



Mémoire de Master

Présenté par :

- **ALLAOUA FARID**
- **BOUMGUET RABAH**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en physique

Spécialité :

Physique des matériaux

Thème :

**Etude de l'anisotropie magnétocristalline des systèmes à base de
graphene dopés avec le fer**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Souici Abdelhafid	Physique	Président
mahtout Sofiane	Physique	Examineur
Boufala Khaled	Physique	Encadreur

Remerciement



On tient 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. «K. BOUFALA », pour ses conseils, sa compréhension et sa gentillesse durant toute la préparation de notre mémoire

On remercie également les enseignants de département physique

On remercie les membres de jury qui nous ont fait l'honneur de bien examiner ce travail.

Dédicaces

A mes parents ♥

A mes frères ♥

A mes amis ♥

Farid

Dédicaces

Je Dédier ce modeste travail accompagné d'un profond amour :

A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoir, A la source d'amour

*A ma chère mère **KACHBI Fatima***

A celui qui m'a accordé son soutien et son affection, A la source de sagesse

*Amon cher père **BOUMEGUET MOUHAND***

A mes chers frères

BRAHIM** et **SALIME** et mes belle sœurs **YAMINA** et **MALIKA

A la mémoire de mes grands parents

*(**MOHAND AMOKRAN*HAMACH TAKLITH*DAWIA MEGRE*MOHAND KACHBI**)*

Que vous âmes reposent en paix

A tous mes proches et mes amis sans exception

Rabah

Table des illustrations

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure 1.1	Géométrie des orbitaux hybrides formés par les atomes de carbone.....5
Figure 1.2	Quelques structures allotropiques du carbone : de gauche à droite : le fullerène, les nanotubes, le graphène et le graphite.....6
Figure 1.3	Evolution annuelle du nombre de publications dont le titre contient le mot-clé graphene sur le Moteur de recherche Web of Science.....8
Figure 1.4	Représentation d'une partie d'un feuillet de graphène.....8
Figure 1.5	Schéma permettant de calculer la taille des pores d'un plan de graphène.....9
Figure 1.6	Représentation schématique de l'hybridation SP^2 et les liaisons σ et π10
Figure 1.7	a) Réseau direct du graphène, b/Réseau réciproque du graphène.....11
Figure 1.8	a) Calcul ab initio de la structure de bandes d'énergie du graphène isolé. Les Bandes σ , π et π^* sont indiquées par les flèches violette, orange et verte respectivement b) Première zone de Brillouin qui montre les points de haute symétrie Γ , M, K et K' c) Calcul ab initio des structures de bande pour le graphène, biplan de graphène et graphite autour du point K et au voisinage du niveau de Ferme.....12
Figure 1.9	La structure de bandes en 3D du graphène isolé obtenue par la méthode des liaisons fortes : (a) Relation de dispersion des bandes π et π^* issue de la relation (I.1), (b) zoom effectué au point K et à proximité du niveau de Fermi.....13
Figure 1.10	(a) représente les déférant domaine d'application de graphène et (b) représente le pourcentage d'utilisation par domaine.....14
Figure 1.11	(à gauche) structure de transistor à graphène GFET. (À droite) configuration de transistor GFET double grille.....15
Figure 1.12	Piles à combustible.....16
Figure 1.13	Capteurs de graphène sensible aux ondes électromagnétiques de l'ordre du terahertz.....16
Figure 1.14	A gauche (A droite) : nanoruban de type zigzag (armchaire).....17
Figure 1.15	dopage de graphène avec différent atomes.....18
Figure 1.16	Courbe de première aimantation en fonction du champ appliqué pour a) : le fer, b) le nickel et c) : le cobalt.....19

Table des illustrations

Chapitre II

Figure 2.1	Volume infinitésimal dr en un point M	27
Figure 2.2	Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique et géométrique d'un système d'atomes.....	33
Figure 2.3	Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie.....	35

Chapitre III

Figure 3.1	La courbe représente la variation de l'énergie totale en fonction de meshcutoff, réalisé sur un nanoruban de type armchaire.....	42
Figure 3.2	La courbe représente la variation de l'énergie en fonction du nombre de points-k, réalisé sur un nanoruban de type armchaire	43
Figure 3.3	Structure géométrique et structure de bandes d'un nanoruban de carbone de type armchaire pure	44
Figure 3.4	Structure géométrique de ruban de type armchaire dopé avec un atome de fer et des atomes d'hydrogène au borde.....	45
Figure 3.5	a) la structure de bande de rubans de type armchaire dopé avec de fer , b) la densité partielle de fer et de la densité totale.....	46
Figure 3.6	Structure géométrique de ruban de type zigzag dopé avec un atome de fer et des atomes d'hydrogène au borde.....	48
Figure 3.7	La structure de bande de rubans de type zigzag dopé avec un atome de fer.....	49
Figure 3.8	Structure géométrique de ruban de type zigzag dopé avec deux atome de fer et des atomes d'hydrogène au borde.....	51
Figure 3.9	La structure de bande de rubans de type zigzag dopé avec deux atomes de fer ...	52
Figure 3.10	Structure géométrique et structure de bandes d'un nanoruban de carbone de type armchaire dopé avec deux atome de fer et des atomes d'hydrogène au borde.....	53
Figure 3.11	Structure cristallographique et moment magnétiques atomiques (vecteur en bleu) d'un nanoruban de type armchaire dopé avec deux atomes de fer. Configuration magnétique perpendiculaire au plan suivant oz	55.
Figure 3.12	Structure cristallographique et moment magnétiques atomiques (vecteur en Noir) d'un nanoruban de type armchaire dopé avec deux atomes de fer. Configuration magnétique perpendiculaire au plan suivant ox	55.

Table des illustrations

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau 1.1	Constantes d'anisotropie magnétocristalline pour Fe, Co et Ni19
--------------------	---

Chapitre III

Tableau 3.1	Charge de l'atome de fer et du l'atome de carbone cela est du l'hybridation sp^2 du l'atome de carbone.....47
Tableau 3.2	le moment magnétique des atomes de carbone aux borde.....49
Tableau 3.3	le moment magnétique des atomes de carbone qui avoisine l'atome de fer.....50
Tableau 3.4	Comparaison enter de ruban armchaire et zigzag après dopage.....50

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etudes Bibliographiques sur le graphène et nanorubans de carbone	
1. Introduction.....	5
2. le graphène	7
2.1. Historique du graphène	7
2.2. Structure du graphène	8
2.3. Propriétés du graphène	9
2.3.1. Propriétés mécaniques	9
2.3.2. Propriétés de transport	9
2.3.3. Propriétés de surface	9
2.4. Liaisons chimiques et structure atomique du graphène.....	10
2.5. Structure Cristallographique du graphène.....	11
2.7. Structure de bande d'énergie du graphène idéale	12
2.7. Structure électroniques de graphène	13
2.8 . Applications technologiques de graphène	14
2.8.1. En Electronique (Miniaturisation de l'électronique)	15
2.8.2. Dans le domaine de l'énergie (Piles à combustible).....	15
2.8.3. Les Capteurs.....	16
3.Nanoruban de graphene	17
3.1. Structure électronique de nanoruban de graphène	17
4. Anisotropie magnétique	18
4.1. Anisotropie magnéto-cristalline	18
4.2. Anisotropie de forme.....	20
4.3. Anisotropie de surface.....	20
4.4. L'anisotropie d'échange.....	20
4.5. L'anisotropie de contrainte/déformation.....	21
Conclusion.....	21

Table des matières

Chapitre II: Approches Numériques et Code de Calcul SIESTA

1. Introduction.....	23
2.. Equation de Schrödinger indépendante de temps	23
3. Approximation de Born-Oppenheimer	24
4. Approximation de Hartree.....	25
5. L'approximation de Hartree-Fock.....	26
6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	27
6.1. Théorème 1	28
6. 2. Théorème 2	28
7. Calcul de l'énergie d'échange-corrélation.....	29
7.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	29
7.2. Fonctionnelles Hybrides	30
8. La méthode de Kohn-Sham.....	31
9. La méthode auto-cohérente	32
10. Méthode des pseudopotentiels.....	33
10.1. Pseudopotentiels à normes conservées.....	34
11.La Méthode du gradient conjugué	35
12.la méthode des liaisons fortes	36
13. Aperçu sur le code de calcul siesta.....	37
13.1. Le Code SIESTA.....	37
13.2. Exécution du code SIESTA.....	38

Chapitre III : résultats et discussions

1. Introduction.....	40
2. Optimisation des paramètres de calculs SIESTA.....	40
2.1 Optimisation du paramètre mesh-cutoff	40
2.2 Optimisation du nombre de points k.....	41
3. Etude du graphène.....	42
3.1. Etude nanorubans de carbone de type armchair pure.....	42
3.1.1. propriétés structurelles.....	42

Table des matières

3.1.2. Structure de bandes et propriétés magnétiques du graphène	43
3.2. Etude nanoruban de carbone dopé avec un atome de fer	43
3.2.1. Etude du nanoruban de type Armchair.	44
3.2.1.1. propriétés structurelles.....	44
3.2.1.2. Propriétés électronique.....	45
3.2.1.3. Propriétés magnétiques.....	46
3.2.2. Etude nanoruban de type zigzag.....	47
3.2.2.1. Propriétés structurelles.....	47
3.2.2.2. Propriétés électronique.....	47
3.2.2.3. Propriétés magnétiques.....	48
3.2.3. Etude comparative	49
3.3. Etude du nanoruban de carbone dopé avec deux atomes de fer	49
3.3.1. Etude du nanoruban de type zigzag	50
3.3.1.1. Propriétés structurelles.....	50
3.3.1.2. Propriétés électroniques.....	50
3.3.1.3. Propriétés magnétiques.....	51
3.3.2. Etude comparative.....	52
3.4. Etude de l'anisotropie magnétique de nanorubans de type armchair.....	53
3.4.1. Énergie d'anisotropie magnétique et moment orbitale.....	53
Conclusion.....	55
Conclusion général et perspectives.....	56
Références bibliographiques.....	57

Introduction générale

Introduction générale.

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

Le graphène, plan unique d'atomes de carbone en arrangement hexagonal, présente une combinaison de diverses propriétés tout à fait remarquables. D'un point de vue théorique, il s'agit d'un système connu depuis 1947, grâce aux travaux effectués par Wallace sur sa structure électronique. La preuve de l'existence du graphène a été apportée en 2004 par Novoselov et Geim (prix Nobel de physique en 2010). En effet, il possède d'exceptionnelles propriétés de transport électronique et thermique, de même qu'une excellente résistance mécanique et une transparence presque totale.

En parallèle avec le graphène, plusieurs structures ont été explorées et montrent des résultats édifiants avec des propriétés nouvelles exploitables dans de nombreux domaines. Il s'agit des nanotubes et nanorubans de carbone, et leurs propriétés sont contrôlées par leur tailles et aussi par les processus de dopage et d'adsorption. En effet, ces propriétés ouvrent la voie à des domaines d'applications variés, tels que l'électronique (transistors...), l'énergie (batteries, piles à combustible...), l'optique (écrans, photodétecteurs...) ou encore la biomédecine.

Les nanorubans de carbone dopés avec les atomes de métaux de transition et spécialement l'atome de fer attirent de plus en plus de chercheurs. L'objectif étant d'élaborer des systèmes qui répondent à certains critères et qui peuvent être utilisés dans de nombreuses applications. Le dopage avec les atomes de fer permet d'avoir un substrat qui sera utilisé comme détecteur de certaines molécules comme CO_2 , CO et autres. Il a été montré dans plusieurs travaux que l'atome de fer augmente l'énergie de cohésion du système avec ces molécules et permet d'avoir un système stable qui peut être utilisé comme catalyseur. Dans de nombreuse étude, le principe repose sur l'effet des molécules adsorbées sur les propriétés électroniques, électriques... etc, qui changent avec la présence de la molécule.

Ce travail de recherche est organisé comme suit :

Le premier chapitre présent le graphène de manière générale, nous verrons donc la structure cristallographie du graphène, sa structure électronique puis quelque propriété qui font de ce matériau un matériau remarquable, est motivée par les différentes applications associées à ces systèmes.

Introduction générale.

Le deuxième chapitre décrit la théorie de la fonctionnelle de densité et quelques notions sur le code SIESTA.

Le troisième chapitre contient la modélisation et simulation de graphène nous avons représenté les résultats avec une interprétation concise, à travers laquelle, nous avons essayé de relier les propriétés électroniques et magnétiques aux différents paramètres de notre système, en ce basant sur des travaux déjà réalisés et les caractéristiques microscopiques de chaque système obtenus par des fichiers générés par SIESTA. Enfin, nous finissons par une conclusion et perspectives.

Chapitre I

Etudes Bibliographiques sur le graphène
et nanorubans de carbone

1. Introduction

Le carbone est un élément chimique de la famille des non-métaux, appartenant à la colonne 14 de la classification périodique. Il s'agit d'un élément fondamental pour la vie sur Terre : les molécules organiques telles que les protéines, essentielles dans le monde du vivant, possèdent un squelette carboné. Le carbone est également présent sous forme de sédiments dans la croûte terrestre et donne lieu à la formation de gaz naturel et de pétrole, qui sont deux sources d'énergies primaires fossiles majeures pour l'Homme.

La configuration électronique du carbone, de numéro atomique $Z = 6$, dans son état fondamental s'écrit : $1S^22S^22P^2$. Il possède donc quatre électrons de valence, ce qui lui permet de former des liaisons de trois hybridations différentes, SP^1 , SP^2 et SP^3 , dont la géométrie est représentée.

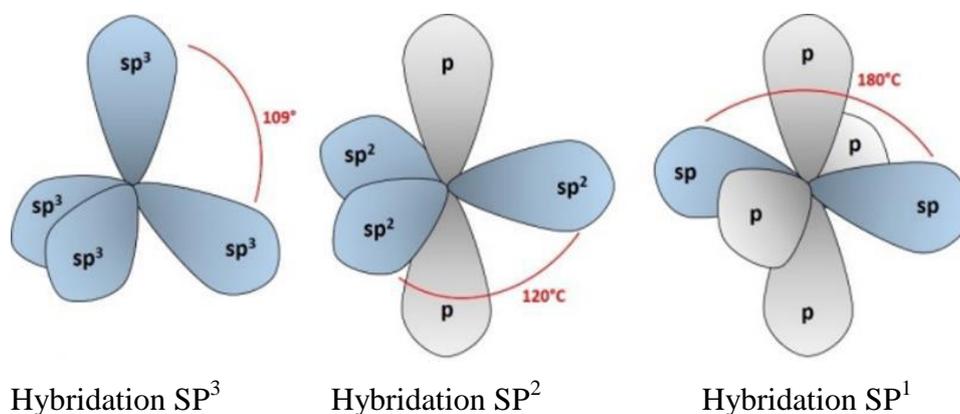


Figure 1.1 : Géométrie des orbitaux hybrides formés par les atomes de carbone.

Cet élément chimique noté C, possède trois isotopes naturels : ^{12}C , ^{13}C et ^{14}C les deux premiers sont stables tandis que le troisième est radioactif.

Dans la nature, il peut exister sous plusieurs formes allotropiques, ordonnées, à savoir, le graphite avec un empilement de plans dont les atomes sont situés au sommet d'une structure en nid d'abeilles ou sous forme de diamant selon les conditions de leurs formations et aussi en structure amorphe.

De nouvelles structures à base de carbone existent pour des dimensions déferant, 2D comme le graphène, 1D comme les nanorubans et les nanotubes et 0D comme le fullerène composé de 60 atomes. La figure (1-2) montre les formes allotropiques du carbone pour différentes dimensions.

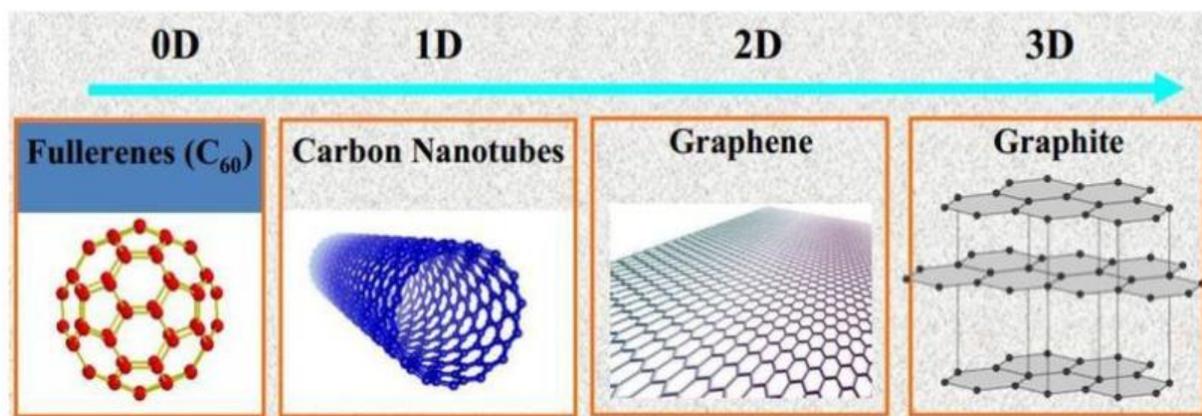


Figure 1.2: Quelques structures allotropiques du carbone : de gauche à droite : le fullerène, les nanotubes, le graphène et le graphite.

- Le graphite résulte de l'empilement de plans de graphène alternativement décalés. C'est un matériau de symétrie hexagonale et de couleur grise. C'est la forme la plus stable à température et pression ambiante.
- Le diamant, de structure cristalline tétraédrique. Ce matériau possède la plus grande résistance mécanique et sa formation nécessite des conditions de température et de pression extrêmes.
- Fullerène est un cluster de 60 atomes de carbone répartis sur la surface d'une sphère. Cette structure peut être utilisée comme une cage pour encapsuler certaines molécules.
- Les nanotubes de carbone découvert en 1991, sont composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube. Le tube peut être fermé ou non à ses extrémités par une demi-sphère.
- Le graphène élaboré pour la première fois en 2004 peut être simplement obtenu en prélevant un plan unique de carbone d'un cristal de graphite d'épaisseur monoatomique.
- Les nanorubans, sont des bandes de graphène de largeur inférieure à 50 nm.

Les propriétés des structures des phases massives sont connues et étudiées depuis longtemps, par contre, les systèmes nanométriques aux symétries et dimensions réduites montrent de nouvelles propriétés très différentes des systèmes massifs, ce qui le rend comme sujet de plusieurs travaux de recherche. En effet, le graphène possède une bonne conductivité électrique, qui est supérieure à celle du cuivre et du Silicium. Ajouté à ça, le fait que le graphène est très léger avec une résistance mécanique dépassant celle de l'acier à taille équivalente. Tous ces avantages ont fait de graphène un excellent candidat pour une multitude d'applications technologiques. En effet, dans le domaine de la microélectronique, les nanotubes

sont utilisés pour la conception de transistors à effet de champ avec une très grande densité ouvrant ainsi la voie à la miniaturisation des composants, ce qui permettra à l'élaboration de très grandes mémoires dans un volume beaucoup plus restreint. Certaines structures comme les nanorubans peuvent être utilisées dans la détection de molécules nocives à cause de leur très haute sensibilité à l'adsorption de ces dernières. Il est important à souligner que les structures aux dimensions réduites dépendent fortement de leurs tailles et aussi du taux de dopage.

