

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. Mira Bejaia



Département de physique

MEMOIRE

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

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

**Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques
du silicene et silicane**

Réalisé par:

HAMCHAOUI Riadh

LASMI Anis

Soutenu le 12/10/2020 devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Qualité
MAHTOUT	Sofiane	Président
BOUFALA	Khaled	Examineur
REZOUALI	Karim	Encadreur

Année Universitaire : 2019 / 2020

Remerciements

*Nous tenons à remercier DIEU, de nous avoir mis sur le droit chemin
et de*

nous avoir éclairé la voie du savoir.

*Un grand merci à notre encadreur Mr REZOUALI Karim, pour ses
conseils, sa compréhension et sa gentillesse durant tout le long de
mon mémoire, ainsi pour ses qualités humaines remarquables.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les
professeurs*

qui nous ont enseigné.

*Nous remercions les membres de jury qui m'ont fait l'honneur de
bien*

vouloir examiner ce travail.

*Enfin, nous tenons à remercier aussi toutes les personnes
qui ont participé de*

près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Je dédie ce minuscule travail à :

Mes chers parents ;

Mes frères : aïssam et amine

Ma sœur : amel

*Tous mes ami(e)s en particulier ; farouk, yakoub,
anis, atman*

Tous ceux qui me sont cher(e)s;

Tous mes enseignants ;

Tous mes camarades et collègues d'études.

H. Riadh

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références	2
1.1 Le graphène	4
1.1.1 Le graphène	4
1.1.2 Production du graphène	4
1.1.3 Propriétés structurales et électronique	5
1.1.4 Les propriétés optiques	6
1.1.5 Applications	7
1.1.6 Inconvénients	8
1.2 Le silicene	8
1.2.1 Découverte.....	8
1.2.2 Propriétés électroniques et structurales	8
1.2.3 Structure de bande.....	10
1.2.4 Propriétés optiques.....	12
1.3 Le germanene	14
1.3.1 Propriétés structurales et électroniques	14
1.3.2. Propriétés optiques.....	15
1.4 Les dichalcogénures de métaux de transition.....	17
1.4.1 De la molybdénite à la monocouche atomique.....	17
1.4.2 Structure de bandes électroniques	18
1.4.3 Propriétés optiques.....	19
Références	21
2. 1 Problème des systèmes à plusieurs corps.....	25
2. 2 Approximation de Born-Oppenheimer	25
2. 3 La DFT	26
2. 3. 2 Origine de la DFT	27
2. 3. 3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	27
2. 3. 4 Méthode Kohn-Sham :.....	28
2. 4 Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation	30
2. 4. 1 Approximation de la densité locale (LDA)	30
2. 4. 2 Approximation de gradient généralisé (GGA).....	31
Références	32
3.1 Simulation.....	34
3. 3 Dynamique moléculaire ab-initio.....	35

3. 4 Méthodes ab-initio	36
3. 4. 1 Les pseudopotentiels	36
3. 4. 2 Construction du pseudopotentiel.....	37
3. 4. 3 Conditions de la construction d'un pseudopotentiel.....	39
3. 5 Quantum Espresso.....	39
3. 5. 2 Applications	39
Références	41
4. 1 Introduction.....	43
4. 2 Propriétés structurales:.....	44
4. 3 Propriétés électroniques	46
4. 4 Propriétés optiques	48
Références	50
Conclusion Générale.....	52

Liste des figures:

Chapitre I

Figure 1.1: Structure en nid d'abeille du graphène

Figure 1.2 : Relation de dispersion de la bande π et π^* d'une monocouche de graphène. Le zoom au point **K** de la zone de Brillouin hexagonale montre une dispersion conique

Figure 1.3 – (a) La transmittance d'une monocouche ($1 - \pi \alpha$) et bicouche ($1 - 2\pi\alpha$) de graphène en fonction de la longueur d'onde λ . (b) Processus d'excitation responsables de l'absorption de lumière dans le graphène.

Figure 1.4 Présente la structure générale du graphène et du silicene, mais le silicene a un pseudo structure bidimensionnelle.

Figure 1.5: La zone Brillouin de silicene.

Figure 1.6: Structure de band du silicene.

Figure 1.7: La partie réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) calculée de la permittivité de (a) du silicene et (b) du graphène. Les panneaux supérieur, central et inférieur représentent le parallèle, contributions perpendiculaires et totales des fonctions diélectriques respectivement.

Figure 1.8: Les spectres d'absorption optique de (a) silicene et (b) graphène

Figure 1.9 Vue de dessus de la structure de germanene (b) et vue de côté (d).

Figure 1.10 Structure des bandes de graphène (a) et de germanene (b).

Figure 1.11 Coefficient d'absorption du graphène et du germanene dans un champ électrique perpendiculaire (xx) (a) et parallèle (zz) (b).

Figure 1.12 Réflectivité du graphène et du germanene dans un champ électrique perpendiculaire (xx) (a) et parallèle (zz) (b).

Figure 1.13 Indice de réfraction du graphène et du germanene dans un champ électrique perpendiculaire (xx) (a) et parallèle (zz) (b).

Figure 1.14 Arrangement des atomes d'une couche de TMD dans le plan (xy) (en haut) et dans le plan (x,z) (en bas).

Figure 1.15 Image optique d'une monocouche de $MoSe_2$ obtenue par exfoliation mécanique (A), Image optique ($\times 50$) d'un feuillet de $MoSe_2$ obtenu par la technique de dépôt chimique en phase vapeur.

Figure 1.16 : Les structures de bandes des MX₂ (MoS₂ a; WS₂c; MoSe₂d; WSe₂)

Figure 1.17 A gauche) structure de bandes d'une monocouche de $MoSe_2$ calculée en prenant en compte l'interaction spin-orbite. Les flèches représentent les transitions excitoniques A, B et C de $MoSe_2$. A droite) Spectres de réflectance de monocouches de divers TMDs indiquant les énergies des transitions excitoniques A, B et C dans chaque matériau.

Figure 2. 1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn- Sham.

Chapitre III

Figure 3. 1 : Tracé d'un pseudo potentiel V_{pseudo} et d'une pseudo-fonction Ψ_{pseudo} par rapport au potentiel ion-électron et à fonction d'onde.

Chapitre IV

Figure 1 Structure en nid d'abeille du silicene.

Figure 2 Configuration "chairlike" de silicene entièrement hydrogéné: les grandes sphères et les petites sphères représentent, respectivement, les atomes de silicium et d'hydrogène.

Figure 4 Structures de bandes d'énergie du silicane, obtenue avec le code Quantum espresso.

Figure 5 Composante longitudinale de ϵ_2 pour silicene.

Figure 6 Composante longitudinale de ϵ_2 pour silicane.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Le grand succès du Graphène a encouragé le développement rapide de nouveaux matériaux bidimensionnels (2D), qui ont reçu une attention considérable en raison de leurs importantes propriétés [1,5]. Les recherches ont montré que plusieurs matériaux semi-conducteurs 2D possèdent une bande interdite directe dans leur structure monocouche. Cette caractéristique permet leur exploitation dans le domaine d'optoélectronique [6,7]. Les propriétés électroniques de cette famille de matériaux peuvent être modulées ou contrôlées sous l'action de l'application des contraintes externes selon un protocole donné [8].

À partir du graphène plusieurs modèles ont été proposés dans le but de modifier ces propriétés et d'avoir d'autres matériaux avec des propriétés similaires. On peut citer par exemple le silicene, un analogue du graphène avec des atomes de silicium. Plusieurs groupes de recherche affirment avoir réussi à le synthétiser. On peut avoir des informations sur ces propriétés physiques en générale et électroniques en particulier par simulations numériques.

Ce travail comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre traite de quelques généralités sur les matériaux à deux dimensions (graphène, silicene et silicane...) sa découverte, sa structure cristalline et ses propriétés ainsi que les potentialités d'applications.

Dans **le deuxième chapitre** nous avons rappelé les principes de la méthode DFT. Nous y avons présenté la méthode de calcul. Elle est basée sur des théories dites *ab-initio*, ainsi nommées car elles partent des premiers principes et n'intègrent aucun paramètre. Plus précisément, nous avons employé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les structures électronique. Cette méthode est implémentée dans le code Quantum Espresso qu'on va utiliser pour le calcul.

Dans **le troisième chapitre** nous avons présenté en détail les méthodes de simulation qui a été utilisée pour la simulation des propriétés électroniques et optiques des matériaux à deux dimensions

Dans **le chapitre quatre** nous avons calculé les propriétés électroniques des deux systèmes (silicene et silicane), puis nous avons comparé et discuté les résultats obtenus.

Références

- [1] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* 499 (2013) 419–425.
- [2] Q. Zeng, H. Wang, W. Fu, Y. Gong, W. Zhou, P.M. Ajayan, J. Lou, Z. Liu, Band engineering for novel two-dimensional atomic layers, *Small* 11 (2015) 1868–1884.
- [3] G.B. Liu, D. Xiao, Y. Yao, X. Xu, W. Yao, Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2643–2663.
- [4] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K. Loh, H. Zhang, The chemistry of twodimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets, *Nat. Chem.* 5 (2013) 263–275.
- [5] H. Terrones, F. Lopez-Urias, M. Terrones, Novel hetero-layered materials with tunable direct bandgaps by sandwiching different metal sulfides and diselenides, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1549.
- [6] M. Bernardi, M. Palumno, J.C. Grossman, Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials, *Nano Lett.* 13 (2013) 3664–3670.
- [7] M. Bernardi, M. Palumno, J.C. Grossman, Semiconducting monolayer materials as a tunable platform for excitonic solar cells, *ACS Nano* 6 (2012) 10082–10089.
- [8] E. del Corro, M. Pena-Alvarez, A. Morales-Garcia, M. Bousa, J. Rahova, L. Kavan, M. Kalbac, O. Frank, Strain engineering of the electronic structure of 2D materials, *Nanocon Proc.* 23 (2015) 4212.

CHAPITRE I

LES MATÉRIAUX À DEUX

DIMENSIONS

Introduction

Dans les nanomatériaux bidimensionnels (2D), deux dimensions sont en dehors de l'échelle nanométrique et une dimension n'est qu'une ou quelques couches atomiques d'épaisseur. Cette classe présente des formes en forme de plaque et comprend du graphène et d'autres matériaux monocouches tels que le phosphorène, phosphore noir et le nitrure de bore hexagonal diatomique.

Ce qui rend les matériaux 2D si intéressants pour les chercheurs, ce sont leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles.

Inspirés par les propriétés optiques et électroniques uniques du graphène, les matériaux en couches 2D, ainsi que leurs hybrides ont été intensivement étudiés ces dernières années, motivés par leurs applications potentielles principalement pour la nanoélectronique.

1.1 Le graphène

1.1.1 Le graphène

Le graphène est un matériau composé d'une seule couche d'atomes de carbone. Il s'agit de la version en deux dimensions du graphite, que l'on trouve par exemple dans les mines de crayons. Il a été découvert en 2004 par André Geim et Konstantin Novoselov [1], ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010. La structure en deux dimensions de ce matériau lui confère des propriétés surprenantes : il est flexible, transparent, conducteur thermique, meilleur conducteur d'électricité que le silicium et supraconducteur à haute température. Il est également plus résistant que l'acier tout en étant plus léger et imperméable aux gaz et à l'eau. Des propriétés qui laissent place à de nombreuses applications.

1.1.2 Production du graphène

Il existe différentes méthodes permettant d'obtenir du graphène. Jusqu'à aujourd'hui, elles ne permettaient pas d'en obtenir rapidement en grande quantité et à frais raisonnables. Les méthodes se multiplient et visent à industrialiser la fabrication de graphène.

Par exfoliation : Dépôt de cristal de graphite sur un ruban adhésif que l'on plie et déplie jusqu'à arracher une seule couche d'atomes.

Chimique : des chercheurs ont obtenu du graphène par hasard en effectuant une détonation dans une chambre remplie de gaz acétylène et d'oxygène.

Par épitaxie : On utilise une galette de silicium que l'on chauffe à plus de 1000°C. Les atomes de silicium s'évaporent et seuls restent les atomes de carbone qui se réorganisent en fines couches de graphène.

Par dépôt chimique en phase vapeur : la décomposition d'un gaz carboné à très haute température produit des atomes de carbone qui se déposent sur un support de cuivre ou de nickel et forment du graphène

1. 1. 3 Propriétés structurales et électronique

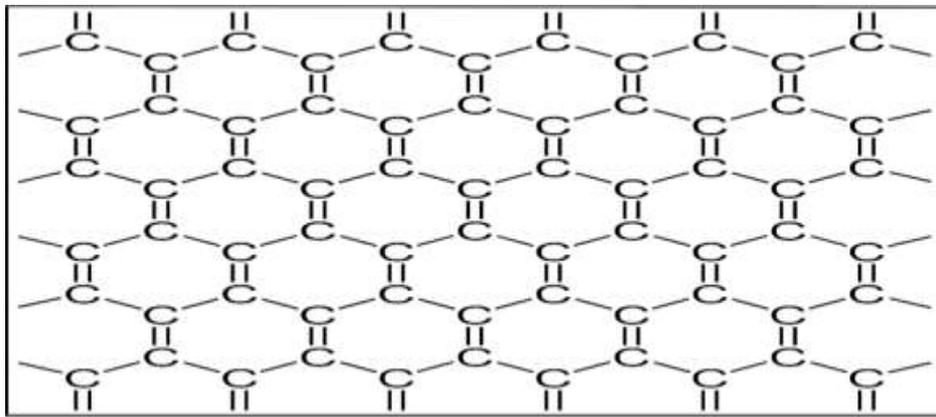


Figure 1.1: structure en nid d'abeille du graphène [2].

