



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes

Département de physique

Mémoire de Master

présenté par

AGGOUNE Wahib

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

Spécialité : Physique des Matériaux et Nano – Composites

Intitulé

**Étude par simulation numérique des propriétés
électroniques du graphène et du silicène**

Soutenu le 09/06/2013 devant le jury composé de :

Mr : K. Boufala	Président	Maitre de conférence	UAMB
Mr : M. A. Belkhir	Rapporteur	Professeur	UAMB
Mr : K. Rezouali	Examineur	Maitre de conférence	UAMB



2012 – 2013

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du département de physique de l'université de Béjaia.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus profonde reconnaissance, et mes plus vifs remerciements à monsieur le professeur Mohamed Akli Belkhir, qui m'a apporté tout au long de ce travail, le précieux soutien de son expérience. Sa patience et ses conseils m'ont permis de mener à bien ce modeste travail de recherche.

Je remercie vivement monsieur Rezouali Karim, pour l'aide et pour le soutien, sa patience et ses conseils.

Je remercie également mes collègues Safer sofiane et Ourdani Djoudi pour leurs soutiens tout au long de ce travail. Je remercie aussi mes parents, mes frères et sœurs, ainsi que tous les autres membres de ma famille et mes amis qui m'ont toujours encouragé à aller de l'avant en particulier Benzemouri Youcef.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générales	3
1 Introduction au graphène	5
1.1 Quelques généralités sur le graphène	5
1.1.1 Introduction	5
1.1.2 Structure cristallographique du graphène	6
1.1.3 Structure atomique :	8
1.2 Les propriétés physiques du graphène	10
1.2.1 Les propriétés électriques	10
1.2.2 L'effet tunnel de Klein	12
1.2.3 Transport dans le graphène	13
1.2.4 L'effet de champ magnétique sur le graphène	16
1.2.5 Les Propriétés thermiques	18
1.2.6 Les propriétés optiques	19
1.2.7 Les propriétés mécaniques	20
1.3 Techniques d'élaborations du graphène	21
1.3.1 Graphène exfolié	22
1.3.2 Graphène épitaxié sur le carbure de silicium (SiC)	22
1.3.3 Dépôt par voie chimique sur couches métalliques	23
1.4 Potentialités d'applications	24
Conclusion	26
Bibliographie	26
2 Le calcul ab initio	30
2.1 Introduction	30

2.1.1	L'équation de Schrödinger	31
2.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité	33
2.2.1	Équations de Kohn et Sham :	34
2.2.2	Approximation de la Densité locale (LDA) :	38
2.3	La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :	41
2.3.1	La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves , APW)	41
2.3.2	La résolution des équations de Kohn-Sham :	45
Bibliographie		47
3 Méthode de calcul, résultats et discussions		51
3.1	Introduction	51
3.1.1	Avantages de la méthode FP-LAPW	52
3.1.2	Description générale et propriétés du code Elk	53
3.1.3	Calcul des propriétés électroniques	53
3.2	Méthode de calcul	53
3.3	Résultats et discussions	54
3.3.1	Le graphène	54
3.3.2	Le silicène	57
3.4	Comparaison entre le graphène et le silicène	61
Conclusion		63
Bibliographie		63

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les nanotechnologies, qui sont apparues il y a une trentaine d'années grâce au développement des techniques de manipulation et de caractérisation, ont ouvert la voie à l'étude et la manipulation de structures à l'échelle de l'atome. En 2004, Konstantin Novoselov et Andre Geim [1] ont réussi, à isoler et à observer une mono-couche du graphite appelée le graphène, ces propriétés physiques sont tout à fait particulières et ont été l'objet d'études intenses depuis 2004.

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

Ce travail comporte trois chapitres. Le premier chapitre traite de quelques généralités sur le graphène, sa découverte, sa structure cristalline, ses propriétés ainsi que les potentialités d'applications. Dans le deuxième chapitre nous avons rappelé les principes de ces deux méthodes (DFT et FP-LAPW). Nous y avons présenté la méthode de calcul. Elle est basée sur des théories dites ab-initio, ainsi nommées car elles partent des premiers principes et n'intègrent aucun paramètre. Plus précisément, nous avons employé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer les structures électronique et nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Cette méthode est implémentée dans le code Elk qu'on va utiliser pour le calcul.

Dans le chapitre trois nous avons calculé les propriétés électroniques des deux systèmes (graphène et silicène), puis nous avons comparé et discuté les résultats obtenus.

1.1 Quelques généralités sur le graphène

1.1.1 Introduction

Le carbone est le 15^{ème} élément naturel le plus présent sur terre. Il se présente sous de nombreux allotropes dont le plus anciennement connu est le graphite, utilisé comme mine de crayon dès le 16^{ème} siècle. Lorsqu'Andre Geim écrit avec son crayon, puis balaie la poussière de graphite qui se dépose sur sa feuille, il sait une chose que la plupart d'entre nous ignorent. Dans cette fine poudre grise se trouvent des échantillons d'un des matériaux aux propriétés les plus étonnantes et aux applications les plus prometteuses qui soient : le graphène [2, 3].

Les physiciens de la matière condensée l'ont aussi très tôt étudié de manière théorique. A cause de la simplicité du graphène, P.R. WALLACE [4] propose en (1947) de le prendre pour « cas d'école ». Il fournit un calcul analytique de sa structure de bandes dans une étude consacrée au graphite (wallace, 1947). En 1956, McClure propose un modèle pour la fonction d'onde des électrons dans ce matériau (McClure, 1956). Dans le début des années 80, les chercheurs observent dans leurs équations que les électrons du graphène obéissent à l'équation de Dirac (DJVincenzo et Mele, 1984). On voit donc que, finalement, même sans existence réelle, le graphène était déjà bien étudié. Les expériences sont aussi souvent passées par lui à partir des années 70, mais bien peu considéraient la compréhension de la synthèse du graphène comme un but en soi [5].

Dans les années 60, il avait été observé la formation de films fins de graphite à la surface des métaux après réaction avec des hydrocarbures . D'autre part, en 1975, Van Bommel et al. [6] avaient observé un « graphite monocouche » à la surface d'un substrat de SiC recuit sous ultravide, sans utiliser le terme de graphène. Le premier à donner le nom de graphène au monoplan atomique

de carbone fut Boehm en 1986 [7]. Après la découverte des fullerènes en 1985 et des nanotubes en 1991, d'autres travaux théoriques qui cherchaient à étudier les propriétés électroniques de ces objets, ont indirectement contribué à une meilleure connaissance du graphène idéal [8].

Théoriquement, le graphène idéal purement bidimensionnel (2D), ne peut pas exister. Il y a plus de 70 ans, les travaux de Peirls et Landau [Landau 1937 [9] ; Landau 1980 ; Peierls 1934], ont démontré que tout système strictement 2D est thermodynamiquement instable. La théorie n'exclut pas qu'un système quasiment 2D puisse exister dans un espace tridimensionnel [7]. En 2004, Konstantin Novoselov et Andre Geim [1] ont réussi, à fabriquer et à observer une unique feuille de graphène suffisamment isolée de son environnement pour pouvoir être considérée comme libre. Pour ces travaux, ces deux chercheurs de l'université de Manchester ont reçu le prix Nobel de physique en 2010.

Le graphène est le dernier né de la famille des allotropes de l'élément C. Il peut être vu comme une monocouche de graphite. Un feuillet de graphène est un cristal constitué d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal bidimensionnel en forme de nid d'abeille. Il présente des propriétés électroniques, mécaniques et thermiques tout à fait particulières, qui ont suscité l'intérêt à la fois de la communauté scientifique et des industriels.

1.1.2 Structure cristallographique du graphène

Le graphite, les nanotubes, les fullerènes, ont un point commun : ils sont tous composés de treillis de nid d'abeilles des atomes de carbone (Fig.1.1). À partir du graphite, matériau en 3 dimensions, on peut extraire un plan de graphène, soit un matériau en 2 dimensions. En enroulant le graphène sur lui-même, tel un cylindre, on obtient les nanotubes de carbone, qui sont considérés comme étant des objet à une dimension, car leur diamètre est négligeable face à leur longueur. Finalement, en formant une sphère à partir du graphène, on obtient le fullerène, un objet à zéro dimension. Pour tous ces matériaux, la structure de base est la même, mais les propriétés physiques diffèrent.

Comme énoncé plus haut, le réseau de Bravais du graphène est hexagonal (triangulaire) avec un motif de deux atomes A et B par maille élémentaire (on peut dire aussi que le graphène est constitué de deux sous-réseaux hexagonaux A et B) . Les liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons covalentes, la distance interatomique est $a = 1.42 \text{ \AA}$ [10] (Fig.1.2).

Dans la Fig.1.3, les vecteurs de base dans l'espace réel sont définis comme suit :

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}). \end{cases}$$

Le paramètre de maille du graphène est : $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a\sqrt{3} \approx 2.46 \text{ \AA}$.
L'angle entre ces deux vecteurs de base est de 60° .

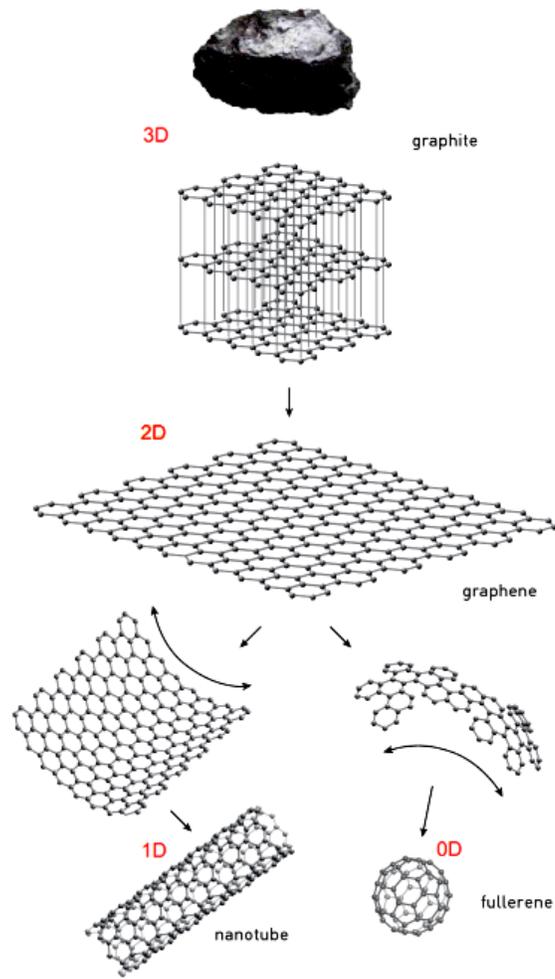


FIGURE 1.1 – Allotropes du graphène [5].

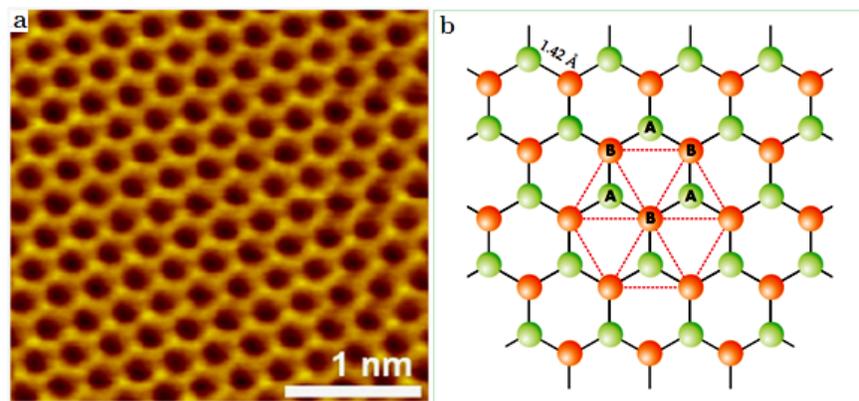


FIGURE 1.2 – (a) Observation du pavage en nid d'abeille dans un feuillet de graphène par microscope à effet tunnel [2], (b) schéma représentant la structure cristallographique du graphène [11].

Les vecteurs qui relient un atome B avec ses trois plus proches voisins (atomes A) sont définis par :

$$\begin{cases} \vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \\ \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \\ \vec{\delta}_3 = -a(1, 0). \end{cases}$$

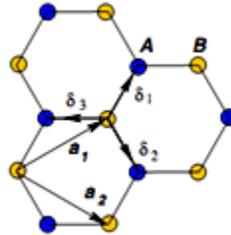


FIGURE 1.3 – Le graphène est un réseau de Bravais triangulaire de vecteur de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , et comprenant deux atomes A et B par maille élémentaire [12].

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

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

Ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin, avec : $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = \frac{4\pi}{3a} \approx 2.95 \text{ \AA}^{-1}$.

L'angle entre \vec{b}_1 et \vec{b}_2 vaut 120° .

La première zone de Brillouin correspondante est hexagonale avec les points de haute symétrie : le point Γ au centre (vecteur d'onde nul), les points M au milieu des arêtes de l'hexagone, et les points K et K' aux coins de celui-ci (Fig.1.4). Il faut remarquer que ces points ne sont pas équivalents puisqu'ils ne peuvent pas être connectés par un vecteur de base du réseau réciproque. Les autres sont reliés par des translations du réseau de Bravais hexagonal.

1.1.3 Structure atomique :

L'atome de carbone est composé de 6 électrons dont 4 de valence : $1s^2 2s^2 2p^2$, ce qui donne lieu à une orbitale s et trois orbitales p (p_x, p_y, p_z) présentant des hybridations de type sp^2 ou sp^3 suivant la structure. L'hybridation sp^3 donne lieu à 4 liaisons covalentes (c'est le cas du diamant).

Dans le cas du graphène, mais aussi de C60, des nanotubes, et du graphite, les orbitales s et p présentent une hybridation sp^2 .

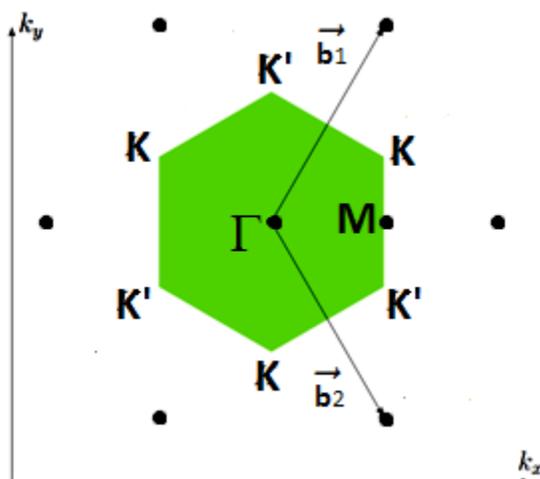


FIGURE 1.4 – Réseau réciproque du graphène. Les points noirs représentent les nœuds du réseau, et \vec{b}_1 et \vec{b}_2 les vecteurs de base, avec $|\Gamma\vec{K}| = |\Gamma\vec{K}'| = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \approx 1.7\text{\AA}^{-1}$ [13].

Ces orbitales sp^2 sont orientées à 120° dans le plan et pointent vers les trois plus proches voisins, le fort recouvrement des orbitales sp^2 entre atomes voisins donne lieu à la formation de trois couples de bandes σ liantes et anti-liantes (liaisons covalentes). Ces liaisons forment la structure hexagonale du graphène (Fig.1.5 (a)) et correspondent à une liaison très stable et sont responsables de sa robustesse.

L'orbitale p_z est perpendiculaire au plan des liaisons σ (Fig.1.5 (b)), le recouvrement plus faible des orbitales $2p_z$ donne lieu à la formation des bandes π (liante) et π^* (anti-liante) à moitié remplies, responsable de la conductivité du graphène.

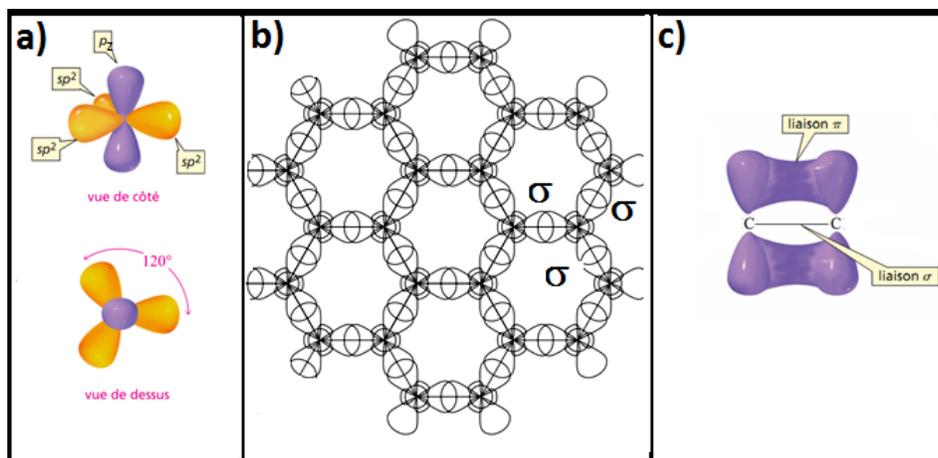


FIGURE 1.5 – (a) Représentation schématique de l'hybridation sp^2 [14] (b) les liaisons σ forment un réseau en nids d'abeilles [15] (c) formation des bande π par recouvrement latéral des orbitale p_z [14].

1.2 Les propriétés physiques du graphène

1.2.1 Les propriétés électriques

La structure de bandes

L'approche par les liaisons fortes établie par WALLACE en 1947, permet de calculer la relation de dispersion des bandes π et π^* [4]. Elle s'applique dans le cas où le recouvrement entre orbitales voisines est faible. En prenant en compte deux orbitales p_z localisées sur les atomes A et B dans la maille élémentaire et un couplage seulement entre atomes premiers voisins. On définit par γ_0 , l'intégrale de recouvrement entre les orbitales p_z des plus proches voisins. La maille élémentaire du graphène comporte deux atomes de carbone. Ces atomes ont un environnement différent et nous les noterons A et B. Parmi les 4 électrons de valence de chaque atome de carbone, trois électrons font partie des liaisons dans le plan. Nous considérerons seulement le quatrième électron qui se trouve dans une orbitale de type p_z .