2. le graphène

2.1 Historique du graphène

La première étude faite sur le graphène est théorique et date des années 40. En effet, Wallace [1] a réussi à calculer la structure de bande d'un système d'atomes de structure bidimensionnelle. La première tentative de synthèse probable de graphène fut en 1962 par Boehm [2], par réduction chimique et thermique d'oxyde de graphite. En 1968, Morgan et Somorjai [3] observent la formation de plans de graphène par dissociation d'hydrocarbures sur du platine : il s'agit de la première synthèse du graphène par croissance supportée.

En 1975 [4], une autre grande technique de fabrication de graphène par la technique de croissance supportée apparaît avec le chauffage d'un cristal de carbure de silicium.

Après la découverte des fullerènes en 1985 et des nanotubes de carbone en 1991, certains travaux théoriques portant sur les propriétés électroniques de ces structures ont indirectement contribué à une meilleure connaissance du graphène. En 2004, deux physiciens d'origine russe, Novoselov et Geim [5], obtiennent des plans de graphène d'une excellente qualité cristalline par exfoliation mécanique de graphite. Ils réalisent plusieurs mesures sur le matériau obtenu et mettent en évidence des propriétés très particulières dont certaines avaient déjà été prédites par Wallace. Parallèlement à ces travaux, l'équipe de Berger et al. s'intéresse quant à elle à l'obtention de graphène sur carbure de silicium [6]. Pour illustrer le grand intérêt qu'attache la communauté scientifique aux structures à base de graphène, nous avons représenté sur la figure (1-3), une étude sur l'évolution du nombre de publications sur le sujet durant la période de 2006 à 2015. Cette figure montre une croissance exponentielle du nombre de publications à partir de 2003.

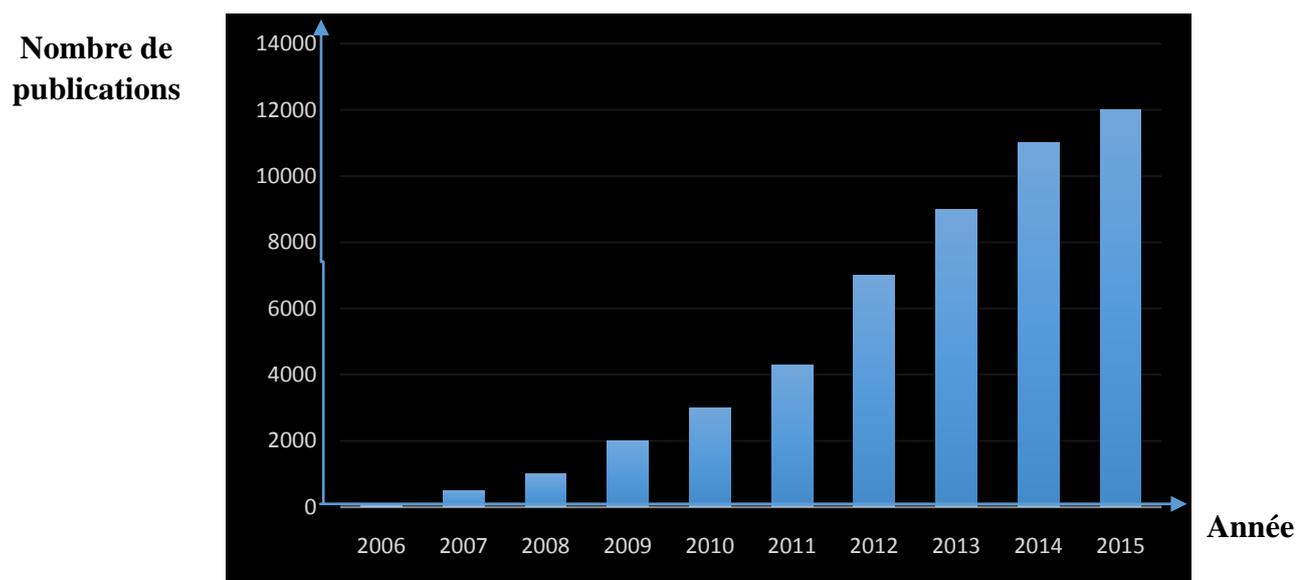


Figure 1.3 : Evolution annuelle du nombre de publications dont le titre contient le mot-clé graphène sur le Moteur de recherche Web of Science.

2.2 Structure du graphène.

Le graphène est une couche atomique unique de carbone étroitement liés dans un réseau bidimensionnel arrange en structure hexagonale en nid d'abeilles. Cette structure est stable et les liaisons entre les atomes sont assurées grâce à l'hybridation SP^2 des atomes de carbone dans le plan avec une distance interatomique de 1.417 Å.

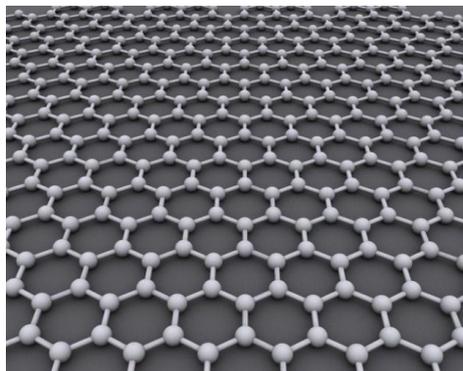


Figure 1.4 : Représentation d'une partie d'un feuillet de graphène.

2.3 Propriétés du graphène.

Le graphène présente des propriétés électroniques, électriques et mécaniques fascinantes qui résultent de sa structure géométrique et électroniques uniques.

2.3.1 Propriétés mécaniques

En raison des liaisons covalentes issues de d'hybridation SP^2 , le graphène possède d'excellentes propriétés mécaniques, tout comme les nanotubes de carbone. Le module de Young du graphène est comparable à celui du diamant à taille égale, soit 1 TPa avec un allongement à la rupture de 25 %, valeur unique pour un matériau cristallin. Sa résistance à la rupture vaut $48000 \text{ KN.m.kg}^{-1}$, soit 300 fois plus que celle des aciers [7].

2.3.2 Propriétés de transport

Le graphène étant un semi-conducteur à gap nul, c'est-à-dire que la bande de valence et de conduction se joignent en un point appelé le point de Dirac, caractérisé par une masse effective nulle. Cette caractéristique lui offre une conductivité électrique bien supérieure à celle du cuivre et du silicium. Par conséquent, la mobilité des porteurs de charge du graphène en suspension libre atteint la valeur considérable de $230000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{S}^{-1}$ [8]. Il s'agit de la valeur la plus élevée jamais relevée pour aucun semi-conducteur, par contre, les propriétés de transport électronique du graphène sont fortement affectées par le substrat sur lequel il est déposé et aussi par la présence de défauts.

Le graphène possède une grande conductivité thermique $5300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [9].. bien supérieure à celle du diamant qui compte parmi les meilleurs conducteur thermique à l'état massif, soit $2200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. [10]..

2.3.3 Propriétés de surface

En raison de la petite longueur de liaison C-C et le rayon atomique de l'atome de carbone relativement grand, le graphène est imperméable à toutes les espèces chimiques gazeuses, y compris l'hélium. Cela s'explique par le schéma tracé figure 1.5.

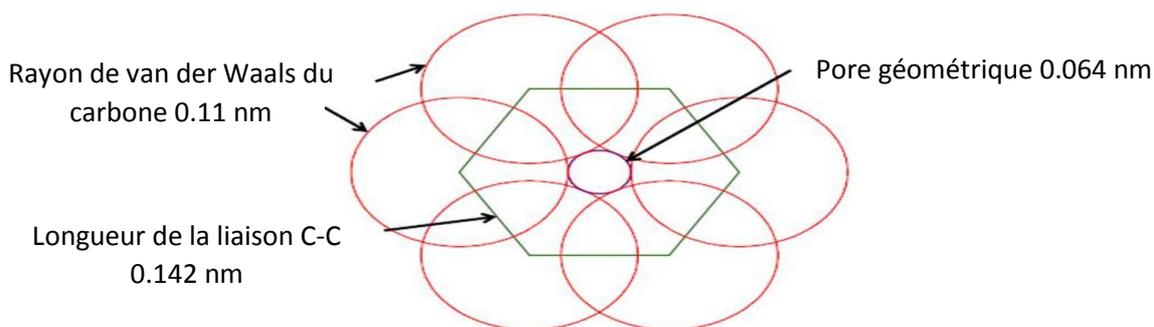


figure 1.5 : Schéma permettant de calculer la taille des pores d'un plan de graphène [11].

En considérant la longueur de liaison carbone-carbone dans un plan de graphène et le rayon de Van der Waals du carbone, il ne reste qu'un port de rayon 0,064 nm à travers le plan, ce qui est insuffisant pour laisser passer jusqu'à un atome d'hélium dont le rayon de Van der Waals est de 0,314 nm. [11], Par ailleurs, le graphène possède une surface spécifique théorique de 2630 m².g⁻¹[11].

2.4 Liaisons chimiques et structure atomique du graphène

Dans la structure du graphène, chaque atome de carbone est lié à trois atomes voisins. Cette configuration géométrique qui résulte de l'hybridation des orbitales 2S, 2P_x et 2P_y pour former trois orbitales identiques SP². Quant-au dernier électron de l'orbitale libre 2P_z, il forme une liaison π avec l'orbitale 2P_z de l'atome voisin. L'hybridation SP² des atomes de carbone est responsable du critère bidimensionnel du graphène et la liaison π conduit à la configuration électronique unique du graphène avec un gap fermé .Le recouvrement latéral des orbitales P_z conduit à la formation des liaisons liantes et anti-liantes qui peuvent être par la méthode des liaisons fortes, en considérant uniquement les interactions entre plus premiers proches voisins. Cette approche est bien justifiée, du fait que les électrons de l'orbitale P_z sont fortement liés à l'atome et faiblement liés à l'atome voisin. La figure (1-6) représente schématiquement l'hybridation SP².

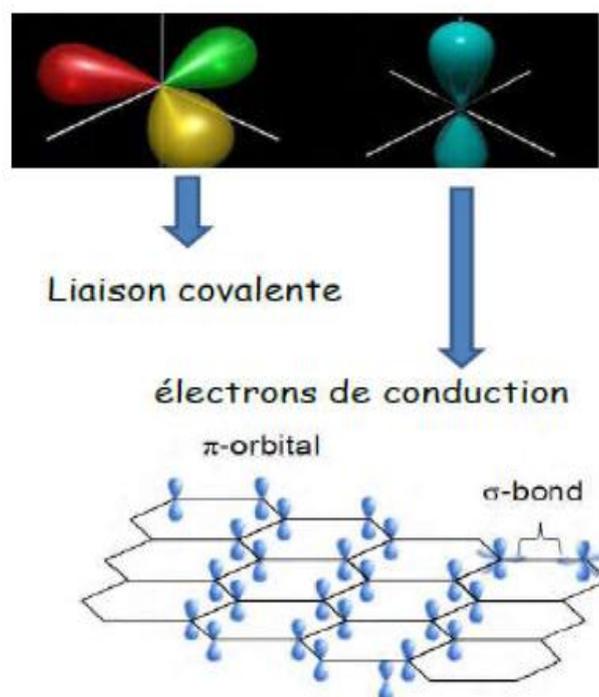


Figure 1.6 : Représentation schématique de l'hybridation SP² et les liaisons σ et π [12].

2.5 Structure Cristallographique du graphène.

Le graphène est constitué d'atomes de carbone arrangés sur un réseau en nids d'abeille, cette structure correspond à un réseau de Bravais hexagonal avec un motif de deux atomes A et B par maille élémentaire, les deux vecteurs de base du réseau sont \vec{a}_1 et \vec{a}_2 avec :

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

Le paramètre de maille de graphène est de :

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a = 2.46 \text{ \AA}$$

Les atomes du cristal ne sont pas tous équivalents, ils ne voient pas le même environnement, il y a en réalité deux réseaux différents, celui formé par les atomes A et B visibles sur la figure 1-7b.

Les vecteurs du réseau réciproque sont donnés ci-dessous :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(\sqrt{3}, 1) \quad , \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(-\sqrt{3}, 1)$$

Avec : $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = \frac{4\pi}{3a} = 2.95 \text{ \AA}^{-1}$ Et l'angle entre \vec{b}_1 et \vec{b}_2 vaut 120° .

Chaque atome de type A est ainsi relié à trois atomes plus proches de type B par les vecteurs δ_1 , δ_2 et δ_3 :

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1) \quad , \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 1) \quad , \quad \delta_3 = a(0, -1)$$

La première zone de Brillouin correspondante est hexagonale avec les points de haute Symétrie suivants : Le point Γ , origine de la 1^{ère} Z.B, le point M situé au milieu d'un des côtés de l'hexagonal et le point de Dirac K et K' situés sur des sommets (Figure 1-7 b).

$$|\Gamma K| = |\Gamma K'| = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \approx 1.7 \text{ \AA}^{-1}$$

Les points K et K' (appelés points de Dirac) ont une importance particulière surtout pour les propriétés électroniques et celles de transport.

$$K_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}}) \quad , \quad K_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\frac{1}{\sqrt{3}})$$

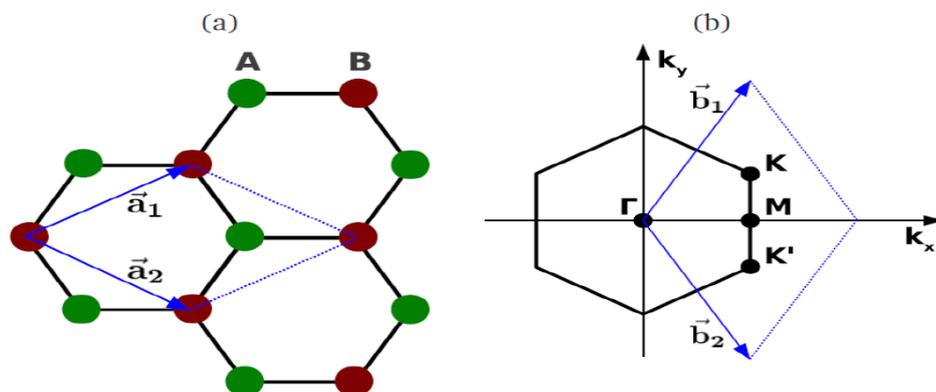


Figure 1.7 :a) Réseau direct du graphène, b/Réseau réciproque du graphène. [13].

2.6 Structure de bande d'énergie du graphène idéale

Le graphène isolé est un matériau idéal qui n'existe pas dans la nature. Les premiers calculs de la structure de bandes d'énergie du graphène ont été développés en 1947 par Wallace. Dans ses calculs, il a négligé l'interaction entre plans de carbone et supposé que la conduction se produit exclusivement dans le plan de carbone. Enfin, il a montré que ce matériau (graphène) possède un comportement semi-métallique. D'autre part, les calculs 'abinitio' développés beaucoup plus tard par Varchon et al. ont permis d'obtenir la structure de bandes du monoplan de graphène isolé (Figure 1-8a), suivant le parcours Γ -M-K- Γ représenté par le triangle en bleu dans la première zone de Brillouin hexagonale (Figure 1-8b). Au niveau du point de Dirac, les bandes π et π^* se touchent au niveau de Fermi et donne lieu à un gap nul. Une relation de dispersion linéaire est caractéristique du monoplan de graphène.

la figure (1-8c), montre la structure de bandes suivant le parcours M/2-K- Γ /4 pour le cas du graphène. (Courbe noire), biplan de graphène (en empilement AB, courbe verte) et graphite (courbe bleue). Dans le cas du biplan de graphène et du graphite, la relation de dispersion est parabolique au point K et il existe un écart entre les bandes π et π^* , plus bas pour le biplan de graphène ($\sim 0.33\text{eV}$) que pour le graphite ($\sim 0.70\text{eV}$)

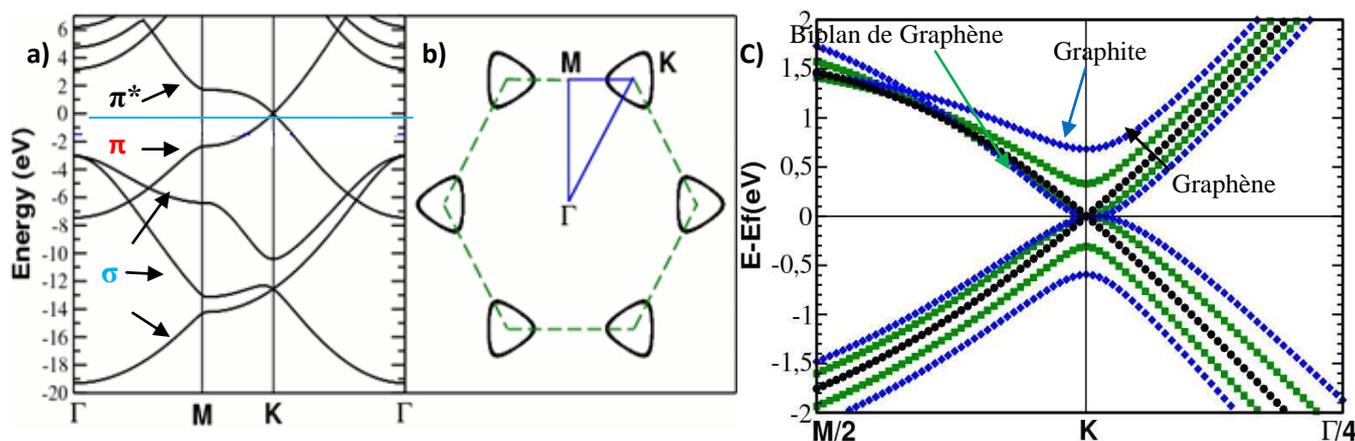


Figure 1.8 : a) Calcul ab initio de la structure de bandes d'énergie du graphène isolé. Les bandes π , π^* et σ sont indiquées par les flèches violette, orange et verte respectivement. b) Première zone de Brillouin qui montre les points de haute symétrie Γ , M, K et K' . c) Calcul ab initio des structures de bande pour le graphène, biplan de graphène et graphite autour du point K et au voisinage du niveau de Fermi. [14].

2.7 Structure électroniques de graphène

L'atome de carbone (C) comporte 6 électrons, présente la configuration électronique $1S^2 2S^2 2P^2$ à l'état fondamental. Dans le graphène ou les nanorubans, les atomes de carbone sont liés avec trois liaisons de valence σ hybridées SP^2 dans le plan. Les orbitales libres p_z contenant le dernier électron de valence sont perpendiculaires à ce plan vont se lier avec les plus proches voisins, avec des liaisons π liantes et π^* anti-liantes.

La structure de bande électronique du graphène peut être calculée avec la méthode des liaisons fortes en utilisant uniquement l'orbitale P_z non hybridé. Le calcul théorique conduit à la relation de dispersion (I-1).

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

Avec :

- $k = (k_x, k_y)$: un vecteur du réseau réciproque.
- E : l'énergie de saut entre les atomes premiers voisins (ou $\gamma_0 \approx 2.7$ eV).
- (« - » ou « + ») : correspond à la bande de valence (BV) ou bande de conduction (BC).

