influençant la convergence de l'énergie totale des systèmes tels que : l'énergie de coupure E_{cutoff} et le nombre de point K-points. Donc, nous avons étudié la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure puis en fonction du nombre de k-points dans la zone réduite de Brillouin.

L'étude de la convergence est considérée suffisante lorsque l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} atteint un plateau. Les résultats des calculs effectués sur le graphène et le graphène dopé B montre que l'énergie totale commence à atteindre

Le plateau à partir de l'énergie de coupure 280 eV, dans notre cas nous avons choisis l'énergie 310 eV afin d'avoir une bonne optimisation pour un temps calculs pas trop long.

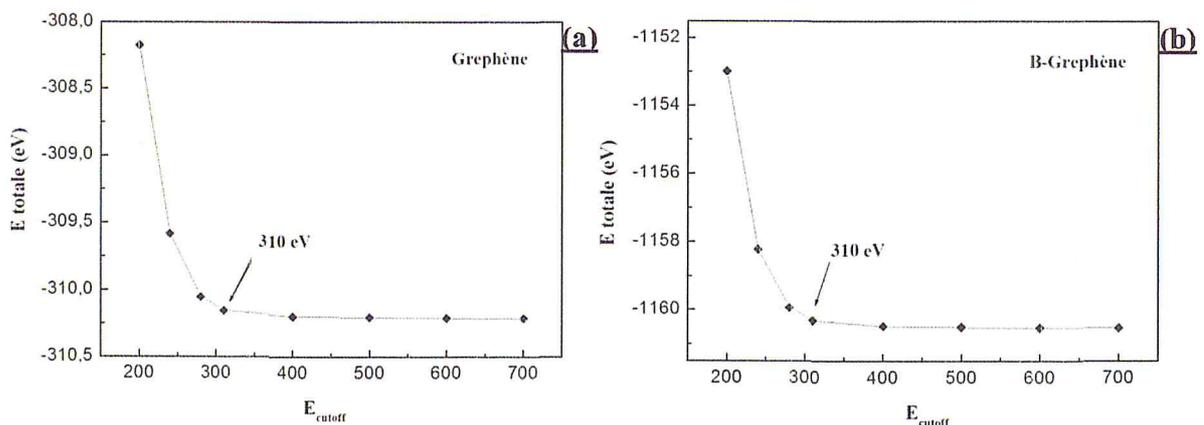


Figure IV.1: Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cutoff} (a) Graphène et (b) B-Graphène

Après le choix d'énergie $E_{\text{cut-off}}$, nous avons suivis la même procédure de convergence pour déterminer k-points (nombre de points choisi pour les calculs qui seront faite dans la première Zone de Brillouin). Le tracé de l'évolution de cette énergie totale est présenté sur la figure IV.2, où le processus de calcul se répète jusqu'à ce que la convergence totale atteigne une tolérance de 5.10^{-6} eV/atome, qui a été atteinte dès les premières valeurs de k-points, c'est la raison pour laquelle nous avons choisis k-points medium ou fine qui correspondent aux valeurs situées sur le plateau d'énergie totale observé sur la figure IV.2.

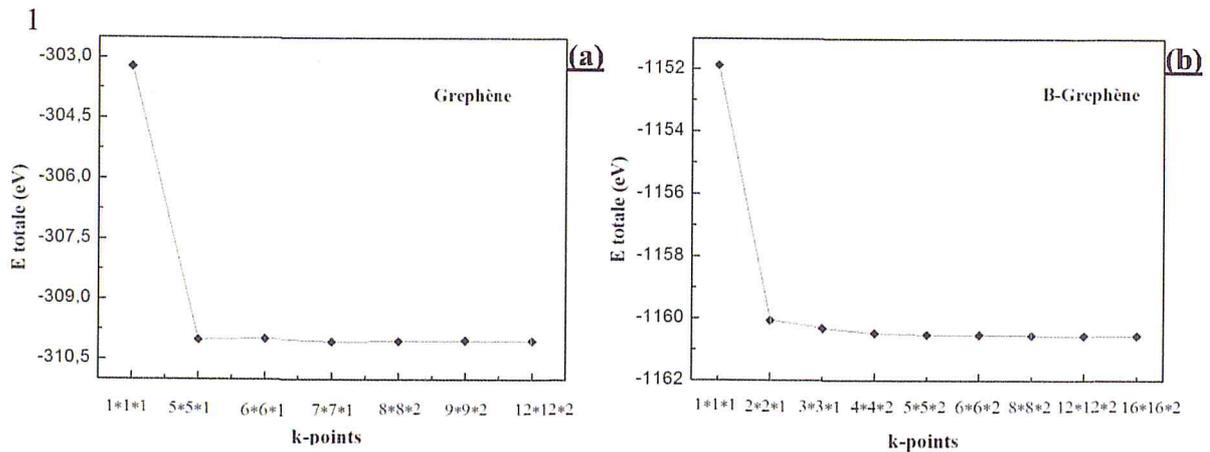


Figure IV.2: Convergence de l'énergie totale en fonction de k-points (a) Graphène et (b) B-Graphène.

3) Propriétés électroniques du graphène

3.1) Structure de bande

Pour déterminer la structure de bande d'un matériau, il faut trouver la correspondance entre énergie et vecteur d'onde en tout point de la première zone de Brillouin. Les figures IV-3 et -4 présentent les structures de bandes du graphène et du graphène dopé Bore calculées le long des lignes de haute symétrie. Ces structures de bande ont été calculées à l'aide du programme CASTEP pour les paramètres de maille optimisés (c-à-d à l'équilibre).

Les structures de bandes du graphène pur et graphène dopé Bore (B-Graphène) de 12.5% présentent une énergie de gap de 0 eV pour graphène non dopé, ce qui est en accord avec la littérature [2]. Cependant, nous avons remarqué que le B-Graphène (12.5%) présente la structure d'un semiconducteur de gap direct où la largeur de la bande interdite a été estimée à 0.62 eV. Au premier lieu, le niveau de Fermi a été localisé au-dessous de la bande interdite,

ce qui indique que le semiconducteur est de type p. Ce résultat est en accord avec les propriétés du B ($2s^22p^1$), car il a un électron de moins par rapport au C ($2s^22p^2$). De ce fait, en dopant le graphène par le bore qui produira un trou comme porteur de charge, ce trou supplémentaire entraîne le déplacement de la bande interdite vers le haut et par conséquent, l'obtention du graphène dopé de type-p [3].