Le graphène est un matériau bidimensionnel cristallin, il est réalisé en carbone disposé sur une structure en nid d'abeille fabriqués à partir d'hexagones, on peut aussi le considérer comme un composé des cycles benzéniques (mais sans atomes d'hydrogène), les atomes de carbone d'où le graphène est constitué sont séparées par une distance $d = 1,42 \text{ \AA}$ [3]. Il est parmi les matériaux les plus forts dans la nature (200 fois plus résistant que l'acier et 6 fois plus légères) [4]. Le graphène est un semi-métal à gap nul, ses orbitales P devenu conjuguées à travers le plan, ainsi que ces électrons sont libres de se déplacer partout dans le plan orbitale délocalisé. Le graphène est constitué des deux sous-réseaux atomiques, ses deux paramètres de sa maille primitive sont [5] : $a = b = 2,46 \text{ \AA}$ les bandes π^* et π se touchent au niveau de Fermi K et K' de la première zone de Brillouin suivie d'une dispersion autour de K et K' . Le graphène est connu par une propriété très attirante qu'il possède des électrons au niveau de Fermi dont la masse est nulle (le seul système qui a des fermions de masse nulle, ce qui

présente un intérêt sur la physique fondamentale), ainsi que l'effet Hall quantique à température ambiante, ce matériau géant est caractérisé par une mobilité électronique ($200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Ça nous montre que ce type est préférable pour l'électronique à haute fréquence. Concernant la vitesse de déplacement des électrons sur le graphène est de 1000 km.s^{-1} (150 fois la vitesse sur le silicium). En plus de toutes ces propriétés incroyables, le graphène ouvre une grande utilisation pour le stockage d'énergie, à cause de sa grande résistance mécanique et chimique, de la finesse des feuilles de graphène, et de la très bonne conductivité.

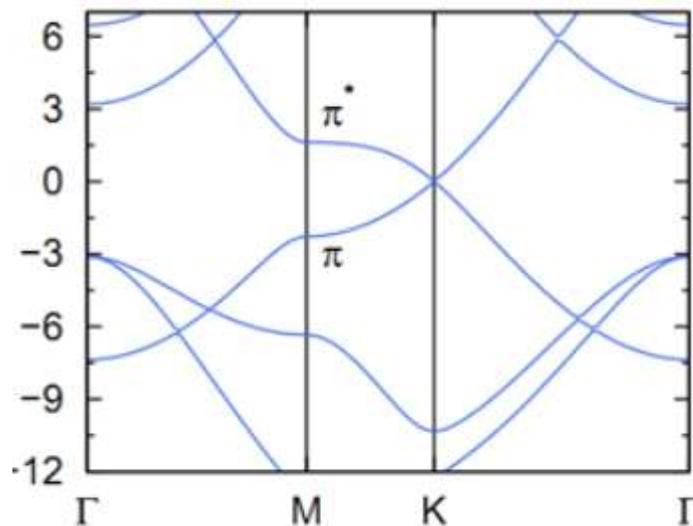


Figure 1.2 : Relation de dispersion de la bande π et π^* d'une monocouche de graphène. Le zoom au point K de la zone de Brillouin hexagonale montre une dispersion conique [6]

1.1.4 Les propriétés optiques

Le graphite de la suie noire des cheminées ou le graphite argenté deviennent en fait quasiment transparents lorsqu'ils sont affinés à l'échelle d'une monocouche de graphène. En effet, dans la gamme du visible, les films fins de graphite ont une transparence qui décroît linéairement avec la finesse du film α (appelée constante de structure fine). Pour des couches de graphite de 2 nm, la transmittance est supérieure à 95% et reste au-dessus de 70% pour 10 nm [7]. Une feuille de graphène absorbe la lumière d'un facteur $\pi\alpha$, constant et universel quelle que soit la longueur d'onde, qui est de l'ordre de 2, 3%, de la lumière reçue [8] (Fig.1.3). Cet effet, qui permet l'observation du graphène au microscope optique, est étroitement lié à ses propriétés électroniques originales (associée à l'excellente conductivité du graphène). Le graphène est donc un matériau conducteur et transparent, qui pourrait

trouver de nombreuses applications dans les domaines nécessitant des électrodes transparentes [9].

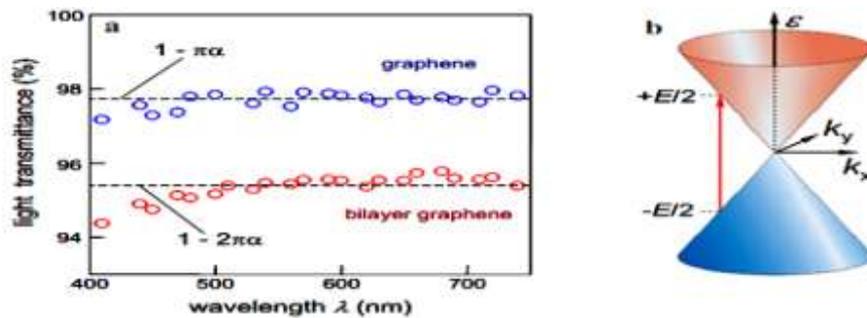


Figure 1.3

- (a) La transmittance d'une monocouche ($1 - \pi\alpha$) et bicouche ($1 - 2\pi\alpha$) de graphène en fonction de la longueur d'onde λ . (b) Processus d'excitation responsables de l'absorption de lumière dans le graphène [9].

1. 1. 5 Applications

Le graphène montre une utilité très efficace dans plusieurs domaines. En 2009, l'utilisation de graphène transformé en graphane pour la fabrication des écrans souples. En 2014, ils ont découvert qu'il a la possibilité d'absorber 90 % de l'énergie électromagnétique, ce qui permet de sécuriser ou limiter certaines zones de la propagation radio du Wi-Fi. En 2016, ce matériau a une application médicale pour lutter contre les champignons et les bactéries. En avait ces applications son utilisation pour la construction spatiale, électrification des automobiles et la fabrication des électrodes et des batteries.

1. 1. 6 Inconvénients

Malgré ses nombreuses propriétés exotiques, le graphène a des inconvénients. Il n'est pas un semi-conducteur, mais ce matériau est un semi-métal. Cette absence de gap rend difficile la conception des transistors à effet de champs qui présentent des rapports I_{on} / I_{off} très élevés, c'est pour cela que plusieurs recherches scientifiques dans le monde s'intéressent à la résolution de ce problème.

1. 2 Le silicene

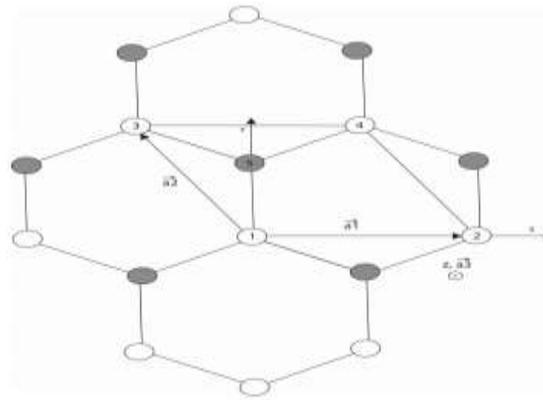
1.2.1 Découverte

Bien que dès 1994, des théoriciens aient envisagé l'existence du silicene et prédit certaines de ses propriétés [10],[11],[12],[13], des structures de silicium pouvant correspondre à ces prédictions n'ont été observées qu'à partir de 2009, grâce à la microscopie à effet tunnel[14],[15]. Des feuilles et des rubans de silicene auto-assemblés et déposés sur des monocristaux d'argent [15], examinés en résolution atomique, ont alors montré des hexagones en nids d'abeilles, dans une formation semblable à celle du graphène. Des calculs de DFT montrent que les atomes de silicium tendent en effet à former une telle structure sur un substrat d'argent, à condition de subir un léger gauchissement

1.2.2 Propriétés électroniques et structurales

Le silicene est la forme allotropique 2D du silicium, il s'organise dans une maille hexagonale, tout comme le graphène.

Dans la figure 1.4, les atomes de couleur claire étiquetés de un à quatre sont les atomes situés aux points de réseau de la structure hexagonale. Les atomes de couleur plus foncée, par exemple le numéro d'atome 5, sont le deuxième atome dans la cellule unitaire. Ici les hexagones distinctifs qui composent le graphène sont soulignés. [16] La propriété physique suivante qui doit être vérifiée est les paramètres de réseau des deux matériaux. Les paramètres du silicene ont été déterminés par la théorie fonctionnelle de la densité ainsi que par des méthodes expérimentales, avant ce papier. L'un des articles les plus souvent cités pour les paramètres du silicene déterminés par les méthodes de calcul donnent le paramètre de réseau du silicene à $3,89 \text{ \AA}$. [17] À partir de là paramètre de réseau, la longueur minimale de liaison de $2,25 \text{ \AA}$ peut être déterminée. Le treillis Le paramètre du graphène est également bien connu et est d'environ $2,45 \text{ \AA}$. [18].



La figure 1.4 présente la structure générale du graphène et du silicene, mais le silicene à une pseudo-structure bidimensionnelle. [19]

Dans le silicene, les atomes de couleur plus foncée ont un flambage dans la direction z. Où un flambage se produit lorsque le deuxième atome de la cellule unitaire est enfoncé le plan plat du treillis pour que la structure ne soit plus purement bidimensionnelle. Les vecteurs de réseau du réseau hexagonal par rapport au référentiel utilisé dans le logiciel Quantum Espresso sont les suivantes:

$$\vec{a}_1 = a\hat{i} \dots \dots \dots (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = -\frac{a}{2}\hat{i} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{j} \dots \dots \dots (2.2)$$

$$\vec{a}_3 = \vec{k} \dots \dots \dots (2.3)$$

Le paramètre suivant à examiner est la quantité de flambement du deuxième atome de l'unité cellule. La distance de ce paramètre de flambement (Δz) est souvent donnée à 0,44 Å. [20] Bien que le silicene puisse sembler tridimensionnel en raison du paramètre de flambement, il ressemble plus à un pseudo structure bidimensionnelle. La structure est en fait bidimensionnelle à l'exception de ce paramètre de flambement. Gardez à l'esprit que le vecteur a 3 n'est présent que pour des raisons de calcul dans le cas des structures bidimensionnelles. La quantité de flambement sera vérifiée dans la section des calculs. Notez que la quantité de flambement variera une fois introduite dans la bicouche et structure de super-réseau. Mais la quantité de flambage de silicene autonome sera vérifiée pour que Quantum Espresso soit efficace.

1.2.3 Structure de bande

Une fois la structure du réseau déterminée, l'étape suivante consiste à déterminer les diagrammes de bande de ces composites silicene-graphène. Pour y parvenir, il faut construire le première zone de Brillouin de ce réseau hexagonal. Utilisation de la méthode de construction Wigner-Seitz pour construire le Zone de Brillouin dans l'espace réciproque, la figure 1.5 est dessinée à l'aide des équations 2.1 à 2.9. La zone Brillouin à quelques points de symétrie qui seront utilisés pour tracer la structure de la bande. Les équations pour les vecteurs réciproques ainsi que les équations pour les points dans la zone Brillouin utilisés pour tracer la structure de la bande est,

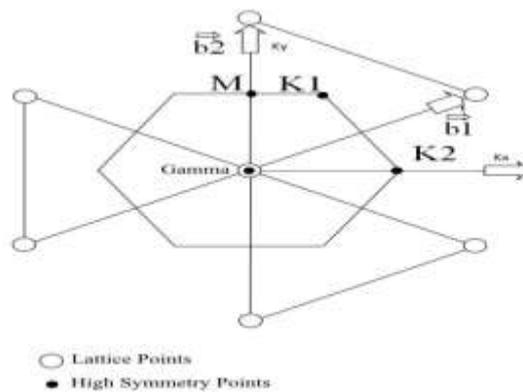


Figure 1.5: La zone Brillouin de silicene [19]

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}(\sqrt{3}\hat{k}_x + \hat{k}_y) \dots \dots \dots (2.4)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}(\sqrt{3}\hat{k}_x + \hat{k}_y) \dots \dots \dots (2.5)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi\hat{k}_z \dots \dots \dots (2.6)$$

Qui sont dérivés des équations,

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_1 \times \vec{a}_3]} \dots \dots \dots (2.7)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_1 \times \vec{a}_3]} \dots \dots \dots (2.8)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_1 \times \vec{a}_3]} \dots \dots \dots (2.9)$$

Tout vecteur dans l'espace réciproque peut être écrit en termes de coordonnées cartésiennes, c'est ainsi que les équations (2.10) à (2.12) peuvent être dérivées. Les points de symétrie élevés dans la zone Brillouin sera écrite dans ce référentiel. Les unités de 2π une sont tirés vers le devant. Gardez à l'esprit que dans l'équation 2.6, car le réseau est purement bidimensionnelle paramètre de treillis s'annule hors de l'équation.

$$\vec{\Gamma} = \frac{2\pi}{a} [0,0,0] \dots \dots \dots (2.10)$$

$$\vec{M} = \frac{2\pi}{a} [0, \frac{1}{3}, 0] \dots \dots \dots (2.11)$$

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{a} [\frac{2}{3}, 0, 0] \dots \dots \dots (2.12)$$

Connaissant ces informations, il est possible de représenter graphiquement la structure de bande du matériau entre ces points. Il est important de noter que la zone Brillouin des deux matériaux sera la cela produit deux ensembles de coordonnées qui sont utilisés pour la représentation graphique du Brillouin zone pour être très similaire, sinon identique. Les calculs et résultats réels seront décrits plus en détail dans les sections Données et Calculs

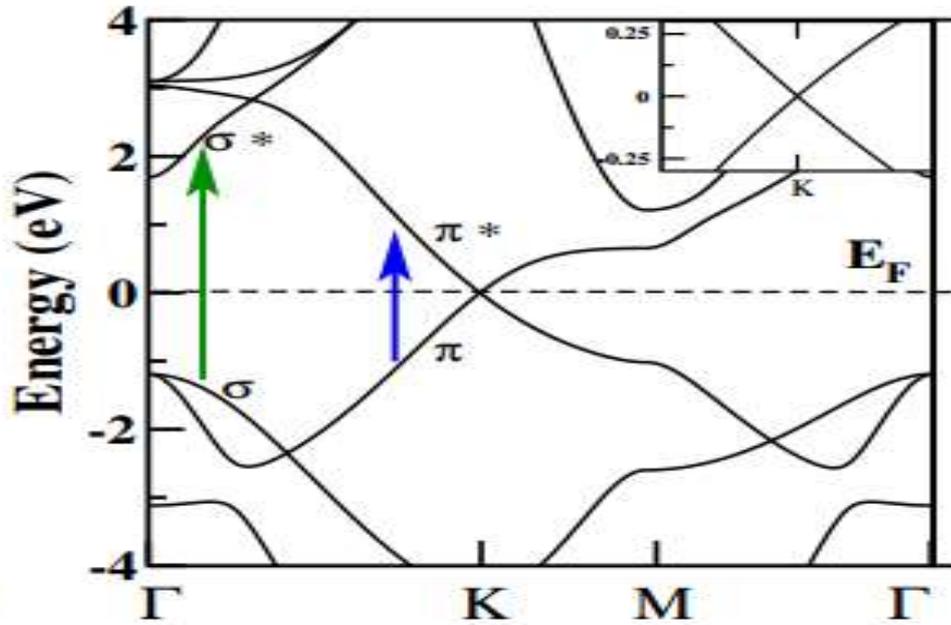


Figure 1.6: structure de band du silicene [6].