Pour trouver la relation de dispersion, il faut résoudre l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien :

$$H = H_{at} + \Delta V(r),$$

où H_{at} est l'hamiltonien atomique et $V(r)$ le champ cristallin. On obtient l'équation de dispersion 2D suivante :

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left[1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.1)$$

où $\gamma_0 \approx 2,8$ eV.

Les signes (+) et (-) correspondent respectivement aux bandes π^* anti-liantes et bandes π liantes [10]. On obtient alors deux bandes symétriques représentées sur la Fig.1.6 (a). La bande supérieure est la bande de conduction, et la bande inférieure la bande de valence.

La structure de bande électronique du graphène est présentée en 3D sur la Fig.1.6 (b). On remarque que la relation de dispersion s'annule aux six coins, c'est-à-dire aux deux points non équivalents K et K' de la 1^{ère} zone de Brillouin réduite; les bandes de conduction et de valence se touchent de façon ponctuelle en ces points (la bande interdite est nulle).

Les deux bandes sont donc dégénérées en ces points particuliers. Le nombre d'états disponibles est égal au nombre de mailles élémentaires N dans le cristal multiplié par quatre (dégénérescence de vallée due à l'existence des deux points non équivalents K et K' et la dégénérescence de spin) donc on a 4N états [10]. Comme il y a deux électrons de conduction par maille dans le graphène en total on a 2N électrons, donc la bande de valence est totalement remplie et la bande de conduction est totalement vide [2]. La surface de Fermi se réduit alors à six points, c'est-à-dire aux deux points

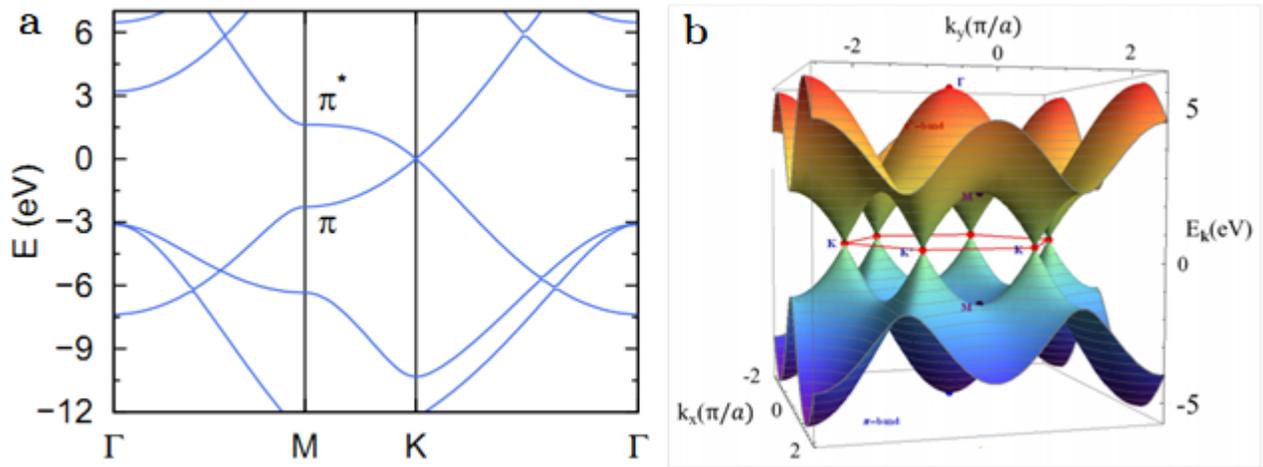


FIGURE 1.6 – a) La structure de bandes est représentée le long d'un trajet $\Gamma - M - K - \Gamma$ [5] (b) La structure de bande électronique du graphène est présentée en 3D (E_k, k_x, k_y) [16].

non équivalent K et K'. Le graphène peut donc être pris comme un semi-conducteur (densité électronique nulle au niveau de Fermi) ou comme un semi métal (point de contact entre la bande de valence et la bande de conduction) [8].

La relation de dispersion au voisinage des points K et K'

Pour les basses énergies ($E < 0,5$ eV), les états électroniques présentent des vecteurs d'onde \vec{k} proches des points K et K'. Si l'on s'intéresse à la relation de dispersion pour les électrons très proches du niveau de Fermi, un développement au premier ordre de l'expression (1.1) autour du point K (ou K') tel que :

$$\vec{k} = \vec{\Gamma K} + \vec{\delta k},$$

Le vecteur $|\vec{\delta k}|$ est un petit déplacement autour du point K dans l'espace réciproque. On peut alors écrire :

$$E(\vec{k}) = E(\vec{\Gamma K}) + \delta E(\vec{\delta k}) E(\vec{k}) = \delta E(\vec{\delta k}),$$

Puisque la relation de dispersion s'annule au point K et K', le développement limité de la relation de dispersion [2] aboutit au résultat :

$$\varepsilon(\vec{k}) \simeq \pm \hbar v_F |\vec{\delta k}|. \quad (1.2)$$

où v_F est la vitesse de Fermi.

Le résultat (1.2) est valable aux six coins de la première zone de Brillouin. La relation de dispersion apparaît alors isotrope et linéaire. En effet, la structure de bande présente une forme de cône aux points où elle s'annule (voir la Fig.1.7). La structure de bande du graphène possède

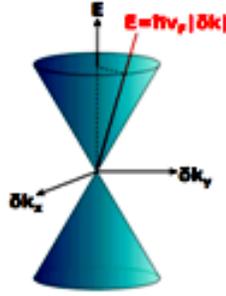


FIGURE 1.7 – Schéma montre que la relation de dispersion est linéaire en K [8].

donc uniquement deux vallées. Ces deux cônes sont appelés cônes de Dirac et le point où ils se touchent le point de Dirac. Cette appellation découle du fait que l'on peut établir une analogie entre l'hamiltonien du graphène et l'équation de Dirac qui gouverne l'évolution de particules relativistes sans masse.

En effet l'énergie E d'une particule relativiste de masse m et de quantité de mouvement p est :

$$E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2, \quad (1.3)$$

qui mène à :

$$E = \pm pc. \quad (1.4)$$

pour des particules sans masse.

L'équation (1.4) se compare aisément avec l'expression (1.2) en remplaçant p par $\hbar \delta k$ et c par v_F . Cette vitesse v_F n'est pas la vitesse de la lumière dans le vide $c = 300\,000\text{ km/s}$ mais la vitesse de Fermi [15]. La pente de la relation de dispersion donne la vitesse de Fermi v_F des électrons dans le graphène ; elle est définie par :

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial |\varepsilon_{\pm}(k)|}{\partial k} = \frac{3a}{2\hbar} \gamma_0 \simeq 1.10^6. \quad (1.5)$$

Les porteurs de charge du graphène à énergie faible auront donc des propriétés qui ressembleront aux propriétés des particules relativistes décrites par l'électrodynamique quantique. C'est cette analogie qui est à l'origine des expressions « fermions de Dirac de masse nulle » ou « électrons pseudo-relativistes » [8] pour qualifier les états électroniques du graphène proches du niveau de Fermi.

1.2.2 L'effet tunnel de Klein

Le graphène permet également aux scientifiques de tester certains phénomènes quantiques qui, jusqu'à présent, n'ont été l'objet que d'étude théorique. Un de ces phénomènes est une variante

de l'effet tunnel de Klein, qui a été formulé par le physicien suédois Oskar Klein en 1929 [17]. En physique quantique l'effet tunnel décrit la manière avec laquelle deux particules peuvent parfois passer à travers une barrière qui devrait normalement les bloquer : plus la barrière est haute, plus les chances de la franchir sont faibles. Pourtant ce principe ne s'applique pas aux électrons dans le graphène : dans certaines circonstances (qui dépendent de l'angle d'incidence de l'électron (Figure.1.9(b) et (c))), ils traversent la barrière comme si elle n'existait pas (électrons pseudo-relativistes). Dans ce cas, les électrons doivent être traités par la mécanique quantique relativiste, également connue sous le terme « électrodynamique quantique » [18](Fig.1.8).

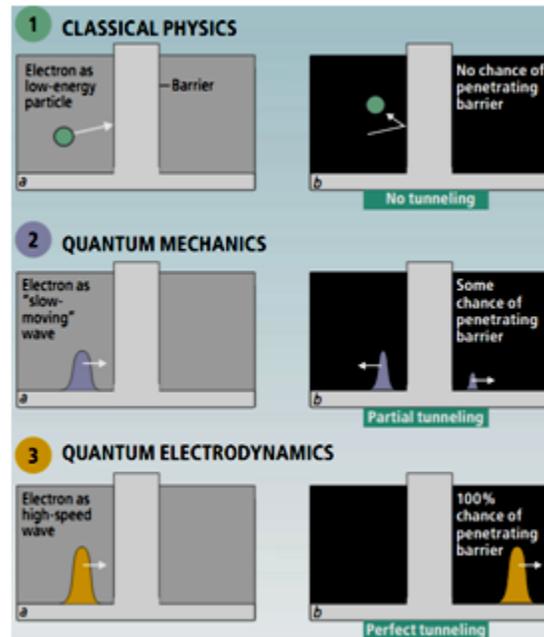


FIGURE 1.8 – (1) Dans la physique classique, un électron (la boule verte) qui a une énergie plus petite qu'une barrière de potentiel ne peut pas la pénétrer. (2) Dans la mécanique quantique ordinaire, une vague d'électrons qui s'étend dans l'espace a une probabilité non nulle de traverser la barrière (la vague bleu). (3) Dans l'électrodynamique quantique, une vague (orange) d'électrons, à grande vitesse (cas du graphène), va traverser cette barrière avec une probabilité de 100% [18].

1.2.3 Transport dans le graphène

Transport dans le graphène intrinsèque

Dans le cas non dopé et sans l'application d'un potentiel de grille, la bande de conduction, totalement vide, et la bande de valence, pleine, sont en contact aux points de Dirac. Ce graphène intrinsèque ne possède donc pas de porteur libre (la densité d'états de graphène vaut zéro en ces points). Pour un métal usuel, la conductance est nulle quand la densité de porteurs devient nulle. Mais; dans le cas des porteurs de Dirac présents dans le graphène, la conductivité électrique

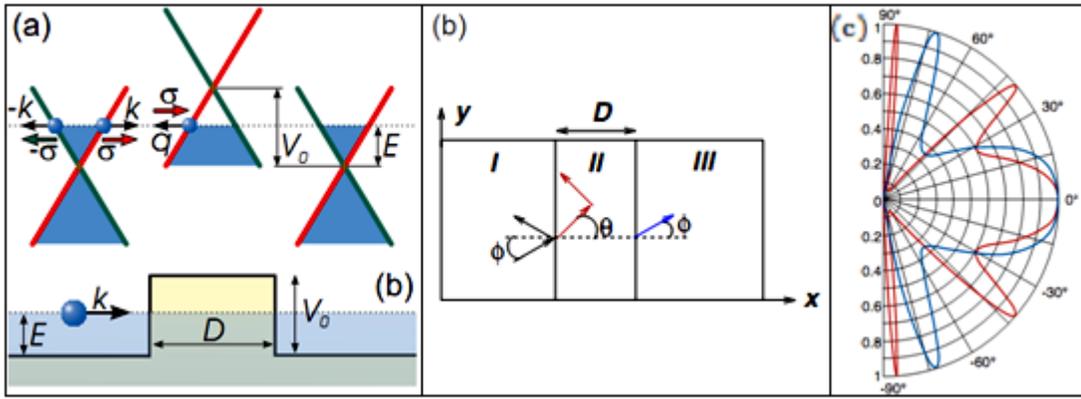


FIGURE 1.9 – (a) Lorsqu'un électron rencontre une barrière de potentiel dans le graphène, il peut se propager à travers celle-ci car il existe des états disponibles sous forme de trous dans la barrière [16]. (b) Changement de l'angle d'incidence d'un électron dans la régions II [12]. (c) Probabilité T de transmissions en fonction de l'angle d'incidence de l'électron pour un monoplan de graphène (il y a toujours un certain angle « magique » où la probabilité de pénétration égale l'unité)[19].

intrinsèque du graphène est très basse mais non nulle [10, 12] (Figure.1.10).

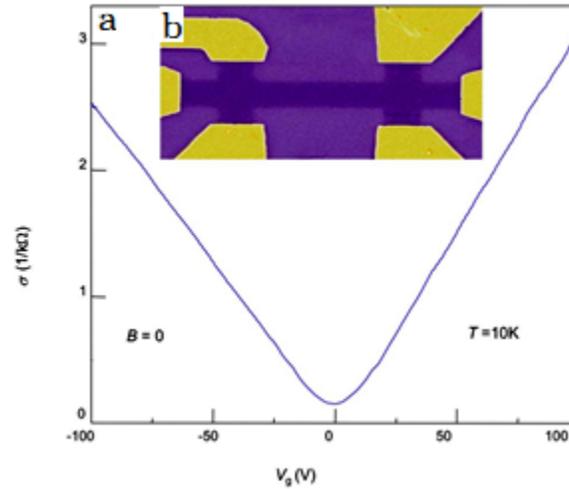


FIGURE 1.10 – (a) La courbe donne la conductivité du canal en fonction de la tension de grille appliquée, (b) dispositif en barre de Hall [12].

Effet de champ ambipolaire

De part et d'autre des points K et K' , le courant est assuré soit par des électrons, soit par des trous, et on passe continûment d'un régime à l'autre en faisant varier la position du niveau de

Fermi.

Il faut noter que dans ces expériences, le graphène est toujours métallique et ce même au point de neutralité de charges (point de Dirac, c'est-à-dire en 0 sur la Fig.1.10) où la résistivité reste finie.

Le niveau de Fermi est situé au point de connexion entre ces cônes, c'est-à-dire en 0 sur la Figure.1.11. Cependant, le niveau de Fermi peut être modifié par l'application d'un champ électrique, de sorte à ce que le matériau devienne soit dopé n , soit dopé p suivant la polarité appliquée [20].

Le pic dans la résistivité (Fig.1.11) pour $V_g = 0$ V correspond au point de Dirac, où la densité d'états électroniques au niveau de Fermi est théoriquement nulle. Lorsqu'on applique une tension de grille positive (respectivement négative), le niveau de Fermi est donc au-dessus (en dessous) du point de Dirac, les porteurs sont de type électrons (trous) [20, 8, 21].

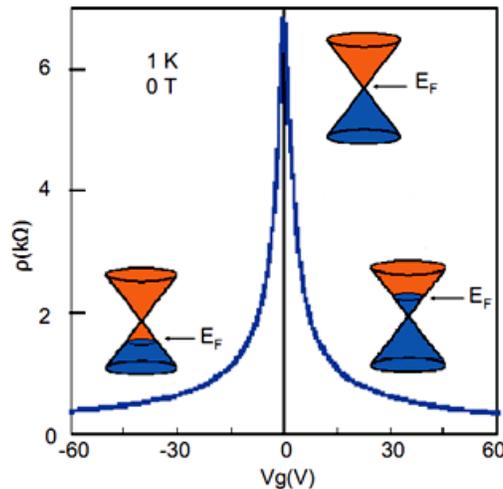


FIGURE 1.11 – *Effet de champ ambipolaire dans un monoplan de graphène à une température de 1 K [20].*

Les mesures de transport effectuées par Novoselov et al. et par Zhang et al. montrent qu'on peut doper l'échantillon en électrons ou en trous jusqu'à des densités de 10^{13}cm^{-2} et que la mobilité électronique du graphène exfolié peut atteindre $\mu = 15000 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les mesures effectuées pour le graphène suspendu montrent des mobilités électroniques très grandes pouvant aller jusqu'à $\mu = 200000 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des densités électroniques de $2 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$ (140 fois celle du silicium et le double de celle des nanotubes). Ce résultat prouve la très grande qualité des cristaux de graphène [20, 22, 21, 12].

1.2.4 L'effet de champ magnétique sur le graphène

Niveaux de Landau

Les niveaux de Landau sont des états quantiques apparaissant dans un gaz bidimensionnels d'électrons libres soumis à un champ magnétique perpendiculaire.

Pour calculer l'effet d'un champ magnétique uniforme \vec{B} perpendiculaire au plan de graphène, on applique la transformation de Peierls (transformation de l'impulsion, \vec{p} en $\vec{p} - e\vec{A}$ où \vec{A} est le potentiel-vecteur ($\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$)) à l'Hamiltonien du système.

On déduit alors pour les bandes proches du point de neutralité de charge une énergie dépendant de la racine carrée du champ magnétique (Fig.1.12) :

$$E_n = \pm v_F \sqrt{2e\hbar n B}, \quad (1.6)$$

où n est le niveau entier.

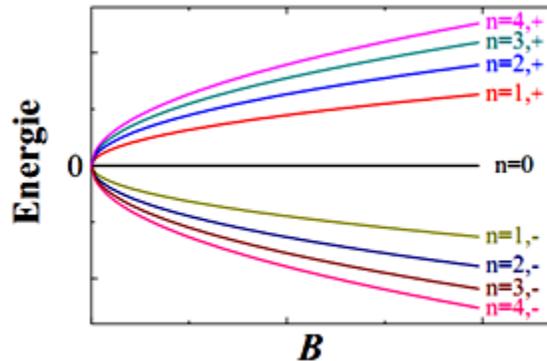


FIGURE 1.12 – La quantification en niveaux de Landau dans le graphène en fonction de B [23].