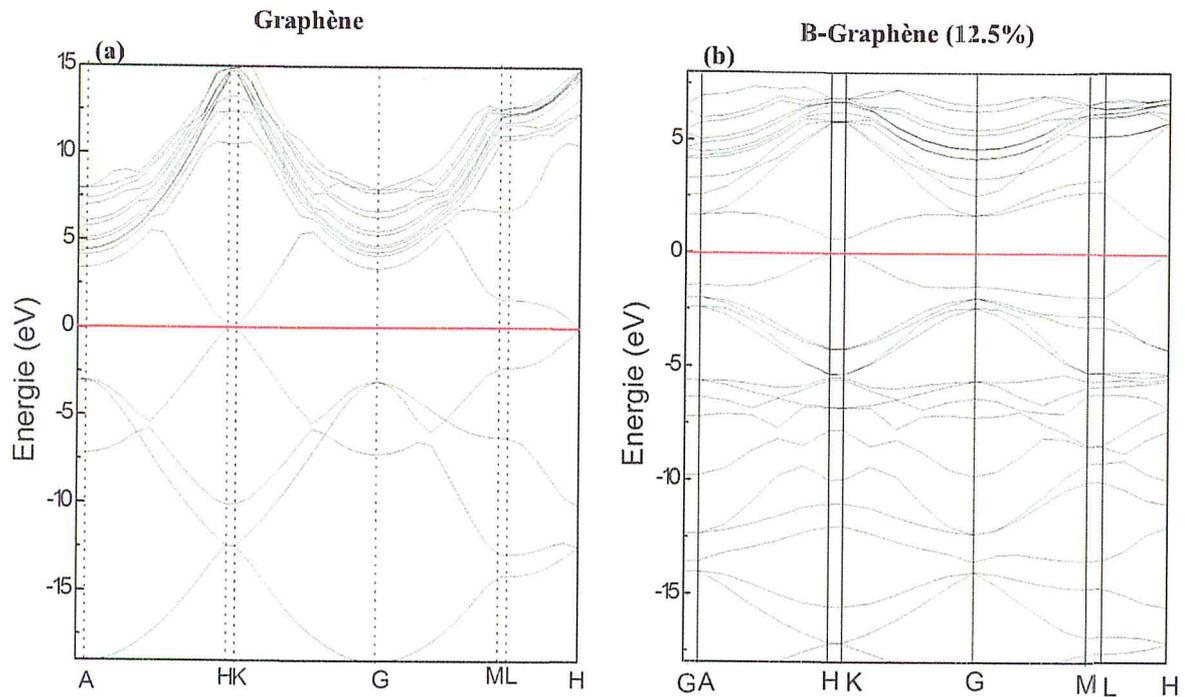


Figure IV.3: Structures de bandes (a) du graphène et (b) du graphène dopé au Bore (12.5%)

L'étude de l'effet du dopage du graphène sur la structure de bande est présentée sur la figure IV-4, pour des taux de dopage de 3.125, 18.5 et 25%. Les trois structures présentent un comportement semiconducteur de gap direct. Les valeurs des énergies de gap obtenues par l'approximation GGA-PBE présentent une dépendance avec le taux de dopage et sont respectivement 0.19, 1.27 et 1.19 eV.

Le comportement semiconducteur de type -p lié au graphène dopé au Bore a été confirmé : expérimentalement, par N.M. Uday et al [4] et théoriquement, par Sugata Mukherjee et T. P. Kaloni [3].

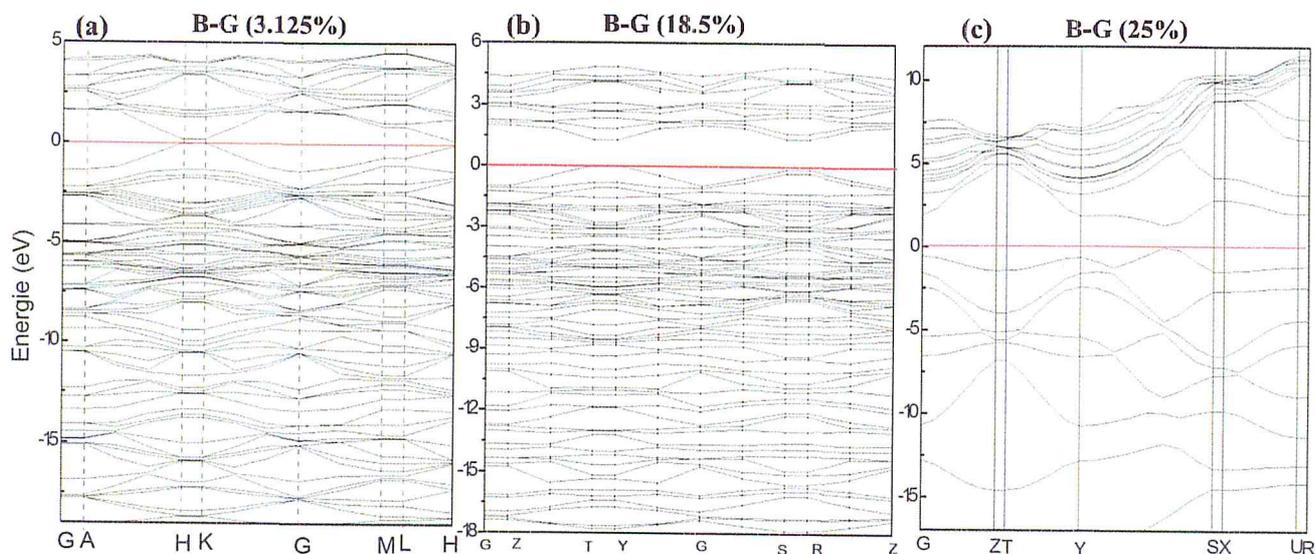


Figure IV.4: Structures de bande du graphène dopé au Bore : Taux de dopage (a) 3.125 %, (b) 18.5 % et (c) 25 %.

La figure IV.5 montre la variation de E_g en fonction de taux de dopage. Nous avons remarqué que cette énergie croît linéairement en fonction du taux de dopage entre 0 et 18.5%.

Ces résultats peuvent être utiles pour la conception des écarts de bandes modulables pour les dispositifs électroniques à base de graphène.