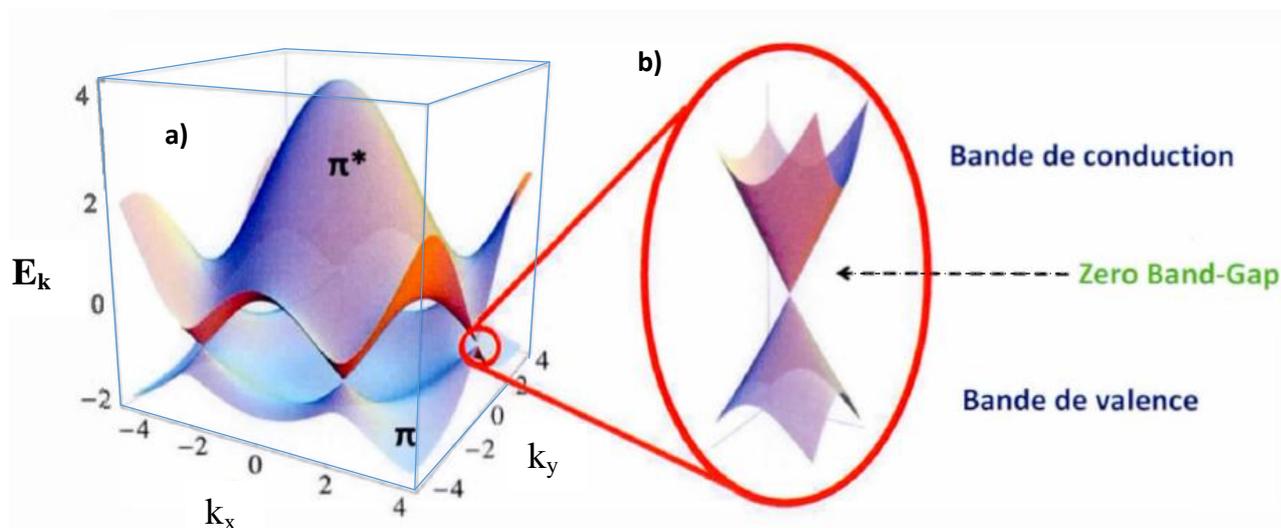


Figure 1.9 : La structure de bandes en 3D du graphène isolé obtenue par la méthode des liaisons fortes : (a) Relation de dispersion des bandes π et π^* issue de la relation (I.1), (b) Zoom effectué au point K et à proximité du niveau de Fermi. [13].

La structure de bandes au niveau du point de Dirac est linéaire et isotrope, les porteurs de charge (trous et électrons) ne possèdent donc pas de masse effective (masse effective nulle), qui conduit à l'augmentation de la mobilité et de la conductivité.

La courbe représentant l'équation de dispersion (I-1) est montrée sur la figure (1-9).

Les bandes de conduction et de valence du graphène se rejoignent aux points K et K' de la zone de Brillouin. Cette particularité fait que le graphène peut être vu comme un semi-conducteur et à la fois comme un métal. On dit alors, que le graphène est un semi-conducteur à gap nul.

2.8 Applications technologiques de graphène

Le graphène a de vastes potentialités d'applications notamment dans le domaine de l'électronique, du stockage d'énergie et des matériaux composites. Ci-dessous sont explicités des domaines applicatifs porteurs à ce jour.

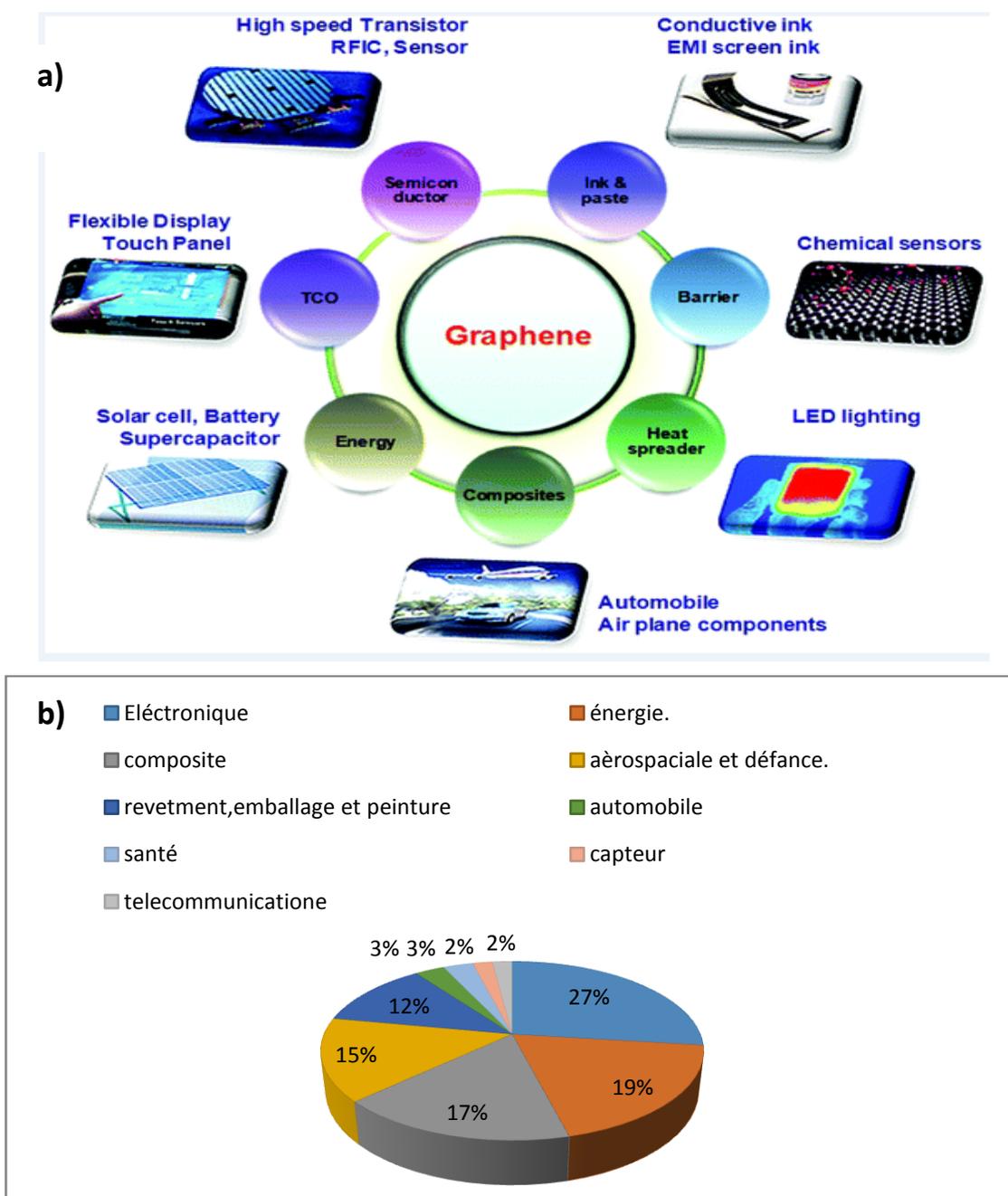


Figure 1.10 : (a) représente les différents domaines d'application de graphène et (b) représente le pourcentage d'utilisation par domaine. [14].

2.8.1 En Electronique

▪ Miniaturisation de l'électronique

Les nanorubans de graphène peuvent être utilisés comme fils électriques nanométriques (capillaire électrique), cela se fait en taillant des rubans afin de pouvoir, graver directement des circuits électroniques.

Le transistor le plus petit au monde possède une largeur de 10 atomes avec une épaisseur d'un seul atome [15].alors que, le transistor le plus petit était au silicium ne devrait pas aller en dessous de 10 nanomètres = 30 atomes.

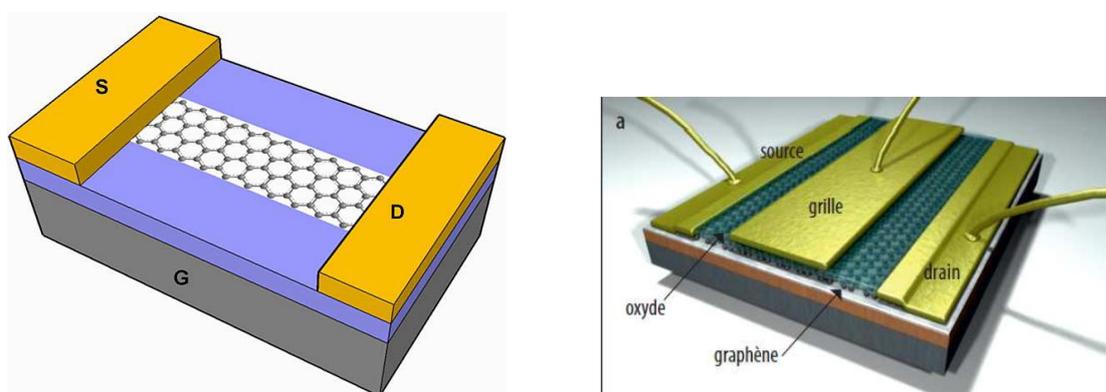


Figure 1.11 : (À gauche) structure de transistor à graphène GFET. (À droite) configuration de transistor GFET double grille. [15].

2.8.2 Dans le domaine de l'énergie

▪ Piles à combustible

Une pile à combustible est un dispositif permettant la conversion de l'énergie chimique des réactions d'oxydoréduction se produisant aux électrodes, en énergie électrique et thermique. La réaction globale de la pile s'écrit :



Il s'agit d'un système ne rejetant que de l'eau, donc propre en admettant que l'hydrogène soit également produit de façon propre. Il existe différents types de piles à combustible, qui diffèrent par leur température de fonctionnement, la nature de leur électrolyte et les réactions mises en jeu aux électrodes. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell) a par exemple été retenue par l'industrie automobile et les premiers prototypes de voitures à pile à combustible, couplées à une batterie

lithium-ion, ont été présentés par de grands constructeurs tels que Toyota ou Hyundai. Les réactions d'oxydoréduction dans les piles PEMFC étant lentes, les électrodes sont constituées d'un catalyseur (des nanoparticules métalliques, de platine le plus souvent) supporté sur un matériau carboné, généralement un noir de carbone. Les matériaux type graphène sont de bons candidats pour le remplacement du noir de carbone, en raison de leur conductivité électronique bien plus élevée et, avec une mise en forme adaptée, une plus grande surface de contact.



Figure 1.12 : Piles à combustible [16].

2.8.3 Les Capteurs

Les matériaux à deux dimensions voient leurs propriétés modifiées par une perturbation très faible. Ainsi, le graphène montre d'excellentes performances comme capteur de contact, pour détecter des quantités atomiques de matière [17], [18] ou des masses de l'ordre du zeptogramme [19]. Des capteurs de force permettant de décrire de manière complète les mouvements des doigts ont été réalisés [20]. Les photos détecteurs à base de graphène sont également très efficaces grâce à la mobilité des porteurs de charge [21]. L'extrême précision de ces capteurs demande un matériau de qualité conséquente et le graphène obtenu par CVD est bien adapté.

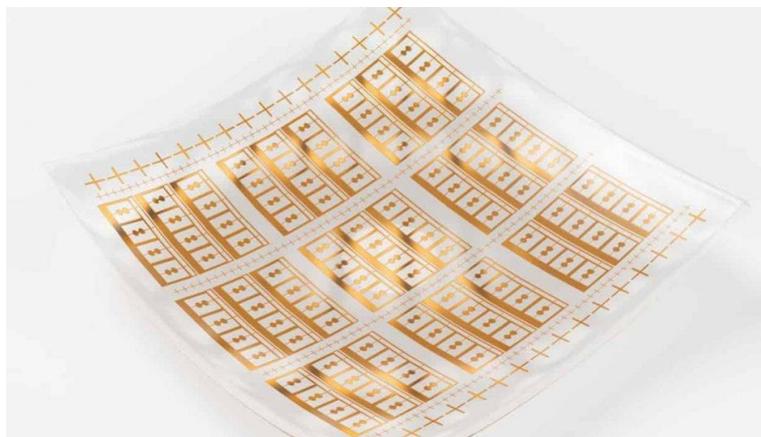


Figure 1.13 : Capteurs de graphène sensible aux ondes électromagnétiques de l'ordre du terahertz. [21].

3. Nanoruban de graphène.

A une dimension, il existe un autre type de matériaux aussi stable que le graphène. Un second matériau de la famille du graphène, et tout aussi intéressant du point de vue électronique, qui est le nanoruban de carbone. Ce matériau est défini comme étant un ruban d'une certaine largeur découpé du graphène et selon l'orientation de la coupe, on définit plusieurs types de nanorubans.

Les propriétés électroniques et magnétiques dépendent fortement du type du nanoruban, de sa largeur et de la configuration des bords. Pour améliorer les propriétés de ces nanorubans, on procède aussi au dopage par substitution de certains atomes de carbone par d'autres atomes comme, N, B, Fe ou bien par adsorption d'atomes ou de molécules [22].

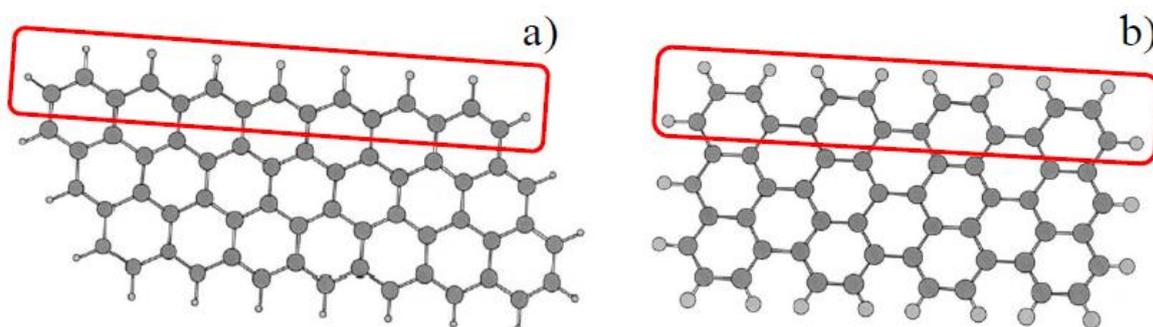


Figure 1.14 : À gauche (À droite) : nanoruban de type zigzag (Armchair) [22].

3.1 Structure électronique de nanoruban de graphène.

Les propriétés électroniques vont différer entre nanoruban de type armchair ou zigzag. Les états électroniques des GNR dépendent largement des structures de bord (Armchair ou Zigzag). Au niveau des bords en zigzag, chaque segment de bord successif est à l'opposé du précédent. Dans le cas du nanoruban de type « Armchair », les bords de chaque paire de segments subit une rotation de $120^\circ / -120^\circ$ degrés de la paire précédente. Les calculs basés sur la théorie des liaisons fortes prédisent que les GNR en zigzag sont toujours métalliques (matériaux conducteurs) alors que ceux d'armchair sont semi-conducteurs avec un gap qui diminue avec l'augmentation de la largeur pour atteindre celui du graphène pour des largeurs suffisamment élevés [22].

Malgré la bonne description des propriétés électroniques obtenues par le modèle des liaisons fortes limitées aux premiers voisins du graphène 2D, quelques caractéristiques particulières liées principalement aux effets de la configuration des bords des nanorubans, ne peuvent être décrites par ce modèle.

Sur le plan expérimental, des chercheurs ont réussi en 2010 à produire pour la première fois des nanorubans de même taille et types très précis selon le choix des bords [22]. La technique consiste à faire croître des rubans de manière contrôlée sur une surface métallique à partir de molécule précurseurs. Ils ont utilisé des molécules de forme U qui vont former les bords du ruban. Les chercheurs sont aussi parvenus par la suite à «doper» ces nanorubans, c'est-à-dire à y introduire à des emplacements précis des atomes étrangers comme l'azote ou le bore

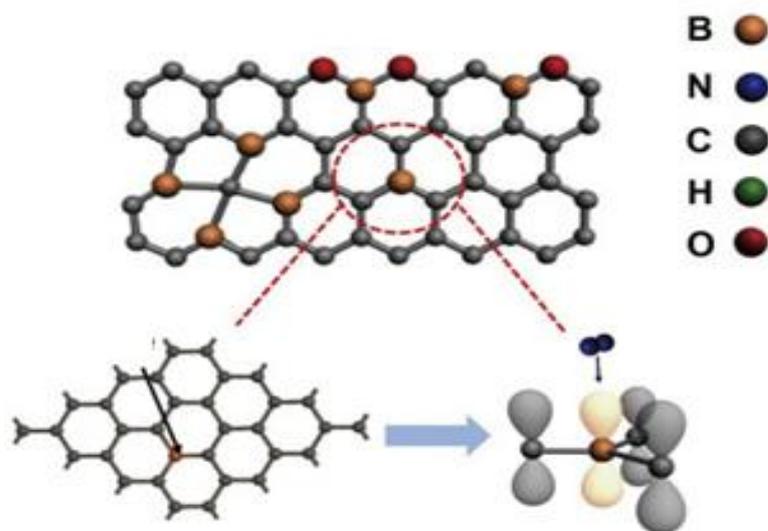


Figure 1.15 : dopage de graphène avec différent atomes

4. Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique des matériaux est un facteur fondamental qui affecte la forme des cycles hystérésis, et qui suggère une idée sur la nature du matériau magnétique, doux ou dur. [23]. Elle représente un champ magnétique interne qui pousse l'aimantation M à s'orienter vers une direction facile appelée axe de facile aimantation qui dépend d'une énergie minimale d'anisotropie E_a . L'anisotropie magnétique est donc caractérisée par une énergie interne qui dépend de l'orientation' de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques. [24]. Cette anisotropie peut avoir différentes sources, anisotropie magnéto-cristalline, anisotropie de forme, de surface, d'échange,...

4.1. Anisotropie magnéto-cristalline (K_M)

L'anisotropie magnéto-cristalline est due à l'arrangement des atomes (structure cristalline), hexagonal, cubique... Dans l'arrangement hexagonal existe une seule direction facile. L'anisotropie magnéto-cristalline dans ce cas est appelée uniaxe. Citons l'exemple du cobalt qui présente un seul axe facile. Par contre dans le cas cubique, citons le fer, l'axe de facile

aimantation peut avoir trois orientations selon l'axe (100), (110) ou selon l'axe (111),... L'anisotropie magnéto-cristalline a une origine d'interaction spin-orbite. [24].

L'anisotropie magnéto-cristalline traduit alors l'existence d'une énergie interne qui provient du couplage entre le réseau et les moments magnétiques dépendant de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallins. Cette énergie libre est dite énergie d'anisotropie magnéto-cristalline E_a . Elle est nécessaire pour faire tourner le moment magnétique de la direction E_a vers une autre direction avec un angle θ . Cette énergie peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$$

K_1 et K_2 représentent les constantes d'anisotropie et θ est l'angle compris entre l'axe d'anisotropie et l'aimantation M .

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des constantes d'anisotropie pour le fer (CC) le cobalt (HC) et le nickel (CFC), à la température ambiante. [25].

Constantes d'anisotropie Magnétocristalline	Fe (CC)	Co (HC)	Ni (CFC)
$K_1(\text{erg}/\text{Cm}^3)$	$4.81 \cdot 10^5$	$4.12 \cdot 10^6$	$-5.48 \cdot 10^4$
$K_2(\text{erg}/\text{Cm}^3)$	$1.2 \cdot 10^3$	$1.43 \cdot 10^5$	$2.47 \cdot 10^5$

Tableau 1.1 : Constantes d'anisotropie magnétocristalline pour Fe, Co et Ni [25].