Effet Hall quantique

Les premières observations de l'effet Hall quantique dans des monocouches et des bicouches de graphène exfolié ont été faites par Novoselov et al. de manière simultanée, par une équipe de l'université de Columbia aux États-Unis au début de l'année 2005. Quelques mois plus tard, l'équipe de Manchester a pu observer une quantification de la résistance transverse d'une monocouche à température ambiante [23, 21]. C'est le seul matériau connu pour lequel l'effet Hall quantique a été observé jusqu'à 300 K.

Rappelons que l'effet Hall quantique est un phénomène observé dans des « gaz d'électrons bidimensionnel » soumis à de forts champs magnétiques et à faible température. Il apparaît expérimentalement comme une quantification de la conductivité de Hall σ_H (autrement appelée

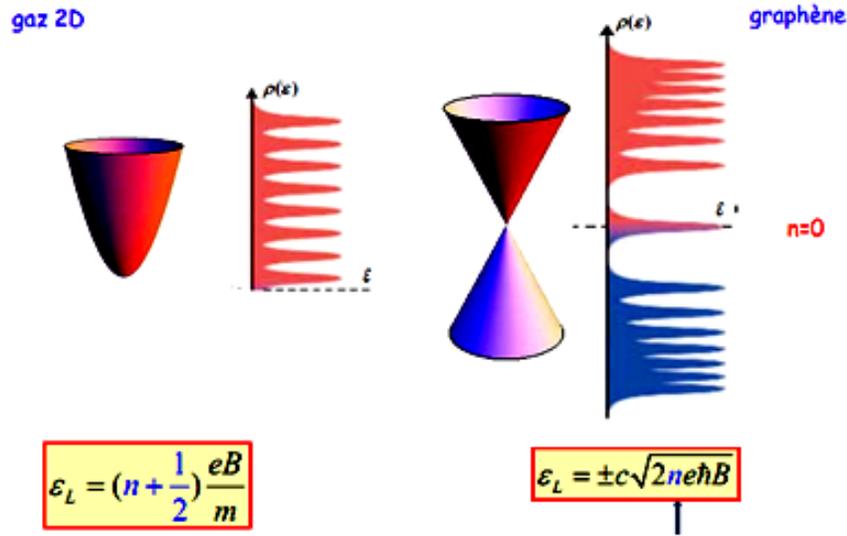


FIGURE 1.13 – Représentation schématique du spectre des niveaux n de Landau pour (a) un gaz 2D conventionnel (dispersion parabolique) et (b) pour du graphène [24].

conductivité transverse σ_{xy}) en un multiple entier du quantum de conductance [8].

Dans le cas du graphène et de sa structure électronique particulière, la répartition en énergie des niveaux n de Landau est différente. La première particularité est la variation en \sqrt{n} (et non plus en n) de l'énergie des niveaux de Landau, ce qui conduit dans le graphène à ce que ces derniers ne soient plus régulièrement espacés en énergie (Fig.1.13), l'écart entre ces niveaux au voisinage de $n = 0$ est suffisamment grand devant l'énergie thermique $k_B T$ pour que l'effet Hall quantique y apparaisse à température ambiante (300 K) [10].

La seconde particularité est l'existence d'un niveau d'énergie nulle ($n = 0$). Ce niveau "zéro" indépendant du champ magnétique est à la fois partagé par les électrons et les trous (est à l'origine d'un effet Hall quantique demi entier tout à fait particulier) [21]. Ceci aboutit à un décalage de $1/2$ dans la répartition des niveaux de Landau et donc du point de vue de l'effet Hall quantique à une conductivité en :

$$\sigma_H = \pm \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{ge^2}{h},$$

où g est la dégénérescence, $g = 4$ en raison de la dégénérescence en K et K' de la surface de Fermi (dégénérescence de vallée), qui s'ajoute à celle du spin des électrons [8].

Cette quantification particulière est une conséquence directe du caractère non massif des porteurs de charge dans le graphène.

L'existence d'un niveau de Landau à énergie nulle, associée à la chiralité des porteurs, modifie la séquence des résistances. La résistance de Hall est, dans la monocouche de graphène (Fig.1.14), quantifiée selon :

$$R_H = \frac{R_K}{2(2n + 1)}$$

avec et $n \in \mathbb{Z}$ et :

$$R_K = \frac{h}{e^2}$$

où R_K est un quantum de conductance. Soit, $R_H = \pm h/2e^2, \pm h/6e^2, \pm h/10e^2, \dots$ [23] La signature d'une monocouche est donc unique en ce qui concerne le régime d'effet Hall quantique (grâce à l'état de symétrie électrons-trous pour $n=0$).

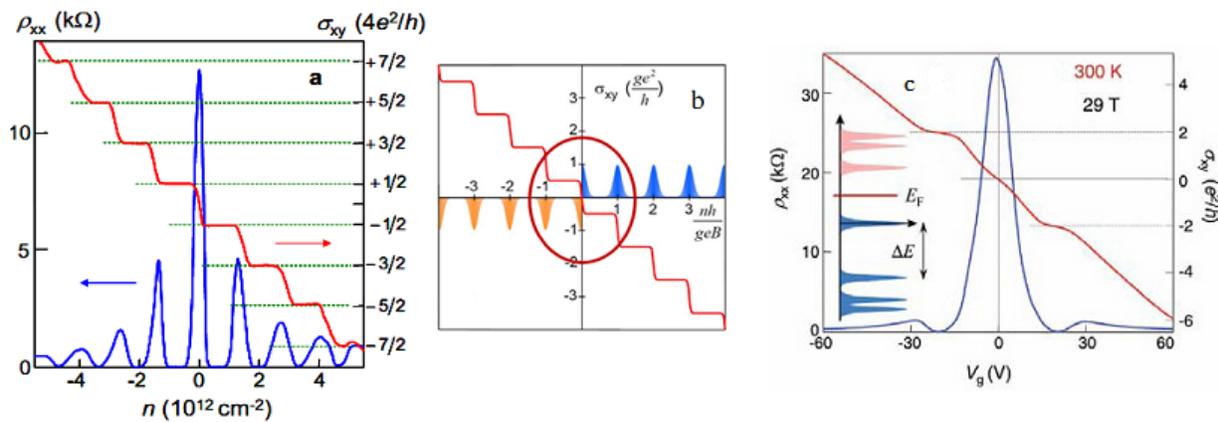


FIGURE 1.14 – (a) Première observation en 2005 de l'effet Hall quantique demi-entier observé sur un monoplan de graphène exfolié ($T=4$ K, $B=14$ T). La répartition des niveaux de Landau en énergie (dopage de densité n par tension de grille) est donnée par les pics de résistivité longitudinale ρ_{xx} (courbe bleue) et la quantification de la conductivité de Hall σ_H (la conductivité transverse σ_{xy}) (courbe rouge) [25]. (b) On observe la quantification de σ_{xy} (en unités $4e^2/h$) en multiples impairs demi-entier et la densité des porteur de charge [24]. (c) Observation de l'effet Hall quantique à température ambiante dans une monocouche. La courbe représente les résistivités longitudinale et transverse dans une monocouche à 300 K et 29 T [23].

1.2.5 Les Propriétés thermiques

Les propriétés surprenantes du graphène n'intéressent pas uniquement le domaine électronique mais aussi le domaine thermique. La conductivité thermique d'un matériau résulte de l'échange de phonons (générés par vibrations moléculaires) et du déplacement d'électrons dans le matériau. Grâce à cet échange de phonons, le diamant est un conducteur thermique alors qu'il est un isolant électrique réputé. La structure cristalline du graphène lui confère une conductivité thermique

exceptionnelle [11]. Le déplacement d'électrons est le principal responsable de leur conductivité thermique. Pour une membrane suspendue, la conductivité thermique a été estimée à $3080 - 5150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante [26], elle dépasse celle du diamant (le meilleur conducteur thermique connu jusqu'alors (Fig.1.15)).

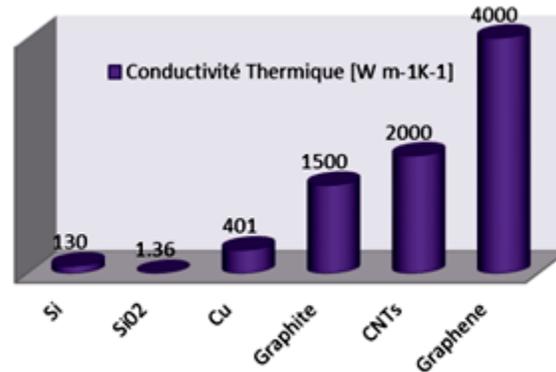


FIGURE 1.15 – *Comparaison entre la conductivité thermique des matériaux utilisés dans la technologie silicium et celles des allotropes du graphène [11].*

Cela constitue un atout supplémentaire pour des applications en électronique où la dissipation de la chaleur est un des problèmes majeurs rencontrés lorsqu'on diminue la taille des composants et qu'on augmente leur densité. Donc le principe d'utiliser le graphène comme vecteur de conduction de la chaleur peut être étendu à plus haut niveau [11].

1.2.6 Les propriétés optiques

Le graphite de la suie noire des cheminées ou le graphite argenté deviennent en fait quasiment transparents lorsqu'ils sont affinés à l'échelle d'une monocouche de graphène. En effet, dans la gamme du visible, les films fins de graphite ont une transparence qui décroît linéairement avec la finesse du film α (appelée constante de structure fine). Pour des couches de graphite de 2 nm, la transmittance est supérieure à 95% et reste au-dessus de 70% pour 10 nm [5].

Une feuille de graphène absorbe la lumière d'un facteur $\pi\alpha$, constant et universel quelle que soit la longueur d'onde, qui est de l'ordre de 2,3%, de la lumière reçue [27] (Fig.1.16). Cet effet, qui permet l'observation du graphène au microscope optique, est étroitement lié à ses propriétés électroniques originales (associée à l'excellente conductivité du graphène).

Le graphène est donc un matériau conducteur et transparent, qui pourrait trouver de nombreuses applications dans les domaines nécessitant des électrodes transparentes [28].

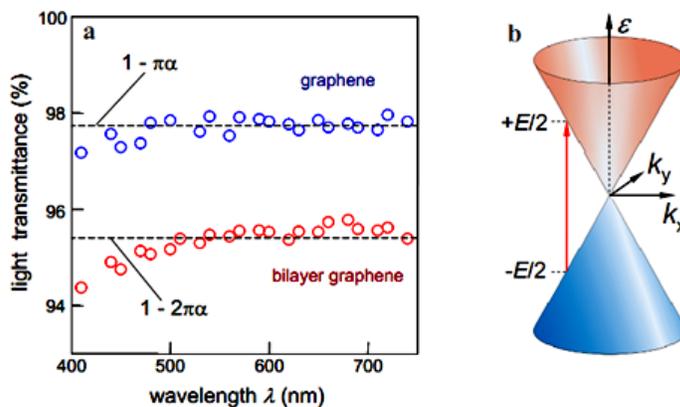


FIGURE 1.16 – (a) La transmittance d’une monocouche ($1 - \pi\alpha$) et bicouche ($1 - 2\pi\alpha$) de graphène en fonction de la longueur d’onde λ . (b) Processus d’excitation responsables de l’absorption de lumière dans le graphène [28].

1.2.7 Les propriétés mécaniques

La stabilité du graphène a surpris les physiciens. En effet, la théorie prévoit que les cristaux à deux dimensions (c’est-à-dire des cristaux plans avec une épaisseur de seulement un atome) ne peuvent pas exister, à moins qu’ils soient de taille limitée ou qu’ils contiennent de nombreux défauts cristallins, ce qui n’est pas le cas du graphène [29].

Des membranes de graphène suspendues ont été réalisées, ce qui démontre la stabilité du graphène même en l’absence de substrat. Ces membranes présentent cependant des ondulations (Fig.1.17), dont l’amplitude est de l’ordre du nanomètre et la longueur d’onde de l’ordre de 10 nanomètres. On pense aujourd’hui que ces défauts de planéité assurent la stabilité du graphène malgré l’absence de défauts cristallins. L’arrangement des atomes de carbone sur le réseau hexagonal et la nature covalente de leurs liaisons (l’énergie de dissociation de cette liaison est en effet de 348 kJ.mol^{-1}) sont aussi les responsables de ces propriétés mécaniques exceptionnelles [27, 5].

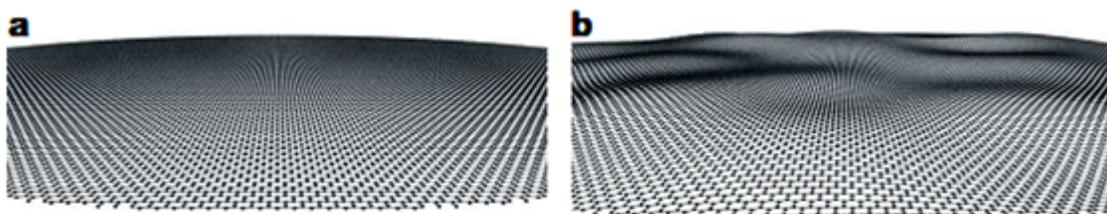


FIGURE 1.17 – Représentation schématique d’un feuillet de graphène (a) sans ondulations et (b) avec ondulations [30].

En 2008, les premières mesures sur les propriétés mécaniques ont été publiées. Ces valeurs font

record. Elles parlent d'une force de rupture de l'ordre de 40 N/m^2 [29].

La force de rupture de l'acier est environ de $1,2 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$. Pour un film d'acier hypothétique de l'épaisseur du graphène (3.35 \AA), cela donnerait une force de rupture 2D seulement 0.40 N/m^2 , c'est à dire 100 fois inférieure à celle du graphène. La maille élémentaire hexagonale du graphène possède 2 atomes de carbone et une aire de 0.052 nm^2 . La densité du graphène fait 0.77 mg/m^2 . Un mètre carré de graphène ne pèserait que 0.77 mg [27, 5], serait capable de porter jusqu'à 4 kg .

Autrement dit, il pourrait supporter le poids d'un chat et pèserait moins qu'un unique poil de moustache de ce dernier! (Fig.1.18). Enfin, la maille du graphène peut s'étirer de 20% sans subir de séquelle, c'est-à-dire plus qu'aucun autre cristal, et il peut aussi se plier remarquablement (une flexibilité exceptionnelle) (Fig.1.19) [27, 5].



FIGURE 1.18 – *Un hamac théorique d'un mètre carré pourrait supporter le poids d'un chat de 4 kg et ne pèserait que 0.77 mg [27].*

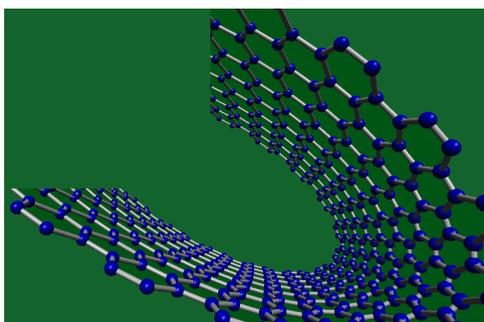


FIGURE 1.19 – *Représentation schématisée de la flexibilité d'une feuille de graphène.*

1.3 Techniques d'élaborations du graphène

À ce jour, il existe cinq façons différentes d'obtenir du graphène. L'exfoliation mécanique de graphite, l'ouverture longitudinale de nanotube de carbone, la réduction d'oxyde de graphène, la sublimation de carbure de silicium SiC et le dépôt CVD de graphène sur couches métalliques. Pour le moment, aucune de ces méthodes ne présente un protocole fiable de fabrication de larges et uniformes zones de graphène de haute qualité cristalline. Reste que la sublimation de SiC et la CVD catalytique constituent aujourd'hui les deux méthodes les plus prometteuses pour la synthèse de graphène à grande échelle [21, 5, 7].

1.3.1 Graphène exfolié

Avant 2004, le graphène était dit thermodynamiquement instable à température ambiante. Il semblerait que le déposer sur un substrat casserait sa symétrie et le rendrait stable. En 2004, la technique du graphène exfolié a été développée indépendamment par le groupe d'André Geim à l'université de Manchester, elle a permis d'isoler le premier feuillet de graphène. Elle consiste à obtenir du graphène à partir de graphite et de scotch. En utilisant du graphite naturel (sous forme de grains), quelques plans de graphite sont arrachés par le scotch. Comme mentionné précédemment, la force entre les plans de graphène est faible. Le graphite arraché est recollé à plusieurs reprises sur une plaque de silicium oxydée. Grâce à cette technique on peut obtenir des cristaux de graphène dont la taille peut aller jusqu'à $100\ \mu\text{m}$ (Fig.1.20)[21, 5, 7].

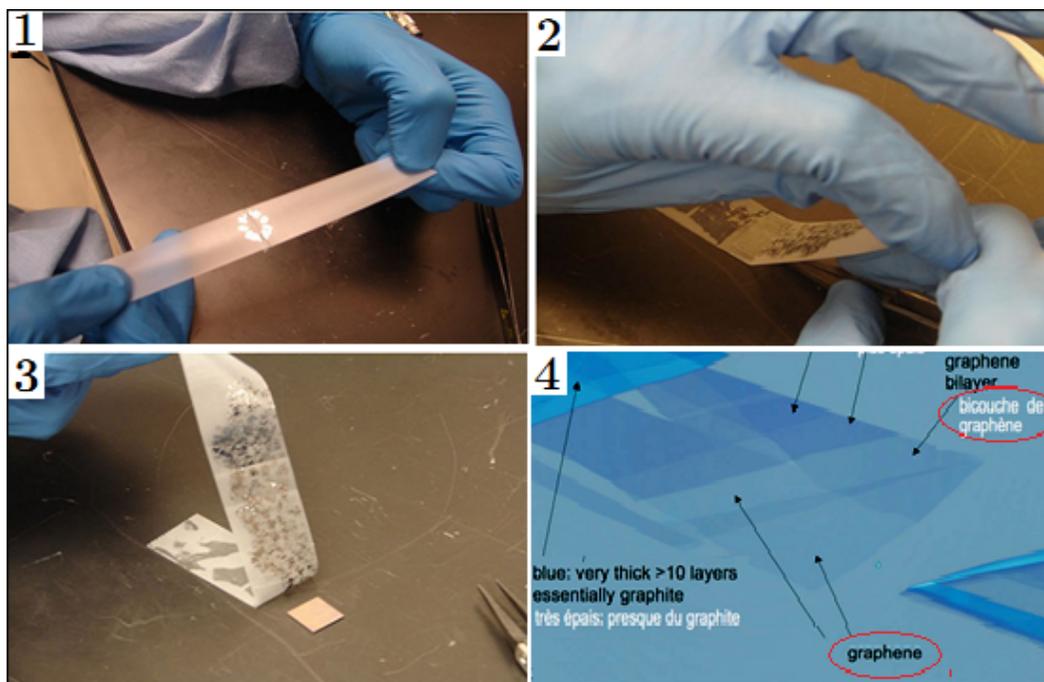


FIGURE 1.20 – les images 1,2,3 représentent les étapes de la méthode d'exfoliation et 4 représente une image au microscope optique de graphène (mono ou multiplan) exfolié [31].