1.2.4 Propriétés optiques

L'étude de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec les matériaux est un domaine important de recherche en science des matériaux et spectroscopie. Ces études fourniraient des informations sur les structures électroniques des matériaux.

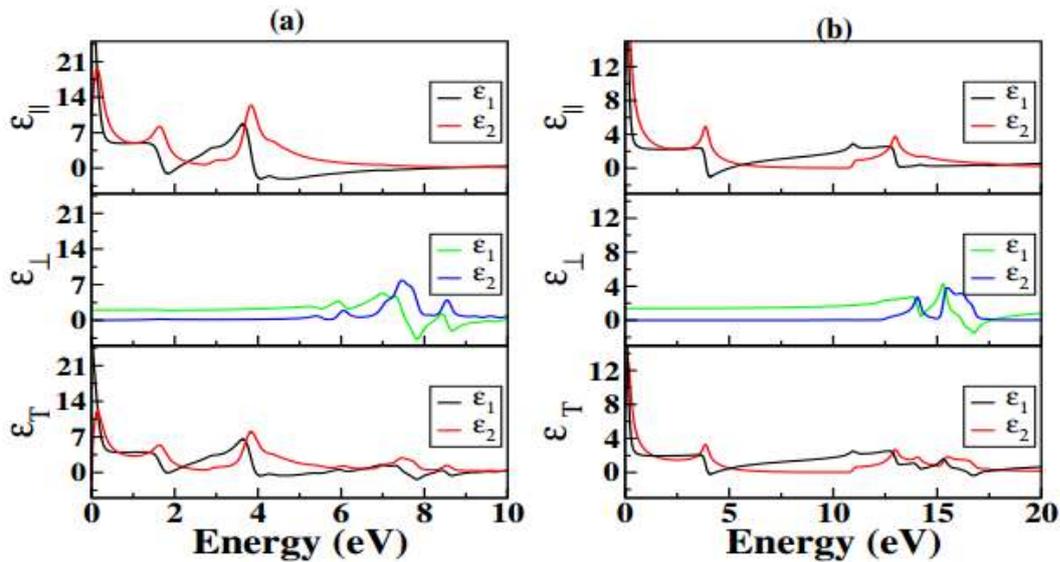


Figure 1.7: La partie réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) calculée de la permittivité de (a) du silicene et (b) du graphène. Les panneaux supérieur, central et inférieur représentent le parallèle, contributions perpendiculaires et totales des fonctions diélectriques respectivement, [21].

Les résultats pour les pièces réelles et imaginaires de la fonction diélectrique obtenue pour la monocouche de silicene sont représentés sur la figure 1.7 ainsi que les résultats correspondants pour le graphène. Nous observons que les contributions de la fonction diélectrique selon les directions parallèles (ϵ_{xx} et ϵ_{yy} représentées par ϵ_{yy}) et perpendiculaires (ϵ_{zz}) au plan de la feuille de silicene sont différentes. Cette anisotropie de la fonction diélectrique est une conséquence de la nature bidimensionnelle du feuillet de silicene. Les résultats pour la fonction diélectrique montrent clairement que ϵ_k et ϵ_{zz} dominent dans différents régimes énergétiques. La comparaison de la fonction diélectrique du silicene avec celle de graphène (Fig 1.7 (b)) montre qu'ils se ressemblent mais que les variations sont dans différentes gammes d'énergie.

A partir de la figure 1.8, on observe qu'il n'y a pas d'énergie de coupure en coefficient d'absorption de silicene.

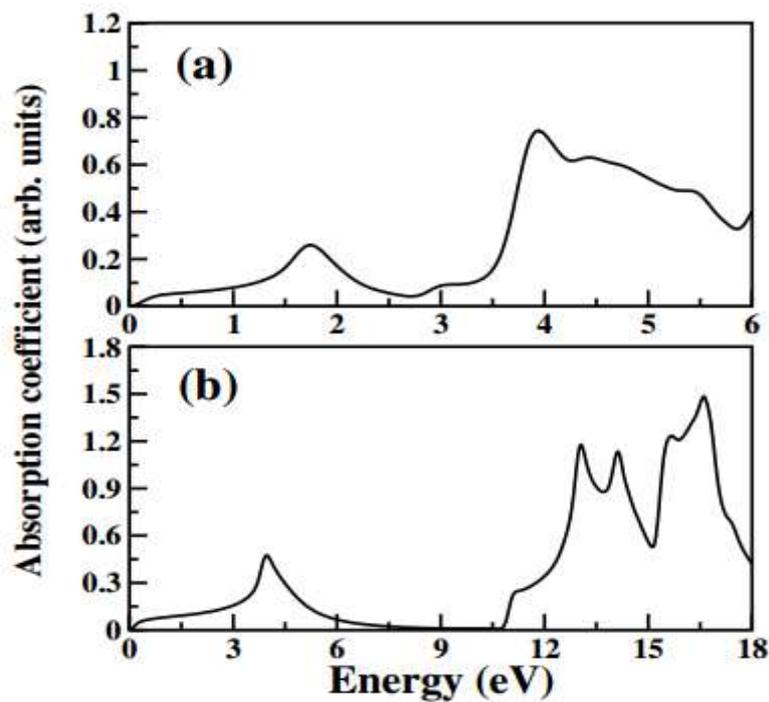


Figure 1.8: Les spectres d'absorption optique de (a) silicene et (b) graphène, [21].

1.3 Le germanene

1.3.1 Propriété structurales et électroniques

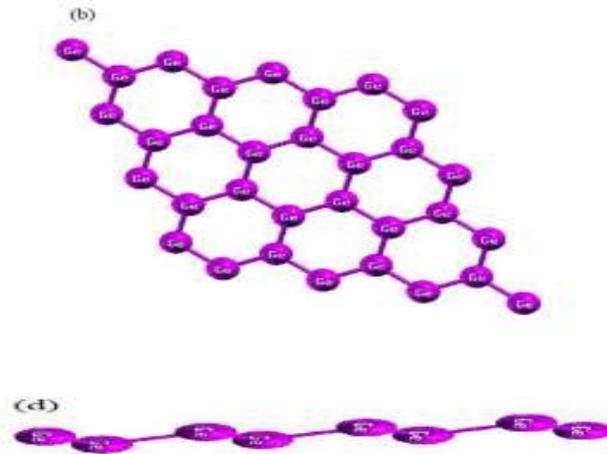


Fig. 1.9 Vue de dessus de la structure de germanene (b) et vue de côté (d), [22].

Les structures géométriques du germanene est illustrée à la Fig.1.9 Après optimisation complète, la figure 1.9 (d) montre la structure en vrac de la vue latérale germanene, la distance gonflée est de 0,75 Å. Nous avons calculé la DOS total et partiel du germanene. Il a montré que le graphène et le germanene structure sont similaires.

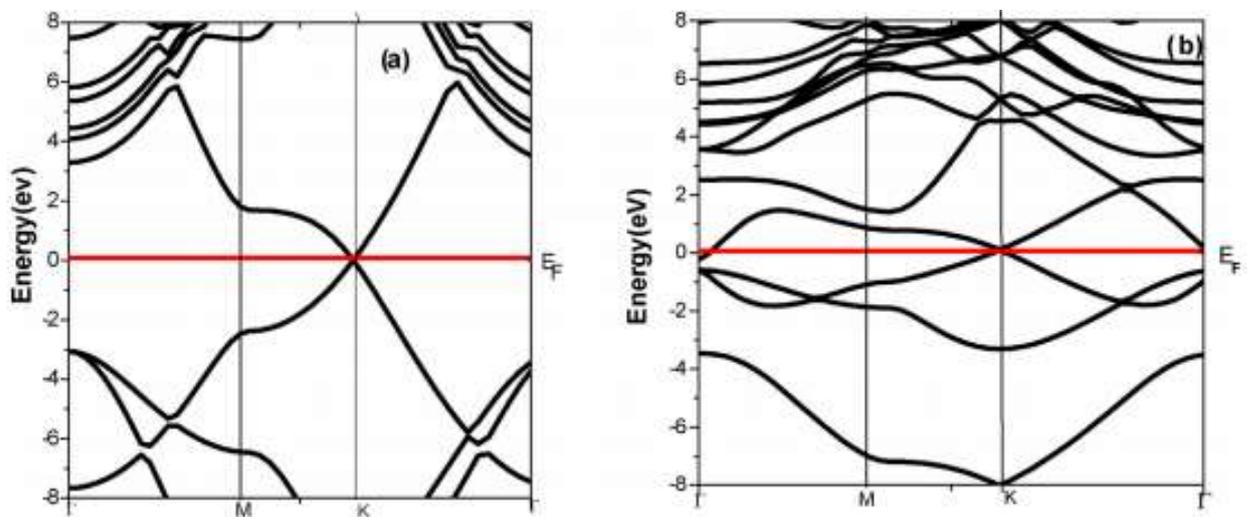


Fig. 1.10 Structure des bandes de graphene (a) et de germanene (b), [22].

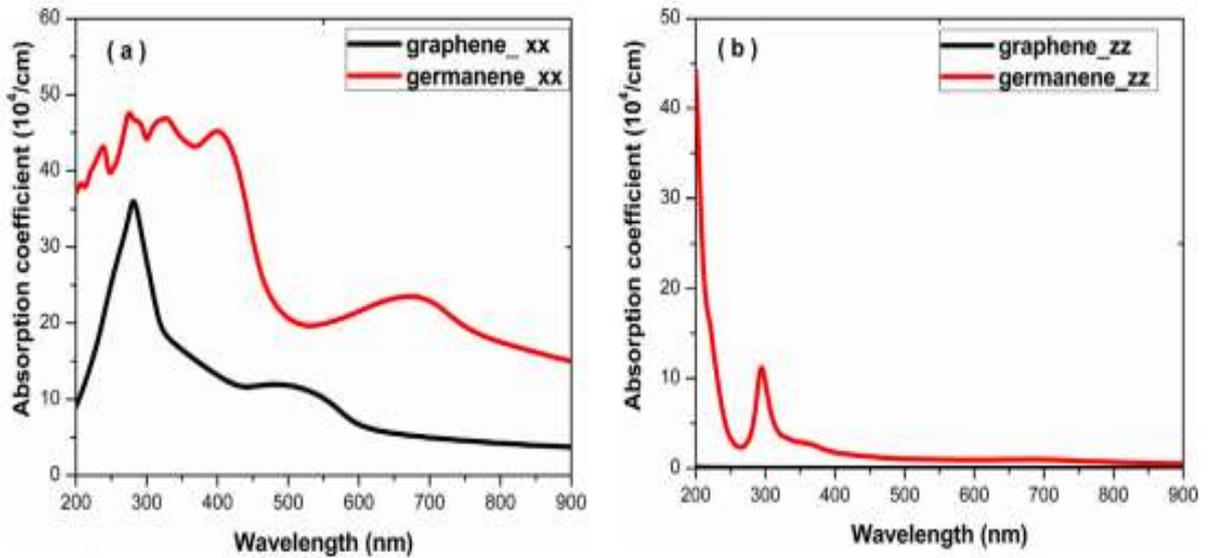


Fig.1.11 Coefficient d'absorption du graphène et du germanène dans un champ électrique perpendiculaire (xx) (a) et parallèle (zz) (b), [22].

La figure 1.10 montre la structure de bande du graphène et du germanène montrant tous les caractères métalliques donnant un écart nul avec linéaire dispersion au point K. Bien que notre résultat soit en accord avec les références expérimentales. [23,24]. Aux faibles valeurs d'énergie, les électrons se comportent comme des particules relativistes sans masse, décrites par le système de Dirac-fermion. Puisque le graphène est hybridé sp^2 , le couplage entre les atomes voisins les plus proches est très fort et les électrons peuvent facilement tunnel d'un atome à un autre, ce qui peut expliquer les vitesses plus élevées des électrons dans le graphène par rapport au germanène

1.3.2. Propriétés optiques

Les graphiques du coefficient d'absorption du graphène par rapport au germanène sont représentés sur les figures 1.10 (a) et (b). Le coefficient d'absorption du graphène dans (direction xx) montre des pics à environ $\lambda = 283$ nm. Alors que le germanène le pic apparaît dans région visible indiquant l'absorption dans la région visible plus que le graphène. Le coefficient d'absorption pour la perpendiculaire la polarisation vers le graphène est presque nulle.

Le coefficient d'absorption du germanène dans (direction zz), deux pics apparaissent aux longueurs d'onde $\lambda = 200$ nm et $\lambda = 300$ nm et continue à diminuer la lumière visible (Fig. 1.11).

La Fig.1.12 donne la comparaison de la réflectivité pour le graphène et la feuille de germanène pour les deux directions du champ électrique. La réflectivité du graphène dans

(direction xx) est de 12% à la longueur d'onde = 283 nm, dans le domaine de la lumière visible le pic de réflectivité est de 7,8% à la longueur d'onde = 560 nm. En outre, la réflectivité du germanene est supérieure à celle du graphène; le pic est de 28,3% à la longueur d'onde 403 nm. Dans (direction zz), la réflectivité du graphène est inférieure à celle du germanene (Fig. 1.13). La valeur de l'indice de réfraction statique (valeur de l'indice de réfraction à énergie nulle) en cas de polarisation parallèle 1,95 pour graphène et minimum à une énergie de 5,2 eV pour l'indice de réfraction statique du germanene 3,3 et minimum à 6,5 eV comme indiqué dans figure.