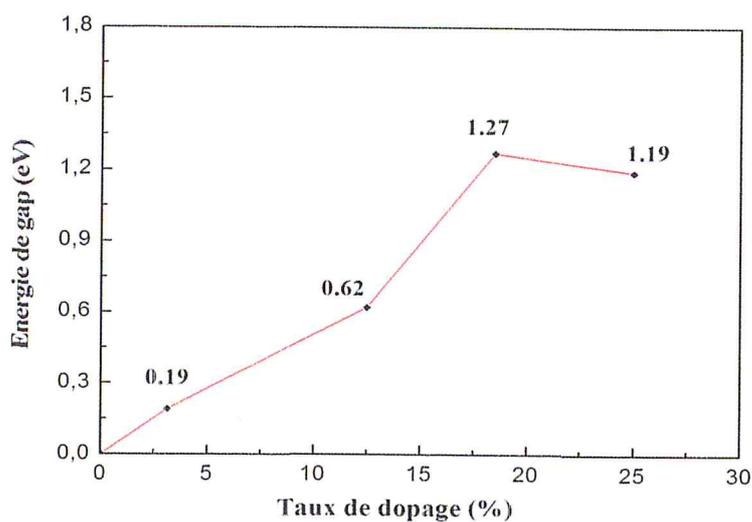


Figure IV.5 : Énergie de gap B-Graphène en fonction du taux de dopage

3.2) Densité d'états partielle (PDOS)

Sur la figure IV.6, de -20 à 10 eV, nous présentons les densités d'états partielles (PDOS) du graphène non dopé, sur laquelle on remarque que, aux alentours du niveau de Fermi, seul le TDOS et les orbitales 2p au PDOS présentent des pics significatifs et intenses. Cependant, la contribution du spectre caractérisant l'orbitale s est très faible au TDOS. Cela signifie que la densité d'état du graphène est essentiellement déterminée par les électrons des orbitales 2p.

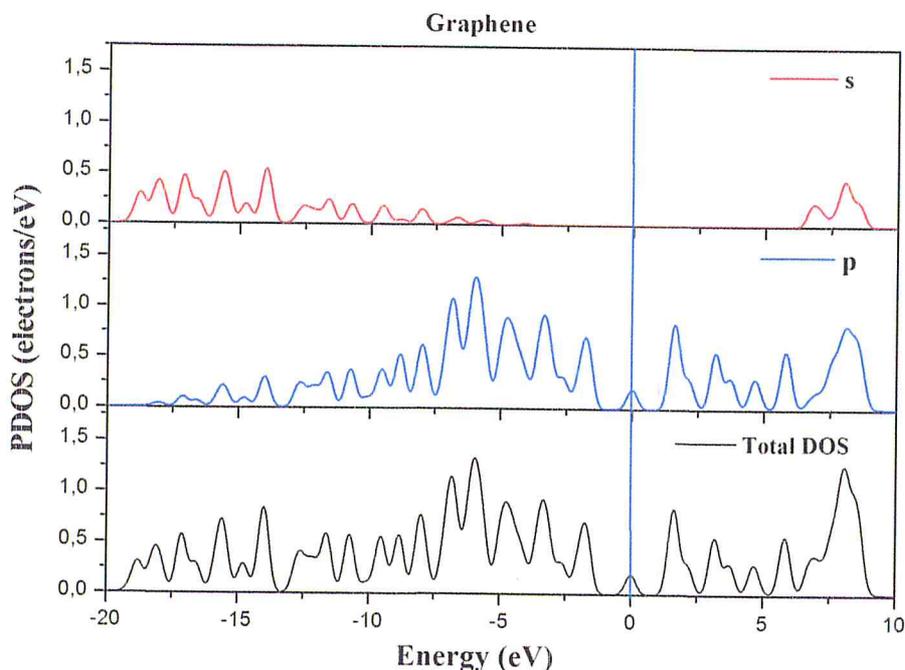


Figure IV.6 : Densité d'états électroniques du graphène pur en fonction de l'énergie

La figure IV-7 présente les densités d'états partielles (PDOS) et totale (TDOS) du graphène du graphène dopé B (12.5%) où nous analysons la contribution de chaque atome au DOS totale. Le niveau de Fermi est pris comme étant l'origine des énergies de ces spectres. Nous avons trouvé que la densité d'états autour de niveau de Fermi E_F résulte de la contribution des états p de B (la bande π de l'orbite P_z -orbitale moléculaire anti-liante) et de la contribution des états p du C (la bande π^* de l'orbite P_z - orbitale moléculaire liante) qui s'hybrident entre eux. La figure montre ainsi, l'écart de bande interdite qui est visible sur les spectres TDOS et PDOS [5] de cette structure.

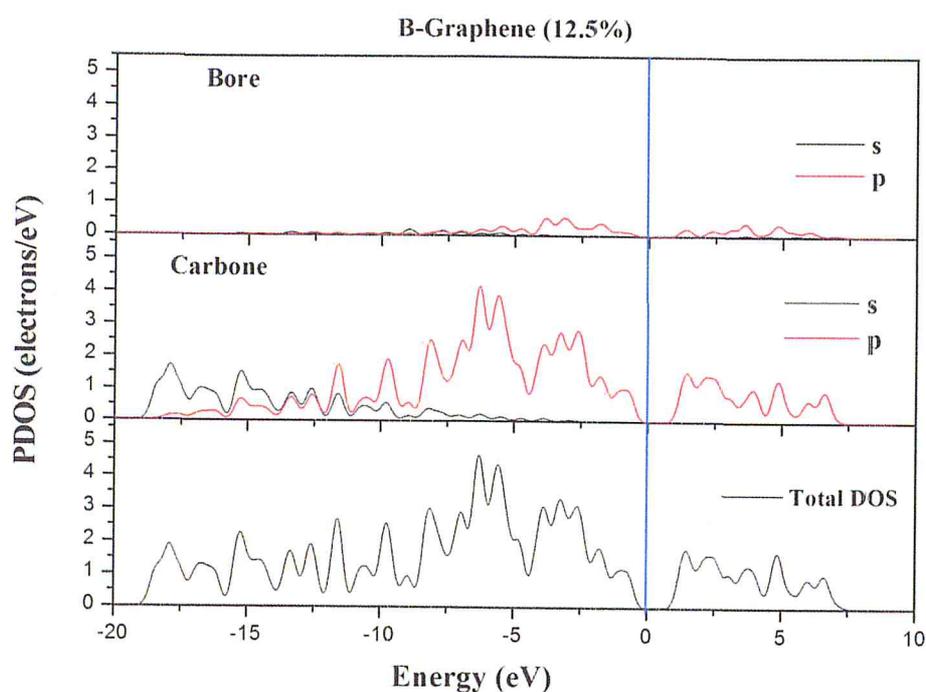


Figure IV.7 : Densité d'états électroniques du graphène dopé au bore (12.5%)

4) Propriétés structurales

Tous les calculs de la structure n'ont été effectués qu'après la minimisation de l'énergie totale des structures. La figure suivante présente la structure du graphène pur et graphène dopé bore (12.5%)



Figure IV.8: a) la structure du graphène pur. b) la structure du graphène dopé bore (12.5%)

Aux propriétés structurales, nous avons mesuré les paramètres de maille et les modifications apportées sur elles par le dopage de la structure. Nous avons également comparé la longueur des liaisons C-C et C-B de nos structures pour les différents taux de dopage. Les valeurs de ces paramètres liées au graphène dopé et non dopé sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1: Paramètres de maille et longueurs des liaisons en fonction du taux de dopage du graphène.