1.3.2 Graphène épitaxié sur le carbure de silicium (SiC)

La synthèse du graphène à partir du carbure de silicium est très différente de la technique d'exfoliation présentée précédemment. Ici le graphène est généré directement du substrat de SiC. Ce processus de synthèse consiste à chauffer sous vide le substrat de SiC jusqu'à la température de sublimation du silicium (au dessus de 1200°C) ; en augmentant encore la température, les atomes de carbone restant à la surface se réorganisent sous forme graphitique, et localement du graphène monocouche (Fig.1.21).

Le processus de graphitisation, conduisant à la croissance de graphène sur SiC. Ce n'est qu'en 2003 que de Heer et al. [32] ont pensé à exploiter ce défaut pour faire croître du graphène. De ce fait, les propriétés électroniques du graphène sur SiC n'ont été mises en évidence et publiées qu'à partir de 2004. Depuis, le graphène sur SiC a suscité un fort engouement de la part de la communauté scientifique, principalement parce que le graphène était alors déjà positionné sur un substrat isolant alors que le SiC est un semi-conducteur, donc cette technique est très utilisée pour l'électronique [8, 5, 7].

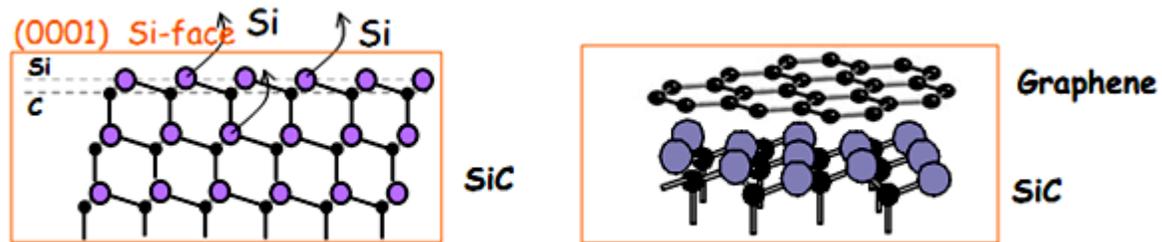


FIGURE 1.21 – La sublimation de Si (à gauche) et la formation de graphène (à droite) [24].

1.3.3 Dépôt par voie chimique sur couches métalliques

La croissance de graphène peut également se faire par dépôt par voie chimique (CVD) d'hydrocarbures (l'éthylène, propène, méthane, monoxyde de carbone,...) sur des substrats métalliques (cuivre, cobalt, nickel,...). Le nombre de couches obtenues dépend du métal utilisé. Une monocouche de graphène est obtenue sur du cuivre ou du platine alors que du graphène multi-feuillets est obtenu sur du nickel. Les méthodes utilisent des couches métalliques déposées sur un substrat silicium. La plupart de ces métaux permettent d'obtenir du graphène via les deux méthodes.

1. Par ségrégation de carbone déjà présent dans le substrat soit sous forme des impuretés de carbone, soit une couche de carbone amorphe est déposé en dessous de métal ou le substrat est préalablement dopé par du carbone... Les atomes de carbone vont diffuser dans le métal avec l'augmentation de la température, après le refroidissement, le graphène va se former en surface [8, 5, 7].
2. Par dépôt : le gaz hydrocarbures est d'abord absorbé sur le substrat puis celui-ci est chauffé à haute température permettant la décomposition de gaz et la désorption de l'hydrogène, le carbone reste sur la surface pour former le graphène lors du refroidissement (exemple de la Fig.1.22) [8, 5, 7].

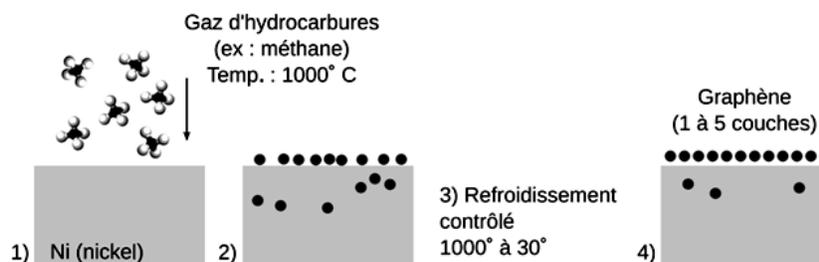


FIGURE 1.22 – Schéma représentant les étapes de la technique CVD sur un substrat de nickel [5].

1.4 Potentialités d'applications

Le graphène est disponible depuis très peu de temps, mais une longue liste d'applications possibles est envisagée. Du point de vue des applications on lui prévoit un grand avenir.

Le plus grand impact qu'il pourrait avoir serait probablement dans l'électronique. Ses électrons circulent balistiquement sur des distances de 0,3 microns à température ambiante. Avec leur vitesse importante ($c/300$) les électrons font moins de 0,1 picoseconde pour des distances drain - source habituelles dans un transistor (Fig.1.23).

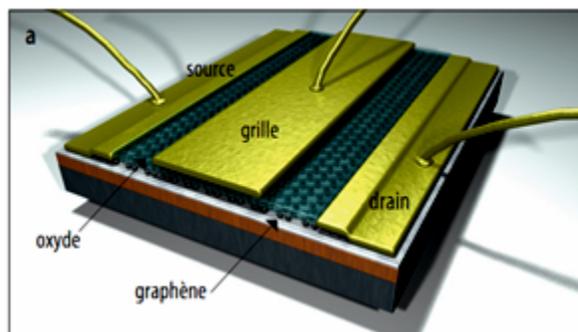


FIGURE 1.23 – Image d'artiste d'un dispositif de type transistor à effet de champ (FET) à monocouche de graphène [29].

Avec le graphène, les deux chercheurs de Manchester ont conçu, en 2007, un transistor composé de seulement 10 atomes (point quantique) (Fig.1.24), qui ont pour conséquence des processeurs plus rapides, ce qui ouvre la porte à des ordinateurs plus petits et plus puissants [3].

Exemples d'applications :

- L'écran tactile flexible conçu à base de graphène. L'emploi de ce matériau permet d'améliorer considérablement la robustesse et la longévité des écrans tactiles avec des coûts de fabrication moindres.

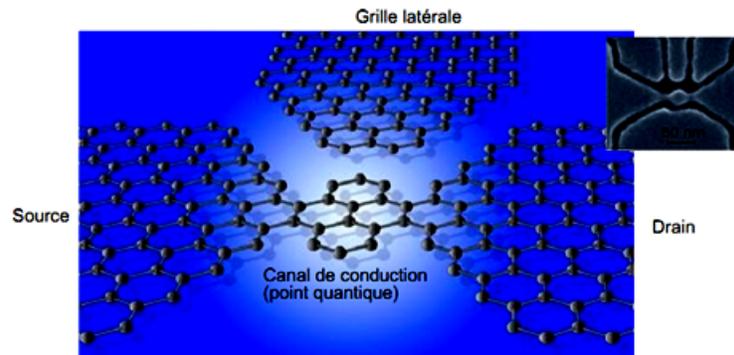


FIGURE 1.24 – *Le transistor le plus petit au monde : largeur de 10 atomes, épaisseur d'1 seul atome [31].*

- Stockage d'hydrogène sur du graphène .
- Le graphène utilisé dans les système de refroidissement des dispositif électronique.
- D'autres applications sont envisageables avec le graphène. La plus prometteuse est l'électrode transparente. Samsung a fabriqué de larges panneaux de graphène sur du polymère. Ce graphène peut être intégré sur une cellule photovoltaïque ou un écran tactile (Fig.1.25).



FIGURE 1.25 – *Panneau de graphène de 30 pouces réalisé par Samsung [2].*

- La cartes *SDXC*, dernière génération de cartes *SD*, commencent à 64Go et pourront théoriquement atteindre 2To. Mais faudra-t-il pour cela mettre un peu de graphène à l'intérieur.
- Les batteries au graphène pourraient bien être la prochaine révolution dans le domaine du stockage des énergies électriques, le but c'est de réduire la fragilité, le poids et à améliorer l'autonomie par rapport aux produits actuels.
- Les automobiles du futur bénéficieront considérablement du développement des applications industrielles d'oxyde de graphène.
- Le graphène pourrait aider à identifier les composants de la chaîne de L'ADN.
- Le graphène ouvre une nouvelle approche de la filtration de l'eau de mer.

Conclusion

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

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

Le graphène est l'un des matériaux les plus résistants mais aussi les plus étirables [33]. Il détient le record de la conductivité thermique entre (3010 *et* 5150) $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [34] et il est pratiquement transparent. Ces propriétés font déjà du graphène un matériau unique, mais ce sont les propriétés électroniques qui attirent le plus la communauté scientifique. Avec une mobilité mesurée de $15.000\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ qui pourrait atteindre $200.000\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [35] à température ambiante [11].

Les propriétés physiques du graphène sont tout-à-fait particulières et ont été l'objet d'études intenses depuis 2004, le nombre croissant de publications (plus de cinq mille publications entre 2005 et 2009 [13]), et le prix Nobel de physique attribué à Geim et Novoselov en 2010 traduisent bien le grand intérêt scientifique porté au graphène, qui est très rapidement imposé comme un système incontournable en physique de la matière condensée.

Grâce à ces propriétés exceptionnelles, cette découverte permettra à l'humanité d'avancer dans toutes les domaines (électronique, informatique, mécanique,...).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science.*, **306**(5696), 666-669.(2004).
 - [2] ALBERT Guillaume. *Transport mésoscopique dans des nanostructures hybrides supraconducteur-graphène*. PhD thesis, L'université de Grenoble, 2006.
 - [3] Ouatik Bouchra. La face cachée de la mine. *Article Bourse Fernand-Seguin*, 2010.
 - [4] P.R.WALLACE. The band theory of graphite. *PHYSICAL REVIEW*, page 623, MAY 1947.
 - [5] Allard Andrien. *Étude Ab-initio des phonon du graphène sur substrats métalliques*. PhD thesis, Université des sciences et technologie de Lille, 2011.
 - [6] A.J. VAN BOMMEL, J.E. CROMBEEN, and A. VAN TOOREN. Leed and auger electron observations of the sic (0001) surface. *Surface Science*, **48**, 463-472 (1975).
 - [7] MOREAU Eléonore. *ELABORATION DE GRAPHENE PAR EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES ET CARACTERISATION*. PhD thesis, L'université de Lille 1, 2011.
 - [8] Varchon François. *Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium*. PhD thesis, L'université JOSEPH FOURIER, 2008.
 - [9] L. Landau. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion.*, **11**,(26-35) (1937).
 - [10] sean-Marie Poumirol. *Étude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétiques intenses*. PhD thesis, L'université de Toulouse, 2011.
 - [11] Mazzamuto Fulvio. *Étude théorique des propriétés thermiques et thermoélectriques des nanorubans de graphène*. PhD thesis, L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI, 2011.
 - [12] A H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, page VOLUME 81, Jan 2009.
 - [13] Delplace Pierre. *ÉTATS DE BORD ET CÔNES DE DIRAC DANS DES CRISTAUX BIDIMENSIONNELS*. PhD thesis, l'Université Paris-Sud 11, 2010.
-

-
- [14] Structure électronique et liaison covalente. <http://erpi.com/elm/14267.4280003981282272783.pdf>.
- [15] FELDENER Hélène. *Propriétés magnétiques de systèmes à deux dimensions :(systèmes finis de graphène)*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2011.
- [16] Bennaceur Keyan. *Transport électronique dans le graphène*. PhD thesis, l'université Paris XI, 2011.
- [17] THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. Le prix nobel de physique 2010, Nov 2010.
- [18] SCIENTIFIC AMERICAN. Graphene, April 2008. http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/pdf/1/graphene/SciAm_2008.pdf.
- [19] Katsnelson Mikhail I. Graphene : carbon in two dimensions. *Materialstoday*, page 20, JAN-FEB 2007.
- [20] CLAVEL Milène. *Etude de l'intégration de transistors à canal en graphène épitaxié par une technologie compatible CMOS*. PhD thesis, L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 2011.
- [21] Hiebel Fanny. *Etude de l'interface graphène -SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio*. PhD thesis, L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 2011.
- [22] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphène. *Nature*, page 04233, November 2005.
- [23] GUIGNARD Jérémie. *Étude de l'effet Hall quantique dans le graphène exfolié en vue d'une application en métrologie quantique*. PhD thesis, l'Université d'Orsay, 2011.
- [24] Montambaux Gilles. Quelques propriétés du graphène, April 2008. http://www.academie-sciences.fr/activite/conf/exposeMontambaux_290211.pdf.
- [25] A.K. Geim and K.S. Novoselov. The rise of graphene. *Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology*, 2007.
- [26] Ferralis Nicola. Probing mechanical properties of graphene with raman spectroscopy. *REVIEW*, page 5149, June 2010.
- [27] THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. Scientific background on the nobel prize in physics 2010, Nov 2010.
- [28] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *SCIENCE*, page 1308, JUNE 2008.
- [29] berroir Jean-marc and plaçais bernard. le graphène, un matériau prometteur. *Etapas Sciences des matériaux*, 2011.
-

-
- [30] 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.
- [31] Fuchs Jean-Noël. L'électronique de demain sera-t-elle au graphène?, mars 2009. http://www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf_presentation_26mars2009.pdf.
- [32] Heer, W. A. Berger, C. Song, Z. Li, T. Li, X. Ogbazghi, A. Y. Feng, R. Dai, Z. Marchenkov, A. N. Conrad, and E. H. First. Ultrathin epitaxial graphite : 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *Phys. Chem*, pages B 108 19912–19916, (2004).
- [33] G. Lee and K. Cho. Electronic structures of zigzag graphene nanoribbons with edge hydrogenation and oxidation. *Physical Review B*, **79**(16), 165440.(2009).
- [34] A. Balandin, A. S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, **8**(3), 902-907.(2008).
- [35] A. K. GEIM and K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature materials*, page 24, MARCH 2007.
- [36] PAPIC Zlatko. *Fractional quantum Hall effect in multicomponent systems*. PhD thesis, Université Paris XI, 2010.
- [37] A. K Geim. Graphene : Status and prospects. *REVIEW*, page 1530, JUNE 2009.
- [38] CASTRO Celia. *Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone*. PhD thesis, L'UNIVERSITÉ PARIS XI, 2009.
- [39] Brune Harald. Méthode des liaisons fortes : plan de graphène, Mars 2011. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE.
- [40] Les batteries au graphène gagnent en souplesse, 2011. <http://www.gizmodo.fr/2011/02/28/batteries-au-graphene.html>.
- [41] application a du graphène l'adn, 2011. <http://www.google.dz/search hl=fr q=application a du graphène L'ADN>.
- [42] Exemple d'application, 2011. <http://www.futura-sciences.com>.
- [43] Nanot Sébastien. *Structure de bandes et transport électronique dans les nanotubes de carbone sous champ magnétique intense*. PhD thesis, L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE III, 2009.
-

2.1 Introduction

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide ces études nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger de système [4, 10].

Le calcul de l'état fondamental des systèmes d'électrons en interaction entre eux et avec les noyaux dans un cristal est très difficile, donc la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible, pour cela plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour accéder à une solution de cette équation fondamentale. Un des modèles utilisées est les méthodes ab initio [4, 14, 10].

Les méthodes ab initio visent à prédire les propriétés physiques des systèmes de différentes natures (molécules, solides...), par la résolution des équations de la mécanique quantique à N corps, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab initio, les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes et les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5, 9, 26].

Ces méthodes de simulation ab initio, sont implémentées dans des codes de calcul, on compte aujourd'hui quelques dizaines de codes de calcul, chaque code a ses propres spécificités techniques. Il existe des codes plus orientés vers la chimie, tandis que d'autres sont plus tournés vers la physique de la matière condensée [2, 4].

Parmi les codes de calculs DFT les plus utilisés, on trouve les codes Abinit et PWSCF (méthodes basées sur les ondes planes et les pseudopotentiels), Siesta (base numérique localisée et les pseudopotentiels), Elk (méthode des ondes plane augmentées linéarisées). Ces codes de calculs sont tres réputés pour leur efficacité dans le calcul des structures de bandes des Solides [4, 20].

Actuellement, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, pour le calcul de la structure électronique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour cela, on va utiliser le code ELK FP-LAPW pour le calcul de la structure de bandes dans le chapitre 3. Dans le présent chapitre, nous rappelons le principe de la DFT, la méthode FP-LAPW et la méthode de calcul code ELK.

2.1.1 L'équation de Schrödinger

L'ensemble des propriétés d'un système constitué de noyaux et d'électrons peut être déterminé en résolvant l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde ψ du système :

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

où H est l'hamiltonien du système, la fonction propre ψ est une fonction d'onde qui décrit les propriétés du système et la valeur propre E associée est son énergie totale.