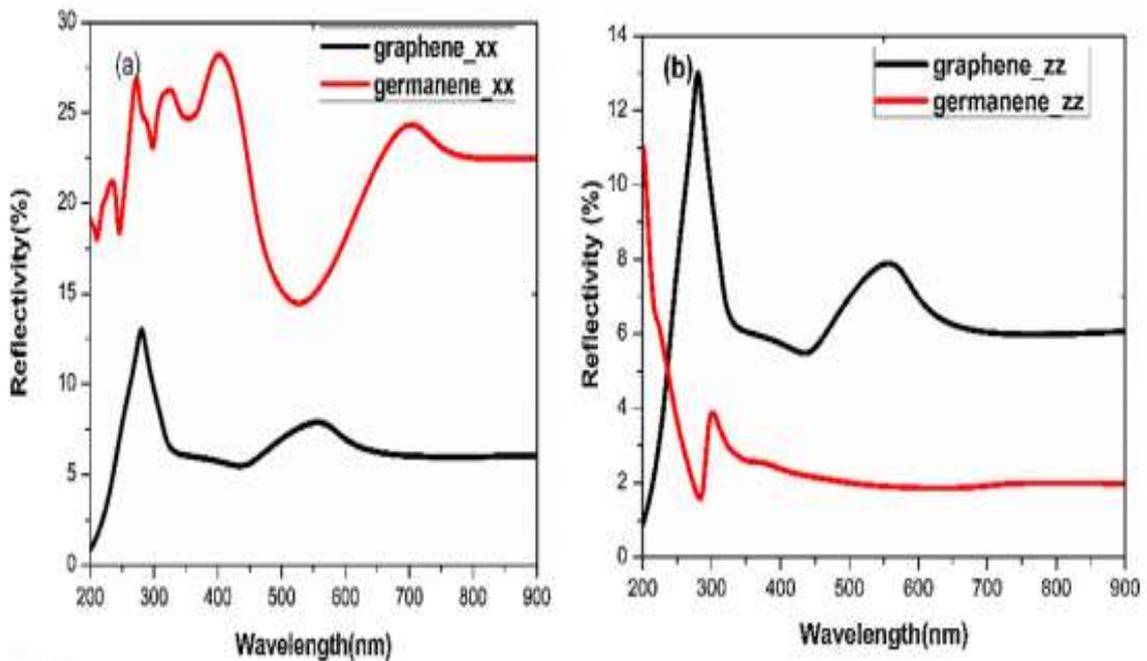


Fig. 1.12. Réflectivité du graphène et du germanene dans un champ électrique perpendiculaire (xx) (a) et parallèle (zz) (b), [22].

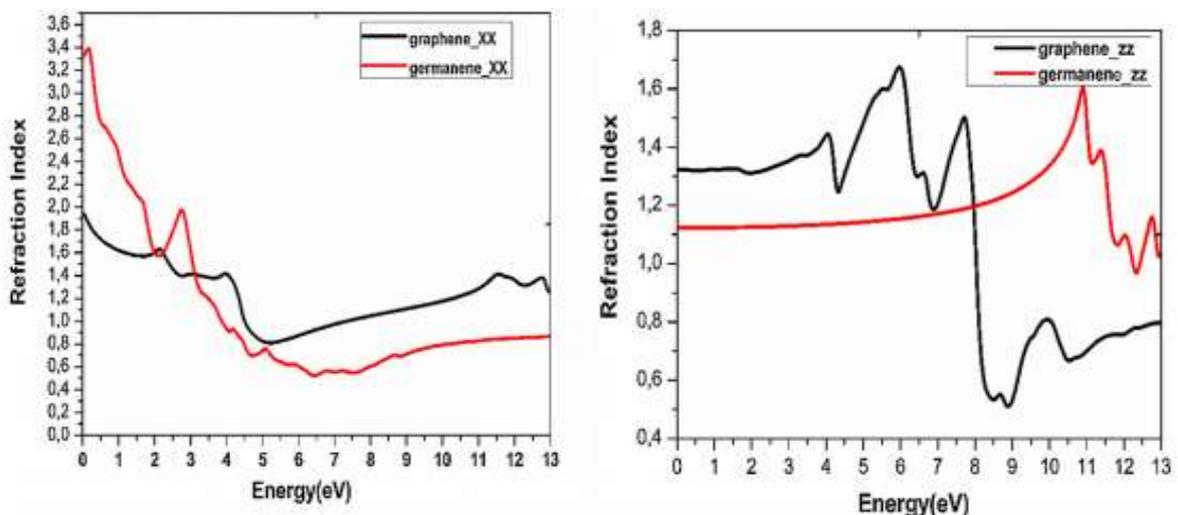


Fig.1.13 Indice de réfraction du graphène et du germanene dans un champ électrique perpendiculaire (xx) (a) et parallèle (zz) (b), [22].

Alors qu'en cas de polarisation perpendiculaire, l'indice de réfraction statique du graphène est de 1,32 et 1,12 pour le germanene. L'indice de réfraction est minimum à une énergie de 8,9 eV pour le graphène et de 12,4 eV pour le germanene.

1.4 Les dichalcogénures de métaux de transition

1.4.1 De la molybdénite à la monocouche atomique

La molybdénite, comme la tungsténite, sont des solides lamellaires constitués d'un empilement de feuillets monoatomiques liés entre eux par des liaisons de van der Waals. Ils sont connus pour leurs propriétés de friction mécanique exploitées dans des applications de lubrifiants de synthèse. Ces matériaux sont également utilisés comme catalyseurs dans le domaine pétrolier.

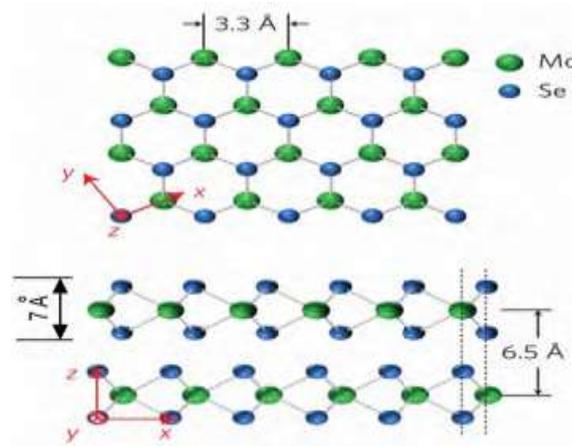


Figure 1.14– Arrangement des atomes d'une couche de TMD dans le plan (x, y) (en haut) et dans le plan (x, z) (en bas). [25]

Les premières couches de TMDs ont été obtenues par exfoliation mécanique. Cette technique consiste à détacher, du matériau massif, des feuillets d'épaisseur variable allant de la monocouche atomique jusqu'à plusieurs dizaines de monocouches, en utilisant un adhésif [26]. L'avantage de cette technique est sa simplicité, elle présente cependant de fortes limitations en termes de surface des feuillets obtenus (Figure1.13A).

Récemment, des couches de TMD de large surface et de haute cristallinité ont été obtenues par des techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais). [27]

Le diséléniure de molybdène, MoSe_2 , forme dans la plupart du temps des monocouches mais également des multicouches généralement de forme triangulaire de quelques dizaines de microns de côté qui croissent à partir d'un défaut de surface du substrat, défaut qui agit comme un centre de nucléation de la croissance (Figure 1.15 B).

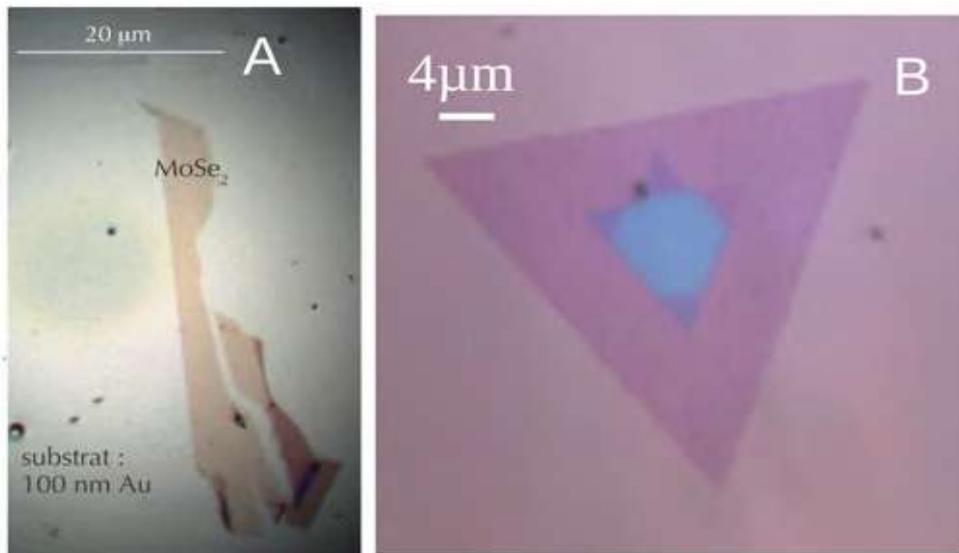


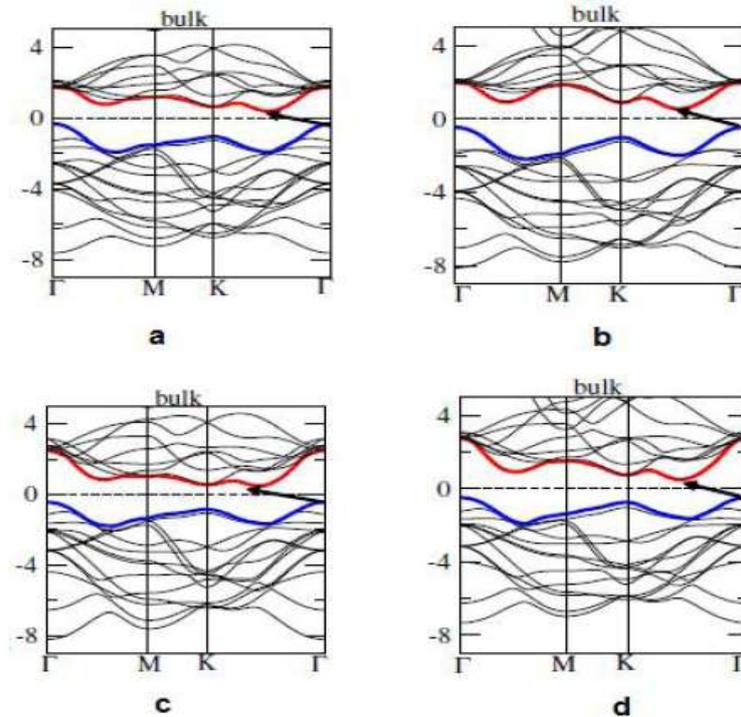
Figure 1.15 – Image optique d'une monocouche de MoSe_2 obtenue par exfoliation mécanique, B) Image optique ($\times 50$) d'un feuillet de MoSe_2 obtenu par la technique de dépôt chimique en phase vapeur. [28].

1.4.2 Structure de bandes électroniques

Les chalcogénures de métaux de transition MX_2 sont des semi-conducteurs caractérisés par une bande d'énergie interdite indirecte de 0,788 – 0,917 eV et des transitions directes de 1,393 - 1,679 eV [29]. La bande d'énergie interdite indirecte provient de la partie supérieure de la BV situé au point Γ vers le bas à mi-chemin de la BC entre les points Γ et K, alors que les transitions directes sont situées au point K de la Zone de Brillouin.

Au point Γ , au minimum de la bande de conduction situé à mi-chemin entre les points K et Γ de la zone de Brillouin. L'état électronique au point K est très sensible aux interactions Van der Waals inter-couches. En diminuant le nombre de couches, l'énergie au point Γ diminue et c'est le point K qui devient le maximum de la bande de valence. Pour la bande de conduction, l'énergie de l'état électronique entre les points Γ et K augmente et le minimum de la bande de

conduction est maintenant au point K. Pour une monocouche atomique, la disparition des interactions Van der Waals, entraîne la formation d'une bande interdite directe au point K de la zone Brillouin, [30].



Figures 1.16 : les structures de bandes des MX₂ [28].

A : MoS₂ b: WS₂c: MoSe₂d: WSe₂

I.4.3 Propriétés optiques

Les calculs de la structure de bandes électroniques des TMDs qui tiennent compte des interactions spin-orbite, révèlent une levée de dégénérescence de l'état électronique, au point K de la bande valence [31]. Cette levée de dégénérescence est l'origine des excitons A et B (Figure 1.17) visibles sur un spectre d'absorption optique (Figure 1.17) sous forme de deux raies d'absorption : une raie de basse énergie correspondant à l'exciton A (autour de 1.5 eV dans *MoSe₂*), et une raie à plus haute énergie correspondant à l'exciton B (autour de 1.8 eV dans *MoSe₂*). Dans le cas de monocouches, l'exciton A est responsable de l'émission radiative la plus intense comme nous allons le voir plus loin. Par ailleurs, la structure de bandes des monocouches de TMDs se caractérise par la présence d'une région de l'espace réciproque, dans la direction Γ -M, où la bande de conduction et la bande valence sont parallèles. Cet effet dit de "nesting" est à l'origine de transitions responsables d'une bande d'absorption excitonique notée C (autour de 2.6 eV dans une monocouche de *MoSe₂*) [32].