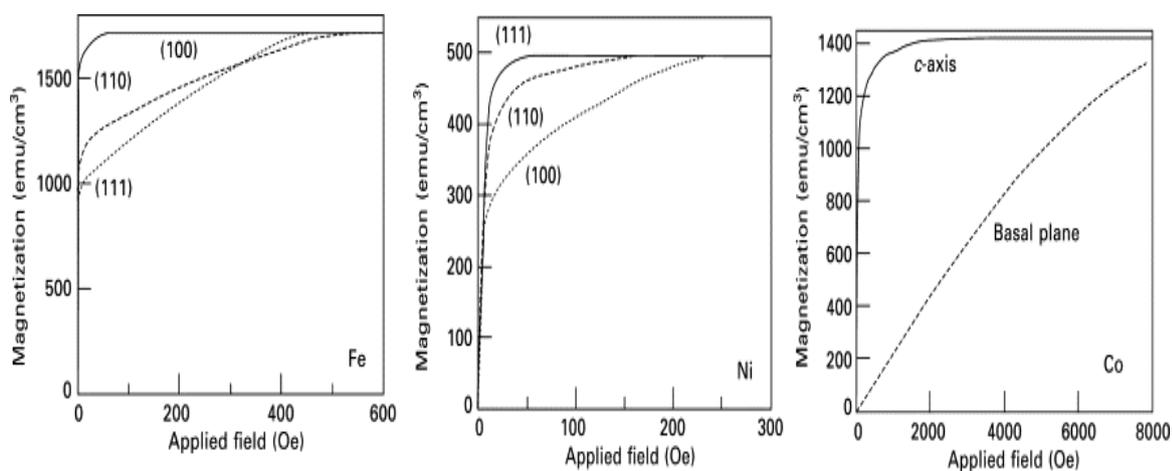


Figure 1.16 : Courbe de première aimantation en fonction du champ appliqué pour a : le fer, b : le nickel et c : le cobalt [25].

4.2. Anisotropie de forme (K_F)

L'anisotropie de forme est due à la forme géométrique du matériau. On la traduit alors en termes de champ démagnétisant $\overrightarrow{H_D}$, qui dépend de la géométrie du matériau et s'oppose à son aimantation \overrightarrow{M} . Cette anisotropie de forme prend son origine dans les interactions dipolaires entre les moments magnétiques. Elle domine à grande distance. L'énergie d'anisotropie de forme E_D tend à orienter l'aimantation préférentiellement suivant la plus grande dimension de l'échantillon. [26].

$$\overrightarrow{H_D} = N \cdot \overrightarrow{M}$$

N est le tenseur démagnétisant, il dépend de la forme de l'échantillon (pour une sphère le tenseur démagnétisant est diagonal et $N_{xx} = N_{yy} = N_{zz} = 1/3$, dans le cas d'une couche mince, si (Oz) représente la direction perpendiculaire à la couche, $N_{xx} = N_{yy} = 0$ et $N_{zz} = 1$).

$$E_D = -\frac{1}{2} \overrightarrow{H_D} \cdot \overrightarrow{M} = \frac{1}{2} N M^2$$

Le facteur $1/2$ est introduit pour ne pas compter les interactions entre dipôles deux fois. Cette anisotropie est proportionnelle au carré de l'aimantation du matériau. Celle-ci sera donc très élevée dans le cas de matériaux très magnétiques (comme le fer) de forme allongée.

4.3. Anisotropie de surface (K_S)

L'anisotropie de surface est spécifique aux couches magnétiques ultra minces et aux Super réseaux magnétiques. C'est une anisotropie due aux atomes de surfaces de la Couche. Elle oriente l'aimantation dans la direction perpendiculaire à la surface de la Couche. On parlera alors d'une brisure de symétrie à la surface de la couche par rapport au volume. Cette anisotropie est décrite par Néel [26]. L'énergie d'anisotropie de surface E_s est donnée par l'expression suivante :

$$E_s = \frac{2K_s}{d} \sin^2(\theta)$$

Où k_s représente la constante d'anisotropie, d est l'épaisseur de la couche mince et θ représente l'angle entre le vecteur d'aimantation \overrightarrow{M} et l'axe de facile aimantation.

4.4. L'anisotropie d'échange (K_E)

Elle intervient lorsque deux phases magnétiques différentes sont en contact et couplées magnétiquement. Elle a été mise en évidence par Meiklejohn *et al* sur des petites particules d'oxyde de cobalt. Ces particules, composées d'un cœur de cobalt ferromagnétique et d'une coquille de CoO antiferromagnétique, possèdent un cycle d'hystérésis non centré et plus large que dans le cas de particules de cobalt métalliques. Ce phénomène est le résultat d'une

interaction particulière entre les deux phases magnétiques, il est donc uniquement observable pour des températures où les deux phases coexistent ($T < T_C$ pour la phase ferromagnétique et $T < \text{température de Néel } T_N$ pour la phase antiferromagnétique). Il permet ainsi de mettre en évidence, sans avoir recours à des techniques de microscopie ou de diffraction de rayons X, la présence d'une couche d'oxyde en surface de particules de cobalt mais également dans le cas de particules de fer dont l'oxyde Fe_3O_4 est ferrimagnétique.

4.5. L'anisotropie de contrainte/déformation (K_c)

Est due au couplage magnéto-élastique c'est-à-dire à l'expansion ou à la contraction du réseau cristallin. En effet, l'insertion d'atomes supplémentaires dans une maille modifie le recouvrement orbitalaire existant, ce qui peut provoquer une contribution complémentaire, voire induire une direction préférentielle d'aimantation. Ces effets sont généralement importants dans les couches minces épitaxiées. Ils sont difficilement quantifiables dans des nanoparticules.

Conclusion

Ce premier chapitre est constitué d'une revue bibliographique du graphène, d'une introduction historique et de diverses propriétés à l'échelle nanométrique et ces applications. Les propriétés physiques des nanorubans de graphène sont liées à leur taille et leur structure géométrique, ce qui en fait un bon candidat pour les applications technologiques. La structure ainsi que les propriétés physico-chimiques et électroniques uniques de graphène ont été mises en évidence et certaines applications ont été discutées et examinées, enfin grâce aux avancées remarquables de formalismes théoriques et des moyens de calculs, l'utilisation du graphène dans les années à venir fera une grande différence dans les technologies futures.

Chapitre II

Approches Numériques et Code de Calcule SIESTA

1. Introduction

La simulation d'un système formé de plusieurs atomes va inclure un grand nombre de particules (noyaux, électrons) qui interagissent mutuellement. C'est la nature et l'intensité de ces interactions qui détermine à l'échelle macroscopique les différentes propriétés du matériau. Ce système est régi par l'équation de Schrödinger qu'on ne pourra pas résoudre analytiquement à cause la présence des termes non linéaires d'une part et d'autre part à cause du nombre élevé de particules mises en jeu dans les calculs.

Avec l'avancée remarquable des moyens expérimentaux, pouvant explorer la matière à l'échelle de l'atome, d'une part et d'autre part les performances du formalisme théorique associé à des moyens de calcul de plus en plus rapide, la résolution de l'équation de Schrödinger peut se faire mais en faisant recours à des approximations indispensables sur le plan théorique et numérique.

En matière condensée, les modèles servants au traitement des problèmes atomiques, moléculaires et des solides sont développés pour permettre un calcul avec un nombre réduit d'atomes non-équivalents tout en intégrant le plus grand nombre possible d'interactions. L'approximation de la densité fonctionnelle de la densité (DFT) compte parmi les théories les plus puissantes dans la résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord exposer les différentes approximations adoptées avant la DFT, ensuite, on donnera un aperçu sur la (DFT) et à la fin du chapitre, nous allons expliquer quelques notions sur le code SIESTA et quelques commandes utiles dans nos calculs.

2. Equation de Schrödinger indépendante de temps

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes et d'électrons à partir des lois de la mécanique quantique. Considérons un système constitué par N électrons positionnés en $\{\vec{r}_i\}$, et M noyaux atomiques positionnés en $\{\vec{R}_j\}$.

En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps :

$$\hat{H}_T \Psi (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E \Psi (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \dots \dots \dots (\text{II-1})$$

$\Psi (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$: La fonction d'onde dépend de toutes les coordonnées électroniques et nucléaire et du temps .

$\{\vec{R}_j\}$ et $\{\vec{r}_i\}$: représente les coordonnées nucléaires et électroniques respectivement.

E : Énergie totale du système .

\hat{H}_T : Operateur Hamiltonien totale du système à plusieurs corps.

Dans cette équation l'opérateur Hamiltonien totale s'écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \dots \dots \dots (II-2)$$

Lorsque la partie potentielle de l'Hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e}) \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \dots \dots \dots (II-3)$$

Dans laquelle les termes représentent les quantités suivantes :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{Energie cinétique des noyaux du système des masses } M.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Energie cinétique de } N \text{ électrons des masses } m.$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{potentiel d'interaction coulombiennes noyaux électrons (n-e).}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{potentiel d'interaction coulombiennes répulsive électron-électron (e-e) .}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{potentiel d'interaction coulombiennes répulsive noyau-noyau (n-n).}$$

La complexité des systèmes à plusieurs corps sera très importante, ce qui rend impossible la résolution de tels systèmes. Cela a poussé les scientifiques à proposer plusieurs approximations justifiées afin de réduire le nombre de paramètres et aussi le nombre de particules à traiter. Parmi les approximations les plus courantes, on trouve :

- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- L'approximation de Hartree
- L'approximation de Hartree-Fock

3. Approximation de Born-Oppenheimer.

L'approximation de la BOA (Born- Oppenheimer Approximation), s'appuie sur la séparation des mouvements des électrons et des noyaux, en considérant que les noyaux sont figés. Cette approximation est justifiée par le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons avec un rapport de (1/1836). La conséquence de cette approximation est que l'énergie potentielle des noyaux est constante et leur énergie cinétique est nulle.

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = \Psi_n(\{\vec{r}_i\}) \Psi_e(\{\vec{R}_j\}) \dots \dots \dots (\text{II-4})$$

Dans laquelle :

$\Psi_e(\{\vec{R}_j\})$: Fonction d'onde des électrons.

$\Psi_n(\{\vec{r}_i\})$: Fonction d'onde des noyaux.

Dans ce cas le mouvement des noyaux peut être négligé ($T_n(\mathbf{R}) = 0$), et l'interaction coulombienne noyau – noyau (V_{n-n}) devient constante, qui se réduit à une charge positive, et nous pouvons la calculer à partir d'une géométrie donnée du système. Donc nous pouvons la considérer comme une énergie extérieure par rapport au nuage électronique. Aussi nous éliminons l'interaction électrons phonon. Ce qui donne la nouvelle expression de l'Hamiltonien, qui dépend seulement des électrons et leur interaction entre eux et avec les noyaux :

$$\hat{H}_e^{BO} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \dots \dots \dots (\text{II-5})$$

L'énergie de Born-Oppenheimer est la somme de l'énergie électronique et du terme d'interaction noyaux – noyaux qui est traité comme une constante.

$$E^{BO} = E^e + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \dots \dots \dots (\text{II-6})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais ça reste encore insuffisant à cause de l'existence du terme d'interaction électron – électron et du nombre important d'électrons. D'autres approximations furent proposées par d'autres chercheurs à savoir celle de Hartree et Hartree-Fock pour décrire les électrons en interaction dans le cadre de la théorie du champ moyen [1]

4. Approximation de Hartree.

En 1928, Hartree proposa une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques [2], cette approximation permet de ramener le problème d'interaction de N corps à celui des électrons indépendants individuels en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu décrite par le produit de toutes les fonctions mono-électroniques :

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

Si on ne tient pas compte du terme d'interaction électron-électron, le Hamiltonien sera écrit comme une somme de termes mono-électroniques. L'approche développée par Hartree consiste à modéliser

l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif V_H (dit de Hartree) agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons.

L'équation de Schrödinger est composée de l'opérateur de l'énergie cinétique, potentiel d'interaction électron-noyau V_N et électron-électron dit de Hartree V_H .

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_N + V_H\right]\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots \text{(II-8)}$$

Avec : $V_H(r) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r$

Hartree propose une solution auto-cohérente au problème du système électronique. En effet, à partir d'un jeu de fonctions d'onde mono-électroniques arbitraires on obtient la densité de charge par la relation :

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\Psi_j(r)|^2 \dots \dots \dots \text{(II-9)}$$

Le Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation du champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions et la fonction d'onde n'est pas antisymétrique. Cette approche ne tient pas compte du fait que les électrons sont des particules identiques indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli, et la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons. Le modèle qui tient compte de toutes ces insuffisances est celui de Hartree-Fock [3] illustré ci-dessous.

5. L'approximation de Hartree-Fock

Cette approximation suppose que chaque électron se déplace indépendamment des autres dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron.

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltonien mono-électroniques où chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \dots \dots \dots \text{(II-10)}$$

Avec : $H_i = -\frac{\hbar^2}{2}\Delta_i + u_i(\vec{r}_i) + \mu_i(\vec{r}_i)$

Tel que : $u_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|}$

Le potentielle que subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux k .

$\mu_i(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ représente le potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) + V_N(\vec{r}_i) \dots \dots \dots \text{(II-11)}$$

Dans laquelle :

V_H : Le potentielle de Hartree .

V_N : est le potentiel d'interaction électron-(tous autres noyaux).

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger on trouve :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r})\dots\dots\dots(\text{II-12})$$

La méthode de Hartre-Fock permet d'avoir de bons résultats pour de nombreux systèmes composés de molécules, mais elle reste insuffisante, car elle ne prend pas en compte l'effet des corrélations entre les électrons. A cet effet, avec cette méthode, l'énergie du système est toujours sous-estimée et donne des valeurs médiocres pour les systèmes fortement corrélés.

Pour remédier à ce problème, les scientifiques proposent une nouvelle méthode, qui prend en plus des interactions d'échange, les effets de corrélation selon une idée originale qui s'appuie sur la fonction de densité comme variable fondamentale. Cette théorie comme on va le voir dans la section qui va suivre s'appelle, « La théorie de la fonctionnelle de densité » qui a vu le jour grâce aux travaux de Koenberg et Kohn en 1964 [4] [5]. .

6. Théorie de la Fonctionnelle de Densité.

6.1. Principe de la méthode

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) vient de Thomas et Fermi en 1927 qui ont utilisé la densité électronique pour calculer l'énergie d'un système formé d'un gaz d'électrons libres en exprimant l'énergie cinétique en fonction de densité [6].

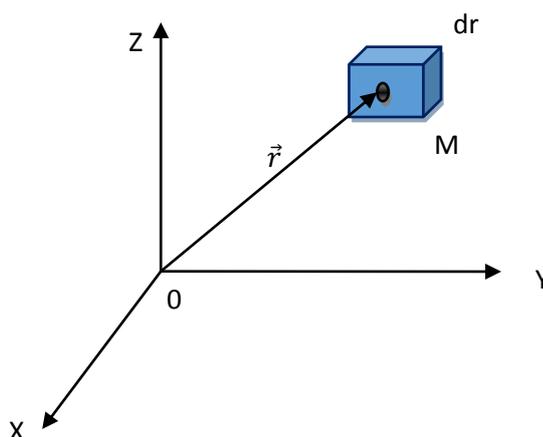


Figure 2.1 : Volume infinitésimal dr^3 en un point M.

Le formalisme de la DFT est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn suivant :

1. **Théorème 1** : Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près.
2. **Théorème 2** : la densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer $F[\rho(r)]$.

Avec

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \dots \dots \dots (II-13)$$

L'état fondamental de ce système est décrit par la fonction d'onde $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(\vec{r})$. La fonction d'onde et l'énergie du système E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système.

$$E[\rho_0(r)] = \min_{\rho} (E[\rho]) \dots \dots \dots (II-14)$$

Le potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ créé par les N noyaux du système une fois déterminé va fixer l'Hamiltonien du système. Ainsi, on connaissant le nombre d'électrons n et le potentiel $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, on peut définir toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [8] montre l'importance de l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant que dans un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ donné, on ne peut avoir comme solution qu'une unique densité électronique $\rho(\vec{r})$. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de la variable \vec{r} , ce qui permet en principe de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

L'énergie totale du système peut alors s'écrire :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \dots \dots \dots (II-15)$$

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité. Le terme $\hat{T}[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction électrons / noyaux. Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $J[\rho]$ et un terme non-classique d'échange-corrélation qui peut être évalué par des fonctions selon l'approximation adoptée (exemple LDA GGA...). Ces fonctions dépendent de certains paramètres qui sont calculés par différentes méthodes (PBE, CA...). [7]

7. Calcul de l'énergie d'échange-corrélation

7.1. L'approximation par la densité locale (LDA)

L'idée de l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation), L'approximation la plus utilisée en physique [10]. Elle repose sur le fait que, les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$ qui est supposée être uniforme localement. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \dots \dots \dots (II-16)$$

Ceperley et Ander [10], en utilisant, des calculs avec la méthode de Monte-Carlo quantiques [10] ont réussi à donner des valeurs précises de $\hat{E}_c^{LDA}[\rho]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair [11] et par Perdew et Zunger [12] pour finalement obtenir une forme analytique de $\hat{E}_c^{LDA}[\rho]$. Afin de prendre en compte les effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite modifié pour donner la LSDA (Local Spin Density Approximation).

$$\hat{E}_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} \dots \dots \dots (II-17)$$

Où α et β sont les spins des électrons.

Cette énergie peut être séparée en deux composantes

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \hat{E}_x^{LDA}[\rho] + \hat{E}_c^{LDA}[\rho] \dots \dots \dots (II-18)$$

Avec :

$$\hat{E}_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \text{ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.}$$

Cette méthode donne d'excellents résultats pour les systèmes dont la densité est homogène, par contre pour ceux où, la densité varie fortement, comme les systèmes formés de plusieurs types d'atomes, cela conduit à des résultats avec moins de précision.

7.2. Approximation du gradient généralisé

Les méthodes dites GGA (Generalized Gradient Approximations) ou méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte la variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en plus de la densité, du gradient de la densité qui renseigne sur la variation de la densité en fonction des coordonnées spatiales.

Ceci a permis d'introduire une correction non locale et donner une combinaison entre les termes locaux et le gradient de la densité.

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \dots \dots \dots (II-19)$$

Pour simplifier, nous ne donnons ici que la partie d'échange (qui représente la plus grande partie de l'énergie d'échange-corrélation). Nous écrivons d'abord la fonction d'énergie d'échange de la GGA sous la forme suivante

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F(S) dr^3 \dots \dots \dots (II-20)$$

Où F(s) est le facteur de perfectionnement avec : $S = \frac{|\nabla\rho|}{2\rho(3\pi^2\rho)^{1/3}}$

Dans le cas de la LDA F(S) = 1, qui est la fonctionnelle exacte pour le gaz homogène d'électrons. Le développement de la GGA a fait introduire le terme du facteur de perfectionnement qui diffère de 1. Perdew et Wang [13] ont exprimé analytiquement le facteur F(s) de la partie d'échange donné comme suite

$$F(S) = \frac{1 + 0.1965 S \operatorname{ArcSin} h(7.7956 S) + (0.2743 - 0.1508 e^{-100S^2}) S^2}{1 + 0.1965 S \operatorname{ArcSin} h(7.7956 S) + 0.004 S^4} \dots \dots \dots (II-21)$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \hat{E}_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + \hat{E}_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \dots \dots \dots (II-22)$$

7.3. Fonctionnelles Hybrides

Des études ont montré que l'optimisation de la géométrie dans de nombreux cas, est surestimée avec l'utilisation de la GGA, surestimée par la LDA. L'idée est de combiner les deux fonctions pour avoir une valeur en bonne corrélation avec la valeur exactes. Cette règle être généralisée en combinant plusieurs fonctions de plusieurs types.