Pour un solide cristallin constitué de N_n noyaux atomiques relativement lourds (de masses M et de charges $Z + e$) et de N_e électrons (de masses $m \approx M/1800$ et de charges $-e$ [5]) en interaction mutuelle. L'hamiltonien total correspondant à ce système est exprimé sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{elec}} + \hat{T}_{\text{nucl}} + \hat{V}_{\text{elec-elec}} + \hat{V}_{\text{elec-nucl}} + \hat{V}_{\text{nucl-nucl}}.$$

avec

- \hat{T}_{elec} est l'opérateur énergie cinétique des électrons et \hat{T}_{nucl} celui des noyaux.
- $\hat{V}_{\text{elec-elec}}$, $\hat{V}_{\text{elec-nucl}}$ et $\hat{V}_{\text{nucl-nucl}}$ représentant les interactions électrostatique respectives électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau.

Nous allons voir dans la suite comment simplifier ce problème de $N_e + N_n$ corps en interaction, pour pouvoir le résoudre.

Une simplification du problème proposée par Born et Oppenheimer se base sur le fait que les noyaux et les électrons sont deux types de particules de masse bien différente. L'idée de cette approximation est donc de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux [4, 14].

La masse d'un nucléon étant environ 1800 fois plus importante que celle de l'électron [26], donc les noyaux sont beaucoup plus lourds, et donc beaucoup plus lents, que les électrons ; ils peuvent être considérés comme fixes, donc la position des noyaux devient un paramètre et non plus une variable quantique dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons [14, 13].

Il résulte de cette approximation que l'opérateur énergie cinétique \hat{T}_{nucl} appliqué aux noyaux est l'opérateur nul, et que l'opérateur de répulsion noyau-noyau $\hat{V}_{\text{nucl-nucl}}$ fournit un terme énergie potentielle constant qui va contribuer à l'énergie totale.

L'hamiltonien se réduit à celui du comportement des électrons en interaction dans un potentiel extérieur, s'écrit donc :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_{\text{elec}} + \hat{V}_{\text{elec-elec}} + \hat{V}_{\text{ext}}.$$

en notent \mathbf{R}_k le vecteur position du $k^{\text{ème}}$ noyau et \mathbf{r}_i celle du $i^{\text{ème}}$ électron, on a :

$$\hat{T}_{\text{elec}} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\Delta_i}{2} \quad (\text{u.a.})^1,$$

$$\hat{V}_{\text{elec-elec}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{u.a.}),$$

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k}^{N_e, N_n} \frac{-Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} = \sum_{i,k}^{N_e, N_n} \frac{-Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (\text{u.a.}),$$

et :

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_i^{N_e} \hat{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i).$$

Où $\hat{v}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$ est le potentiel externe agissant sur chacun des électrons $i(=1 \dots N_e)$ [5], avec :

$$\hat{v}_{\text{ext}} = \sum_k^{N_n} \frac{-Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (\text{u.a.}),$$

donc :

$$\hat{H}_e = \sum_i^{N_e} \left\{ -\frac{\Delta_i}{2} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right\} + \hat{V}_{\text{elec-elec}}.$$

Le problème passe donc d'un système de $N_e + N_n$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux, donc le terme $\hat{T}_{\text{elec}} + \hat{V}_{\text{elec-elec}}$ est indépendant de la nature et de la structure des systèmes traités, des informations entièrement contenues dans le terme externe \hat{V}_{ext} (le potentiel externe engendré par les N_n noyaux sur N_e électron) [4, 5].

1. L'hamiltonien du système est développé en unités atomiques (u.a.), avec $\hbar = 1$, $e = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$ et $m_e = 1$, ce qui donne des énergie en hartree (1 Ha = 27.2116 eV).

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution de cet hamiltonien pour des solides qui contiennent souvent plus de 10^{23} électron/ cm^3 est toujours une tâche irréalisable [2]. Cette difficulté oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, et dans ce travail nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps. Le concept fondamental de cette théorie est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité (une reformulation du problème à N_e électrons, en un problème portant uniquement sur la densité électronique) [5, 26, 23].

Historiquement, l'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas et Fermi en 1927 [10], et les premières bases ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn, et en 1965, par Kohn et Sham qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique [7, 15].

Elle repose sur deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn :

Le premier théorème développé par Hohenberg-Kohn (1964) [17] est utilisé pour relier la densité de charge ρ d'un système polyélectronique à l'état fondamental avec le potentiel externe de ses noyaux V_{ext} .

Théorème 1 :

Le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité des particules dans l'état fondamental [4].

L'hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur $V_{ext}[\rho]$. La densité électronique contenant beaucoup d'informations sur les systèmes traités, la connaissance de cette densité entraîne ainsi celle du potentiel (selon le théorème), qui entraîne celle de l'hamiltonien.

On peut donc définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique $F_{HK}[\rho]$ dite fonctionnel de Hohenberg-Kohn, telle que l'énergie électronique s'écrive :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_{\text{elec}} + \hat{V}_{\text{elec-elec}} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle, \\ &= F[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r, \\ &= F[\rho(\mathbf{r})] + \hat{V}_{\text{ext}}[\rho], \end{aligned}$$

où $F[\rho(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel extérieur.

Théorème 2 :

Pour tout potentiel externe V_{ext} , il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité de particules $\rho(\mathbf{r})$. La valeur qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental. La densité qui lui est associée est la densité exacte $\rho_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental [14, 16]. Donc :

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = \min_{\rho} E[\rho].$$

Pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie :

$$\left[\frac{dE[\rho]}{d\rho} = 0 \right].$$

Donc, il faut connaître seulement la fonctionnelle universelle $F[\rho(\mathbf{r})]$ et de la densité électronique du système.

Le théorème de Hohenberg et Kohn ne fournit pas une expression bien définie de cette fonctionnelle pour résoudre le problème à N corps. La réponse sera apportée l'année suivante par Kohn et Sham [2, 20].

2.2.1 Équations de Kohn et Sham :

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) en 1965 [10]. Cette approche est une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de densité pour déterminer les propriétés d'un système à plusieurs particules en passant par l'approximation des particules indépendantes. Celle-ci consiste à supposer qu'il existe un système (fictif), d'électrons non-interagissants soumis à un potentiel extérieur V_{eff} (Fig.2.1) tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel [10, 13, 16].

L'intérêt vient du fait qu'on passe d'un système de particules interagissant entre elles à un système moins complexe facilement résolu [10], parce que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes monoélectroniques $\phi_i(\mathbf{r})$ appelées états de Kohn-Sham (Fig.2.2).

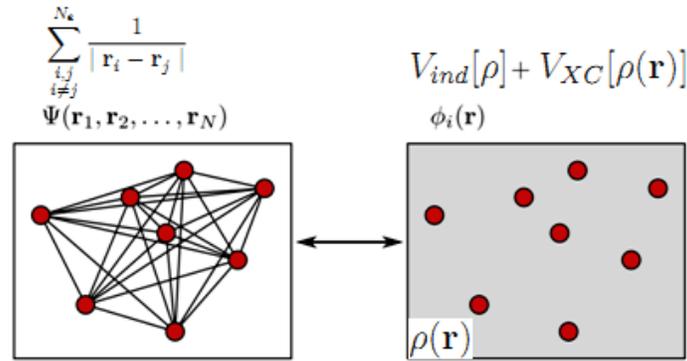


FIGURE 2.1 – Schéma représentant la relation entre le vrai système multi-électronique (à gauche) et le système de Kohn-Sham dans l'approximation du champ moyen (à droite). On voit que le potentiel représentant l'interaction électron-électron est largement simplifié dans le modèle de Kohn-Sham [2].

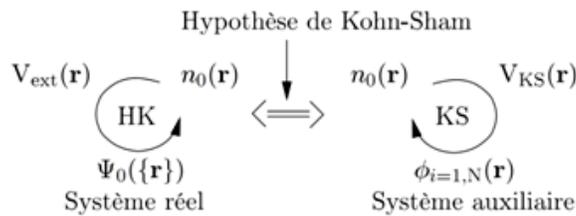


FIGURE 2.2 – Le système réel de gauche est supposé avoir la même densité que le système fictif de droite [16].

Commençons par réécrire l'énergie du système, en faisant apparaître tous les termes dont on connaît l'expression analytique :

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + T_{\text{ind}}[\rho] - T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] - V_{\text{ind}}[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r.$$

On pose :

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{\text{ind}}[\rho] + V[\rho] - V_{\text{ind}}[\rho],$$

on aura :

$$E[\rho] = T_{\text{ind}}[\rho] + V_{\text{ind}}[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r,$$

où $T_{\text{ind}}[\rho]$ est l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{\text{ind}}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree (correspond à l'interaction Coulombienne classique entre électrons) [4, 14].

$$V_{\text{ind}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

E_{XC} est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les erreurs réalisées à cause de l'utilisation d'une énergie cinétique sur un système non-interactif et à cause d'une interaction coulombienne classique [2].

L'expression du potentiel effectif de Kohn-Sham V_{eff} est issue d'une minimisation de l'énergie totale donnant lieu à la densité de charge du système polyélectronique réel à l'état fondamental :

$$\frac{dE[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})} = \frac{dT_{\text{ind}}[\rho]}{d\rho} + \underbrace{v_{\text{ind}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r})}_{V_{\text{eff}}(\mathbf{r})} = 0.$$

c-à-d :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ind}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}).$$

Ceci constitue la première équation de Kohn-Sham, où :

$$\begin{cases} v_{\text{ind}}(\mathbf{r}) \text{ est le potentiel classique qui est le terme de Hartree.} \\ v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \text{ est le potentiel externe généré par les noyaux agissant sur chaque électron.} \end{cases}$$

avec :

$$\begin{cases} v_{XC} = \frac{dE_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})}. \\ v_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \end{cases}$$

On sait que ce problème se résout en considérant N_e équations aux fonctions d'onde monoatomiques $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ que l'on appellera états de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}),$$

ce qui nous donne la deuxième équation de Kohn-Sham.

On relie la densité électronique du système interagissant aux états monoélectroniques par la troisième équation de KS :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2.$$

Finalement, pour calculer la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et l'énergie E , ils ont remplacé le problème de départ :

$$\begin{cases} \hat{H}\psi_i = E_i\psi_i. \\ \rho(\mathbf{r}) = \int |\phi_i^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})|^2 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_{N_e}. \end{cases}$$

par le problème plus simple :

$$\begin{cases} \hat{H}_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \iff \left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \\ \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \end{cases}$$

Le deuxième problème est plus simple car on a à résoudre une équation de Schrödinger à une seule particule.

Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative des trois équations de Kohn-Sham. La procédure de calcul commence par l'obtention d'une densité initiale notée ρ_0 , typiquement on utilise une superposition des densités atomique, cette densité permet ensuite de calculer le potentiel effectif v_{eff} associé), puis on résout les équations de Kohn-Sham, ce qui permet de calculer une nouvelle densité que l'on compare à la première (Fig.2.3).

Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé, on retourne à la première étape, et on mélange les deux densités de charge ρ^{in} et ρ^{out} de la manière suivante :

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

où i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α le paramètre de mixage.

On réitère ce processus de façon auto-cohérente jusqu'à atteindre un critère de convergence donné (par exemple sur l'énergie totale ou sur la densité), et on appelle ceci atteindre l'auto-cohérence en k cycles [4, 16, 26, 27].

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham est le terme d'échange-corrélation. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte, donc il est nécessaire de trouver une expression pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui va permettre de se rapprocher plus de l'expression

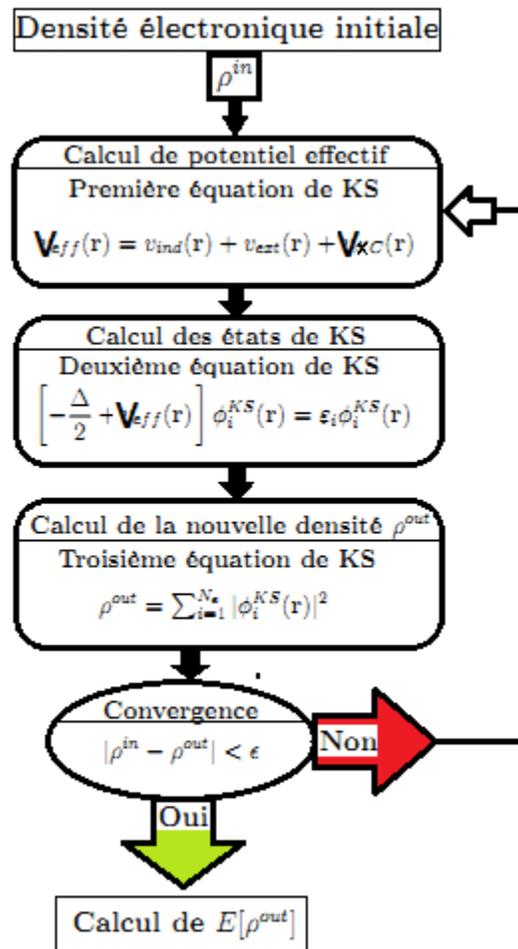


FIGURE 2.3 – Cycle de résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham .

exacte. Une approximation s'avère donc nécessaire. Pour cela, il existe plusieurs approximations : l'approximation locale de la densité LDA, l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA), LSDA (Local Spin Density Approximation) qui est un modèle LDA prenant en compte le spin... [5, 26, 7].

Dans le chapitre suivant on utilise l'approximation LDA, pour cela on va parler beaucoup plus de la LDA que de la LSDA ou la GGA.

2.2.2 Approximation de la Densité locale (LDA) :

L'approximation locale de la densité (Local Density Approximation, LDA) est utilisée comme un premier niveau d'approche du terme d'échange-corrélation, pour des systèmes manifestant de très faibles variations de leurs densités (pas de transfert de charge entre les atomes), et les atomes des système qu'on va étudier dans le chapitre 3 (graphène et silicène), sont de même types (pas de transfert de charge) donc on peut utiliser la LDA comme approximation.

Cette approximation consiste à choisir l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$.

Le principe de base est de considérer un système polyélectronique inhomogène comme étant localement homogène (c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position) à travers sa division en volumes élémentaires dr^3 de densités locales uniformes (constantes), et la contribution de chacun de ces volumes à l'énergie d'échange-corrélation est égale à celle d'un même volume occupé par un gaz d'électrons homogène [2, 5, 7].

Donc l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$, est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ . Donc la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

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

Dans le cas de gaz d'électrons homogène (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal [3]), la partie échange est connue analytiquement [4] et calculer par P.A.M.Dirac [14] et la partie corrélation peut être évaluée par simulation Monte-Carlo [2], il existe plusieurs modèles de paramétrisation, pour l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} d'un gaz homogène d'électrons, qui mène à des résultats très similaire, comme par exemple celui de Perdew et Zunger (1981) [29], Ceperley-Alder [24], Perdew-Wang [12]...

L'approximation de Ceperley et Alder pour l'énergie d'échange : Dans cette approximation $\varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})]$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}$$

Le modèle de Perdew et Zunger(1981) [29, 18] pour l'énergie de corrélation :

$$\begin{cases} \varepsilon_c[\rho] = \frac{-0.1423}{(1+1.0529\sqrt{r}+0.3334r_s)} & \text{si } r_s \geq 1 \\ \varepsilon_c[\rho] = -0.0480 + 0.0311 \ln(r_s) - 0.116r_s + 0.0020r_s \ln(r_s) & \text{si } r_s \leq 1 \end{cases}$$

où r_s est le paramètre de séparation interélectronique.

Dans notre travail on utilise l'approximation Perdew et Wang [12], qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui; Elle est basée sur le calculs de type Monte Carlo quantique effectué par D.M.Ceperley et B.J.Alder(1980) [18, 21].

Succès et limites de la LDA :

De façon plus générale, la LDA est une bonne approximation : elle permet de décrire précisément des propriétés structurales comme la distance d'équilibre, et mécaniques comme la constante de compressibilité et la constante élastique, et encore d'accéder aux fréquences de vibration avec une erreur acceptable et aussi l'énergie de liaison [4, 16].

La LDA sous estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion. Elle permet aussi de décrire les liaisons covalentes avec une tendance à surestimer, mais le principal désavantage de la LDA est le traitement des systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals et aussi une mauvaise description des liaisons hydrogènes, et les bandes interdites dans les semi-conducteurs sont toujours largement sous évaluées [2, 4, 16].

Pour cela, plusieurs améliorations ont été proposées. Pour les systèmes polarisés, la LSDA s'avère être une bonne approximation. Elle consiste à prendre en compte le spin dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. En revanche, pour des systèmes où le transfert de charge est important entre les différents espaces atomiques (c'est le cas des liaisons ioniques), il est plus judicieux de tenir compte de la densité et de son gradient (l'approximation du gradient généralisé, GGA).

Aujourd'hui il existe un grand nombre de fonctionnelles d'échange-corrélation, car aucune ne s'est révélée meilleure sur tous les plans [2]. Pour pouvoir choisir celle qui convient le mieux au calcul à réaliser, il faut connaître la validité de chacune de ces fonctionnelles et ses limites.

Enfin, ces approximations vont permettre d'estimer le terme d'échange-corrélation, on peut passer de la première équation de Kohn-Sham à la deuxième, et pour passer de la deuxième à la troisième équation, il faut résoudre l'équation de Schrödinger.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est parmi les méthodes utilisées pour la résolution de cette équation, qui va donner comme résultats la densité ρ^{out} . Le code Elk que nous avons utilisé dans le cadre de ce modeste travail de recherche est basé sur cette méthode.