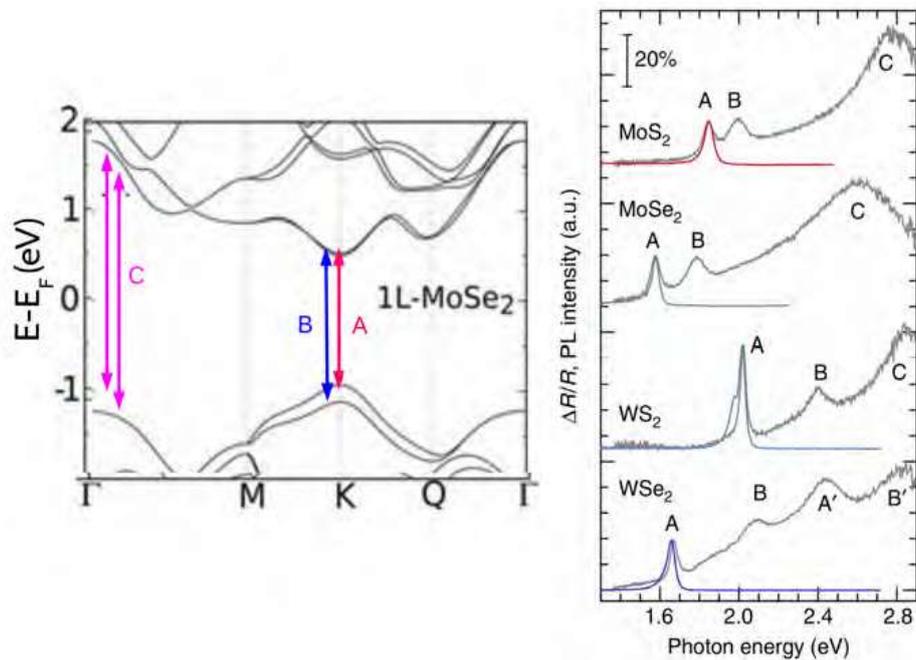


Figure 1.17 – A gauche) structure de bandes d'une monocouche de $MoSe_2$ calculée en prenant en compte l'interaction spin-orbite. Les flèches représentent les transitions excitoniques A, B et C de $MoSe_2$ [31]. A droite) Spectres de réflectance de monocouches de divers TMDs indiquant les énergies des transitions excitoniques A, B et C dans chaque matériau [32].

Références

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », dans *Science*, vol. 306, no 5696, 2004, p. 666-669.
- [2] Yikra Zwel (talk), structure graphène, own work, 11 May 2014
- [3] A.H.Castro Neto, F.Guinea, N.M.K.Peres, K.S.Novoselov, and A.K.Geim the electronic properties of graphene *Phys. Rev. Lett (Arxiv)* : 0709,1163v2 (2009).
- [4] A. K. Geim & K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials* Vol 6 183-191 (March 2007).
- [5] Yongqing Cai, Gang Zhang, and Yong-Wei Zhang, Electronic Properties of Phosphorene/Graphene and Phosphorene/Hexagonal Boron Nitrides Heterostructures *The Journal of Physical Chemistry*, p. 1-2, (2015).
- [6] OUAHRANI Tarik *Contribution à l'étude du transport quantique dans quelques nanostructures 2D* MEMOIRE MASTER EN PHYSIQUE univ- tlemcen
- [7] Allard Andrien. *Étude Ab-initio des phonons du graphène sur substrats métalliques*. PhD thesis, Université des sciences et technologie de Lille, 2011.
- [8] THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. Scientific background on the nobel prize in physics 2010, Nov 2010.
- [9] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *SCIENCE*, page 1308, JUNE 2008.
- [10] les Kyozauro Takeda et Kenji Shiraishi, « Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite », *Physical Review B*, IOD) 1994 erbmevon 15 50.14916.BveRsyhP/10.1103
- [11] Gian G. Guzmán-Verri et L. C. Lew Yan Voon, « Electronic structure of silicon based nanostructures », *Physical Review B*, 76.075131 BveRsyhP/10.1103 IOD) 2007 tûoa 30
- [12] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, et S. Ciraci, « Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium », *Physical Review Letters*, (102.236804.tteLveRsyhP/10.1103 IOD) 2009 niuj 12
- [13] J. C. Garcia, D. B. de Lima, L. V. C. Assali et J. F. Justo, « Group IV Graphene- and Graphane-Like Nanosheets », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, IOD) 13246-13242 .p ,2011 (w203657pj/10.1021

- [14] Bernard Aufray, Abdelkader Kara, Sébastien Vizzini, Hamid Oughaddou, Christel Léandri, Benedicte Ealet et Guy Le Lay, « Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene », *Applied Physics Letters*, IOD) 2010 iam 3 10.1063/1.3419932)
- [15] Boubekeur Lalmi, Hamid Oughaddou, Hanna Enriquez, Abdelkader Kara, Sébastien Vizzini, Bénidicte Ealet et Bernard Aufray, « Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(111): Epitaxial growth of a silicene sheet », *Applied Physics Letters*, IOD) 2010 erbmeccéd 2 10.1063/1.3524215)
- [16] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183– 191, 2007.
- [17] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin, and S. Ciraci. Two- and one dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical Review Letters*, 102(23):236804, 2009.
- [18] YuChen Wang, Kurt Scheerschmidt, and Ulrich Gosele. Theoretical investigations of bond properties in graphite and graphitic silicon. *Phys. Rev. B*, 61(19):12864–12870, May 2000.
- [19] Patrick B. Benasutti B.S.C.E. and B.S., Case Western Reserve and Wheeling Jesuit, 2009
- [20] Zeyuan Ni, Qihang Liu, Kechao Tang, Jiabin Zheng, Jing Zhou, Rui Qin, Zhengxiang Gao, Dapeng Yu, and Jing Lu. Tunable bandgap in silicene and germanene. *NanoLetters*, 12(1):113–118, 2012.
- [21] Patrick B. Benasutti B.S.C.E. and B.S., Case Western Reserve and Wheeling Jesuit, 2012 Wright State University
- [22] Article in *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* · April 2018
- [23] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sahin, S. Ciraci, *Phy. Rev. Lett.* 102 (2009) 236804.
- [24] H. Behera, G. Mukhopadhyay, arXiv:1201.1164v1[condmat.mes-hall].
- [25] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.-T. Jeng, S.-K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, and Z.-X. Shen, *Nature Nanotechnology* **9**, 111 (2013).
- [26] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 10451 (2005).
- [27] Y. Shi, H. Li, and L.-J. Li, *Chemical Society Reviews* **44**, 2744 (2015).

- [28] X. Marie, B. Urbaszek, and T. Amand, *Reflets de la physique*, 21 (2016).
- [29]: R. Roldan, J.A. Silva-Guillén, M.P Lopez-Sancho¹, F. Guinea, E. Cappelluti and P. Ordejon, « Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W and X = S, Se) », Wiley Online Library, *Annalen der Physik* (2014).
- [30] R. Roldán, J. A. Silva-Guillén, M. P. L'Áspez-Sancho, F. Guinea, E. Cappelluti, and P. Ordej'Ásn, *Annalen der Physik* **526**, 347 (2014)
- [31] J. A. Reyes-Retana and F. Cervantes-Sodi, *Scientific Reports* **6**, srep24093(2016).
- [32] D. Kozawa, R. Kumar, A. Carvalho, K. Kumar Amara, W. Zhao, S. Wang, M. Toh, R. M. Ribeiro, A. H. Castro Neto, K. Matsuda, and G. Eda, **5**, 4543 (2014).

CHAPITRE II :
THÉORIE DE LE FONCTIONNELLE DE
LA DENSITÉ

Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger.

2. 1 Problème des systèmes à plusieurs corps

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons, elle a été établie par Erwin Schrödinger en 1925, elle s'écrit dans sa forme dépendante de temps :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle \dots \dots \dots (1)$$

Son Hamiltonien \hat{H} est donné par la somme des opérateurs d'énergie cinétique et énergie potentielle pour les noyaux et les électrons :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \dots \dots \dots (2)$$

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger est impossible à résoudre pour un système de la matière condensée à N-corps, elle est possible dans le cas de l'atome d'hydrogène, donc elle a reformulé des approximations et des méthodes pour des systèmes étendus.

2. 2 Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux \hat{V}_{nn} devient une constante qu'on peut choisir comme la

nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total (2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [1] :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \dots \dots \dots (3)$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de l'équation (1) est toujours impossible, à cause du terme \hat{V}_{ee} (interaction électron-électron), l'équation de Schrödinger n'a pas de solution exacte pour $n \geq 2$ électrons, donc il faut accéder à la méthode variationnelle qui consiste à transformer l'équation poly-électroniques en n équations nanoélectronique dite méthode de Hartree [2,3]

Cette approximation de **Hartree** est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin.

2. 3 La DFT

2. 3. 1 Définition et but

Résoudre l'équation de Schrödinger avec plusieurs électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique $n(\mathbf{r})$ et l'énergie totale du système exactement. La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [4,5] à la fin des années 30, cette densité est définie comme suit :

$$n(\mathbf{r}) = \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \dots \dots \dots (4)$$

Le but de la DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est à dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie.

2. 3. 2 Origine de la DFT

Les premières bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn [6], qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ils ont rendu possible les applications de la DFT en chimie quantique [7].

2. 3. 3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de **Hohenberg-Kohn** (1964) [6]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 01 : A chaque potentiel extérieur $V(\vec{r})$ est associée une et une seule densité de l'état fondamentale $n(\vec{r})$.

Théorème 02 : L'énergie E de l'état fondamentale peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité électronique à l'état fondamentale $n(\vec{r})$

$$E[n] = T_e[n] + V_{ne}[n] + V_{ee}[n] \dots \dots \dots (5)$$

Pour obtenir la solution de l'hamiltonien de l'équation (3) il faut d'abord minimiser la fonctionnelle de l'équation (5), cette dernière elle s'écrit comme une somme d'une fonctionnelle connue $V_{ne}[n]$ et d'une autre inconnue $F[n]$ comme suit :

$$E[n] = V_{ne}[n] + F[n] \dots \dots \dots (6)$$

D'où :

$$F[n] = T_e[n] + V_{ee}[n] \dots \dots \dots (7)$$

$F[n]$ est une fonctionnelle universelle, elle est indépendante du potentiel extérieur, un autre problème lié au $V_{ee}[n]$ parce qu'il constitue une partie interagissant, donc la résolution est difficile.

2. 3. 4 Méthode Kohn-Sham :

En 1965, **Walter Kohn et Lu Sham [8]** consiste d'introduire un système de référence avec partition de $F[n]$ en deux parties interagissantes et non interagissantes comme suit :

$$F[n] = (T_{ref} + T_{inte}) + (V_{ee,cl} + V_{ee,ncl}) \dots\dots\dots(8)$$

cl : classique.

ncl : non classique.

ref : système référence des électrons non interagissant.

Inte : partie interagissante.

Par changement des termes en deux termes connus et inconnue :

$$F[n] = (T_{ref} + V_{ee,cl}) + (T_{inte} + V_{ee,ncl}) \dots\dots\dots(9)$$

$$F[n] = (T_{ref} + V_{ee,cl}) + E_{xc} \dots\dots\dots(10)$$

$(T_{ref} + V_{ee,cl})$ est la partie connue (énergie de Hartree) et E_{xc} est une partie inconnue. En remplaçant l'équation (10) dans l'équation (6), nous donne une fonctionnelle énergie de Kohn-Sham :

$$E_{ks} = V_{ne} + T_{ref} + V_{ee,cl} + E_{xc} \dots\dots\dots(11)$$

L'équation (11) s'écrit dans sa forme développée comme suit :

$$E_{ks} = \int n(\vec{r})V(\vec{r})d^3r + \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + E_{xc}[n] \dots\dots(12)$$

E_{xc} C'est la fonctionnelle d'échange-corrélation (xc), elle est une partie inconnue en raison de système d'électrons interagissante inclus dans cette dernière.

Avec cette méthode, on peut ramener l'équation de Schrödinger polyélectronique en système mono-électronique dite équations KS. Après minimisation de l'équation (12) par rapport à la densité d'où nous obtenons des équations différentielles satisfaites par Ψ_i :

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + V_{ne}(\vec{r}) + V_{ee,cl}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots(13)$$

Où :

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + V_{KS}(\vec{r})\right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i \dots\dots\dots(14)$$

Avec :

$$V_{KS}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \left(\frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}\right) \dots\dots\dots(15)$$

Ces équations peuvent être résolues d'une manière auto-cohérente.

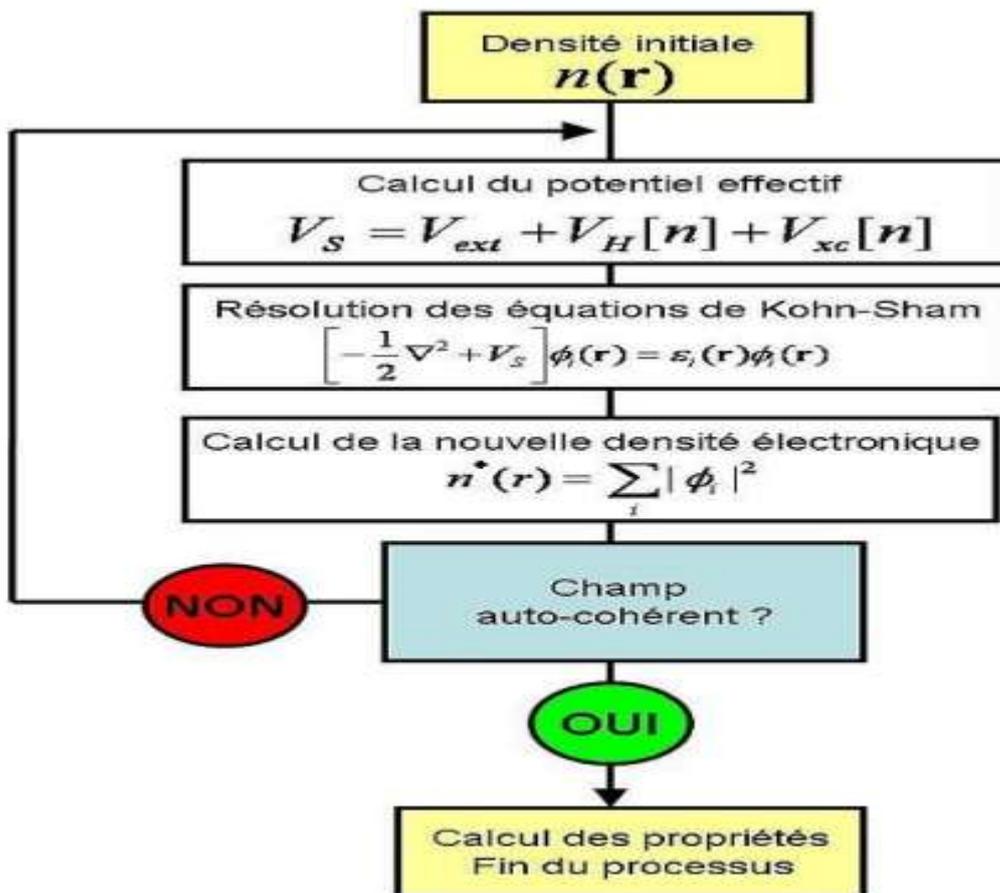


Figure 2. 1 : Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham [9].