La fonctionnelle hybride la plus utilisée est connue sous le nom de B3LYP et a été proposée par Stephens [14] en 1994, sont composées d'une somme de terme d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres empiriques déterminés à partir de données expérimentales. La base de données la plus souvent utilisée pour optimiser les fonctions de base thermochimique qui contient plus d'une cinquantaine d'énergies d'atomisation de petites molécules [15].

$$\hat{E}_{xc}^{B3LYP} = (1-a)\hat{E}_x^{LSDA} + a\hat{E}_{xc}^{\lambda=0} + b\hat{E}_x^{B88} + c\hat{E}_c^{LYP} + (1-c)\hat{E}_c^{LSDA} \dots\dots\dots(\text{II-23})$$

Avec $a = 0,20$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$. Le paramètre λ représente la « force du couplage » entre les électrons : $\lambda = 0$ pour un système sans interaction et $\lambda = 1$ pour le système réel. Les trois paramètres a , b et c ont été optimisés en fonction de données expérimentales. La fonctionnelle hybride B3LYP est l'une des plus utilisées ces dernières années car elle donne de bons résultats aussi bien sur les énergies d'ionisations et de liaisons que sur les affinités électroniques [16].

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé une fonctionnelle hybride qui combine à 0.25% la GGA et à 75% la LDA. Ce choix est motivé par d'autres calculs qu'on a comparée à l'expérimentale.

8. la méthode de Kohn-Sham.

En 1965, Kohn et Sham (KS) ont proposé une méthode dans laquelle la fonction d'onde Ψ_{KS} qui décrit un système à n électrons sans interactions et soumis à un potentiel effectif $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$.

Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique [9]. Elle s'appuie sur un certain nombre d'approximations :

Approximation 1 : Le système réel étudié est redéfini d'une autre manière. En effet, le système est considéré comme constitué de fermions fictifs sans interaction dont la densité est la même que le système réel. Les interactions que subit l'électron vont apparaître comme des corrections.

Approximation 2 : Les orbitales des mono-particules sont introduites afin de traiter les termes d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise que dans la théorie de Thomas-Fermi.

A partir de la première approximation de Kohn-Sham, Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$\hat{H}_{KS}\Phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \dots\dots\dots(\text{II-24})$$

L'Hamiltonien total de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{V}_{eff}(\vec{r}_i) \dots\dots\dots(\text{II-25})$$

La détermination des n valeurs propres les plus basses des Hamiltonien mono-électroniques de l'Equation II-1 permet la construction de la fonction d'onde du système à l'état fondamental. La fonction d'onde est donnée alors par la relation suivante.

$$\Phi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_n] \dots\dots (II-26)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \Phi_i^*(r) \Delta \Phi_i(r) dr \dots\dots\dots (II-27)$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\Phi_i(\vec{r}, s)|^2 \dots\dots\dots (II-28)$$

$$\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}_e[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{E}_H[\rho] \dots\dots\dots (II-29)$$

$\hat{E}_H[\rho]$: représentent énergie de Hartree (la fonctionnelle relative a l'énergie coulombienne).

$$\hat{E}_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \dots\dots\dots (II-30)$$

9. La méthode auto-cohérente (self consistence)

Cette méthode est un cycle itératif utilisé dans plusieurs méthodes numériques comme critère de convergence. Le principe étant basé sur ce qui suit :

On commence par définir une densité de départ d'essai ρ_{in} d'une manière arbitraire, construite selon une géométrie initiale des positions des noyaux.

$$\rho^{in} = \rho^{cristal} = \sum_{at} \rho^{at} \dots\dots\dots (II-31)$$

Ensuite, on calcul la matrice de Kohn-Sham, et après résolution des équations, on calcul les fonctions propres du système, qui vont nous permettre d'obtenir la nouvelle densité :

$$\rho^{out}(\vec{r}) = \sum_{occ} |\Phi_i(\vec{r})|^2 \dots\dots\dots (II-32)$$

Ainsi, le critère de convergence est égale à la différence des deux densités, ρ^{in} et ρ^{out} . Si cette différence est inférieure à la valeur qu'on a fixé au préalable dans le fichier d'entrée, le programme s'arrête et calcule les grandeurs physique nécessaires au calcul de l'optimisation de la géométrie (dans notre cas c'est la méthode du gradient conjugué), si non, la densité initiale sera redéfinie et le même calcul sera effectué et ainsi de suite. La nouvelle densité est définie en impliquant les deux densités avec des contributions définies par un facteur appelé, facteur de mixage α , donné comme suit :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \dots\dots\dots (II-33)$$

i : représente l' $i^{\text{ème}}$ itération.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte et où la nouvelle densité soit égale ou très proche de la précédente.

Le schéma de la figure 2-2, illustre le processus d'auto-consistance.

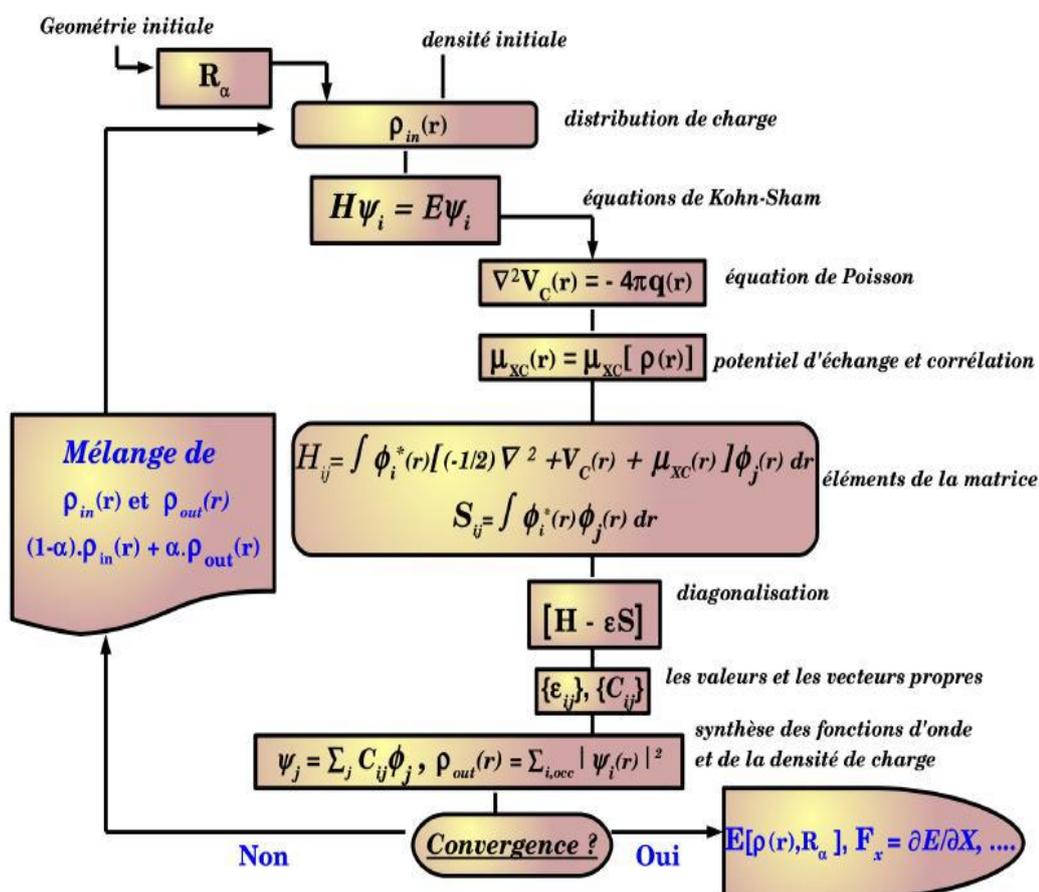


Figure 2.2 : Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique et géométrique d'un système d'atomes.

10. Méthode des pseudopotentiels

L'approximation des pseudopotentiels [21,22] est introduite dans le but de réduire le temps de calcul tout-en gardant une précision acceptable. L'idée de base de cette méthode repose sur le fait que les électrons de cœur ne jouent pas un rôle important dans la plus des propriétés des matériaux, mais ce sont les électrons de valence qui sont responsables de tous les propriétés (magnétiques, électroniques, chimiques etc..). Le principe s'articule sur deux conditions, à savoir :

1/ Cette méthode remplace le système composé de noyaux et de tous les électrons, par un autre système fictif, composé d'un potentiel regroupant celui du noyau et des électrons de cœur. Les électrons de valence seront soumis à ce potentiel fictif.

2/ Un rayon de coupure est défini au-delà duquel, les pseudofonctions et le pseudopotentiel doivent coïncider avec celles du calcul sur le système réel, c'est-à-dire, en considérant tous les électrons.

Il existe plusieurs types de pseudopotentiels qui diffèrent de par la conservation ou non de la charge dans la région de coeur:

- les pseudopotentiels à norme conservée (Hamann) .
- les pseudopotentiels ultra-doux ou ultrasoft (Vanderbilt).
- les pseudopotentiels dual space Gaussian introduit par Goedecker.

10.1. Construction d'un pseudopotentiel.

Les pseudopotentiels sont construits pour chaque atome conduisant pour une configuration électronique de référence d'un atome isolé aux mêmes valeurs propres que celles obtenues dans un calcul tous électrons. De l'atome isolé, le calcul est basé sur la résolution inverse de l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire, en cherchant le pseudopotentiel à partir de la connaissance des fonctions propres et valeurs propres déjà calculées et qui sont les fonctions et valeurs propres de l'atome considéré en utilisant la DFT [17] .

10.2. Pseudopotentiels à normes conservées.

Le concept « norme conservée » pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, signifie que la pseudofonction d'onde correspondante est normalisée. Dans les calculs de l'énergie totale.

La construction d'un pseudopotentiel à norme conservée a été proposée par Hamann [17], qui doit satisfaire quatre propriétés :

1- Egalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelle (AE) au-delà d'un certain rayon de coupure qui sera bien optimisé:

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \dots \dots \dots (II-34)$$

2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudofonctions sont égales au-delà du rayon de coupure r_c .

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{PS}(r) \quad \text{pour } r > r_c \dots \dots \dots (II-35)$$

3- Les pseudofonctions ne possèdent pas de nœuds.

4- La conservation de la norme pour chaque état de valence.

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \dots \dots \dots (II-36)$$

11. Méthode du gradient conjugué

La méthode du gradient conjugué est l'une des méthodes de minimisation de la force appliquée sur un système (annulation dans le cas idéal et inférieure à une certaine valeur dans le cas numérique). Le critère de convergence de la méthode est d'avoir une force nulle pour une configuration géométrique d'atomes composant le système. On aura donc une fonction à plusieurs variables dont on aura besoin du minimum. Lors de la recherche du minimum, cette méthode est basée sur une variation des positions suivant la plus grande pente en parcourant la surface qui représente le graphe de la fonction à minimiser. Le point faible de cette méthode est le risque de tomber sur un minimum local sans pouvoir le surmonter, car cette méthode ne prévoit pas systématiquement le minimum global, qui correspond à la structure la plus stable, mais peut avoir uniquement l'un ou plusieurs isomères géométriques.

Pour remédier à ce problème, il est recommandé de lancer plusieurs configurations initiales, pour augmenter la probabilité de tomber sur le minimum global qui correspond à la structure plus stable. La figure 2-3, illustre ce processus.

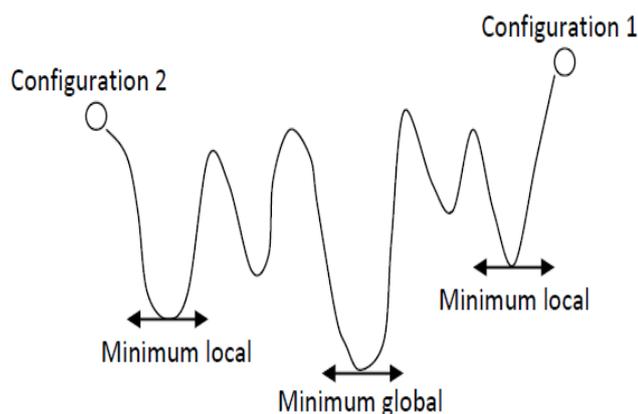


Figure 3.3: Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie .

Les Bases

Afin de parvenir à résoudre les équations de Kohn et Sham numériquement, il est nécessaire de choisir une base de fonctions, avec lesquelles on peut construire les fonctions d'ondes mono-électroniques, comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de cette base. En général, les différents codes de simulation utilisent plusieurs types de fonctions comme bases. On peut citer la base formée d'ondes planes et la base formée d'orbitales atomiques localisées. Pour les codes utilisant la base d'ondes planes, on peut citer les logiciels PW, SCF et ABINIT, et pour ceux

qui utilisent la base d'orbitales localisées, on citera le code GAUSSIAN et le code SIESTA. C'est ce dernier qu'on va utiliser dans l'étude des propriétés électroniques des nanorubans de carbone.

12. La méthode des liaisons fortes

Parmi les méthodes théoriques les plus utilisées dans la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique, on trouve la méthode des liaisons fortes, proposée en 1954 par Slater et Koster [18]. Plusieurs implémentations permettant des calculs numériques des propriétés électroniques et optiques en ont découlé. Cette méthode s'applique dans le cas où les électrons sont fortement liés au noyau (orbitales localisées) et faiblement liés aux atomes les plus proches voisins du système. Dans le cas du graphène, les seules orbitales qui vérifient cette condition sont les orbitales P_z orientées perpendiculairement au plans et qui forment des liaisons π et π^* très faibles et qui justifient cette approche. Ajouter à ça que les branches π et π^* se coupent exactement au niveau de Fermi.

L'Hamiltonien du système exprimé dans la base formée par les deux orbitales atomiques s'écrit donc :

$$H = \begin{pmatrix} E_s & V \\ V & E_s \end{pmatrix} \dots \dots \dots (II-37)$$

Où E_s est l'énergie de l'orbitale atomique. Les énergies propres de l'Hamiltonien sont $E_s - V$ qui correspond à l'état liant et $E_s + V$ celle de l'état anti-liant.

Dans ce cas l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$(H_{at} + \Delta u(\vec{r}))\Psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) \dots \dots \dots (II-38)$$

Avec :

H_{at} : L'Hamiltonien atomique.

$\Delta u(\vec{r})$: un terme qui regroupe les corrections nécessaires au potentiel atomique.

Les fonctions d'onde (Ψ) doivent être sous forme de fonctions de Bloch centrées sur les sites atomiques:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Phi(\vec{r} - \vec{R}) \dots \dots \dots (II-39)$$

Dans le cas où les interactions entre les atomes sont considérées faibles, les états propres ϕ se rapprochent des états atomiques qui peuvent être développés sous forme de combinaisons linéaires d'un petit nombre de ces états.

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \Psi_n(\vec{r}) \dots \dots \dots (II-40)$$

On multiplie l'équation de Schrödinger par Ψ_m^* et après intégration sur \vec{r} , on obtient l'équation :

$$\varepsilon(\vec{r}) = E_{orb} + \frac{-\beta + \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}}{1 + \sum_{\vec{R}} \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}} \dots \dots \dots (II-41)$$

Avec :

$$\alpha(\vec{R}) = \int \Phi^*(\vec{r}) \Phi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}, \beta(\vec{R}) = - \int \Delta u(\vec{r}) |\Phi(\vec{r})|^2 d\vec{r}, \gamma(\vec{R}) = \int \Phi^*(\vec{r}) \Delta u(\vec{r}) \Phi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$

En considérant α très petit, on aura l'équation de la structure de bande suivante :

$$\varepsilon(\vec{r}) = E_{orb} - \beta + \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \dots \dots \dots (II-42)$$

Dans le cas du graphène, cette relation s'applique en considérant uniquement l'orbitale Pz et trois plus proches voisins. [20]

13. Aperçu sur le code SIESTA

Durant les deux dernières décennies, les calculs de premiers principes dans différents domaines de Physique, Chimie, Sciences des Matériaux, se sont considérablement développés. Ce succès est attribué à l'amélioration régulière des outils informatiques dans le but de comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques des matériaux, il est indispensable de faire des calculs et des simulations numériques qui vont nous permettre de décrire les propriétés physiques et chimiques des matériaux avec des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Parmi ces méthodes, pour notre travail on a choisi la méthode SIESTA. [12]

13.1 Le Code SIESTA

Le code de calcul ab-initio « **SIESTA** » (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est un programme informatique écrits en deux langages ; Le C⁺ et le fortran., Il effectue des calculs de structures électroniques et des simulations de dynamique moléculaire ab-initio des molécules et des solides. Il a été développé et écrit en fortran par un groupe de chercheurs espagnols à partir de 1995 [12].

La première version de ce code date de 1996 soit 26 ans, la version stable aujourd'hui est la version 4.1.5 qui est sortie le 04 février 2021, C'est un code gratuit et téléchargeable. Le code SIESTA est le code le mieux adapté aux systèmes comprenant un très grand nombre d'atomes par maille.

Ce code repose sur la dynamique moléculaire (DFT), avec l'approximation de la densité locale (LDA_LSDA) [12] et l'approximation du gradient généralisée (GGA) [23] qui modélise le potentiel d'échange et corrélation entre les électrons. Des pseudopotentiels à norme conservée remplacent les électrons de valence sous la forme de (Kleinman-Bylander). [23]

Ce code nous donne accès à de nombreuses informations sur :

- les différentes propriétés physiques (électroniques, magnétiques, optiques et vibrationnelles)
- la structure de bande électronique.
- la densité électronique.
- l'énergie totale et particulière et les forces atomiques.

- les tenseurs de contrainte.
- le moment dipolaire électrique.

13.2. Exécution du code SIESTA

Le code siesta est un programme écrit dans un système de fichier compatible avec le système d'exploitation LINUX. Pour exécuter un calcul avec, l'utilisateur est invité à saisir les données nécessaires dans deux fichiers différents, Le fichier d'entrée avec l'extension «<< fdf >>» et Le fichier de pseudo potentiel de type «<< psf >>» ou «<< vps >>».