Taux de dopage (%) B graphène	Paramètres de mailles (Å)						Longueur des liaisons (Å)		
	a		b		α		C-B	C-C (p)	C-C (L)
	Contient un atome de bore	Sans atome de bore	Contient un atome de bore	Sans atome de bore	Contient un atome de bore	Sans atome de bore			
0	2.464		2.464		60°		-	1.423	-
3.125 %	2.523	2.559	2.523	2.559	60.03°	60°	1.508	1.431	1.453
5.55 %	2.526	2.52	2.526	2.52	60.117°	59.72°	1.505	1.434	1.452
12.5 %	<u>2.519</u>	2.51	<u>2.519</u>	2.51	60.242°	60°	<u>1.496</u>	<u>1.431</u>	1.46
18.75 %	<u>2.51</u>	2.519	<u>2.51</u>	2.519	<u>64.109°</u>	61.47°	1.564	1.449	1.448
25 %	2.599	2.489	2.599	2.489	62.85°	60.22°	1.566	<u>1.433</u>	-

Les résultats présentent un changement aux paramètres de mailles et aux longueurs de liaisons par rapport au taux de dopage. Nous avons remarqué que les paramètres de mailles a et b augmentent dans la cellule primitive qui contient un atome de bore. Cependant, ces paramètres diminuent pour la cellule primitive sans l'atome de carbone. Nous avons remarqué également que la longueur des liaisons C-B et des liaisons C-C(p) (c.-à-d. voisine à la liaison C-B) augmente en fonction du taux de dopage. Par contre, la longueur des liaisons C-C(L) (loin de la liaison C-B) diminue en fonction du taux de dopage.

5) Propriétés optiques

A l'aide de CASTEP, nous avons calculé les différentes propriétés optiques du graphène tel que l'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, la conductivité et la fonction diélectrique. L'étude de ces propriétés permet de mieux comprendre la structure électronique qui peut trouver des applications potentielles dans les domaines optoélectroniques et dans l'industrie des semi-conducteurs. Les propriétés optiques peuvent être obtenues à partir de la fonction diélectrique complexe, $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$; comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre 2. La partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ peut être calculée à l'aide des états électroniques occupés et non occupés du matériau. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est dérivée de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ par la transformation de Kramers-Kronig. En outre, les autres paramètres optiques tels que, le coefficient d'absorption α , l'indice de réfraction complexe, la réflectivité R et la conductivité σ sont aussi calculés à l'aide de la partie imaginaire de la fonction diélectrique [6].

5.1) Fonction diélectrique et Absorption :

Les figures IV.9 et IV.10 représentent la fonction diélectrique et l'absorption du graphène et du graphène dopé au Bore (pour différents taux de dopage), dans la gamme d'énergie de l'onde électromagnétique comprise entre 0 et 25 eV.

Nous observons à partir des spectres représentant la partie réelle (a) et la partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique, que la constante statique $\epsilon_1(0)$ du graphène est proche de 1.53 (cette valeur a été estimée théoriquement par Pooja Rani et al [7] à 1.25). Cette constante prend les valeurs 1.5, 1.3 et 1.98 pour les taux de dopage du graphène, respectivement, de 5.55, 12.5 et 25%. Ces valeurs augmentent lentement en fonction de l'énergie puis elles diminuent fortement ensuite elles augmentent de nouveau, lentement, jusqu'à une constante $\epsilon_1(\omega)$ au alentour de 0,99 pour $E > 17$ eV dans le cas du graphène dopé.

Le spectre de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique lié au graphène se compose d'un pic très intense aux faibles énergies (jusqu'à 5 eV) et de deux autres pics larges qui se situent aux alentours de 13.5 et 15.8 eV. L'origine de ces pics a été attribuée aux transitions inter-bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ et $\sigma \rightarrow \sigma^*$, respectivement, selon les interprétations données par Marinopoulos et al [8].