2. 4 Approximation de l'énergie d'échange et de corrélation

L'obstacle devant l'approche de Kohn et Sham est le terme d'échange et de corrélation. La complexité de ce dernier rend la résolution des équations de KS très difficile, quelques approximations ont été proposées [10].

2. 4. 1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'énergie d'échange-corrélation locale est considérée comme la somme de terme d'échange ϵ_x et le terme de corrélation ϵ_c , ils sont des énergies d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité $n(\vec{r})$.

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \dots \dots \dots (14)$$

Avec :

$$\varepsilon_x(n) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(r)^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{Si } r_s \geq 1 : \varepsilon_c(n) = \frac{-0.1423}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.334r_s)}$$

$$\text{Si } r_s < 1 : \varepsilon_c(n) = -0.0480 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.116r_s + 0.0020 r_s \ln(r_s)$$

Pour une application de la LDA aux atomes et aux molécules, on considère qu'elle est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron, en utilisant des portions infinitésimales et une somme d'énergie sur le volume. Cette approximation néanmoins conduit à obtenir de bons résultats. Elle peut être utilisée même si la densité varie rapidement. Elle présente une utilité efficace pour déterminer les propriétés structurales telles que la constante de réseau, les fréquences des phonons.

2. 4. 2 Approximation de gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation LDA a engendré le développement de différentes approximations de gradient généralisé GGA, cette dernière est fonctionnel d'une fonction de la densité et de son gradient, plusieurs formes existent pour cette approximation.

Nous avons utilisé la GGA proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof [11] :

$$E_x^{GGA} = \int d^3r n \varepsilon_x^{unif}(n) F_x(s) \dots \dots \dots (15)$$

Le développement de la DFT et la démonstration de l'importance et de la précision de l'approximation représentant un appui essentiel pour la physique de la matière condensée.

Références

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 457, (1927).
- [2] D. R. Hartree : The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i. theory and methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89-110 (1928).
- [3] D. R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structure*, John Wiley and Sons, New York, 86 (1957).
- [4] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23, 542, (1927).
- [5] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome
- [6] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* B136, 864 (1964).
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 1133 (1965).
- [8] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* A1133, 140, (1965).
- [9] Malika Labidi, Etude des propriétés structurales et électronique des quaternaires, thèse doctorat, université Annaba, ALGERIA) 2011.
- [10] Karim Rezouali, Effet de confinement et de surface dans les nanostructures unidimensionnelles de nitrure de gallium et d'aluminium, thèse doctorat(univ-béjaia , Algerie) 2010.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868, (1996).

CHAPITRE III :
MÉTHODES DE SIMULATION

3.1 Simulation

Pour expliquer certains phénomènes physiques, des modèles ont été créés pour faire des prédictions. Ces modèles peuvent être décrits mathématiquement, ils sont améliorés par des simulations. Les programmes de simulation sont devenus des outils indispensables qui permettent de calculer rapidement les propriétés physiques dont nous avons besoin. Elles permettent de visualiser les processus (dynamique atomistique). Il est possible avec lui de faire des prédictions que les expérimentateurs ne peuvent pas vérifier, surtout si les conditions sont prohibitives. Les simulations sont similaires à une expérience (varier des paramètres, surveiller les résultats). Plusieurs paramètres qui influencent sur l'efficacité de simulation tel que l'erreur de la méthode numérique et l'arithmétique imprécise de l'ordinateur surtout ses limitations de la mémoire et de sa vitesse (plus que notre ordinateur est puissant et rapide plus que nos calculs sont rapides). Cela a apporté une accélération importante de la recherche scientifique. Il existe plusieurs programmes utilisés pour la physique de la matière.

3. 2 Simulation de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet de simuler par un calcul informatique l'évolution d'un système des particules physiques au cours du temps pour comprendre les propriétés de la matière et une analyse microscopique (transport dans les liquides, comportement de défauts, transitions de phase) [2]. D'où la matière est considérée comme étant un agrégat de particules sujettes aux lois de la mécanique classique. Ici nous parlons de la dynamique moléculaire classique, si on connaît les forces \vec{F}_i et les conditions initiales, ça nous permet de résoudre les équations de mouvement de Newton afin de trouver l'état de système à chaque instant t. On peut écrire les équations de Newton en fonction du potentiel interatomique

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad [1].$$

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\nabla V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{Pour } i = 1, \dots, N$$

Les m_i représentent les masses des atomes, V potentiel interatomique.

Pour ce système à N équations différentielles couplées, il est impossible de les résoudre d'une manière analytique parce que la forme exacte de $V(\vec{r}_1.. \vec{r}_N)$ est inconnue, d'une forme empirique pour ce potentiel a été supposées pour surmonter ce problème. Cette forme engendre des paramètres ajustés à des données expérimentales ou à des calculs ab-initio de l'énergie potentielle de surface. Un exemple de cette forme empirique le potentiel de Keating [3]. Pour ce type de simulation, le choix du potentiel V est indispensable selon le type de système et la propriété recherchée.

On peut citer des potentiels empiriques populaires celles du [3,4,5] :

- Lennard-jones.
- Dzugutov.
- Stillinger-Weber.
- Keating.

Ces potentiels empiriques ont un problème de transférabilité. Pour surmonter ce problème la mécanique statistique propose que l'énergie libre pour calculer les quantités thermodynamiques est comparable à l'expérience. Cette méthode de simulation MD, connue par sa limitation à cause de faible taille de système et son étude uniquement des échelles très courtes et pas réel.

3. 3 Dynamique moléculaire ab-initio

Cette méthode est utilisée pour décrire les propriétés électronique et dynamique. L'avantage de cette méthode permet de corriger les inconvénients de la MD classique car elle calcule le potentiel interatomique à l'état fondamental d'une manière précise à partir des principes de mécanique quantique. La valeur du potentiel interatomique est la somme des énergies de Kohn-Sham et de l'énergie potentielle V_{nn}

$$V = E_t = E_{ks} + V_{nn} \dots\dots\dots(2)$$

En utilisant théorème de Hellman-Feynman [6], on peut calculer les forces par un processus du répétition à l'aide de correction Pulay [7]:

$$\vec{F}_i = - \left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_i} \right| \Psi_i \right\rangle \dots\dots\dots(3)$$

3. 4 Méthodes ab-initio

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique. La plus simple pour calculer la structure électronique est celle de Hartree Fock dont laquelle la répulsion coulombienne électron- électron n'est pas spécifiquement prise en compte [8]. Dans notre travail, on considère une méthode ab-initio à base de la DFT par la résolution des équations de Kohn-Sham, on obtient potentiel interatomique.

$$\hat{H}_{ks}|\Psi_i\rangle = \varepsilon_i|\Psi_i\rangle \quad \dots\dots\dots(4)$$

Les codes ab-initio à base de la DFT consiste à diagonaliser un hamiltonien approximé en utilisant une base par deux approches numériques (diagonalisation directe ou minimisation directe) [9], cette méthode utilise plusieurs approximations comme l'approximation de Born-Oppenheimer, fonctionnelle d'échange-corrélation, pseudo potentiel.....etc. Dans notre travail, on s'intéresse pas aux calculs toutes électrons mais on utilise le pseudopotentiels.

3. 4. 1 Les pseudopotentiels

Les pseudopotentiels ont révélés que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère. Près du noyau, elles présentent des variations très rapides alors que loin du noyau leurs comportement est presque constant. L'atome est constitué de deux types d'électrons : électrons du cœur (restent localisés sur les sites atomiques) et électrons de valence (responsables de la liaison et occupent des états électroniques étendus).

Les électrons de valence sont responsables de décrire les propriétés chimiques des matériaux, par conséquent, l'effet des électrons du cœur sont négligeable dans nos calculs. Ceci est réalisé par le remplacement du potentiel du Coulomb ionique par un pseudopotentiel et les pseudo-fonctions d'onde varient le moins possible dans la région de cœur. L'idée physique est que la charge du cœur est écrantée par les électrons du cœur tel que les électrons de valence voient un potentiel très faible.

Les pseudo-potentiels sont caractérisées par :

- Les valeurs propres de l'hamiltonien construit à partir des pseudopotentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'hamiltonien à toutes électrons (pour les énergies des états de valence).
- A l'extérieur de la région de cœur, les pseudofonctions d'onde et les fonctions d'onde à tous électrons coïncident.

3. 4. 2 Construction du pseudopotentiel

Il est possible de construire un opérateur pseudopotentiels \hat{V}_{ps} . Il doit être satisfaisant pour l'équation de Schrödinger pour produire des pseudo-états propres de valence similaires aux états de valence en dehors de la région du cœur, lisses dans la région du cœur et ayant la même énergie que les vrais états de valence. Une fonction d'onde de valence est composée en deux parties, l'une varie rapidement et l'autre varie doucement dans la région du cœur. Cette expression est conditionnée par l'orthogonalité des états de valence par rapport aux états du cœur :

$$|\Psi_v\rangle = |\Psi_{ps}\rangle + \sum \langle \Psi_c | \Psi_{ps} \rangle |\Psi_c\rangle \dots\dots\dots(5)$$

Où

$|\Psi_v\rangle$ état de valence, $|\Psi_c\rangle$ état du cœur, $|\Psi_{ps}\rangle$ pseudo-état lisse de valence.

Cette expression peut être représentée par un opérateur de projection P^\wedge agissant sur le pseudo-état :

$$|\Psi_v\rangle = \hat{P} |\Psi_{ps}\rangle \dots\dots\dots(6)$$

$$\hat{P} = 1 - \sum |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| = 1 - \hat{P}_c \dots\dots(7)$$

$$\hat{P}_c = \sum |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \dots\dots\dots(8)$$

L'équation (5) devient comme suit :

$$|\Psi_v\rangle = (1 - \hat{P}_c) |\Psi_{ps}\rangle \dots\dots\dots(9)$$

$|\Psi_v\rangle$ est satisfaisante pour l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} |\Psi_v\rangle = E |\Psi_v\rangle \dots\dots\dots(10)$$

En remplaçant l'état de valence par le pseudo-état de valence par le pseudo-état (équation (9) dans l'équation (10) on obtient :

$$\hat{H} (1 - \hat{P}_c) |\Psi_{ps}\rangle = (1 - \hat{P}_c) |\Psi_{ps}\rangle \dots\dots\dots(11)$$

Avec arrangement des termes de l'équation (11) nous donne :

$$(\hat{H} + (E - \hat{H}) \hat{P}_c) |\Psi_{ps}\rangle = E |\Psi_{ps}\rangle \dots (12)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \dots (13)$$

Donc l'équation (12) devient :

$$(\hat{H} + \hat{V} + (E - \hat{H}) \hat{P}_c) |\Psi_{ps}\rangle = E |\Psi_{ps}\rangle \dots (14)$$

avec :

$$\Delta \hat{V} = (E - \hat{H}) \hat{P}_c$$

Equation (14) donne :

$$(\hat{T} + \hat{V} + \Delta \hat{V}) |\Psi_{ps}\rangle = E |\Psi_{ps}\rangle \dots (15)$$

En définissant le pseudo-potentiel $\hat{V}_{ps} = \hat{V} + \Delta \hat{V}$ et le pseudo hamiltonien $\hat{H}_{ps} = \hat{T} + \hat{V}_{ps}$ l'équation (15) donne :

$$\hat{H}_{ps} |\Psi_{ps}\rangle = E |\Psi_{ps}\rangle \dots (16)$$

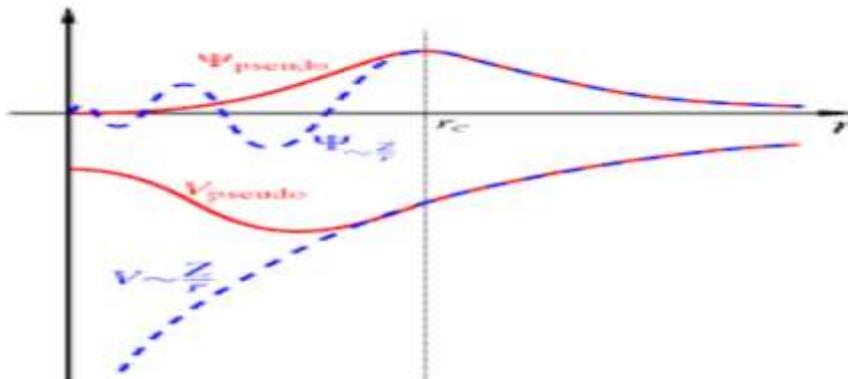


Figure 3. 1 : Tracé d'un pseudo potentiel V_{pseudo} et d'une pseudo-fonction Ψ_{pseudo} par rapport au potentiel ion-électron et à fonction d'onde.

On constate que le pseudo-état de valence est un état propre du pseudo hamiltonien avec la même valeur propre que les vrais états de valence, et notre pseudo-état de valence était lisse dans la région du cœur. On résulte d'un pseudopotentiel mou et une pseudo-fonction lisse, aussi que les oscillations dans la fonction d'onde sont supprimées et le résultat est les pseudofonctions d'onde lisse efficaces dans la région du cœur, ainsi que l'effet relativistes peuvent inclus pour les atomes lourds.

3. 4. 3 Conditions de la construction d'un pseudopotentiel

Pour que ses pseudopotentiels sont utilisables, ils doivent vérifier certaines conditions :

- 1- Pour $r > r_c$ (rayon de coupure) la fonction d'onde de valence reste inchangée $\Psi_{ps} = \Psi$.
- 2- Pour $r = r_c$ pseudo-fonction d'onde coïncide avec celle du cœur.
- 3- Le décalage de phase causé par le cœur est inchangé, ceci signifie que les pseudopotentiels sont différents pour chaque composante du moment angulaire.
- 4- La norme de la pseudo-fonction de valence dans le cœur est inchangée ;
- 5- Le pseudopotentiel il doit être additif.
- 6- Le pseudopotentiel il doit être transférable.