1-Le Fichier D'entrée :

Le fichier avec l'extension FDF (Flexible Data Format) c'est le fichier d'entrée standard des données principales de système contient toutes les informations sur le système (physique ou chimique) et les paramètres de la simulation [23]

2-Le Fichier Pseudo Potentiel :

Les fichiers des pseudopotentiels atomiques sont stockés soit dans des fichiers binaires (avec l'extension VPS) ou en format ASCII (avec l'extension PSF), Les pseudopotentiels utilisés dans les calculs sont générés par le programme ATOM. Les fichiers de données doivent être nommés par les symboles chimiques des atomes impliqués dans le calcul suivis par l'extension (.VPS) ou (.PSF). On fixe des données dans le fichier d'entrée Pour chaque espèce définie et chaque type de calcul adapter à chaque système, On introduit la configuration atomique de la valence, on choisit la fonction échange-corrélation et les rayons de coupure. Ces paramètres sont le minimum à déclarer pour générer un pseudopotentiel avec siesta. Dans le cas de systèmes plus complexes, d'autres paramètres plus avancés sont nécessaires. [23]

Durant l'exécution du calcul, le code SIESTA cherche à trouver la position d'énergie minimale pour laquelle les propriétés physiques seront déterminées après convergence des calculs (cycles auto-cohérents et relaxation de la géométrie. Après une exécution réussie du programme un ensemble de fichiers sont créés dans le même répertoire et contiennent des informations diverses.

- Out.fdf (contient toutes les données utilisées, explicites ou transférées)
- ion (informations complètes sur la base et des projecteurs).
- XV (contient les positions et les vitesses finales).
- DM (contient la matrice de densité pour permettre un lancement).
- ANI (contient les coordonnées de chaque étape).
- FA (contient les forces qui agissent sur les atomes).
- EIG (contient les valeurs propres du l'Hamiltonien de Khon-Sham).
- Out (le fichier des résultats).

Chapitre III

Résultats et discussions

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de simulation obtenue à partir de code pseudopotentiel << SISTA >> qui est basé sur l'approximation de la fonctionnelle de la densité (DFT), notre travail consiste à faire une étude sur le graphène nanoruban et ses propriétés physique (structurales, électroniques et magnétiques), nous avons choisi les deux configurations géométrique qu'un nanoruban peut avoir, à savoir la configuration armchair et zigzag.

Nous avons rassemblé nos résultats de simulation dans trois sections principale, dans la premier sectionne nous présentons le dopage de graphène avec un seul atome de fer et des atomes d'hydrogène aux bords dans les deux type de rubans, on a discuté et comparé l'effet de l'atome de fer sur les deux système et aussi nous avons présenté la cause de la saturation des atomes de bords par des atomes d'hydrogène.

Dans la deuxième section on a lancé un seule calcule de system de nanorubans de type zigzag dopé avec deux atomes de fer, en comparant les résultats obtenus par une simulation déjà fait sure un ruban type armchair.

Finalement, la troisième section nous avons abordé l'anisotropie magnétique du nanoruban de type armchair dopé avec deux atomes de fer.

2. Optimisation des paramètres de calculs SIESTA

Dans un calcul numérique, il y a des paramètres à fixer pour d'une part, avoir une précision acceptable et d'autre part gagner en temps de calcul. Pour cela, il faut réaliser une série de calcul dans lesquels, on varie le paramètre en question et on mesure une grandeur physique (par exemple, l'énergie). A partir de la variation de l'énergie en augmentant les valeurs du paramètre, on constate qu'à partir d'une certaine valeur du paramètre, l'énergie se stabilise avec moins de fluctuations

2.1 Le paramètre de meshcutoff

On ne choisit pas au hasard le paramètre de maillage de la grille mais il doit assurer une précision convenable sans alourdir encore plus les calculs.

C'est pour cela, nous avons réalisé une série de calculs sur nanorubans de taille moyenne de type armchair.

La représentation graphique montre de grands changement de l'énergie pour des petites valeurs de

« **meshcutoff** » qui baisse graduellement et se stabilise a une valeur égale à 250Ry

C'est pour cela qu'on a décidé d'opter pour 250Ry comme un paramètre de calcul dans le but d'affirmer une précision acceptable

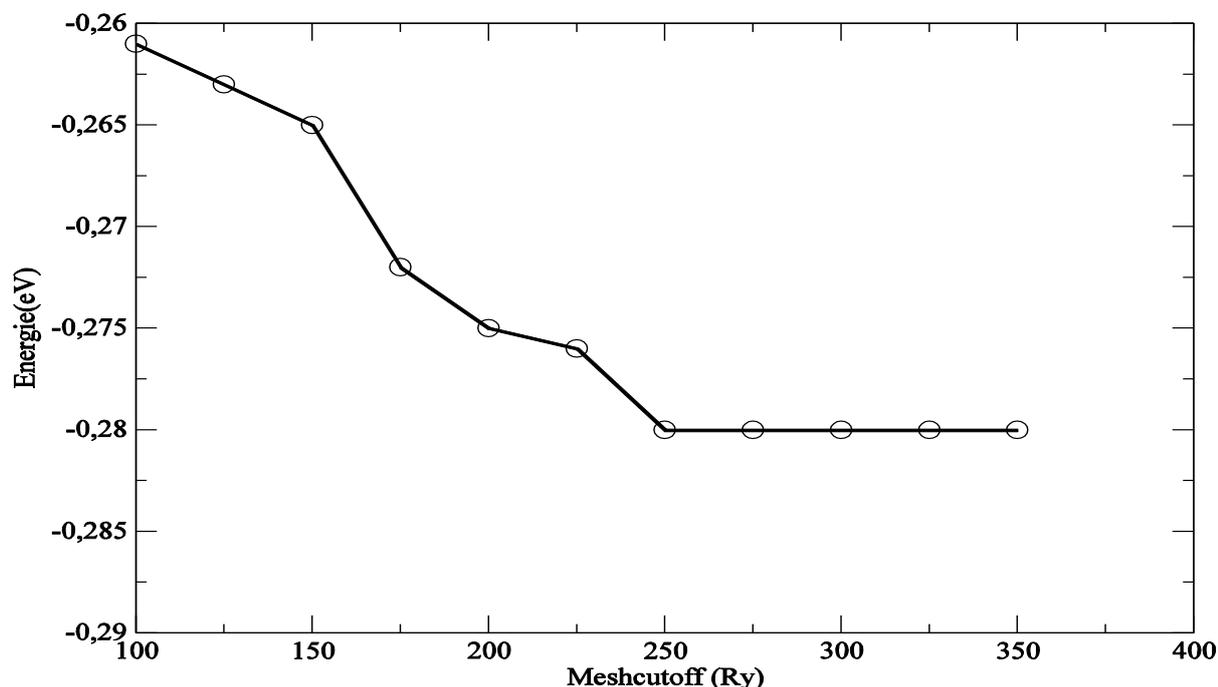


Figure 3.1 : La courbe représente la variation de l'énergie totale en fonction de meshcutoff, réalisé sur un nanoruban de type armchair.

2.1. Optimisation du nombre de points-k

Un bon choix du nombre de points - k est importante, exactement comme dans le cas meshcutoff, et ce afin d'obtenir une grille suffisamment fine.

Mais si leur valeur est plus grande que nécessaire, il se peut que le calcul s'alourdisse ; on fera alors des tests en changeant à chaque fois le nombre de points k et la courbe, qui en résulte, montre le changement graduel de l'énergie totale.

Et l'on constate que les petites valeurs de points-k donnent une grande différence d'énergie et vice versa, et finit par se stabiliser à partir de la valeur égale à 10.

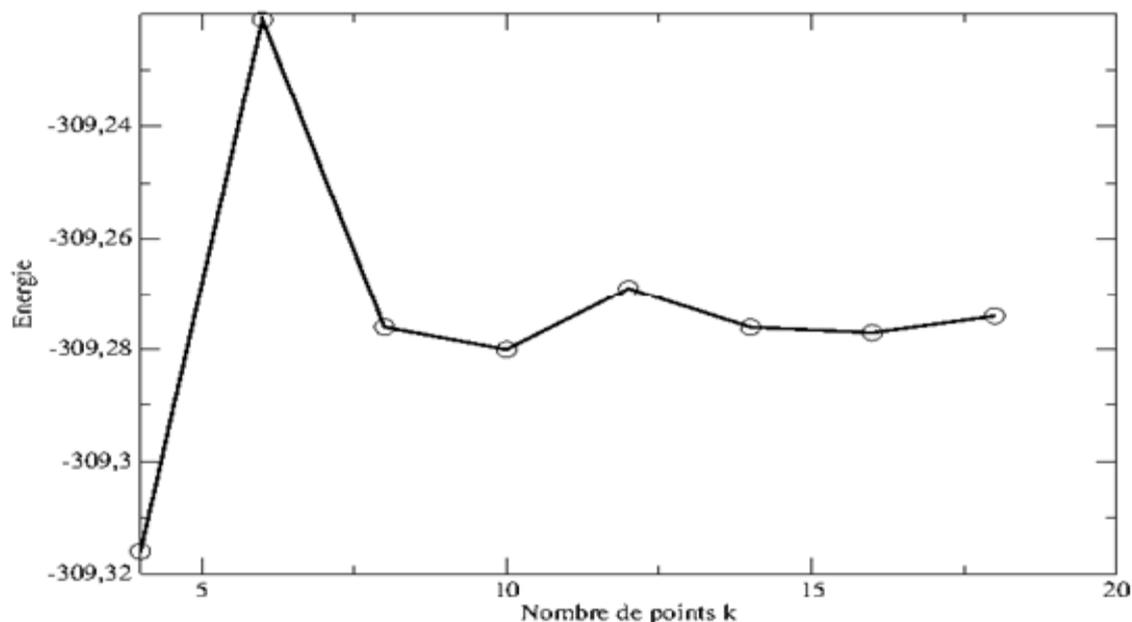


Figure 3.2 : La courbe représente la variation de l'énergie en fonction du nombre de points-k, réalisé sur un nanoruban de type armchair.

3. Etude du graphène

3.1. Etude nanorubans de carbone de type armchair pure

3.1.1. Propriétés structurelles

La structure géométrique des atomes de carbone est représentée sur la figure 3-3 ci-dessous. La structure initiale du nanoruban est obtenue en coupant un ruban dans le graphène avec un paramètre de maille de 1.417\AA . Le nanoruban est infini suivant la direction (ox) et il a une longueur finie suivant la direction (oy). Le calcul est fait en choisissant un vecteur de translation égale à $9*a$ suivant (ox). Pour les autres directions (oy et oz), on prend un vecteur de translation élevé ($15*a$) pour éviter l'interaction du système avec son image. C'est un nanoruban composé de 48 atomes de carbone. Après convergence, la structure relaxée est donnée sur la figure 3-3. Au niveau des bords, les longueurs de liaison diminuent, alors que pour les atomes situés à l'intérieur augmentent légèrement comparés à celles du graphène. Cela peut être expliqué par le manque de coordinations au niveau des atomes de bords. En effet, pour avoir une structure stable, les atomes situés aux bords se rapprochent afin de compenser le manque de liaisons. On tient à préciser que la longueur moyenne au niveau des bords est 1.37\AA , et égale à 1.43\AA au milieu du nanoruban. Ces résultats sont en bonne corrélation avec beaucoup de travaux [1, 2, 3].

3.1.2. Propriétés électroniques et magnétiques

La structure de bandes est représenté sur la deuxième figure de la figure 3-3. Le système est semi-conducteur avec un gap indirect égal à 0.34 eV qui est en bonne corrélation avec la référence [4]. Le moment magnétique total est nul et tous les moments atomiques sont nuls.

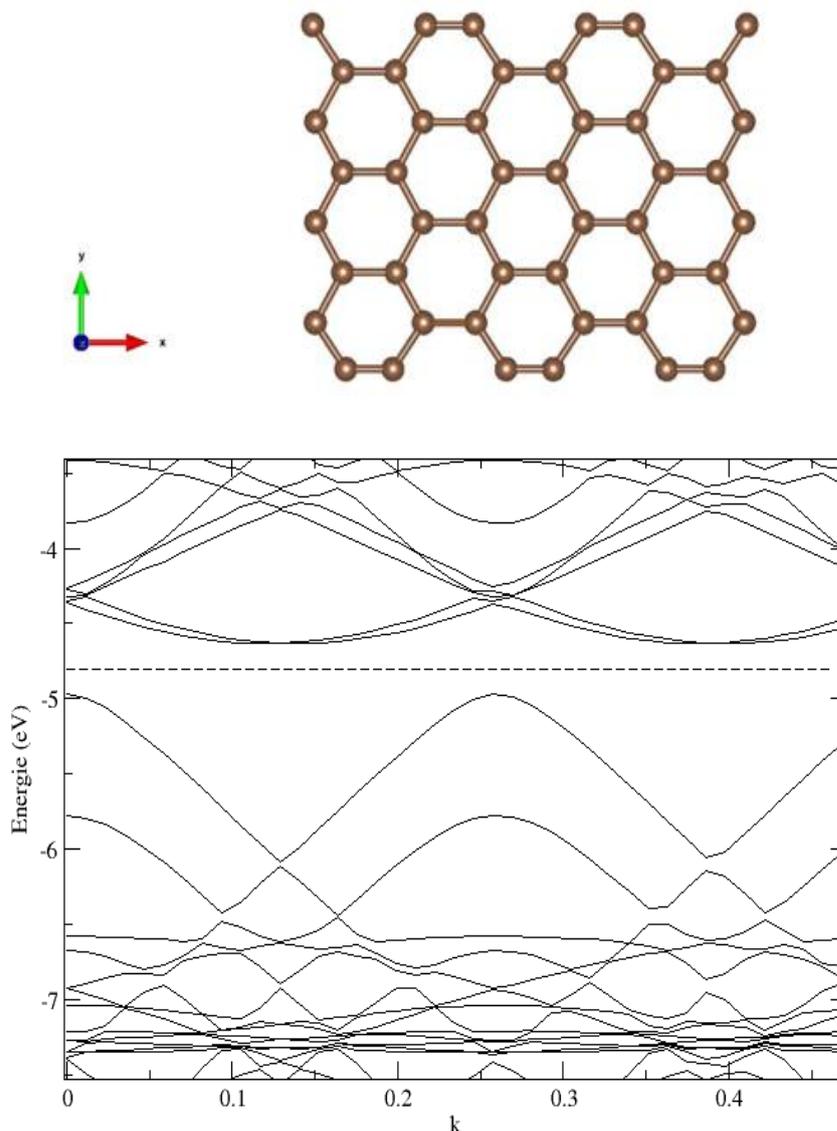


Figure 3.3 :Structure géométrique et structure de bande d'un nanoruban de carbone de type armchair pure .

3.2. Etude nanoruban de carbone dopé avec un atome de fer

Dans cette partie nous avons lancé deux calculs avec des atomes d'hydrogène aux bords, l'objectif recherché à travers cette étude est de voir l'effet de fer sur deux type de nanoruban (armchair et zigzag), et d'autre part étudier l'effet des atomes d'hydrogène au bord sur la géométrie et les propriétés électronique et magnétique des nanorubans .

On rajout souvent des atomes d'hydrogéné aux bords libre des structure a dimension réduit pour saturé les atomes situé aux bords et de coup simulé la situation réel dans la pratique, en effet les atomes située ou bords ont moins de liaison avec les atomes voisin, affine d'évitité de fautes déformation aux bords on les connecte a l'hydrogène pour stabiliser les borde.

3.2.1. Etude du nanoruban de type Armchair

3.2.1.1. Propriétés structurale

La structure géométrique de nanorubans et représenté sur la figure 3-5.la structure et plane malgré la substitution de l'atome de l'atome de carbone par l'atome de fer ,les longueur de liaison Fe-C des atomes les plus proche de fer s'ont au moyenne de 1.70\AA qui est nettement supérieure au cas de nanorubans de carbone pure de type armchair .une perturbation de réseau au voisinage de l'atome de fer et observé avec modification des angle (C-Fe-C),en effet le premier angle augment a 123° avec diminution des deux autre angle inferieure à 120° concernant les atomes d'hydrogène placé aux bords il forme des angle (H-C-C) qui se rapproche de 120° ,ce qui nous permet de dire que les atomes hydrogène s'ont lies aux atomes de carbone via l'orbitale sp^2 hybride avec une longueur de liaison de 1.09\AA ,qui est relativement faible comparer a la liaison (C-C),cela est due aux faible rayon atomique de hydrogène .

La géométrie reste non perturbé en s'éloignent de l'atome de fer (Fe)avec des longueur de liaison qui a voisine celle de nanoruban pure.

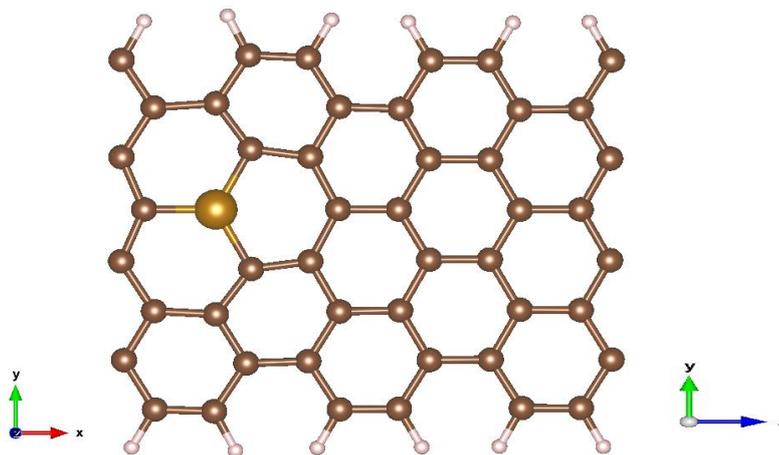


Figure 3.4: Structure géométrique de ruban de type armchair dopé avec un atome de fer et des atomes d'hydrogène aux bords.

3.2.1.2. propriétés électroniques

La figure 3-5-a montre la structure de bande de rubans de type armchair dopé avec de fer le comportement de ce matériaux est métallique ,c'est un résultat très différente de celui obtenue pour le nanoruban de carbone à l'état pure .en effet, dans le cas d'un nanoruban de type armchaire pure ,le matériaux est semi-conducteur ,ce résultat peut être explique par le changement de la structure cristallographique au voisinage de l'atome de fer ce qui induite un changement de propriété électronique qui dépende fortement de la géométrie de nanoruban visible sur la figure , par contre les état ne contribuent pas d'une manier significative aux changement de la hauteur de nanoruban et cela est visible sur la densité partielle de fer et de la densité totale figure 3-5-b .