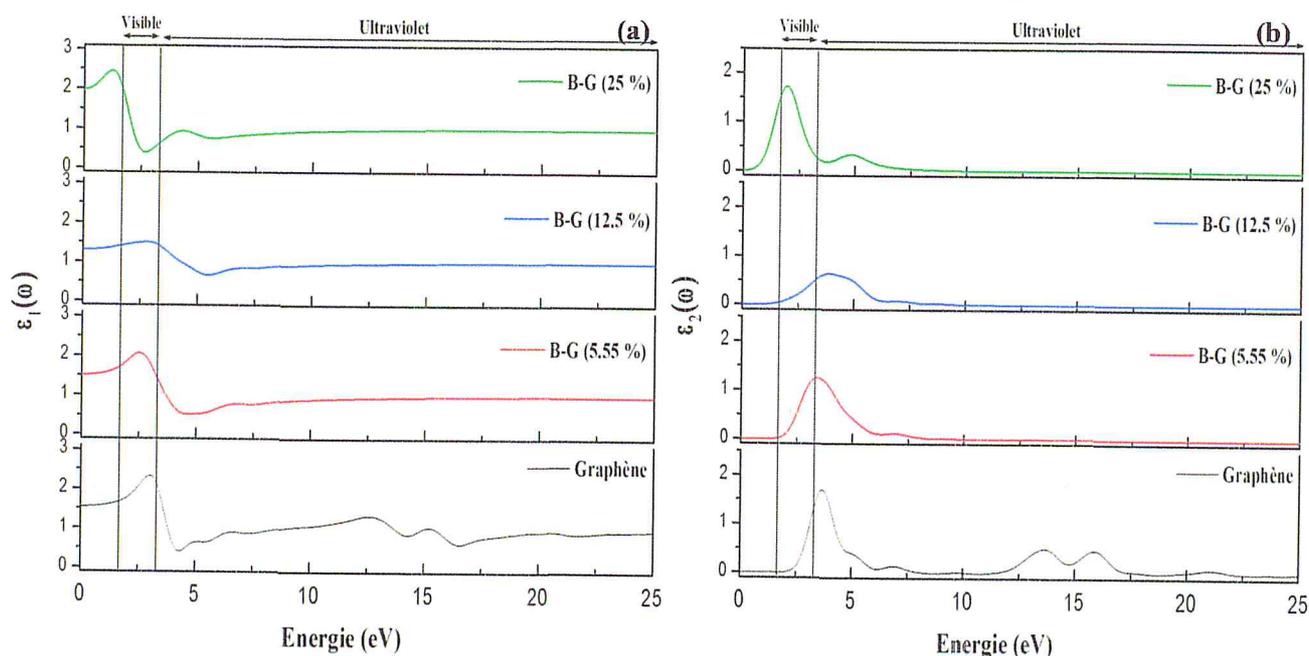


Figure IV.9: Fonction diélectrique (a) $\epsilon_1(\omega)$ et (b) $\epsilon_2(\omega)$, du Graphène, pour différent taux de dopage, en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

Pour le graphène dopé au bore, ces pics dans l'UV disparaissent et $\varepsilon_2(\omega)$ devient nulle pour $E > 8.51$ eV. Il est à noter que la valeur $\varepsilon_1(\omega) > 0$ et $\varepsilon_2(\omega) = 0$ signifie que la région est une zone transparente pour les ondes électromagnétiques dans cette gamme d'énergie. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Pooja Rani et al [7].

En fait, il est connu, dans le cas général, que la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspond à une absorption de la lumière par les matériaux [7]. En effet, les spectres d'absorption de nos structures ont la même allure que ceux de $\varepsilon_2(\omega)$. Ce qui mène à une interprétation similaire de ces deux paramètres. Nous notons que le principal pic d'absorption diminue en intensité et shift vers les plus hautes énergies pour les forts taux de dopage. Nous avons remarqué que pour un taux de dopage de 25%, il y a l'apparition d'un pic dans le visible qui indique que le graphène dopé absorbe dans le visible. Pooja Rani et al [7] ont observé la présence de ce pic pour un taux de dopage de 75%.

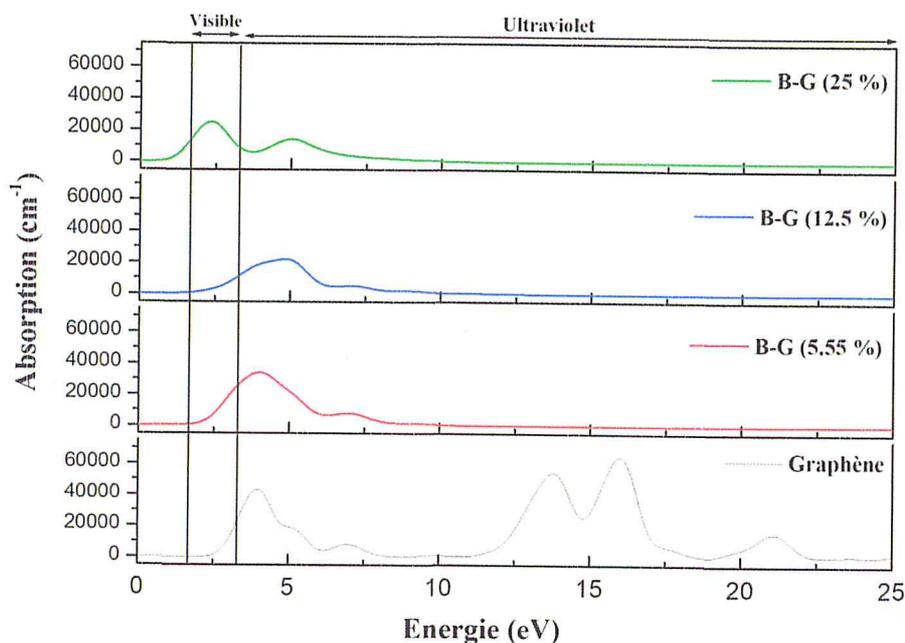


Figure IV.10 : Absorption du B-Graphène, pour différent taux de dopage, en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

5.2) Réflectivité et conductivité

La figure IV.11 expose les spectres de réflectivité en fonction de l'énergie. Les spectres montrent que la réflectivité R est nulle lorsque $E > 8.51$ eV, ce qui confirme que le B-

graphène est transparent dans l'UV pour cette gamme d'énergie. Nous avons remarqué aussi la présence d'un pic de réflectivité dans l'UV qui shift vers les plus hautes énergies et qui diminue en intensité lorsqu'on augmente le taux de dopage du graphène. Nous avons remarqué aussi l'apparitions d'un nouveau pic pour le taux de dopage de bore de 25%. Dans tous les cas, cette réflectivité reste faible et ne dépasse pas les 10% de la lumière incidente.

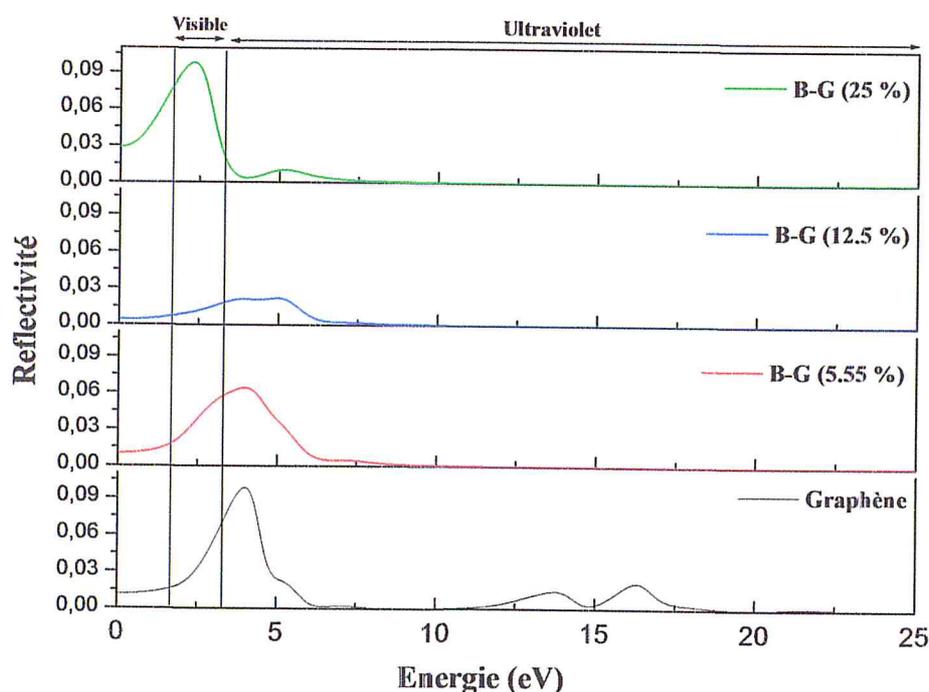


Figure IV.11: Réflectivité du B-Graphène, pour différent taux de dopages, en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