Il existe plusieurs méthodes qui sont utilisées pour les générer [1] :

- Hamann-Schuluter-Chiang.
- Bachelet-Hamann-Schlutter.
- Kerker.
- Troullier-Martins.

3. 5 Quantum Espresso

3. 5. 1 Définition

Quantum Espresso est un outil de chimie quantique, il est constitué d'une suite de logiciels permettant des calculs ab-initio de la structure électronique et d'autres propriétés des matériaux de dimensions. Ce nouveau code est basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il utilise comme base de projection les ondes planes. Il utilise aussi les pseudopotentiels (norme conservation, ultra soft (ultra doux), dojo (Vanderbilt / norme conservation).....etc.) [10].

3. 5. 2 Applications

Ce code présente un très grand intérêt dans la caractérisation et la compréhension des matériaux, il est utilisé dans divers applications scientifique tels que :

- Calculs des structures électroniques des matériaux et leurs relaxation.
- Calculs des énergies total et les structures de bande des matériaux.
- Calculs des géométries d'équilibres des différents modules.
- Simulations et optimisations des structures.
- Résonance paramagnétique électronique (RPE).
- Dynamique moléculaire et stabilité et calculs des énergies KS.

- Calculs des DOS et visualiser les bandes électroniques et la cristallographie des structures avec combinaison des logiciels Xcrysden, Grace.....etc.

Grâce à toutes ses caractéristiques et au fait qu'il est gratuit, quantum Espresso est devenu l'un des meilleurs code de la simulation utilisé en physique des matériaux et en chimie quantique.

Références

- [1] Karim Rezouali, Effet de confinement et de surface dans les nanostructures unidimensionnelles de nitrure de gallium et d'aluminium, thèse doctorat (Univ-Béjaia, Algerie) 2010.
- [2] Thierry Dudok de Wit : Dynamique moléculaire (univrsité of malaya), (2004).
- [3] P. N. Keating. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamand structure. *phys.Rev.*, 145:637, 1966.
- [4] M.Dzugutov. Glass formation in a simple monoatomic liquid with icosahedral inherent local order. *Phys. Rev. A*, 46:R2984, 1992.
- [5] F. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31 : 1954, 1985.
- [6] R. P .Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56:340, 1939.
- [7] P. Pulay. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries. *Mol. Phys.*, 17 :153, 1969.
- [8] Christopher J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry, New York, John Wiley & Sons, Ltd., 2002, 153 - 189 p., poche (ISBN 978-0-471-48552-0, LCCN 2001057380).
- [9] M. C. Pyne, M. P. Tter, G. C. Allen, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for zb initio total energy calculation : Molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045, 1992.
- [10] Ivan Girotto, Nicola Varini, Filippo Spiga, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Layla Martin-Samos , Tommaso Gorni, Enabling of Quantum ESPRESSO to Petascale Scientific Challenge.

CHAPITRE IV :
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4. 1 Introduction

Comme on l'a dit dans le chapitre 1, généralité sur les matériaux à deux dimension le graphène présente des propriétés structurel, électroniques et optiques tout à fait particulières, qui ont suscité l'intérêt à la fois de la communauté scientifique et des industriels. Ces propriétés exceptionnelles permettront sans doute à l'humanité d'avancer dans tous les domaines de la technologie.

Actuellement, dans le domaine électronique, l'industrie électronique est basée beaucoup plus sur le silicium (semi conducteur). Le graphène a des propriétés électroniques surprenantes, une grande mobilité à température ambiante, mais il n'est pas facile de rendre le graphène semi conducteur ou d'en fabriquer des transistors plus rapides et plus petits que ceux déjà existant. On sait que le carbone et le silicium sont des cousins proches (même groupe dans le tableau périodique c'est-à-dire ont même nombre d'électron de la couche de valence) et pour cela, les théoriciens sont imaginés l'équivalent du graphène, mais avec des atomes de silicium. Ce matériau théorique a été nommé "silicène".

Dans ce chapitre on va étudier les propriétés électroniques et optique des deux systèmes silicène et silicane. Pour cela on va utiliser la méthodes de simulation ab-initio implantée dans le code quantum Espresso dans le cadre de la théorie de le fonctionnelle de la densité (DFT).

Après le calcul, on compare d'abord les résultats obtenus avec ceux de la littérature, ensuite, on fait la comparaison entre ces deux systèmes.

4. 2 Propriétés structurales:

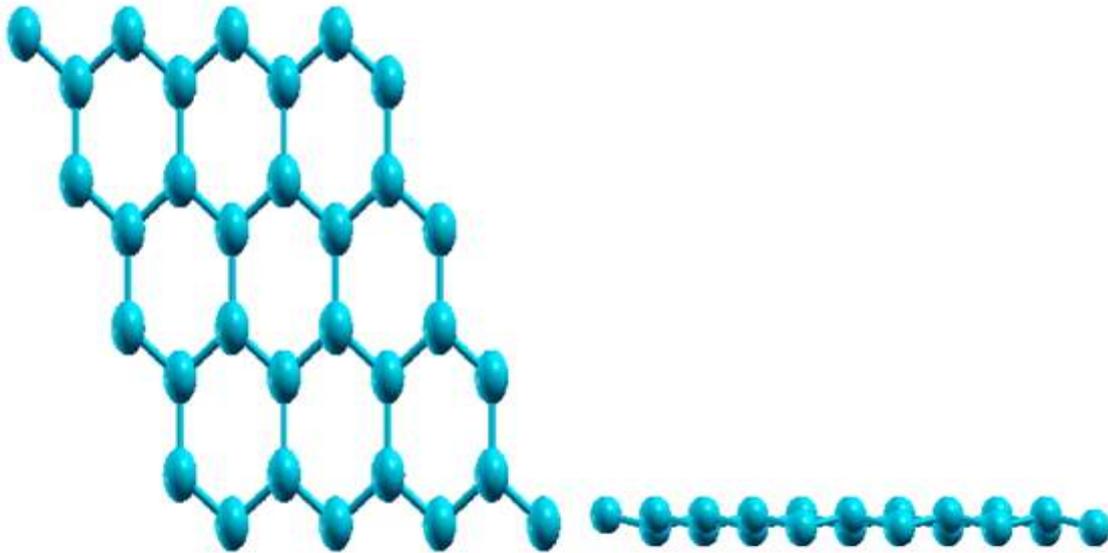


Fig. 1 structure en nid d'abeille du silicene

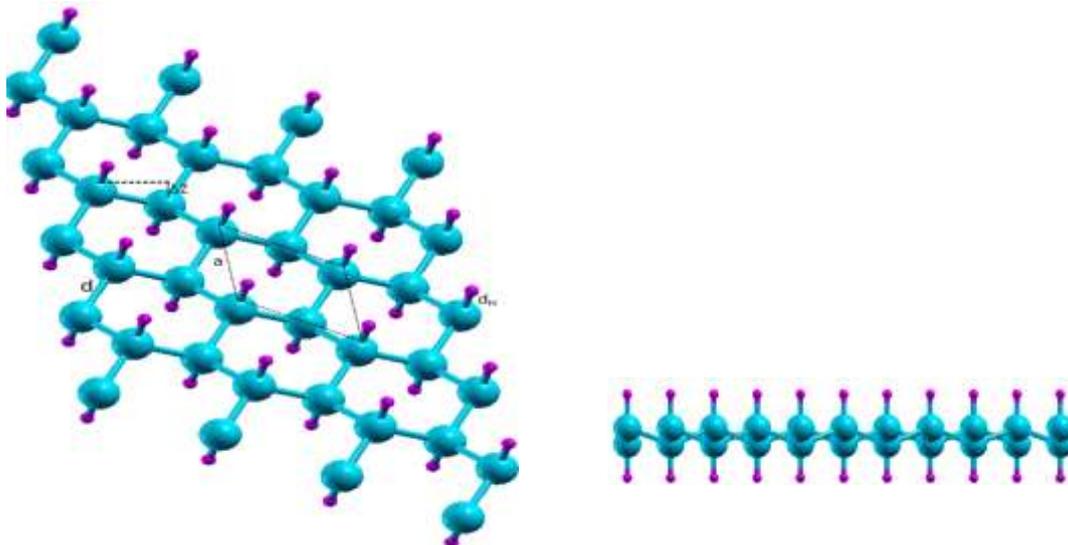


Fig. 2 Configuration “chairlike” de silicene entièrement hydrogéné: les grandes sphères et les petites sphères représentent, respectivement, les atomes de silicium et d'hydrogène

Les constantes du réseau, longueurs de liaison et hauteurs de plissement (buckling) du silicene et silicane sont résumés dans le tableau 1 et sont en parfait accord avec les résultats disponibles dans la littérature. [1]

Matériau	a (Å)	$d_{\text{Si-Si}}$ (Å)	$D_{\text{Si-H}}$ (Å)	Δ_Z (Å)	E_g (eV)	Si-Si-H	Si-Si-Si
Silicane	3,83	2,32	1,49	0,71	2,13	108°	110,89°
Silicene	3,82	2,24	-----	0,41	-----	-----	116°

Tableau 1. Récapitulatif des résultats obtenus

On constate que, contrairement au graphène, le silicene préfère une structure plissée, comme illustré à la figure 1, en cohérence avec le théorème de Mermin-Wagner. Ceci survient lorsque la flexion (courbure) effective disparaît, ce qui se produit pour un très large éventail d'interactions électron-phonon [2]. Le plissement (buckling) Δ_Z (Å) du silicene est de 0.41 Å. Ce paramètre est une indication de l'hybridation sp^2-sp^3 qui stabilise la structure en nid d'abeille, plutôt que la liaison complète $sp^2-\pi$ comme dans le cas du graphène. La longueur de liaison est de 3.82 Å en très bon accord avec les valeurs disponibles dans la littérature.

Lorsque nous commençons à construire le feuillet de silicene, il est tout à fait naturel pour nous de jeter un œil aux travaux précédents [3]. Sur la base de ces références, nous considérons un modèle où les atomes d'hydrogène sont alternativement liés aux atomes de silicium dans une configuration « chairlike ». De plus, la comparaison de son énergie de formation (- 0.29 eV) à celles des matériaux déjà synthétisés: le graphane (-0,10 eV) et le germanane (-0.14 eV) suggèrent clairement que ce matériau est stable et peut être réalisé en expérience. [4] La géométrie de l'état fondamental de silicane est montrée à la Fig. 2. . La longueur de liaison est de 3.83 Å (augmentation de 0.2%) en très bon accord avec les valeurs disponibles dans la littérature.

Comme on peut le voir, la structure plate du silicene reste en géométrie plissée lors de la décoration avec H. Lors de cette reconstruction, l'atome de silicium attaché à un atome H se déplace vers le haut (vers le bas) conduisant à un étalement d'environ 73 %, une telle valeur est comparable avec celui du graphane (0,45 Å) et du germanane (0,49 Å) [5]. Les longueurs et angles de liaison moyens calculés sont montrés dans le tableau 1. Comme on peut le voir, la longueur de liaison Si – H calculées est d'environ 1,49 Å°, respectivement. Il est à noter que cette valeur est comparable aux liaisons correspondantes dans le graphane et le germanane [wei]. La longueur de liaison C – C de la structure tétraédrique est trouvée égale à 2.32 Å°.

Les angles $\angle \text{HSiSi}$ (116°) et $\angle \text{SiSiSi}$ ($110,89^\circ$) sont assez proches de l'angle tétraédrique idéal.

4. 3 Propriétés électroniques

La structure de bande de silicene est représentée sur la figure 3, dans laquelle le comportement semi-métallique à intervalle nul avec l'excitation électronique de type Dirac est confirmée. Il est important de mentionner que la relation de dispersion du silicene est similaire à celles du graphène et du germanene, tandis que les différences résident principalement dans l'énergie d'excitation dans la basse fréquence régime (ou vitesse de Fermi v_F des fermions de Dirac). Beaucoup de travaux rapportent que cela se traduit par des énergies d'excitation différentes pour les résonances excitoniques dans les trois matériaux.

La structure de bande calculée est rapportée à la figure 4, indiquant que l'hybridation sp^3 des orbitales de carbone provoque une ouverture de l'espace du silicene. La structures de bande de silicane indiquent que l'hydrogénation supprime la conductivité dans le silicene et provoque une bande finie écart. Au niveau DFT, la bande interdite du silicane est 2,13 eV. La dispersion de la structure de bande du silicane est similaire à celle du germanane en raison de symétrie similaire mais différente de celle du graphène. La raison est que la bande π de liaison partiellement remplie et les bandes σ remplies de le silicene se transforme en bandes $sp^3 \sigma$ avec une liaison pleine et des états anti-liants vides alors que nous avons une hybridation sp^2-sp^3 dans le silicene est le germanene.

Il est à noter que la bande interdite évaluée concorde bien qualitativement avec les résultats rapportés dans la littérature [6]. L'écart est calculé comme la différence entre les énergies des orbitales moléculaires inoccupées les plus basses (LUMO) et des orbitales moléculaires les plus occupées (HOMO). La structure de bande montre un matériau à gap indirecte (bande interdite) ou le maximum de la bande de valence doublement dégénérée (VBM) est au point G (centre de la zone de Brillouin) et le minimum de la bande de conduction est proche de point de haute symétrie dans la direction K-M de Fermi élevées après la modification chimique.