2.3 La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La DFT a ramené le problème à N_e électrons à N_e problèmes monoélectroniques, plus simple, nécessitant la résolution de système :

$$\begin{cases} \hat{H}_{KS}\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \iff \left[-\frac{\Delta}{2} + v_{eff}(\mathbf{r})\right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \\ \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \end{cases}$$

Donc, il existe N_e équations de Schrödinger, le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires [27]. Pour cela, plusieurs méthodes ont été formulées dans le but de résoudre ces équations, parmi elles :

- La méthode pseudopotentiel (PP) de Phillips-Kleinman (1959) [5] remplace les interactions électron-ion par un potentiel effectif pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger.
- La méthode des Orbitales Muffin-Tin Linéarisées (Linear Muffin-tin Orbitals, LMTO) qui résout l'équation de Schrödinger avec un potentiel (Fig.2.4) défini comme suit :
 1. Sphérique dans la sphère muffin-tin (MT).
 2. Constant dans la région interstitielle (entre les atomes) [20].
- La méthode ondes planes augmentées (APW) est développée par Slater (1937) [31]. Dans cette méthode, l'espace est divisé en deux régions, la région de la sphère Muffin-tin, et la région interstitielle (Fig.2.5) avec des potentiels différents.

La méthode APW présente quelques limites dans la résolution de l'équation de Schrödinger, que nous allons citer ci-après. Cette méthode n'intervient dans aucune application de à ce jour [10]. Pour la rendre utilisable, Andersen [30] a développé en 1975 une nouvelle approche basée sur les ondes planes augmentées linéarisées (Linear Augmented Plane Waves, LAPW), qui est fondamentalement une amélioration de la méthode APW.

2.3.1 La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves, APW)

Comme on l'a dit précédemment, Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions et introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin (Fig.2.4 et Fig.2.5) :

- La région près du noyau est limitée par une sphère de rayon R_α centrée sur le noyau de chaque atome, appelée "sphère muffin-tin". Dans cette région, le potentiel est sphériquement

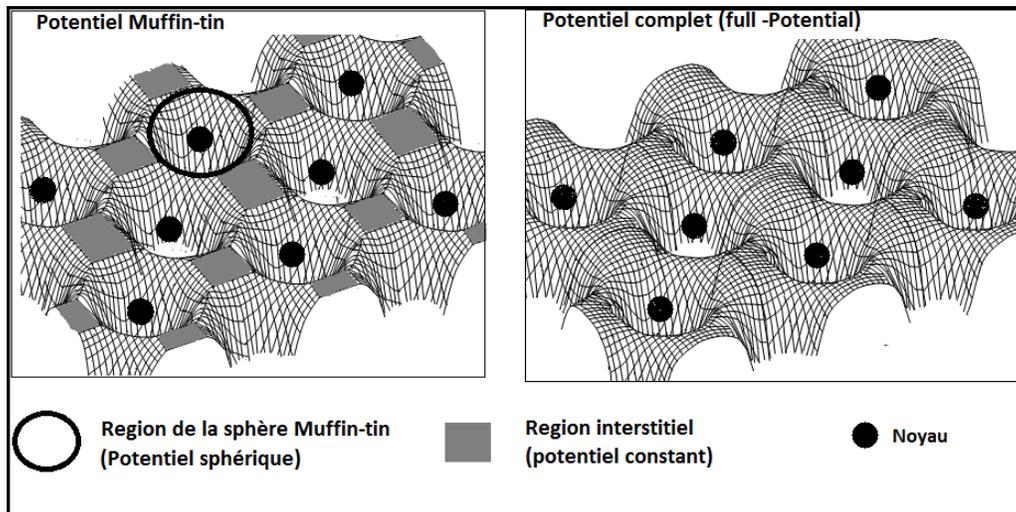


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de potentiel de l'approximation Muffin-tin (à gauche) et le potentiel complet (full potential, FP) (à droite) [1].

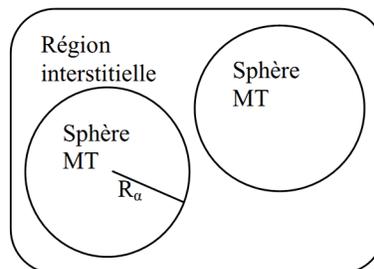


FIGURE 2.5 – Schéma représente la région de le sphères Muffin-tin et la région interstitielle [27].

symétrique $V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)$ et les fonctions d'ondes sont décrites par les fonctions radiales (les électrons se comportent comme s'ils étaient dans un atome isolé) [11, 8].

- La région interstitielle (entre les atomes) : c'est l'espace restant à l'extérieur des sphères Muffin-tin où les électrons sont éloignés du noyau. Selon l'approximation (Muffin-tin) le potentiel est constant $V(r) = V_0$, et Slater a fait un choix particulier pour la fonctions d'onde, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant.

L'objectif de la méthode APW est de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique dans un solide tel que :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_0 = 0 & \text{pour } r > R_\alpha \\ V(\mathbf{r}) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases}$$

avec $r = |\mathbf{r}|$, R_α le rayon de la sphère MT et $V_0 = 0$ l'origine des énergies. La fonction d'onde s'écrit sous la forme (Fig.2.6) :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases}$$

Où : Ω : volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : les harmoniques sphériques.

C_G : coefficient de développement.

r : la position en coordonnées polaire à l'intérieur de la sphère.

\mathbf{k} : le vecteur d'onde.

\mathbf{G} : vecteur de l'espace réciproque.

U_l : la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger.

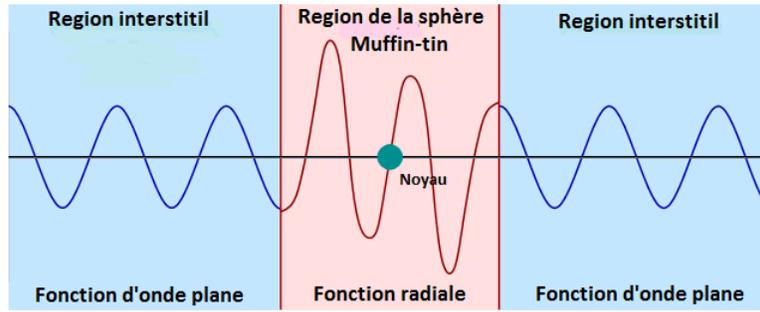


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des bases de la APW dans la région de la sphères Muffin-tin et la région interstitielle [28] .

La fonction d'onde est continue à la limite entre la sphère muffin-tin et la région interstitielle (condition de la continuité de la fonction d'onde) et pour assure la continuité, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles [27, 8], après quelques calculs algébriques on aura :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l \exp^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} U(R_\alpha, E)} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G})$$

Donc les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de sphère et se comportent comme des fonctions radiales.

La méthode APW, présente des difficultés liées à :

La fonction $U(r)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation de A_{lm} , est dépend de l'énergie. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles $U(r)$ s'annule à la limite de la sphère (divergence de A_{lm}), entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Les éléments de la matrice de l'hamiltonien dépend de l'énergie qui est une variable, donc les énergies ne peuvent être obtenues par une simple diagonalisation de l'hamiltonien [27, 20].

Pour cela, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, par Andersen, celles-ci ont conduit à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Dans la méthode LAPW le potentielle est développé sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \exp^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} \end{cases}$$

Ainsi, aucune approximation de forme n'est faite au niveau du potentiel en FP-LAPW [6], ce potentiel est appelé le potentiel complet (Full-Potential, FP (Fig.2.4)), ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW. Ceci confère à la méthode FP-LAPW une grande précision au niveau des calculs de l'énergie totale, des structures de bande...

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base possèdent des ondes planes dans la région interstitielle et pour la région de la sphère muffin-tin, on prend E_l comme un paramètre. Si on calcule $U(r)$ pour E_l , on peut faire un développement de Taylor au voisinage de E_l :

$$U(E, r) = U(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}(E_l, r) + \mathcal{O}[(E - E_l)^2]$$

On remplace les deux premiers termes de $U(E, r)$ dans la APW, il va donner la base de la LAPW dans la région de la sphère MT. On aura une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie . Les fonctions d'onde de base (Fig.2.7) s'écrit sous la forme .

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_{\alpha} \end{cases}$$

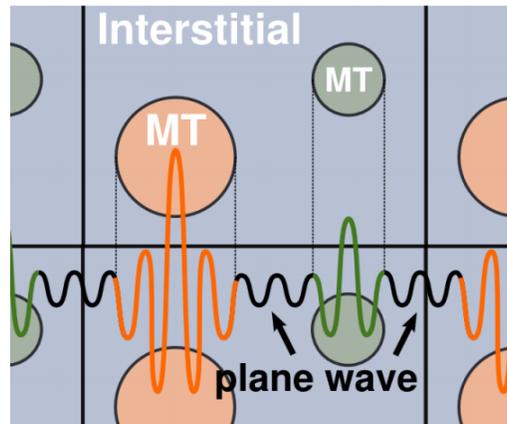


FIGURE 2.7 – Représentation schématique des bases de la méthode LAPW dans la région de la sphères Muffin-tin et la région interstitielle [22] .

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère, même si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivé \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans cette méthode .

2.3.2 La résolution des équations de Kohn-Sham :

La solution des équations de Kohn-Sham obtenue par la méthode LAPW se base sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes, de la charge et du potentiel.

Représentation du potentiel et de la densité de charge : Le potentiel utilisé dans l'équation de Kohn-Sham contient le potentiel d'échange et de corrélation, et le potentiel de Coulomb Coulombien $V_C(r)$. qui est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

Le potentiel Coulombien est donné par la résolution de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r)$$

tel que, la densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères. Elle possède la symétrie du site l'intérieur des sphères MT, et dans la région interstitielle, elle à la symétrie du groupe d'espace, et grâce a la symétrie considérer, la synthèse de la charge et la matrice hamiltonienne est simplifiée [27, 20].

Dans la région interstitielle, la densité est développée en série de Fourier :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

À partir de l'équation de Poisson, on peut calculer le potentiel V_{PW} qui est le potentiel interstitiel, et à partir des deux on peut calculer V_v le potentiel de la région de sphère MT.

La solution de l'équation de Kohn-Sham est donnée par un développement de la fonction d'onde sur les base de LAPW, qui satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de continuité à la surface des sphères de MT.

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \phi(\mathbf{k} + \mathbf{G})$$

Après l'application du principe variationnel il résulte l'équation suivante :

$$\sum_{\mathbf{G}'} (H_{\mathbf{G} \mathbf{G}'} - E_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{G} \mathbf{G}'}) C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = 0$$

Détermination de l'énergie $E(\mathbf{k})$ des bandes (valeurs propres) et les vecteurs propres $C_{\mathbf{G}}$ pour un ensemble de points k et des fonctions d'onde associées ψ par résolution d'un déterminant séculaire dont les éléments de matrice $H_{GG'}$, $S_{GG'}$ sont :

$$\begin{cases} S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \theta(r) \exp^{i(\mathbf{G}'-\mathbf{G})\mathbf{r}} d^3r + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \\ H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \theta(r) \exp^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} [T + V_{PW}] \exp^{+i(\mathbf{G}'+\mathbf{k})\mathbf{r}} d^3r + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + v_{\alpha}^{NS}(G, G')] \end{cases}$$

Où :

$S_{GG'}$, $H_{GG'}$: représentent respectivement, la matrice de recouvrement et la matrice hamiltonienne.

T : est l'opérateur de l'énergie cinétique.

V_{PW} : le potentiel de la région interstitiel.

v_{α}^{NS} : le potentiel d'échange corrélation plus la partie non sphérique du potentiel dans la sphère MT.

Obtention de la densité électronique en tout point \mathbf{r} de l'espace après la sommation de $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$ sur tous les points k de la zone de Brillouin et sur toutes les bandes peuplées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\varepsilon_i \leq E_f} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Les étapes de la résolution de la méthode FP-LAPW (Fig.2.8) :

1. Calcule le potentiel total par sommation du potentiel de Hartree, obtenu par résolution de l'équation de Poisson avec la densité, et du potentiel d'échange-corrélation obtenu à l'aide de l'approximation LDA.
2. Calcule les coefficients matriciels de l'hamiltonien $H_{GG'}$ dans la base LAPW et la matrice de recouvrement $S_{GG'}$ de cette base, puis détermine les vecteurs et valeurs propres, les bandes de valence par diagonalisation.
3. Détermine le niveau de FERMI et calcule la densité des électrons de valence.
4. Calcule de la densité des états de cœur, à l'intérieur des sphères muffin-tin.
5. Calcule la nouvelle densité électronique en additionnant les densités de cœur et de valence.
6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé, on retourne à la première étape, et on mélange les deux densités de charge, jusqu'à atteindre un critère de convergence donné.

Après la convergence de ρ , il est possible de calculer les propriétés du solide telles que la densité d'états totale (DOS) en fonction de l'énergie, les densités d'états partielles, la structure de bandes ...

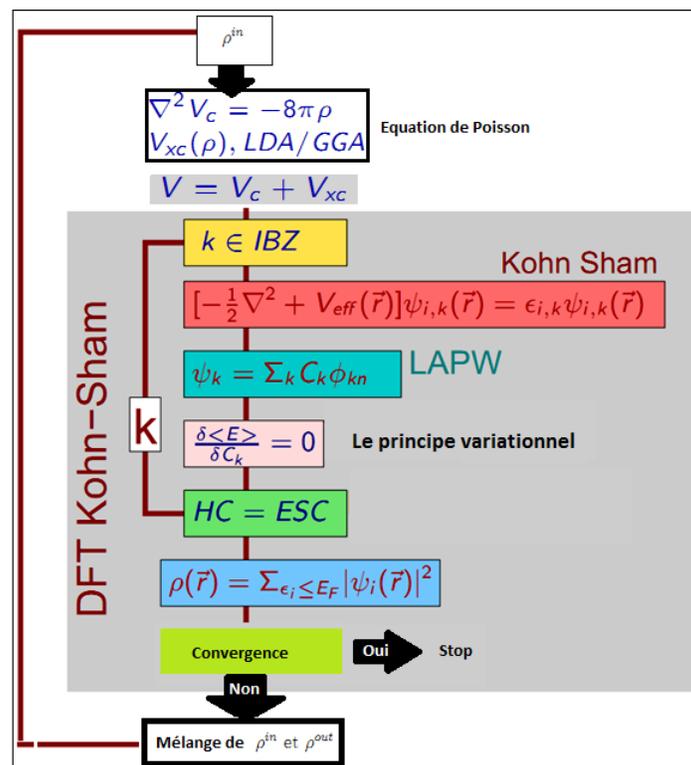


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de cycle auto-cohérent de la méthode LAPW [28] .

Dans le chapitre suivant on va calculer les propriétés électroniques du graphène et du silicène, pour cela, on va utiliser le code de calcul Elk qui est basé sur la méthode FP-LAPW.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K.Louzazna. Méthode des orbitales muffin-tin linéarisées dans la représentation des liaisons fortes (tb-lmto). klouzazna.webege.com.
 - [2] Allard Andrien. *Étude Ab-initio des phonon du graphène sur substrats métalliques*. PhD thesis, Université des sciences et technologie de Lille, 2011.
 - [3] P. Chaquin. Méthodes des fonctionnelles de la densité (dft). <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/DFT.pdf>.
 - [4] Varchon François. *Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium*. PhD thesis, L'université JOSEPH FOURIER, 2008.
 - [5] K.Louzazna. Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (dft). klouzazna.webege.com.
 - [6] BENAYAD Anass. *Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS)*. PhD thesis, L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I, 2005.
 - [7] chabbal sylvain. *Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthode mixtes sr-DFT/lr-WFT*. PhD thesis, Université de toulouse, 2010.
 - [8] AYAT Zahia. Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation wien2k, 2006.
 - [9] ali jaafar. *Étude théorique du lien entre structure électronique local et environnement structural dans les alliage*. PhD thesis, université de strasbourg, 2010.
 - [10] BERGHOUT Abid. *Etude ab initio de composés et d'alliages ternaires II-VI à base de béryllium*. PhD thesis, Université PAUL VERLAINE-METZ, 2007.
 - [11] GUEZLANE MOURAD. Établissement théorique des courbes de solution métalliques, 2011.
 - [12] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy. *Phys. Rev, B*, Vol. 45, No. 23 (1992).
-

-
- [13] Chaput Laurent. *Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques*. PhD thesis, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, 2006.
- [14] Hiebel Fanny. *Etude de l'interface graphène -SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio*. PhD thesis, L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE, 2011.
- [15] F. Al Alam M. Adel. *Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques*. PhD thesis, UNIVERSITÉ BORDEAUX I, 2009.
- [16] BOURGEOIS Emmanuel. *Couplage électron-phonon dans les semi-conducteurs dopés*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2008.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, pages 136, B864, (1964).
- [18] A.ROUABHIA. *Étude ab initio des propriétés structurales et magnétiques des antipérovskites Fe₃MC*, 2010.
- [19] HADDAD Noel. *ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES PHASES Mn+1 AXn PAR SPECTROSCOPIE DE PERTES D'ÉNERGIES DES ÉLECTRONS*. PhD thesis, UNIVERSITÉ de bordeaux I, 2009.
- [20] Haroun Mohamed. *ÉTUDE AB-INITIO DU DICHROÏSME MAGNÉTIQUE CIRCULAIRE DES RAYONS X*. Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2002.
- [21] OUAHRANI. Tarik. *Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés par la méthode FP-LAPW*. PhD thesis, Université de Tlemcen, 2011.
- [22] S.Sharma J.K.Dewhurst. *Development of the elk lapw code*, Max Planck Institute of Microstructure Physic.
- [23] BETRANHANDY Emmanuel. *PROPOSITION ET ÉTUDES AB INITIO DES STABILITÉS RELATIVES DE NOUVEAUX MATÉRIAUX PAR GEOMIMÉTISME STRUCTURAL*. PhD thesis, UNIVERSITÉ de bordeaux I, 2005.
- [24] D. M. Ceperly and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, pages B 23, 5048, (1980).
- [25] Varchon François. *Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium*. PhD thesis, L'université JOSEPH FOURIER, 2008.
- [26] Brémond Eric. *Simulation ab initio de spectres UV-visibles*. PhD thesis, université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [27] Fouad El Haj HASSAN. *Contribution à l'étude des propriétés électronique et structurales des composés à base de bore et de cuivre*. PhD thesis, Université de Metz, 2009.
- [28] Caroline Rohr. *Berechnung mit fp-lapw dft-methoden*, Université de Freiburg 2011.
- [29] J.P.Perdew and A. Zunger. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. *Phys. Rev*, pages B23,5048, (1981).
-

-
- [30] O.K. Andersen. *Phys. Rev.*, pages B 12 , 3060, ((1975)).
- [31] J.C. Slater. *Phys. Rev.*, pages 51 , 846, (1937).
- [32] Guillaume Radtke. *Approche expérimentale et simulation des structures fines en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons*. PhD thesis, École Doctorale des Matériaux de Lyon, 2003.
-

CHAPITRE 3

MÉTHODE DE CALCUL, RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

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

Actuellement, dans le domaine électronique, l'industrie électronique est basée beaucoup plus sur le silicium (semi conducteur). Le graphène a des propriétés électroniques surprenantes, une mobilité mesurée de $\mu = 15000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ qui pourrait atteindre $200000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à température ambiante, mais il n'est pas facile de rendre le graphène semi-conducteur ou d'en fabriquer des transistors plus rapides et plus petits que ceux déjà existant.