Sur la figure IV.12, les spectres de la conductivité montrent la modification qui a été apportée sur la conductivité sous l'effet du dopage et qui dépend aussi de la fréquence de l'onde électromagnétique. Cette dépendance est la caractéristique de base pour l'utilisation de ces matériaux pour la réalisation des dispositifs optoélectroniques. Les courbes sont similaires à ceux de l'absorption qui sont présentées sur la figure IV.10. Nous avons remarqué que l'emplacement des pics sont les mêmes avec ceux de l'absorption. Ce qui montre qu'il y a une conductivité différente de zéro là où il y a une absorption de l'OEM.

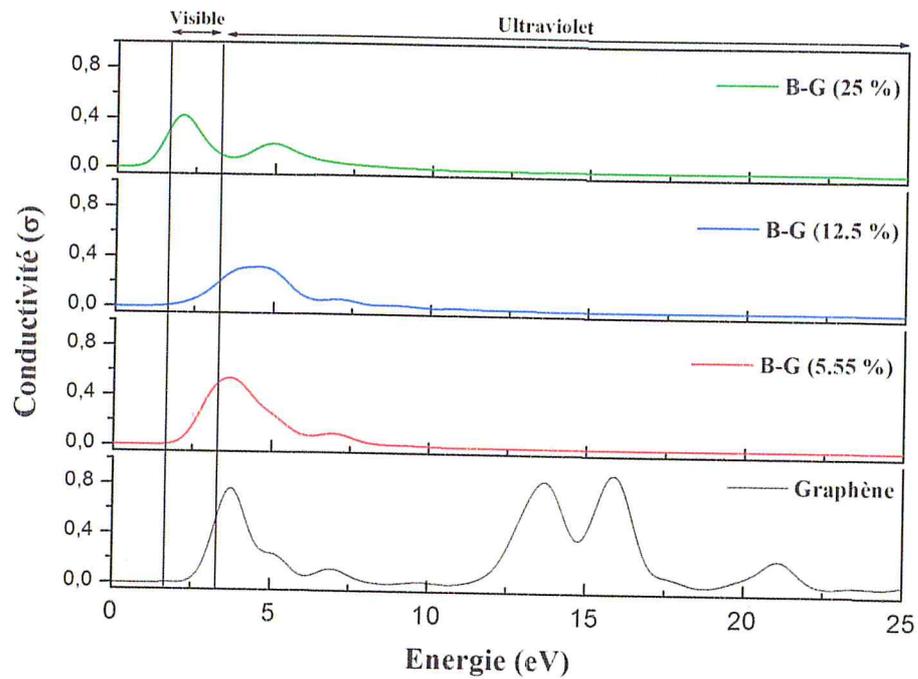


Figure IV.12 : Conductivité du graphène pour différents taux de dopages au B, en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

5.3) Indice de réfraction complexe :

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction constituant l'indice complexe sont présentés sur la figure IV.13 (a).

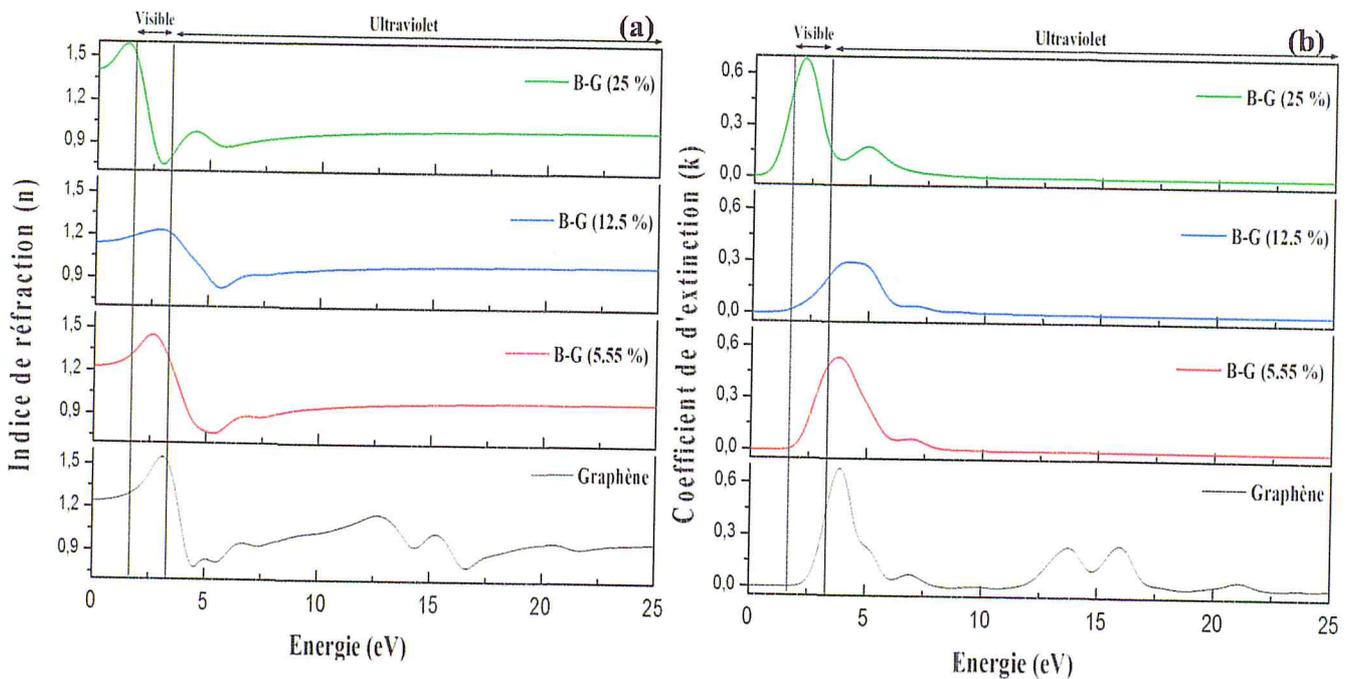


Figure IV.11 : Indice de réfraction (a) et coefficient d'extinction (b), pour différents taux de dopages du graphène, en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique.