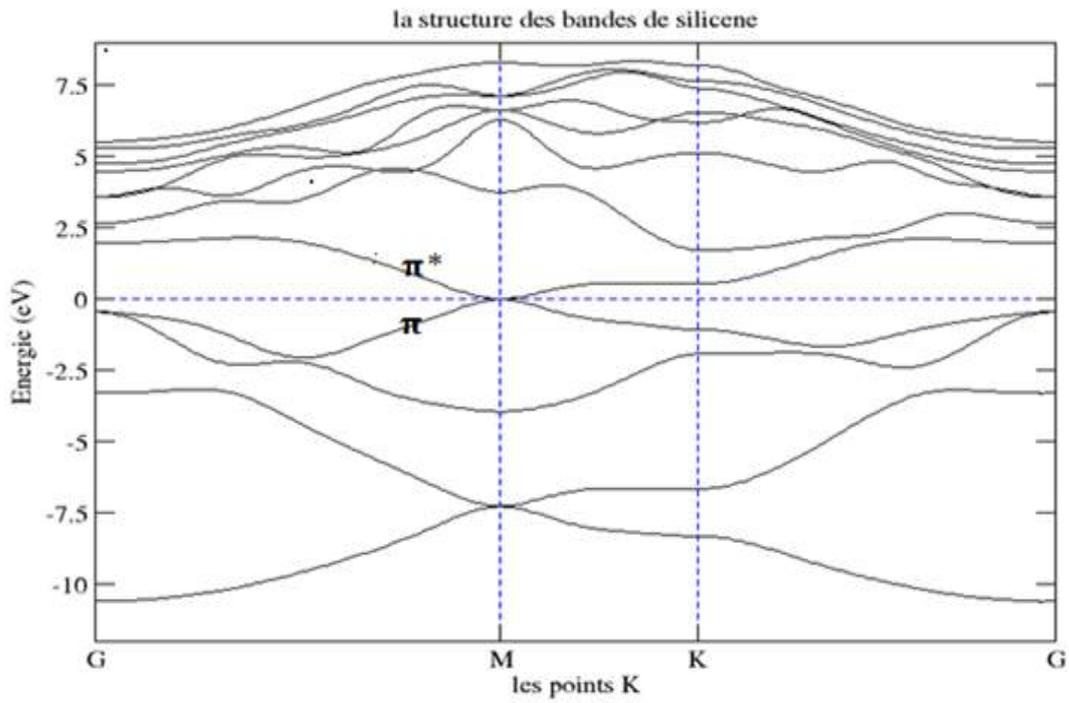


Fig. 3 structure de bandes d'énergie du silicene, obtenue avec le code Quantum espresso

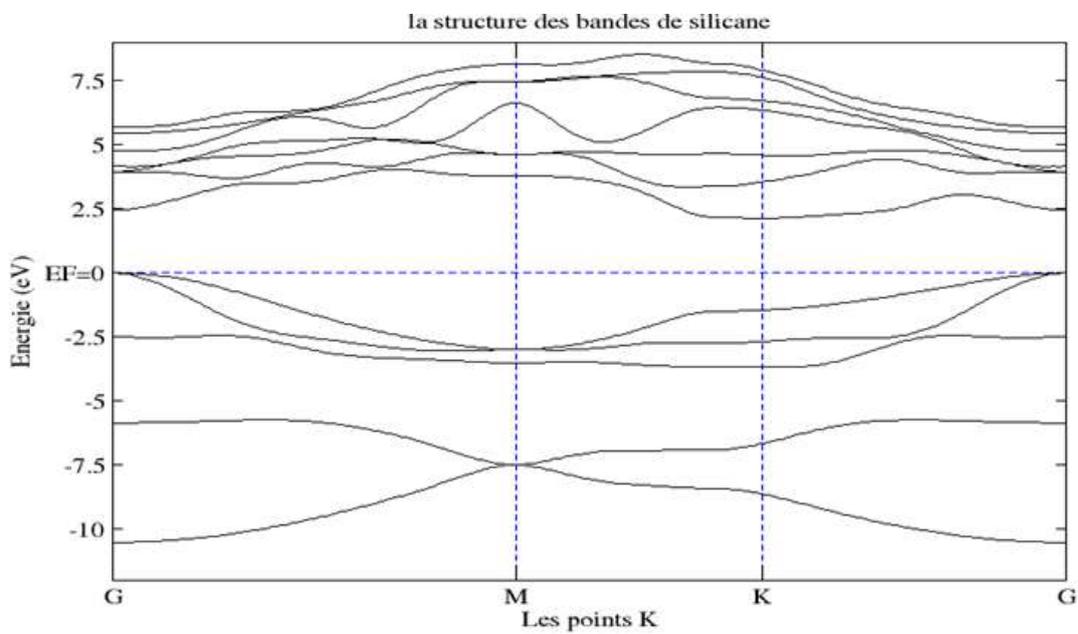


Fig. 4 structure de bandes d'énergie du silicane, obtenue avec le code Quantum espresso

4. 4 Propriétés optiques

En utilisant l'approximation des particules indépendantes (sans compte tenu des effets d'auto-énergie et des effets excitoniques) a été trouvé que le silicène a la même absorbance à basse fréquence que le graphène, la partie imaginaire des fonctions diélectriques ϵ_2 est calculée pour évaluer les spectres d'absorption du silicène pour comparai, nous avons calculée ϵ_2 aussi pour silicene figure 5 montre la dispersion de ϵ_2 en fonction de l'énergie des photons pour les deux structure. Les caractéristiques principales des courbes ϵ_2 calculées sont distinctes du fait de la différence entre les densités des états électroniques.

Il est important de noter que seulement le spectre pour une propagation parallèle au plans au feuille dans la direction de propagation coïncidant avec l'axe (OX). Le spectre avec des composants au plan n'est pas perpendiculaire.

Discutée ici du fait de l'énorme dépolarisation cet effet, connu dans les systèmes bidimensionnel avec une géométrie confinée, réduit énormément d'ordre de grandeur de la composante transversale de la partie imaginaire du coefficient diélectrique ϵ_2 .

Les deux courbes sont caractérisées par plusieurs pics. Pour le silicene, la courbe reflète le caractère semi-métallique de ce matériau, des lors que ce derniers sont des excitations résonantes $\pi - \pi^*$ le première pic est localisé a environ 1.5 ev.

La fonctionnalisation de silicene induit un changement notable dans la structure électronique de ce dernier. le spectre d'absorption du silicane reflète sa nature semi-conducteur. Le gap optique est trouvé être égal à 2.3 ev supérieure au gap électronique 2.13 ev.

On remarque qu'aucun pic n'existe dans la bande interdite. ceci est probablement dû au fait que l'effet excitonique (interaction électron-trou).n'est prise en considération d'une part. d'autre part, il est à rappeler que l'interaction électron - électron (self-énergie) est négligé. cet effet corrige le problème de la DFT qui connue pour sous estimer la (self-énergie) le première pic noté I dans la figure 6 est une excitation résonante et localisé à 2.3 ev. ce pic est dû aux transitions électroniques entre les électrons du maximum de la bande valence (VBM) et la bande conduction (CBM) autour de point G.

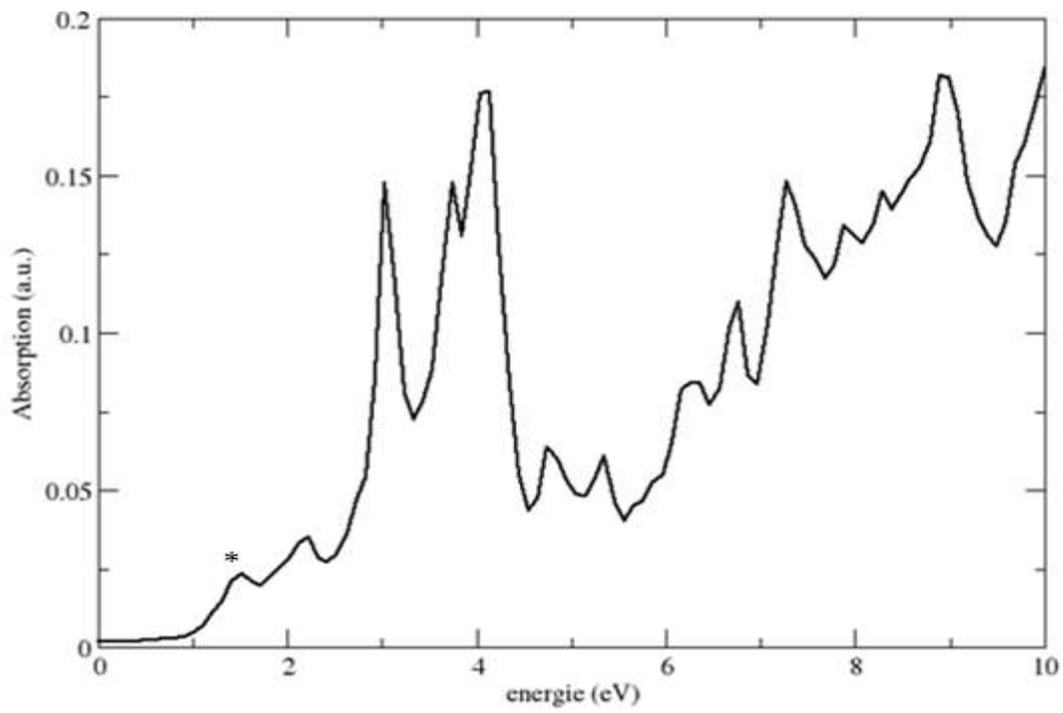


Figure 5 Composante longitudinale de ϵ_2 pour silicene

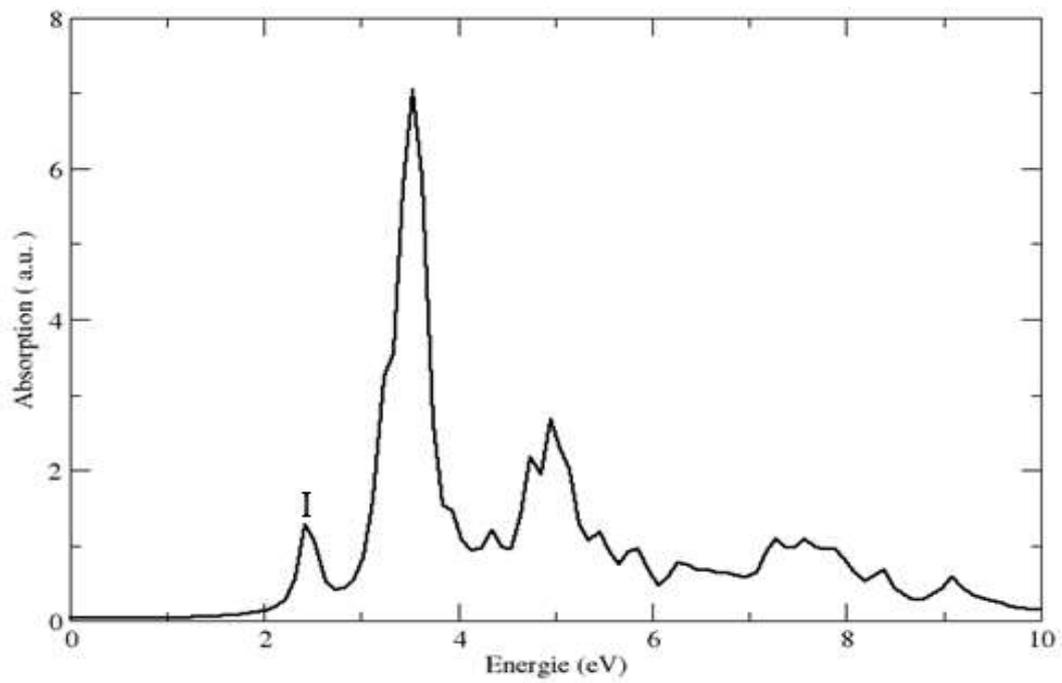


Figure 6 Composante longitudinale de ϵ_2 pour silicane

Références

- [1] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet and B. Aufray, Appl. Phys. Lett., 2010, 97, 223109.
- [2] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Le´andri, B. Ealet and G. Le Lay, Appl. Phys. Lett., 2010, 96, 183102.
- [3] Y. Ding and Y. Wang, Appl. Phys. Lett., 2012, 100, 083102.
- [4] Y. Ding and J. Ni, Appl. Phys. Lett., 2009, 95, 083115.
- [5] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang and Y. Yamada Takamura, Phys. Rev. Lett., 2012, 108, 245501.
- [6] Many-body effects in silicene, silicane, germanene and germanane Wei, ab Ying Dai, Baibiao Huanga and Timo Jacob. 2013.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Dans notre travail nous avons réalisé un calcul des propriétés électroniques et optiques sur le silicène et le silicane. Nos résultats ont montré silicène a un caractère semi-métallique et silicane a un caractère semi-conducteur. Nous avons remarqué que nos résultats sont en accord avec les résultats existant dans la littérature, ce qui nous laisse dire que le code que nous avons employé est très efficace et les approximations utilisées sont suffisamment précises pour nos calcul. Enfin, les études théoriques des propriétés physiques des objets nanométriques est la base des développements des nanotechnologies, elles permettent d'avoir les propriétés des objets avant de les avoir réalisés.

En conclusion, de nombreux effets corporels du silicène et du silicane ont été étudiés quelques résultats importants sont obtenus:

1. De forts effets excitoniques provoquent l'excitation résonant dans le silicène à 1,5 eV.
2. L'hydrogénation supprime la conductivité du silicène au point de Dirac, et provoque une ouverture de bande interdite. Le silicane est thermodynamiquement plus stables que la contrepartie graphane.
3. Les effets à plusieurs corps dans de telles structures à dimensionnalité réduite sont d'une importance capitale pour bien comprendre les propriétés et les applications associées.

RESUME :

Le but de ce mémoire est d'étudier les propriétés optiques et électroniques de deux matériaux bidimensionnels silicene et silicane, nous avons utilisé le code Quantum ESPRESSO. Nous avons construit le feuillet de silicene, il est tout à fait naturel pour nous de jeter un œil aux travaux précédents . Nous considérons un modèle où les atomes d'hydrogène sont alternativement liés aux atomes de silicium. après l'étude de cette propriété (optique, électronique), nous avons remarqué que La structures de bande de silicane indiquent que l'hydrogénation supprime la conductivité dans le silicene et provoque une bande finie écart. Au niveau DFT et nous avons remarqué aussi que La fonctionnalisation de silicene induit un changement notable dans la structure électronique de ce dernier. le spectre d'absorption du silicane reflète sa nature semi-conducteur.

Abstract :

The goal of this thesis is to study the optical and electronic properties of two two-dimensional materials silicene and silicane; we used the Quantum code ESPRESSO. We have built the silicene sheet; it is quite natural for us to take a look at the previous works. We consider a model where the hydrogen atoms are alternately bonded to the silicon atoms. After studying this property (optical, electronic), we noticed that the silica band structures indicate that hydrogenation removes the conductivity in silicene and causes a finite band gap. At the DFT level we also noticed that the fictionalisation of silicene induces a notable change in the electronic structure of the latter. The absorption spectrum of silicane reflects its semiconducting nature.