On sait que le carbone et le silicium sont des cousins proches (même groupe dans le tableau périodique c'est-à-dire ont même nombre d'électron de la couche de valence) et pour cela, les théoriciens ont imaginé l'équivalent du graphène, mais avec des atomes de silicium. Ce matériau théorique a été nommé "silicène" en 2007 par Lok C. Lew Yan Voon, un chercheur de la Wright State University d'Ohio(États-Unis).

Après quelque temps, plusieurs groupes de recherche affirment avoir réussi à synthétiser un équivalent du graphène à base de silicium, le silicène. Les résultats obtenus en 2010 et publiés par B.Lalmi et al [7]. n'étaient pas convaincants, un autre article a été publié en 2012 par P.Vogt et al. [6] dans lequel ils pensent avoir cette fois une démonstration solide de l'existence du silicène.

Si son existence se confirme, une nouvelle électronique devrait en naître, peut-être même plus tôt que celle envisagée avec le graphène. Et même s'il n'existe pas, on peut avoir des informations

sur ces propriétés physiques en générale et électroniques en particulier, par simulations numériques. Il existe plusieurs méthodes de simulation pour étudier ces propriétés (Monte-Carlo, Ab-initio,...), de différentes précisions et sont basées sur différentes approximations.

Dans ce chapitre on va étudier les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) des deux systèmes graphène et silicène. Pour cela on va utiliser une des méthodes de simulation ab-initio, à savoir la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (voir le 2^{ème} chapitre). Cette méthode est implémentée dans le code de calcul Elk qu'on va utiliser pour ce calcul.

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

3.1.1 Avantages de la méthode FP-LAPW

Insistons sur le fait qu'aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel de la méthode LAPW, c'est un potentiel complet (full-potential, FP).

L'utilisation de ce potentiel va nous permettre de gagner en précision mais le calcul sera très lent, et grâce à la flexibilité de la base de cette méthode et à la simplicité de la maille élémentaire des deux systèmes (graphène et silicène) qui contiennent seulement deux atomes et de même types, elle va nous permettre de gagner en temps de calcul.

Un problème posé par la méthode LAPW concerne le traitement des états de semi-cœur, états situés entre les états du cœur et les états de valence. À cause des hybridations électroniques, ces états "semi-cœur" peuvent participer à la liaison mais pour une faible part, on ne peut pas ni les traiter comme des états de cœur ou comme des états de valence. Pour cela, ils sont construits une nouvelle base qui est la base LAPW avec des orbitales locales (locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin tin) pour mieux définir les états semi cœur et pour augmenter la précision.

Généralement ce problème se pose pour les atomes lourds c'est-à-dire contiennent beaucoup d'électrons. Dans notre cas les atomes de carbone ($Z=6$, $1s^2 2s^2 2p^2$) et de silicium ($Z=14$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$), seuls les électrons de valence vont participer à la liaison, c'est à dire les électrons de niveaux 2 pour le carbone et 3 pour le silicium, donc la méthode LAPW est suffisante pour notre calcul.

Chacun des systèmes qu'on va étudier est composé d'un seul type d'atomes :

- Le graphène est composé d'atomes de carbone (avec des liaisons covalentes entre elle).
- Le silicène est composé d'atomes de silicium (avec des liaisons covalentes entre elle).

Donc il n'y a pas de transfert de charge entre deux atomes voisins

qui sont de même types donc l'approximation LDA est suffisante pour ce calcul, qui va permettre de gagner en temps de calcul.

3.1.2 Description générale et propriétés du code Elk

Le code de simulation Elk a été développé à L'université de Graz, (Karl-Franzens-Universität Graz, Autriche). C'est un code libre (on peut le redistribuer) basé sur la méthode FP-LAPW (c'est un calcul tout-électron) dans le cadre de la DFT. Il est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX.

Plusieurs versions ont été développées (Elk-1.0.0...en 2010, Elk-1.2.15... en 2011, Elk-1.4.18 en 2012). Nous avons utilisé la dernière version qui est Elk-1.4.22 (2012) [12].

3.1.3 Calcul des propriétés électroniques

Le code Elk :

est un code de calcul DFT tout-électron, de précision élevée, il est basé sur la FP-LAPW et les orbitales locales (LO). Par ailleurs, chaque élément dans le tableau périodique est disponible pour ce code et les approximations LDA, LSDA et de GGA, sont disponibles.

Ce code permet de :

- Tracer la Structure de bande, la densité d'états totale et partielle
- Tracer le potentiel d'échange-corrélation.
- Tracer la surface de Fermi.

Il existe plusieurs applications de ce code pour calculer les autres propriétés comme par exemple les propriétés magnétiques, structurales et optiques...

3.2 Méthode de calcul

Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du code Elk et on a travaillé dans le cadre de l'approximation locale de la densité LDA développées par Perdew-Wang/Ceperley-Alder, avec des unités atomiques, l'unité de longueur est en bohrs tel que $1\text{bohr} = 0.52917720859 \text{ \AA}$ et l'énergie en hartrees tel que $1 \text{ Ha} = 27.21138386 \text{ eV}$ et $\hbar=1$, $m_e=1$ et $e=1$.

Pour le calcul, on commence par la relaxation de structure des deux systèmes, après on calcule les propriétés électroniques (la densité d'états total et partiel, la structure de bandes et le niveau de Fermi) qui se fait par la résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham.

Les paramètres les plus influents sur les calculs autocohérents, sont :

- Paramètre de convergence : Pour le paramètre "cut-off", on choisit $R_\alpha * K_{max} = 7$ qui est suffisant pour assurer la convergence de l'énergie.

R_α désigne le rayon de la plus petite des sphères MT atomiques présentes dans la maille à étudier (c'est R_C dans le graphène et R_{Si} dans le silicène) et K_{max} représente le module du vecteur d'onde maximum de la base des ondes planes utilisée dans la région interstitielle.

Le nombre de points k utilisés pour l'intégration dans la première zone de Brillouin doit être optimisé pour avoir une bonne précision et minimiser le temps de calcul. On prend à 150 points pour le graphène et 200 pour le silicène.

- Pour le carbone : le nombre de charge $Z=6$, le rayon MT $R_C=1.45$ bohr.
- Pour le silicium : le nombre de charge $Z=14$, le rayon MT $R_{Si}=2$ bohrs.
- Le chemin suivi pour tracer la structure de bandes est $(\Gamma-K-M-\Gamma)$ (Fig.1.1 (b)) et le nombre de point à tracer est égale à 100 points pour le graphène et 150 pour le silicène .
- Le nombre de branches de valence à tracer est égal à 10.

3.3 Résultats et discussions

3.3.1 Le graphène

La structure :

Le paramètre de maille $|\mathbf{a}_1|$, le décalage (Δ_z) qui représente la différence entre la coordonnées z des deux atomes de la maille, la distance interatomique a_{c-c} (Fig.3.1 (a)), après relaxation sont regroupés dans le tableau suivant et comparés à ceux de la littérature :

	$ \mathbf{a}_1 (\text{\AA})$	$a_{c-c}(\text{\AA})$	Δ_z
Nos résultats	2.460	1.420	0
littérature Ref.[18].	2.460	1.420	0

Les résultats obtenus présentent un bon accord avec ce qu'il y a dans la littérature, donc les approximations utilisent dans notre calcul sont efficaces et suffisants.

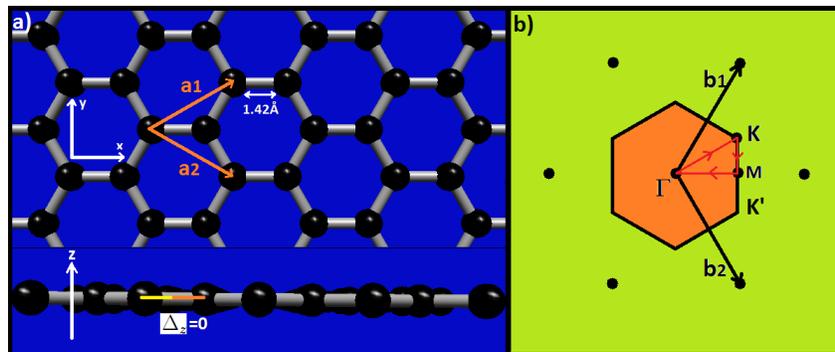


FIGURE 3.1 – a) La structure du graphène selon les différents axes b) Le chemin $\Gamma-K-M-\Gamma$ de calcul dans la 1^{ère} zone de Brillouin.

Les propriétés électroniques :

La structure de bande électronique du graphène et la densité d'états obtenues sont comparées aux résultats existants dans la littérature dans la figure (3.2). On remarque que nos résultats sont en accord avec ce qu'il y a dans la littérature.

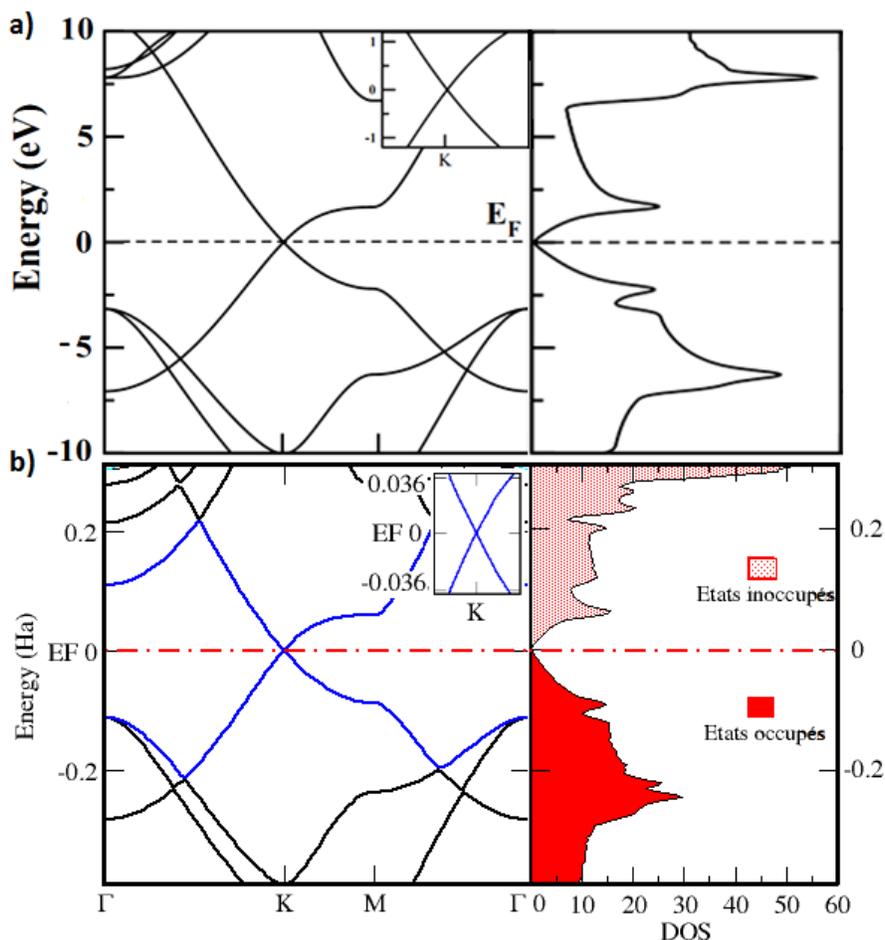


FIGURE 3.2 – Comparaison entre la structure de bande et la densité d'états a) résultats de la Ref.[13] b) Nos résultats.

La dernière branche de la bande valence et la première branche de la bande de conduction se touchent de façon ponctuelle à $E=0$ qui correspond au point K de la 1^{ère} zone de Brillouin (Fig.3.1 (b)). Le niveau de Fermi est situé au point de connexion des deux branches.

Comme nous l'avons dit précédemment dans le chapitre 1, la maille élémentaire du graphène contient deux atomes de carbone et chaque atome contient 4 électrons de valence, 3 occupent les états s , p_x et p_y et le quatrième électron occupe l'état p_z qui est le responsable de la conduction donc on a 2 électrons de conduction par maille.

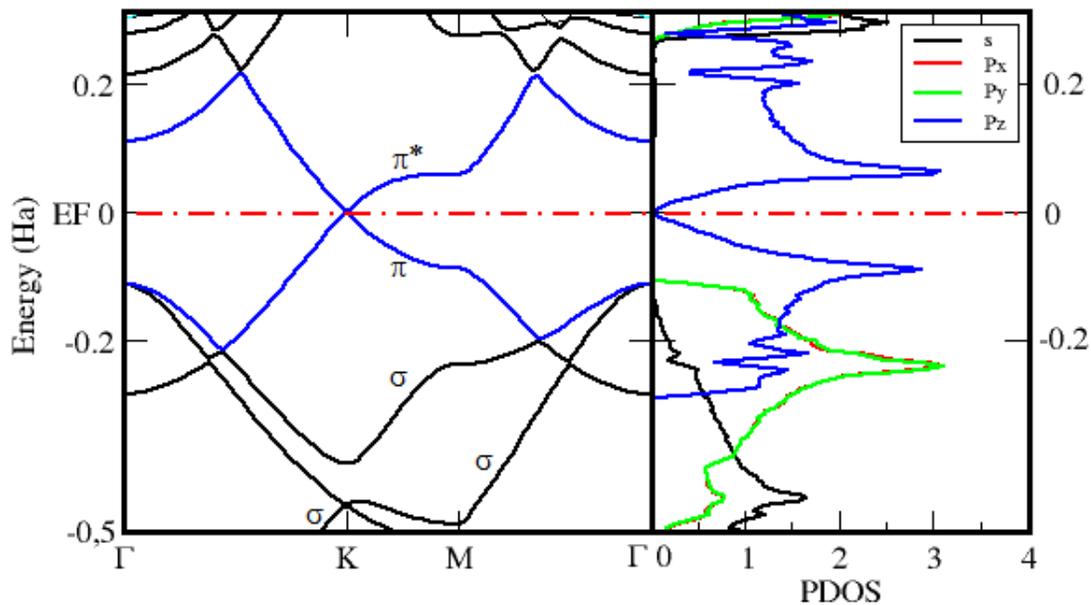


FIGURE 3.3 – La structure de bande et la densité d'états partiel du graphène.

Selon la figure (3.3), les densités d'états de chaque orbital (partiel) présentent au-dessous de -0.2 Ha sont s , p_x , p_y . L'hybridation de ces orbital donné lieu a la formation des bandes σ liantes, ces bandes sont situées loin de niveau de Fermi et correspondent donc a une liaison très forte (covalente). Au voisinage du point K, la dernière branche de valence est dominée par les états p_z donc cette branche est corresponde au bande π liant.

Le nombre d'états disponibles pour N maille égale à $4N$, à cause de la dégénérescence de spin et la dégénérescence de vallée vallée (cela est dû au fait du qu'il y a deux point non équivalents K et K' dans la première zone de Brillouin). Le nombre d'électrons de conduction est égale à $2N$, donc la bande π est totalement pleine et la bande π^* et totalement vide et le niveau de Fermi est situé au point de connexion de ces deux bandes.

Nous avons remarqué que la densité totale au niveau de Fermi tend vers 0, donc le graphène est un semi conducteur a gap nul et comme le niveau de Fermi coïncide avec le point de contact de bande de valence et de conduction, le graphène a un caractère semi-métallique.

Les bandes de valence et de conduction se croisent de manière linéaire au niveau du point K. La pente des deux branches π et π^* est indépendante de l'énergie (une équation linéaire de la forme $\alpha \cdot k$ où k module de vecteur d'onde). On peut établir une analogie entre l'hamiltonien du graphène et l'équation de Dirac qui gouverne l'évolution de particules relativistes sans masse, pour cela, la pente α représente la vitesse de Fermi v_F des électrons dans le graphène, qui est de l'ordre de 10^6m.s^{-1} [18].

3.3.2 Le silicène

La structure :

Le silicène est l'analogue du graphène pour le silicium, c'est une couche d'atomes Si disposés dans un réseau en nids d'abeilles (Fig.3.4 (a)). Les paramètres structuraux obtenus après relaxation sont regroupés dans le tableau suivant avec, pour comparaison, quelques données de la littérature.