L'indice de réfraction statique (n) est évalué à 1.24 pour le graphène non dopé et de 1.22, 1.14 et 1.4 pour le graphène dopé au bore correspondant, respectivement, à un dopage de 5.55, 12.5, et 25%. Au régime variable, pour le graphène non dopé, cet indice montre une variation en fonction de la pulsation de l'onde électromagnétique, sur toute la gamme comprise entre 0 et 25 eV. Cependant, pour le graphène dopé, n varie dans la gamme 0 à 5.7 eV puis il se stabilise aux alentours de 0.98 pour les trois taux de dopage.

La figure IV.13. (b) montre le coefficient d'extinction (k) du graphène dopé pour différents taux de dopage de B comparé au graphène pur. Nous avons remarqué que l'indice d'extinction montre la présence de trois principaux pics dans l'UV à 3.8, 13.7 et à 15.9 eV où la valeur de cet indice est différente de 0, ce qui indique que le graphène n'est pas transparent à la lumière UV. Pour le graphène dopé, seul le pic de 3.8 eV qui persiste et les deux autres s'aplatissent en donnant une valeur nulle à k . Cela signifie que le dopage du graphène par le Bore le rend visible sur une large gamme de la lumière UV. Nous avons remarqué également l'apparition d'un pic dans le visible, à 2.1 eV, pour le dopage le plus élevé (25%).

Conclusion générale

Conclusion générale

La structure électronique, les propriétés structurales et les propriétés optiques du graphène dopé au Bore sont étudiées théoriquement en fonction du taux de dopage par l'utilisation de la théorie fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé le programme CASTEP pour calculer et analyser les propriétés de nos structures. Les résultats montrent que la structure géométrique du graphène dopé Bore a changé de manière significative par rapport à celle du graphène pur, comme le montrent les modules des vecteurs primitifs et l'angle entre eux pour chaque structure par rapport à la structure hexagonale idéale du graphène. En particulier, les structures de bande indiquent que le graphène dopé au Bore est un semi-conducteur de type-p d'un écart de bande direct modulable en fonction du taux de dopage. Un écart de bande compris entre 0 et 0.62 eV a été obtenu pour un taux de dopage compris entre 0 et 12.5 %, un résultat comparable avec ceux de la littérature.

En outre, les propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction complexe, la réflectivité et la conductivité sont analysés en détail. Les résultats montrent que, l'intensité des pics d'absorption diminue avec un taux de dopage élevé et le pic d'absorption principal (aux alentours de 4eV) disparaît presque pour un taux de 25%, plus l'apparition d'un pic d'absorption dans le visible. Des observations similaires ont été remarquées sur les autres paramètres optiques qui montrent la dépendance de ces derniers du taux de dopage.

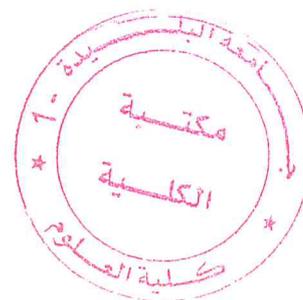
Nous pouvons conclure que le dopage B du graphène peut altérer les propriétés optiques de notre structure de base, graphène pur. Nos résultats suggèrent d'autres travaux de recherches théoriques et expérimentales qui pourraient conduire à une large application du graphène dans le domaine de l'optoélectronique, où l'absorption dans la région visible est nécessaire. Le choix du dopage au bore était dans le but d'avoir un semi-conducteur de type p.

En fait, ce nouveau matériau a le potentiel de diverses applications, ceux qui nous intéressent le plus c'est leur utilisation pour la conception des composants optoélectroniques et les détecteurs de gaz qui fait l'objet de deux sujets de Master à venir.

Références

Références de l'introduction

- [1] P.R. Wallace, Phys. Rev., 71, 622, (1947)
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, Nature 318, 162 (1985).
- [3] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and a a Firsov, Science 306, 666 (2004).
- [5] S. Morozov, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J. Jaszczak, and a. Geim, Phys. Rev. Lett. 100, 016602 (2008).
- [6] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, Solid State Commun. 146, 351 (2008).
- [7] R. R. Nair, P. Blake, a N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and a K. Geim, Science 320, 1308 (2008).
- [8] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Science 321, 385 (2008).
- [9] A. a Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, Nano Lett. 8, 902 (2008).
- [10] Zhang, Y.H., Chen, Y.B., Zhou, K.G., Liu, C.H., Zeng, J., Zhang, H.L. and Peng, Y. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. Nanotechnology, 20 (18). Art. No.185504 (2009).
- [11] Yan Chu, thèse « computational studies of electronic structure of doped graphene, New Jersey Institute of Technology, Newark, May 2015.



Références du chapitre I

- [1] Eléonore MOREAU, «Elaboration de graphène par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation», thèse de doctorat, Université Lille 1, Sciences et Technologies, page 10, 2012.
- [2] J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W.A. de Heer, P.N. First, E.H. Conrad, C.A. Jeffrey, C. Berger, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 143106, (2006).
- [3] U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, and K. Heinz, *Surf. Rev. Lett.* 6, 1129 (1999).
- [4] François Varchon, «Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium», thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier – Grenoble, (2009).
- [5] P. R. Wallace, *Phys. Rev.*, 9 ; 71, (1947).
- [6] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, and K. L. Shepard, “Current saturation in zero-bandgap, topgated graphene field-effect transistors,” *Nature Nanotech*, vol. 3, pp. 654–659, Sept 2008.
- [7] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂,” *Nature Nanotech*, vol. 3, pp. 206–209, Jan 2008.
- [8] Hohenberg, Pierre; Walter Kohn (1964). "Inhomogeneous electron gas". *Physical Review* 136 (3B): B864–B871.
- [9] X. Wu, X. Li, Z. Song, C. Berger, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 136801, (2007).
- [10] M.L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 97, 266405, (2006).
- [11] J. Hass, F. Varchon, J.E. Mill'an-Otoya, M. Sprinkle, W.A. de Heer, C. Berger, P.N. First, L. Magaud, E.H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 125504, (2008).
- [12] Vaari J, Lahtinen J and Hautijärvi P “The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co (0001)” *Catal. Lett.* 44, 43-9, 1997.
- [13] Ueta H, Saida M, Nakai C, Yamada Y, Sasaki M and Yamamoto S “Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam”, *Surf. Sci.* 560 183-90, 2004.
- [14] Coraux J, N'Diaye A T, Busse C and Michely T “Structural coherency of graphene on Ir(111)” *Nano Lett.* 8 565-70, 2008.
- [15] Vázquez de Parga A L, Calleja F, Borca B, Passeggi M C G, Hinarejos J J, Guinea F and Miranda R “Periodically Rippled Graphene: Growth and spatially Resolved Electronic Structure” *Phys. Rev. Lett.* 100, 56807, 2008.
- [16] Madden H H “Interaction of carbon monoxide with (110) nickel surfaces” *J. Chem. Phys.* 58 3401, 1973.