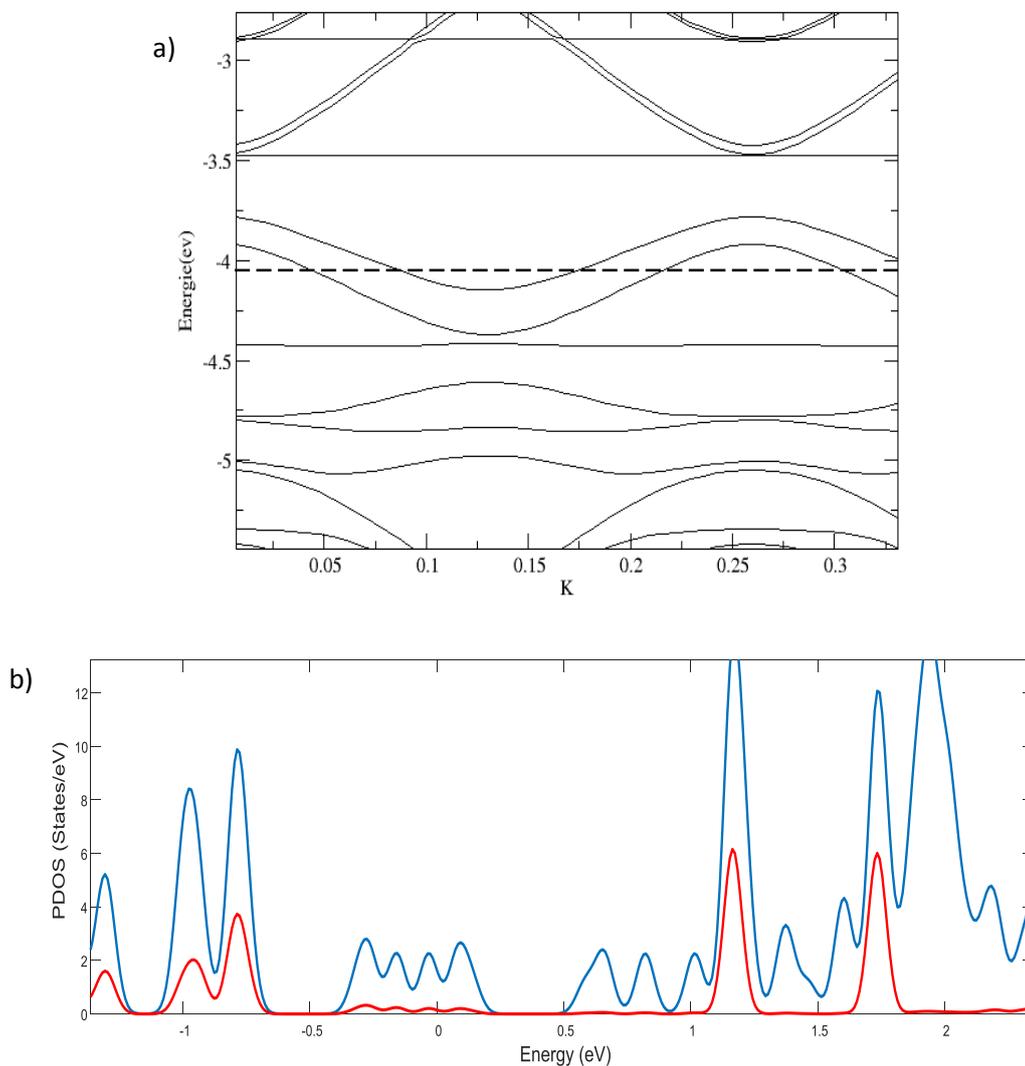


Figure 3.5 : a) la structure de bande de rubans de type armchair dopé avec de fer , b) la densité partielle de fer et de la densité totale

3.2.1.3. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique total de nanoruban dopé avec un atome de fer avec des atomes d'hydrogène aux bords est de $1.39 \mu_B$. Après examen des moments atomiques, on peut voir clairement que le magnétisme provient principalement de l'atome de fer, alors que la contribution des atomes de carbone et de l'hydrogène est négligeable.

La valeur du moment magnétique du fer est relativement faible comparé aux cas atomique du massif (CC) cubique centré. Cette diminution est due essentiellement à la longueur de liaison (Fe-C) qui est inférieure à celle de la face (CC) de fer. La diminution de la distance de fer va augmenter le couplage ferromagnétique, qui va conduire à la diminution de moment magnétique de fer. En effet, le couplage ferromagnétique varie comme l'inverse de la distance entre les atomes. La diminution peut être associée aux transferts de charge qui favorisent le déplacement de la charge de la 4s vers la 3d dans le fer, qui va diminuer la polarisation de la couche 3d avec la diminution de moment magnétique.

Malgré que l'électronégativité de carbone est bien supérieure à celle du fer, le transfert de charge de l'atome de fer vers l'atome de carbone ne s'est pas produit à cause des différences des niveaux d'énergie des orbitales 2p de carbone et de fer.

	Fer (Fe)		Carbone (C)
	4s	3d	2p
Atome Isole	2	6	4
Dans le nanoruban dopé avec fer	0.97	7	3.94

Tableaux 3.1: Charge de l'atome de fer et de l'atome de carbone cela est dû à l'hybridation sp^2 de l'atome de carbone.

Le nanoruban pur se comporte comme un semi-conducteur de 0.34 eV, et un moment magnétique nul. L'introduction de l'atome de fer à la place du carbone, change radicalement le comportement du matériau, en effet il passe d'un semi-conducteur non magnétique à l'état pur à un métal de moment magnétique $1.39 \mu_B$.

3.2.2. Etude du nanoruban de type zigzag

3.2.2.1. Propriétés structurales

Les résultats sont représentés sur la figure 3-6. La structure a gardé le caractère bidimensionnel, elle est restée plane malgré la substitution de l'atome de carbone par l'atome de fer, mais la surface a subi une reconstruction, car la longueur de liaison (Fe-C) est en moyenne de 1.69 \AA , ce qui est supérieur à la longueur de liaison (C-C) du ruban de type zigzag pur qui est d'une longueur de 1.41 \AA , on précise aussi que l'angle (Fe-C-C) celui qui est de face des bords diminue d'une manière significative (116°). Les deux autres augmentent légèrement au-dessus de (120°) cette anomalie est due essentiellement à l'approximation des bords.

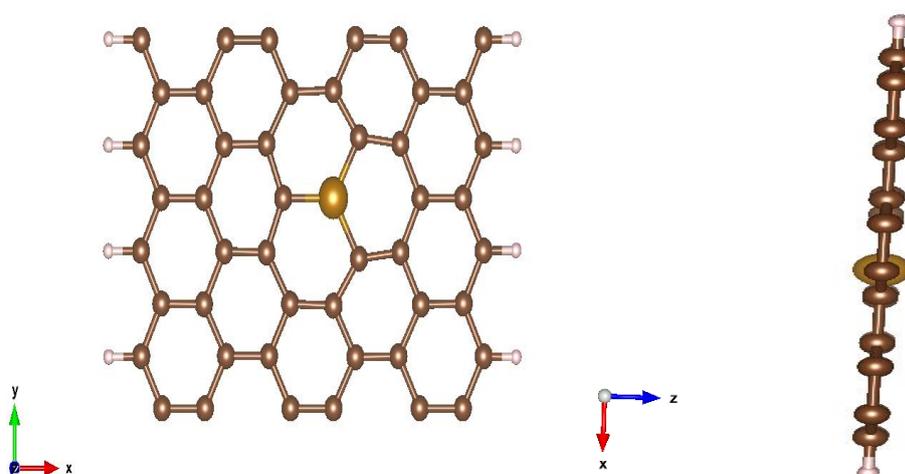


Figure 3.6 : Structure géométrique de ruban de type zigzag dopé avec un atome de fer et des atomes d'hydrogène aux bords.

3.2.2.2. Propriétés électroniques

La structure de bande de type zigzag dopé avec un atome de fer est représentée sur la figure 3-7. Le nanoruban possède un comportement métallique, ce résultat est confirmé par plusieurs études qui ont montré que le nanoruban pur et dopé avec du fer garde le caractère métallique quelle que soit la largeur. En effet, la géométrie reste plane avec augmentation des liaisons (Fe-C) conduit logiquement à la même structure de bande.

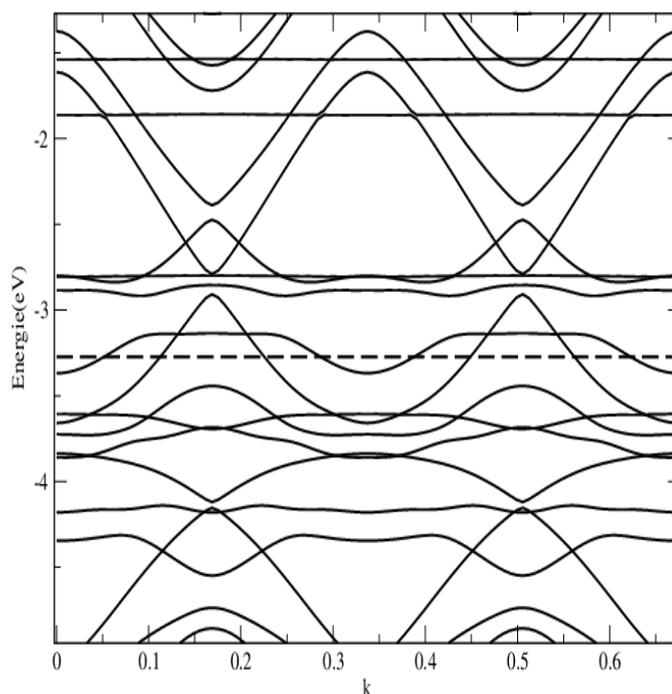


Figure 3.7 : La structure de bande de rubans de type zigzag dopé avec de fer

3.2.2.3. Propriétés magnétique

Le moment magnétique totale est de $3.39 \mu_B$. On remarque que le moment magnétique est porté principalement par l'atome de fer et deux atomes situés aux bords du nanoruban, on voit que le moment totale est supérieure à la somme de tous les moments atomique du système, ce qui signifie qu'il ya de l'antiferromagnétisme. des moments des atomes de carbone qui diminue au fur et mesure qu'on se dirige vers le centre du nanoruban. La faible valeur de moment magnétique de fer peut-être explique par le transfert de charge du fer vers les atomes de carbone voisine, à cause des différences d'électronégativité Fe (1.83 eV), C (2.55 eV). ce transfert de charge conduit a la diminution de la charge de valence du fer et l'augmentation de celle du carbone, ce qui explique aussi le faible moment magnétique des atomes de carbone qui avoisine l'atomes de fer.

Atome	Spin Down	Spin Up	Moment magnétique
1	1.841	2.107	0.226
12	1.826	2.122	0.296
13	1.815	2.137	0.322
24	1.842	2.112	0.270
26	1.936	2.022	0.086
36	1.841	2.111	0.270
37	1.842	2.108	0.266
48	1.827	2.123	0.296

Tableaux 3.2: le moment magnétique des atomes de carbone aux borde.

	Atome	Spin Down	Spin Up	Moment magnétique
Fer	31	2.999	4.438	1.439
Carbone	20	2.074	2.063	-0.011
	30	2.113	2.027	-0.086
	32	2.074	2.063	-0.011

Tableaux 3 : le moment magnétique des atomes de carbone qui avoisine l'atome de fer

3.2.3. Etude Comparative :

Après examen des deux structures, zigzag et armchair .l'origine de cette différence vient essentiellement des transferts de charge entre la 3d du fer vers la 2p du carbone et il ya aussi le transfert du charge de la 4S de fer vers la 3d. On tient à précise que dans la structure zigzag le matériau garde son caractère métallique, alors que dans la structure armchair, le matériau passe de comportement semi-conducteur à un matériau métallique.

Propretés		Armchair	Zigzag
Géométrie	La structure	Plane	Plane
	La longueur de Liaison (Fe-C)	1.70 Å	1.70 Å
	L'angle (C-Fe-C)	123°, 118°,119°	116,6° ,121.6° ,121.8°
Electronique	La structure de bande	Métallique	Métallique
Magnétique	Moment magnétique	1.39 μ_B	3.39 μ_B

Tableaux 4 : Comparaison enter de ruban armchaire et zigzag après dopage.

3.3. Etude du nanoruban de carbone dopé avec deux atomes de fer

Dans cette partie nous avons lancé un seul calcul sur un nanoruban de type zigzag dope avec deux atome de fer, le but et étudier l'effet de dopage sur la structure géométrique, électronique et magnétique sur le nanorubans et comparé ces résultat avec les résultats d'un calcul déjà fait sur nanoruban de type armchair doper avec deux atome de fer.

3.3.1. Etude du nanoruban de type zigzag

3.3.1.1. Propriétés structurale

Les atomes de fer sont placés comme indiqué par la figure 3-10 après relaxation de la structure, on voit que les atomes de fer quittant le plan du nanoruban figure 3-10-b, la structure est tridimensionnelle avec une symétrie des atomes de fer par rapport au plan suivant l'axe (oz). On remarque aussi que les deux atomes sont arrangés de manière telle que l'un est suivant l'axe (ox) et l'autre suit $(-ox)$, de telle sorte à augmenter la distance entre ces deux atomes, cela peut être expliqué par le couplage ferromagnétique. On remarque aussi que lorsque on introduit les atomes d'hydrogène aux bords, les longueurs de liaison des atomes de carbone aux bords restent inchangées et voisinent celle du graphène c'est l'objectif recherché afin de saturer les liaisons des atomes de carbone situés aux bords.

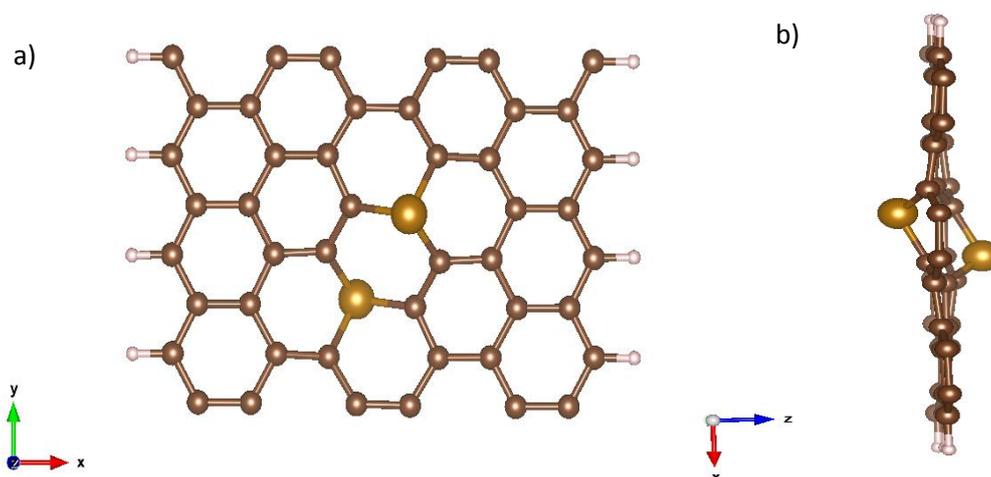


Figure 3.8 : Structure géométrique de ruban de type zigzag dopé avec deux atomes de fer et des atomes d'hydrogène aux bords.

3.3.1.2. Propriétés électroniques

La structure de bande est représentée sur la figure 3-11, Le nanoruban possède un comportement semi-conducteur avec une énergie de gap inférieure à celle calculée dans le cas du nanoruban pur. Cette augmentation peut être expliquée par la présence de deux atomes de fer qui ont un effet sur les orbitales électroniques d'une part à cause de la couche 3d et d'une part, la modification de la structure géométrique qui va avoir bien sûr un effet sur la structure de bandes. Semi-conducteur avec un gap direct de 0.18eV, ce qui est différent du nanoruban pur de carbone qui possède un comportement métallique, c'est un résultat intéressant dans le sens où les atomes de fer,

contrairement ce que nous attendons se dispose de telle sorte a changé radicalement le comportement des matériaux à celui d'un semi-conducteur.

Ce comportement peut être expliqué par la géométrie qui possède une certaine symétrie et la manière avec laquelle les atomes sont placés. En effet les atomes de fer et à cause de leur rayon atomique élevé, ont écarté la géométrie suivante dans la ligne Fe-Fe est passé de 2.82 \AA à 3.33 \AA

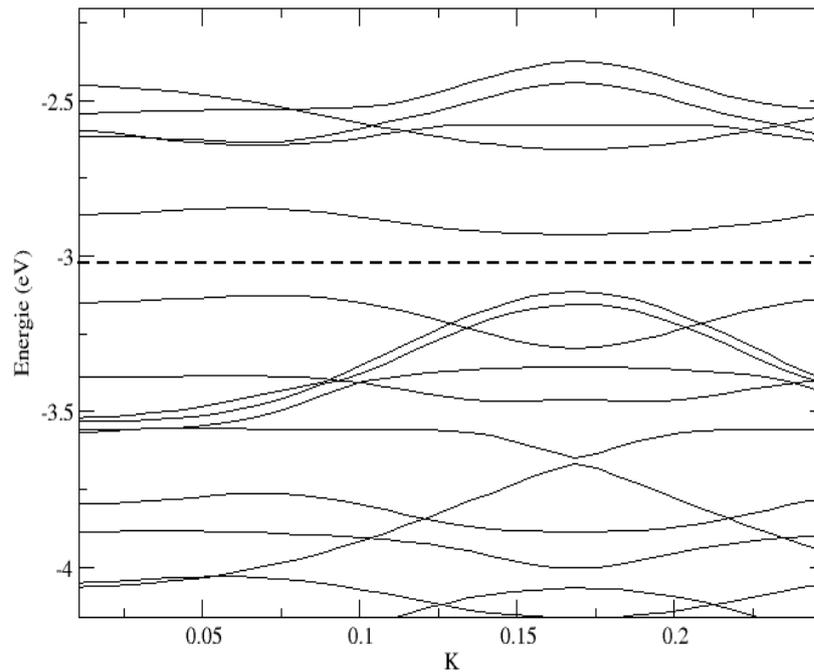


Figure 3.9 : la structure de bande de rubans de type zigzag dopé avec deux atomes de fer

3.3.1.3. Propriétés magnétique

Le moment magnétique total du système nanorubans de graphène est de $4 \mu_B$. Après examen des moments magnétiques atomiques, on constate que la principale contribution vient des deux atomes de fer ($1.11 \mu_B$ chacun) et des atomes situés aux bords des nanorubans. La contribution des autres atomes de carbone et d'hydrogène est négligeable. L'augmentation du moment magnétique des atomes de carbone aux bords, est justifiée par le manque de coordinations pour ces atomes (deux liaisons C-C), ajoutant à cela le fait que la longueur de liaison reste inchangée à cause de la présence des atomes d'hydrogènes, qui saturer ces liaisons et évitent des déformations aux bords. Concernant la dimension des moments magnétiques des atomes de fer cela est dû au transfert de charge des orbitales 3d du fer vers les orbitales de carbone d'une part et d'autre part de l'orbitale 4s du fer vers l'orbitale 3d, ce transfert de charge conduit à la diminution de la polarisation des électrons de l'atome de fer. En effet on remarque que la charge de la 3d du fer est de 7 qui est nettement supérieure au cas atomique et du massif de fer.

Le même processus put expliquer le moment magnétique nul des atomes voisins de fer. Les autres atomes de carbone dans le nanorubans possèdent un moment nul la cause du fort couplage (C-C) qui résulte de la faible longueur de liaison (C-C).

3.3.2. Etude comparative

Le calcul est réalisé uniquement à titrer de comparaisons avec les propriétés du nanoruban de type zigzag. les deux géométrie sont tridimensionnelle ,il y à une différence de la disposition des atome de fer , dans le cas armchair , les atome sont située aux dessus d'un seule face avec une forte courbure de la structure surtout les proches des atomes de fer .dans le cas zig-zig ,les atomes de fer sont situer aux dessus des deux face avec une légère déformation des position des atomes de carbone.

Le moment magnétique de nanorubans de type armchaire est de $1.18 \mu_B$. Supérieur a celui de nanorubans de type zig-zig avec une différence de moment magnétique de deux atomes de fer.

Le moment magnétiques des atomes situer au borde sont faible à cause des configurations géométrique des bands. Avec une longueur de liaison de 1.79Å qui conduit à un fort recouvrement des atomes de carbone.