- [17] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S and Kong J “Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition” *Nano Lett.* 9 30-5, 2009.
- [18] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L and Ruoff R S “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils” *Science*, 324, 1312-4, 2009.
- [19] Uday Narayan Maiti, et. Al “Chemically Modified/ Doped Carbon Nanotubes & Graphene for Optimized Nanostructures & Nanodevices”. *Advanced Materials* 26: 40-67,(2014).
- [20] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V. & Firsov, A. A., 'Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene', *Nature* 438(7065), 197-200 (2005).
- [21] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A., 'Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films', *Science* 306(5696), 666-669 (2004).
- [22] Novoselov, K. S.; Jiang, Z.; Zhang, Y.; Morozov, S. V.; Stormer, H. L.; Zeitler, U.; Maan, J. C.; Boebinger, G. S.; Kim, P. & Geim, A. K., 'Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene', *Science* 315(5817), 1379(2007).
- [23] Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R. & Geim, A. K., 'Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene', *Science* 320(5881), 1308 (2008).
- [24] Blake, P.; Brimicombe, P. D.; Nair, R. R.; Booth, T. J.; Jiang, D.; Schedin, F.; Ponomarenko, L. A.; Morozov, S. V.; Gleeson, H. F.; Hill, E. W.; Geim, A. K. & Novoselov, K. S., 'Graphene-Based Liquid Crystal Device', *Nano Letters* 8(6), 1704-1708 (2008).
- [25] Wang, X.; Zhi, L. & Mullen, K., 'Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells', *Nano Letters* 8(1), 323-327 (2008).
- [26] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W. & Hone, J., 'Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene', *Science* 321(5887), 385 -388 (2008).
- [27] Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G. & McEuen, P. L., 'Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets', *Nano Letters* 8(8), 2458 -2462 (2008).
- [28] Chen, J. -H.; Ishigami, M.; Jang, C.; Hines, D.; Fuhrer, M. & Williams, E., 'Printed Graphene Circuits', *Advanced Materials* 19(21), 3623 -3627 (2007).
- [29] Richard Van Noorden. Chemistry: The trials of new carbon [J]. *Nature* , 2011 ,469: 14.

Références du chapitre II

- [1] Saad Saoud Fatima, « Contribution à l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés physiques de ZnO : calculs ab-initio », Université Ferhat Abbas-Sétif, Page 6, (2010).
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **84**, 361 (1926).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, **84** (1927) 457.
- [4] Samira CHELLI, « Etude des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $Ba_xSr_{1-x}S$, $Ba_xSr_{1-x}Se$ et $Ba_xSr_{1-x}Te$ », thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, page 12, 2015.
- [5] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev B* **43** (1991) 8861.
- [6] J. Zhu, W. X. Wang, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 8887.
- [7] G. E. Engel and R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7876.
- [8] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **137**, 1697 (1965).
- [9] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Roy. Soc.* **23**, (1927) 542.
- [10] E. Fermi. *Z. Phys.* **48**, (1928) 73.
- [11] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, (1964) 864.
- [12] W. Khon, *Review of Modern Physics*, Vol 71 N°5, The Nobel foundation 1253 (1998).
- [13] J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F* **4**, 1170 (1974).
- [14] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [15] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Phys Rev. Lett.*, **45**, 566-569 (1980).
- [16] J. P. Perdew, Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B* **45**, 13244-13249 (1992).
- [17] J. P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B* **23**, 5048-5079 (1981).
- [18] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", *Phys. Rev. B* **59**, 7413-7421 (1999).
- [19] [BIOVIA Materials Studio overview](#) : BIOVIA website.
- [20] CASTEP. User's manual (2005).
- [21] Shen Xuechu, *Semiconductor, Optical properties*, Science Press 1992.

Références du chapitre III

- [1] Zhang, Y.H., Chen, Y.B., Zhou, K.G., Liu, C.H., Zeng, J., Zhang, H.L. and Peng, Y. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*, 20 (18). Art. No.185504 (2009).
- [2] Yan Chu, thèse « computational studies of electronic structure of doped graphene, New Jersey Institute of Technology, Newark, May 2015.
- [3] J. P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B* 23, 5048-5079 (1981).

Références du chapitre IV

- [1]: J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865.
- [2] Eléonore MOREAU, «Elaboration de graphène par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation», thèse de doctorat, Université Lille 1, Sciences et Technologies, page 12, 2012.
- [3] Sugata Mukherjee and T. P. Kaloni "Electronic Properties of Boron and Nitrogen doped graphene: A first principles study. *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (8), 1059 (2012).
- [4] Uday, N.M. and al, Chemically modified/ doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices. *Advanced Materials* 26: 40-67 (2014).
- [5] Katsnelson, M. I., & Katsnel'son, M. I.. *Graphene: Carbon in two dimensions*. Cambridge University Press (2012).
- [6] Y. Li, Z. Zhou, P. Shen, and Z. Chen, Spin Gapless Semiconductor-Metal-Half-Metal Properties in Nitrogen-Doped Zigzag Graphene Nanoribbons, *ACS Nano* 3, 1952(2009).
- [7] Pooja Rani, Girija S. Dubey and V.K. Jindal, DFT Study of optical properties of pure and doped graphene, *Physica E* 62, 28–35 (2014).
- [8] A. G. Marinopoulos, Lucia Reining, Angel Rubio, and Valerio Olevano, *Phy. Rev. B* 69, 245419 (2004).