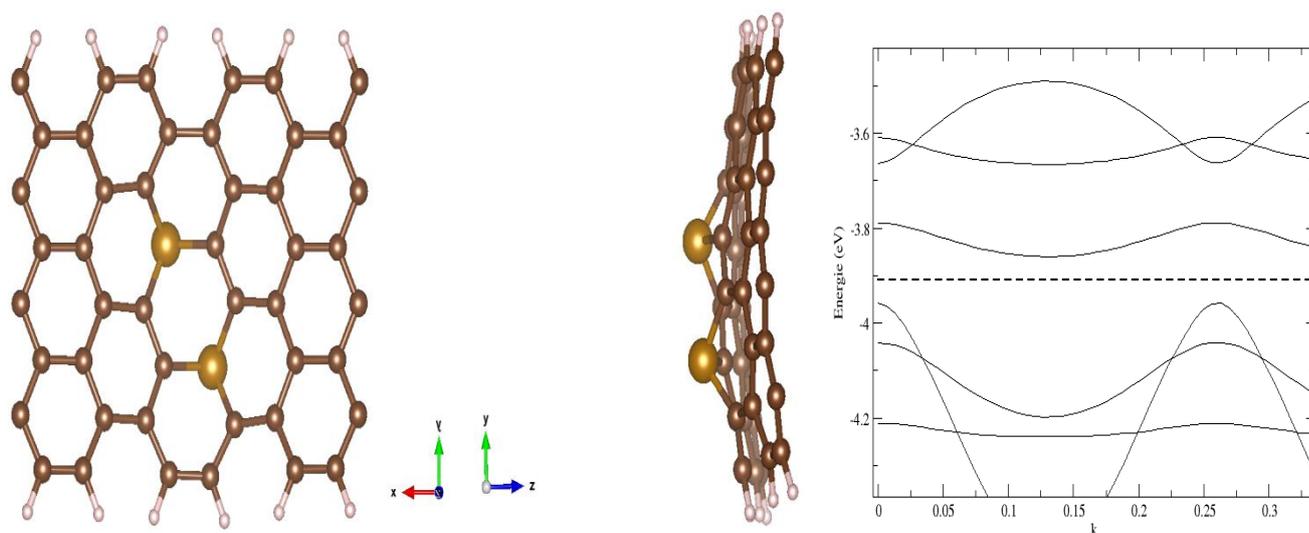


Figure 3.10 : Structure géométrique et structure de bandes d'un nanoruban de carbone de type armchair dopé avec deux atomes de fer et des atomes d'hydrogène aux bords

3.4 . Etude de l'anisotropie magnétique du nanorubans de type armchair

Dans cette partie, nous avons étudié l'énergie totale du nanoruban dopé avec deux atomes de fer pour deux orientations différentes des moments atomiques de spin des atomes de fer, la première orientation est dans le plan, tandis que l'autre configuration est orientée suivant l'axe (oz) perpendiculaire au plan du nanoruban. Les deux systèmes correspondent aux deux directions du moment magnétique sont relaxées, après convergence des calculs, nous avons représenté sur des figures 3-13 et 3-14 les configurations géométriques suivant les deux axes (oz) et (ox) de spin sur chaque atome de fer. Après examen des résultats nous avons les résultats suivants :

- 1) On voit que la géométrie n'a pas été affectée par le fait d'introduire le couplage spin-orbite ce qui peut être expliqué par le fait que l'énergie associée à cette interaction est très faible et de ce fait, elle est traitée par la théorie des perturbations et d'autre part la faible valeur de la constante de spin-orbite du fer.
- 2) On remarque que les vecteurs du moment magnétique de spin associés aux deux atomes de fer, ne sont pas nettement parallèles mais non collinéaires avec des angles (24.2°) et (56.8°) selon les directions (ox) et (oz) respectivement. Cela est dû aux liaisons des atomes de fer avec les atomes de carbone du plan, et les atomes de fer ne se trouvent pas au même environnement, ajouté à ça l'interaction des moments atomiques des atomes voisins.
- 3) L'anisotropie magnéto-cristalline est l'une des formes d'anisotropie dans les matériaux, elle résulte de l'interaction spin-orbite dont l'intensité dépend de la nature des atomes, elle est liée uniquement au numéro atomique, c'est-à-dire plus l'atome est lourd, plus cette interaction est forte et peut aboutir à une énergie d'anisotropie magnétique. Cette grandeur importante dans diverses applications est par définition, la dépendance d'énergie de la direction d'aimantation.

Dans ce travail nous avons fait l'étude suivante dans deux directions, la direction (oz) et (ox), en calculant l'énergie totale des deux configurations (E_{oz} et E_{ox}), l'énergie d'anisotropie magnétique est donnée par :

$$\Delta E = E_{oz} - E_{ox}$$

Ainsi l'énergie d'anisotropie est égale à 5 meV.

3.4.1. Énergie d'anisotropie magnétique et moment orbital

Le fer est un élément parmi les matériaux de transition, il est de ce fait considéré comme un élément relativement lourd, comparé aux atomes de carbone. C'est pour cette raison que nous nous intéressons uniquement aux atomes de fer. Le moment orbital lorsque l'aimantation et le spin suivent la direction ox est de $0.08 \mu_B$, et $0.08 \mu_B$ est en pratique le même moment de spin, la différence entre les deux

configuration et le degré de non colinéarité entre les vecteurs des moments de spin des deux atomes du moment orbital, la faible énergie d'anisotropie magnétique (5meV) vient généralement de l'intensité de l'interaction spin-orbite. On tient aussi à préciser que le moment magnétique orbital dans les deux orientations est faible, ce qui explique la faible valeur de (EAM) calculé, c'est un résultat en bon accord avec le modèle de Bruno [5] et aussi avec les valeurs trouvées expérimentalement et par simulation dans le cas dimer de fer.

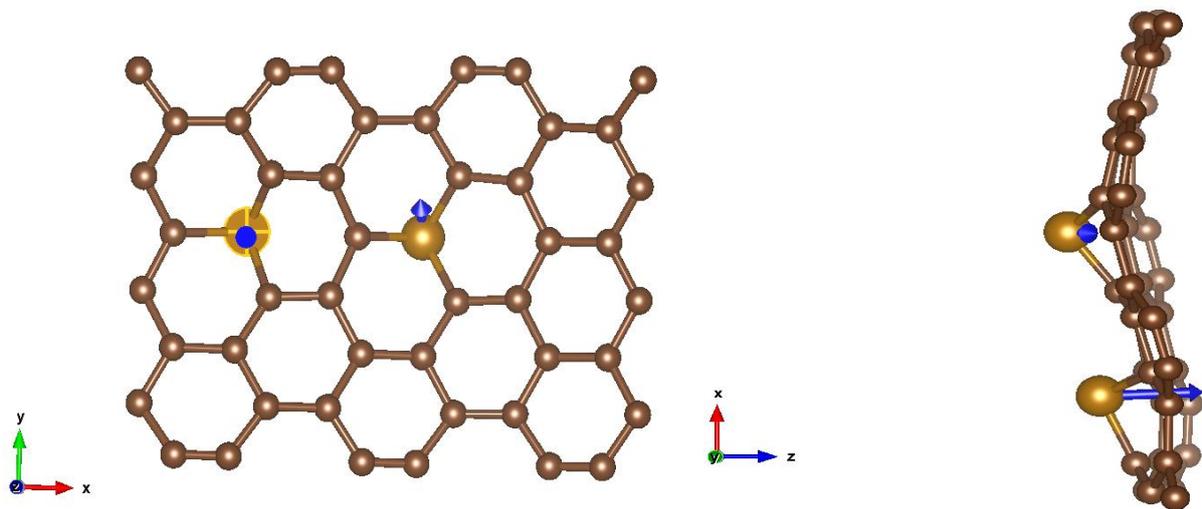


Figure 3-11 : Structure cristallographique et moment magnétiques atomiques (vecteur en bleu) d'un nanoruban de type armchair dopé avec deux atomes de fer. Configuration magnétique perpendiculaire au plan suivant oz.

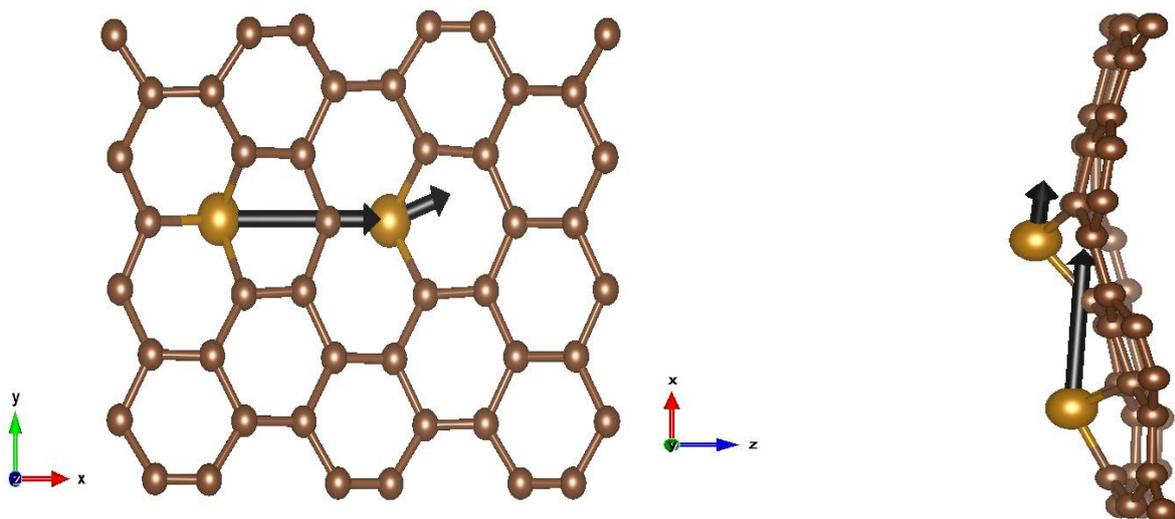


Figure 3-12 : Structure cristallographique et moment magnétiques atomiques (vecteur en noir) d'un nanoruban de type armchair dopé avec deux atomes de fer. Configuration magnétique dans le plan suivant ox.

Conclusion :

Dans le chapitre, nous avons réalisé trois simulation sur les nanoruban de carbone de type zigzag et armchair dopés avec le fer.

Dans la premier partie, les systèmes sont dopé avec un seule atome, le résultat montre que les deux nanoruban sont magnétique, et que dans le type zigzag le moment est beaucoup plus important.

- le magnétisme des nanorubans provienne essentiellement des deux atomes de fer et dans le type zigzag, une bonne partie de magnétisme est observé aux bords.
- les deux structures sont planes avec une reconstruction de surface et une augmentation des longueurs de liaison Fe-C comparé au cas d'un nanoruban pure.
- les deux nanorubans dopés ont un comportement métallique.

Dans la deuxième partie, nous avons appliqué un dopage de deux atomes, les résultats obtenus sont :

- le résultat le plus important est celui trouvé dans le cas du nanorubans de type zigzag qui a changé radicalement avec le dopage, en effet, il a passé de l'état métallique à l'état semi-conducteur avec le dopage.

Dans la troisième partie, nous avons abordé l'anisotropie magnétique du nanoruban de type armchair, dopé avec deux atome de fer le résultat obtenue montre que :

- les moments magnétiques ne sont pas collinaires.
- l'interaction spin-orbite n'a pas d'effet sur la géométrie.
- l'énergie d'anisotropie magnétique est faible et pas d'anisotropie des moment magnétique, un accord avec le model de Bruno.

Conclusion générale

A travers le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire, nous avons réalisé des calculs sur deux types de nanorubans de carbone armchair et zigzag. Notre travail se consiste à l'étude des propriétés structurale, électroniques et magnétique des nanorubans de carbone dopés avec le Fer, en utilisant l'approche ab initio par simulation réalisé par le code SIESTA.

Tous les objectifs fixés au départ sont réalisés.

A travers cette étude, nous avons obtenu plusieurs résultats :

- Les résultats obtenus sur un nanoruban de carbone armchair et zigzag dopés avec un atome de fer, possèdent des structures géométriques planes et les deux nanorubans ont un comportement métallique. Par ailleurs, le moment magnétique total n'est pas nul et résulte principalement de celui de l'atome de fer et aussi des atomes de carbone situés aux bords du nanoruban dans le cas du type zigzag, par contre, dans le cas du type armchair, les moments atomiques des atomes de bords sont nuls cause du fort couplage qui est dû à la faible longueur de liaison.
- Le comportement électronique du système nanoruban de type zigzag dopé avec deux atomes de fer montre que le matériau est semi-conducteur avec un gap direct, la structure géométrique de ces rubans est déformée et les deux atomes de fer sont placés à l'extérieur du plan avec un moment magnétique non nul.
- l'anisotropie magnétique du nanoruban de type armchair, dopé avec deux atomes de fer montre que les moments magnétiques ne sont pas collinaires et l'interaction spin-orbit n'a pas d'effet sur la géométrie, l'énergie d'anisotropie magnétique est 5meV.

A partir de tous les résultats obtenus, on peut conclure que le dopage des structures à base de graphène a un effet sur la structure cristallographique, les propriétés électroniques et magnétiques du nanoruban.

L'autre objectif recherché à travers ce manuscrit est aussi pédagogique, qui va permettre aux étudiants de s'initier dans ce nouveau domaine et aussi de comprendre le fonctionnement du code siesta.

Références bibliographiques

- [01] P. R. Wallace, Phys. Rev. (1947).
- [02] H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer et al., Surface properties of extremely thin graphite lamellae, Fifth Conference on Carbon (1962).
- [03] A. E. Morgan, G. A. Somorjai, Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (001) single crystal surface, Surface Science 12 (3) (1968).
- [04] J. W. May, Platinum surface LEED rings, Surface Science 17 (1) (1969).
- [05] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Mozorov et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, Science 306 (2004).
- [06] C. Berger, Z. Song, T. Li et al., Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, Journal of Physical Chemistry B (2004).
- [07] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et al., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, Science 321 (2008).
- [08] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang et al., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, Solid State Communications 146 (9-10) (2008).
- [09] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao et al., Superior thermal conductivity of single-layer graphene, Nano Letters 8(3) (2008).
- [10] Z. Wang, R. Xie, C. T. Bui et al., Thermal transport in suspended and supported few-layer graphene, Nano Letters 11 (1) (2011).
- [11] Hachemi Zitoune, Christophe Adessi, Loutfi Benchallal, Madani Samah, Quantum transport properties of gas molecules adsorbed on Fe doped armchair graphène enanoribbons : A first principal study, J. of Phys. and Chem. of Solids (2021).
- [12] thèse de doctorat par nan Meng, Sujet : fabrication et caractérisation de transistor à base de graphène nano ruban en vue d'application haut fréquence Le 14/02/2011.
- [13] thèse de doctorat par Philip Wagner. Sujet : Ab initio modelling of graphene, le 19 avril 2013 université de NANTES.].
- [14] François Varchon, thèse, « Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium », institut Néel, Département MCMF, Equipe TSNPE, Grenoble (2008).
- [15] document : le graphène quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon ; Jean-Noël Fuchs, Marke Oliver Goerbig et Bernard plaçais.(2007).
- [16] S. Sharma, B. G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electro-catalysts –, Journal of Power Sources (2012).
- [17] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Mozorov et al., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphène, Nature Materials (2007).

Références bibliographiques

- [18] G. Chen, T. M. Paronyan, R. Hatutyunyan, Sub ppt gas detection with pristine graphene, *Applied Physics* (2012).
- [19] S. Adhikari, R. Chowdury, Zeptogram sensing from gigahertz vibration: graphene based nanosensor, *Physica* (2012).
- [20] S. H. Bae, Y. Lee, B. K. Sharma et al., Graphène-based transparent strain sensor, *Carbon* (2013).
- [21] F. Xia, T. Mueller, Y. M. Lin et al., Ultrafast graphène photo-detector, *Nature Nanotechnology* (2009).
- [22] Z. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, H. Cheng, *Carbon* (2009).
- [23] A.M.P. Sakita, R. Della Noce, E. Vallés, A.V. Benedetti, Pulse electro-deposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction, *Applied Surface Science* (2018).
- [24] Mehboob Hassan, Yue Jiang, Xiangjie Bo, Ming Zhou, Sensitive no enzymatic detection of hydrogen peroxide at nitrogen-doped graphène supported-CoFe nanoparticles, *Atlanta* (2018).
- [25] L. Bessais¹, K. Zehani, R. Bez, J. Moscovici, H. Lassri, E. K. Hlil and N. Mliki, High magnetic moment CoFe nanoparticles, (2014).
- [26] P. Cai, Y. Hong, S. Cils, Z. Wen, In situ integration of CoFe alloy nanoparticles with nitrogen-doped carbon nanotubes as advanced bifunctional cathode catalysts for Zn–air atteries, *Nanoscale*, (2016).

Références bibliographiques

- [1] A H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electric properties of graphene. *Review of Modern Physics*, page Volume 81, Jan 2009.
- [2] Jannik C Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, page 05545, March 2007.
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89 ; *ibid* 24 (1928) 111.
- [4] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) .
- [5] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [6] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, *Z. Physik* 48 (1928) .
- [7] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A* 117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London A* 118 (1928).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) .
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) .
- [10] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* (1980) .
- [11] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) .
- [12] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981).
- [13] J.P. P ERDEW, Y. WANG. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy". *Phys. Rev. B* 45, (1992) .
- [14] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) .
- [15] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) .
- [16] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed., Wiley-VCH (2001).
- [17] D.M. C EPERLEY, B.J. A LDER. "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". *Phys. Rev. Lett.*, 45, (1980) .
- [18] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, (1934) .
- [19] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* 4, (1971) .
- [20] J.P. P ERDEW. "Accurate density functional for the energy : Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole". *Phys. Rev. Lett.* 55, (1985) .
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 80, 891 – Published 26 January 1998.
- [22] Leonard Kleinman and DM Bylander Efficacious form for model Pseudopotentiels. *Phys. Rev. Lett.* 48(20) -1428. may 1982.
- [23] E. Aetacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, p. Ordejon, D. Sánchez Portal et J.M. Soler, SIESTA (3.0-rc2), Fundación General Universidad Autónoma De Madrid.

Références bibliographiques

- [1] A.V.Rozhkov^{1,2}, S.Savel'ev^{2,3}, Franco Nori^{2,4}, Electronic properties of the armchair graphene nanoribbon, Cond. mess-hall (2008).
- [2] Mémoire par Safar zohra, Sujet : Etude avec code siesta des propriétés électroniques des nanorubans de carbone en fonction de la largeur, juillet 2018 à université du Bejaïa
- [3] Mémoire par Chabana Koko, Sujet : Etude de l'adsorption des molécules CO, CO₂ et NO Sur un nanoruban de carbone dopé avec le fer, juillet 2020 à université du Bejaïa
- [4] P. R. Wallace. The band theory of graphite. Phys. Rev., {634, May 1947.
- [5] P. Bruno, Phys. Rev. B, 33(1) 1986
- [6] H. Feldner, Propriétés magnétiques de systèmes à deux dimensions : systèmes de spin sur un réseau carré et propriétés magnétiques des systèmes finis de graphène.
- [7] K. S. Novoselov, Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures, Rep. Prog. Phys., 73(5), 056501, 2010.
- [8] H. Zheng & al., "Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons, Phys. Rev. B, vol 75, n 16 (2007).
- [9] D. Gunlucky & al., tight binding dispersion of armchair-edg graphene nanostrips, Phys. Rev. B vol 77 (2008).