	$ \mathbf{a}_1 (\text{Å})$	$a_{c-c}(\text{Å})$	$\Delta_z(\text{Å})$	θ°
Nos résultats	3.801	2.245	0.450	96.80
littérature Ref.[2, 1, 9, 8, 14]	3.800-3.890	2.240-2.280	0.440-0.460	101.73 [10]

Les résultats obtenus sont dans l'intervalle des résultats existant dans la littérature. Dans la structure de silicène, les deux atomes de la maille sont pas dans le même niveau, il y a un décalage suivant l'axe z avec une ange θ , donc la structure de silicène n'est pas plane (bouclée) voir la figure (3.4).

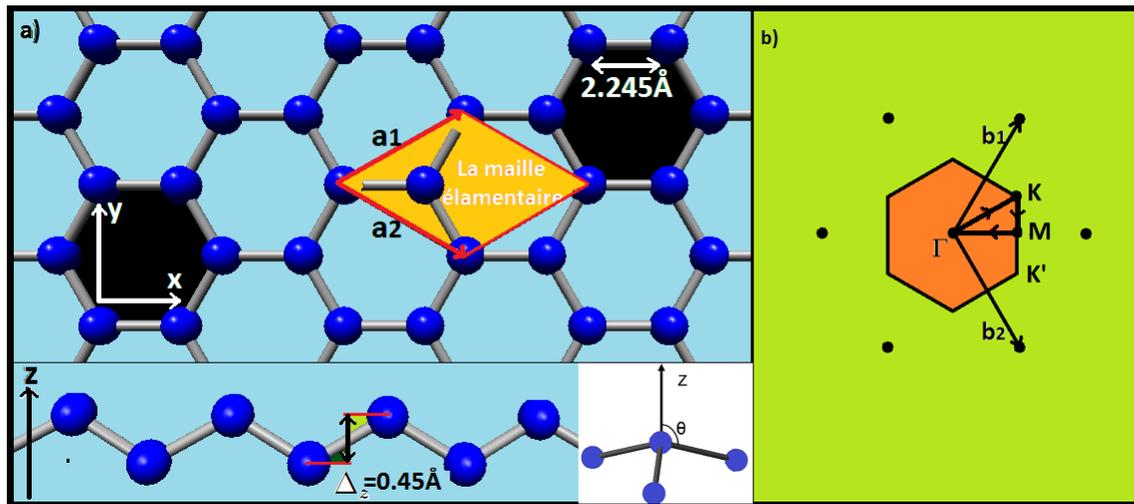


FIGURE 3.4 – a) Représente La structure en nid d'abeille de silicène et les vecteur de base de réseau de Bravais et le décalage Δ_z b) Représente la première zone de Brillouin de silicène et le trajet Γ -K-M- Γ .

La figure (3.5) montre que la structure bouclée est la plus stable, c'est-à-dire l'énergie correspondante est la plus basse. On remarque aussi dans cette figure que le paramètre de maille que nous avons trouvé ($a_{Si-Si}=3.801 \text{ Å}$) correspond bien à la structure la plus stable.

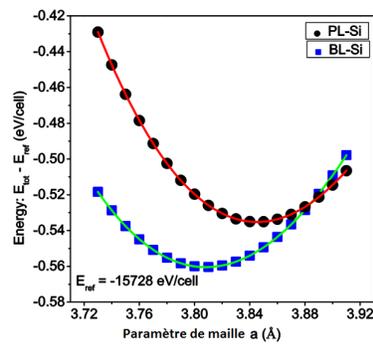


FIGURE 3.5 – Représente graphique de l'énergie total en fonction de paramètre de maille des deux structure plane et bouclé de silicène [11].

Les propriétés électronique :

Nous avons réalisé un calcul de la structure de bande silicène selon le trajet Γ -K-M- Γ indiqué dans la figure (3.4 (b)). La structure de bande et la densité d'états du silicène obtenues sont représentées dans la figure (3.6) avec les résultats existant dans la littérature. On remarque que nos résultats sont en général en accord avec les résultats existant dans la littérature.

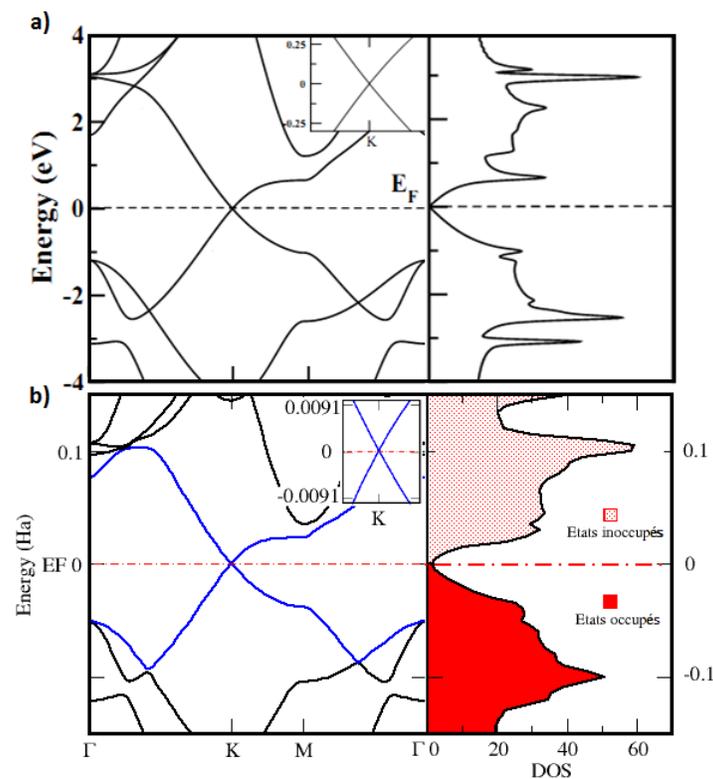


FIGURE 3.6 – Comparaison entre la structure de bande et la densité d'états a) résultats de la Ref.[13] b) Nos résultats.

Les bandes de valence et de conduction se touchent de façon ponctuelle à $E=0$ Ha, c'est-à-dire au point K de la 1^{ère} zone de Brillouin (Fig.3.4 (b)). Le niveau de Fermi coïncide avec l'énergie de ce point qu'on prend comme origine des énergies.

La maille élémentaire du silicène contient deux atomes de silicium, chaque atome contient 4 électrons de valence ($3s^23p^2$), 3 occupent les états s , p_x et p_y et le quatrième électron occupe l'état p_z qui est responsable de la conduction. Donc on a 2 électrons de conduction par maille. Dans ce cas l'hybridation est un mélange de sp^2 et sp^3 [8], par conséquent le silicène est légèrement bouclé (n'est pas plane), avec un réseau en nids d'abeilles.

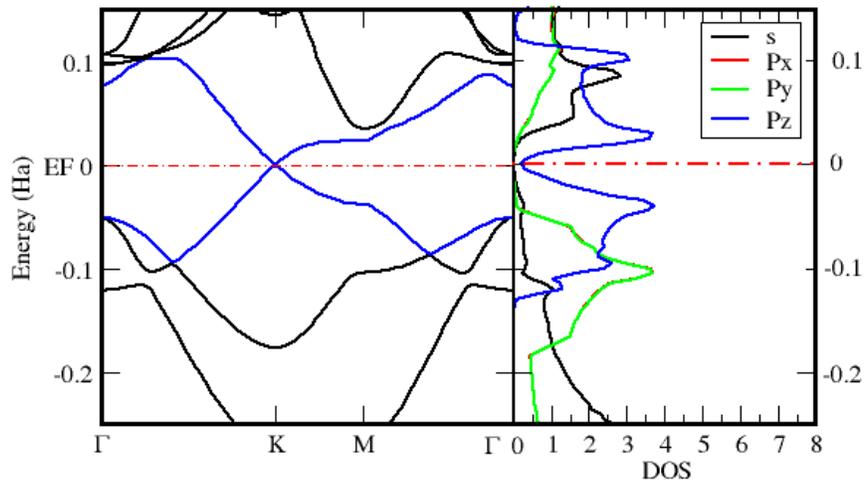


FIGURE 3.7 – La structure de bande et la densité d'états partielle obtenu pour le silicène.

Les densités d'états pour chaque orbitales (densité partielles) obtenues sont montrées dans la figure (3.7), elles sont en accord avec les résultats publiés par Y.Wang et al. [5](Fig.3.8). Au-dessous de -0.1 Ha, les états dominant sont la s , p_x , p_y . Le recouvrement de ces orbitales donne lieu à la formation des bandes σ liant (hybridation sp^2), ces bandes sont situées loin des niveaux de Fermi et correspondent donc à une liaison très forte (covalente).

Au voisinage du point K, la dernière branche de valence est dominé par les états d'orbital p_z donc cette branche correspond à la bande π liant. Pour l'hybridation sp^2 , l'orbital p_z est perpendiculaire au plan des trois orbitales σ , l'angle $\theta = 90^\circ$ mais dans le cas de silicène l'angle θ supérieure à 90° (l'angle obtenu est égal à 96.8°), cela est dû au fait que l'atome silicium préfère l'hybridation sp^3 avec $\theta = 109.47^\circ$ (Fig.3.9).

Le nombre d'états disponibles pour N maille égale à $4N$, à cause de dégénérescence de spin et de vallée (cela est dû au fait du qu'il y a deux point non équivalents K et K' dans la première zone de Brillouin). Le nombre d'électrons de conduction est égale à $2N$, donc la bande π est totalement pleine et la bande π^* et totalement vide pour cela le niveau de Fermi est situé au point de connexion

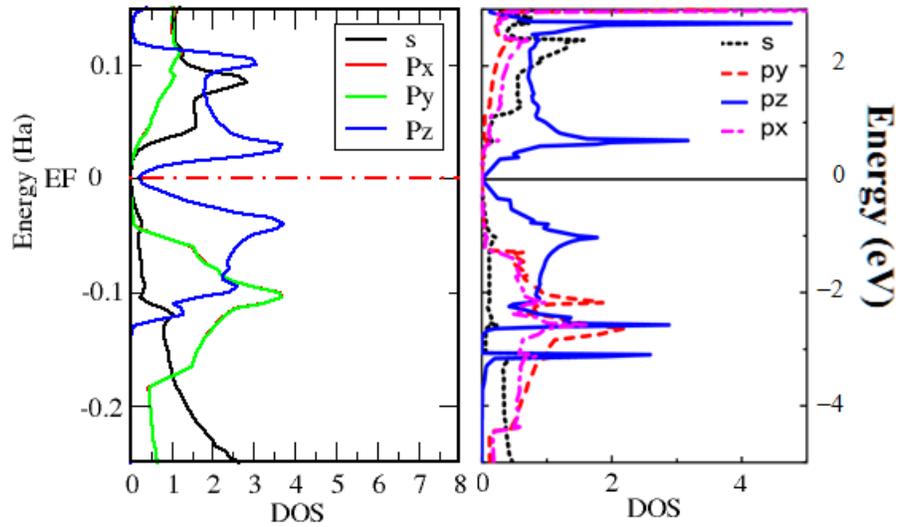


FIGURE 3.8 – Comparaison de nos résultats de densité d'états partielles du silicène (à gauche) avec les résultats publiés par Y.Wang et al. [5].

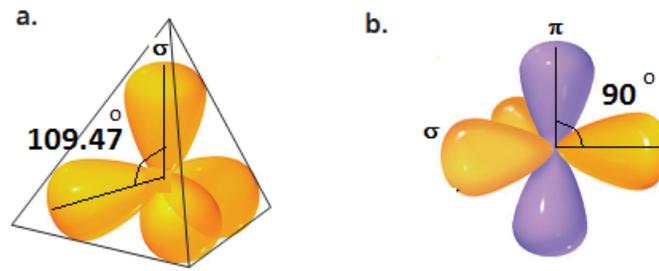


FIGURE 3.9 – L'hybridation (a) sp^3 et (b) sp^2 [4].

des deux bandes (π et π^*).

Le silicène a un caractère semi-métallique et cela est dû au fait qu'il y a un point de contact de la bande de valence et de conduction et que le niveau de Fermi coïncide avec ce point là où la densité d'états tend vers 0.

Les bande de valence et de conduction se croisent de manière linéaire au niveau de K (une équation linéaire de la forme $\alpha \cdot k$ où k module de vecteur d'onde), elle rassemble à l'équation de Dirac qui gouverne l'évolution de particules relativistes sans masse, où la pente α représente la vitesse de Fermi v_F des électrons dans le silicène, qui est de l'ordre de $5.3 \times 10^5 \text{ m.s}^{-1}$ [5].

3.4 Comparaison entre le graphène et le silicène

Le graphène est un matériau composé d'atomes de carbone forment un réseau en nid d'abeille, cette structure est assurée l'hybridation sp^2 qui donne 3 orbital σ (liaison covalent) et l'orbital π qui prend le quatrième électron de valence. Comme le silicium et le carbone ont la même nombre d'électron de valence donc il peut se stabilise aussi dans cette structure.

La différence d'énergie entre l'orbital s et les orbitales de p pour le carbone est environ deux fois celle le silicium (silicium : $E_{3p} - E_{3s} = 5.66$ eV, Carbone : $E_{2p} - E_{2s} = 10.60$ eV [16]). Le silicium tend à utiliser chacune des trois de ses orbitales p pour l'hybridation avec la s (l'écart d'énergie entre l'orbital s et p est très faible) ayant pour résultat l'hybridation sp^3 . En revanche, le carbone s'hybride selon la situation de liaison donnant lieu, alternativement, au sp , sp^2 et hybridations sp^3 par exemple, le diamant (4 liaison, hybridation sp^3) [4].

Dans le cas de silicène il y a 3 liaison Si-Si, donc l'hybridation sp^2 est suffisant mais le silicium se stabilise en sp^3 et pour combiner ces deux situations, on aura une hybridation sp^2 avec un angle supérieur à 90° , pour cela la structure de silicène est bouclée.

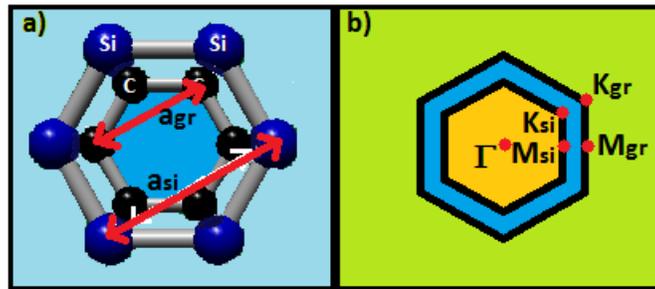


FIGURE 3.10 – Comparaison entre le graphène et le silicène (a) de réseau réel, $|\mathbf{a}_{gr}| = 2.46$ et $|\mathbf{a}_{si}| = 3.80$ (b) de la 1^{ère} zone de Brillouin, $|\Gamma\vec{K}_{gr}| = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \approx 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ et $|\Gamma\vec{K}_{Si}| = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \approx 0.99 \text{ \AA}^{-1}$.

La comparaison entre le réseau directe et réciproque du graphène et du silicène est montré dans la figure (3.10) On remarque que le paramètre de maille du graphène est inférieur de celui du silicène. Ceci est dû au fait que la répulsion entre les noyaux de silicium est supérieure à celle des atomes de carbone.

Par conséquent, les dimensions de la 1^{ère} zone de Brillouin de silicène sont inférieurs à celles du graphène. Pour cela, nous avons trouvé un décalage entre les point M et Γ de silicène et de graphène dans la structure de bande voir la figure (3.11) (ou K est le point de superposition).

On remarque aussi que l'inclinaison des deux branches au voisinage du point K du graphène est supérieure à celle de silicène, la vitesse de Fermi dans le cas de graphène est supérieure à celle de silicène.

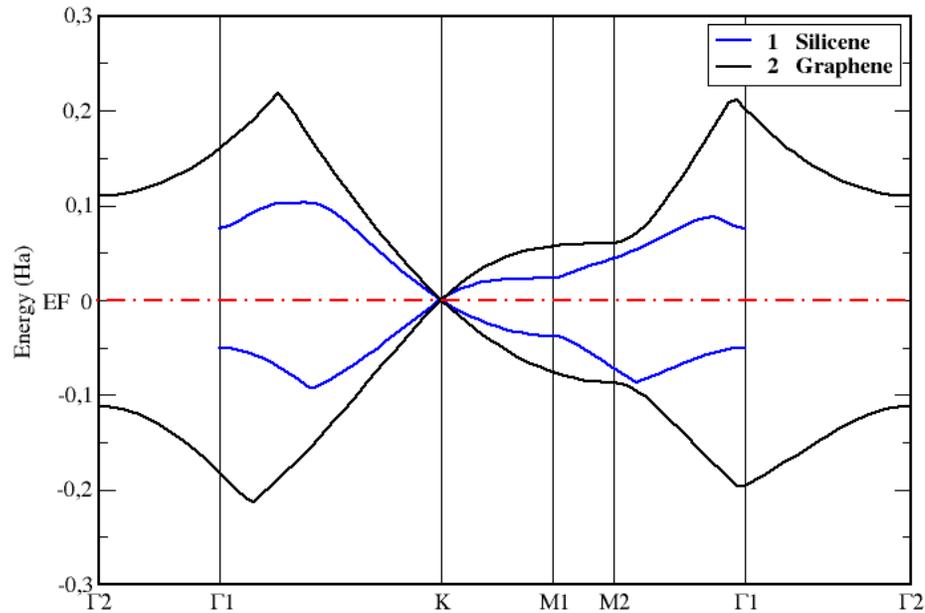


FIGURE 3.11 – Comparaison entre les bandes π et π^* du graphène et du silicène qui sont superposé au point K.

CONCLUSION

À côté du graphène, plusieurs modèles ont été proposés pour avoir des matériaux avec des propriétés meilleures dans le domaine de l'électronique. Le silicène et/ou le germanène peuvent être des candidats pour remplacer le graphène.

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

Comme point important, on peut signaler aussi que plusieurs études ont été effectuées pour découvrir les possibilité de le rendre semi-conducteur ou métallique [1, 8] ainsi que pour développer les techniques de fabrication.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ciraci. Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and iii-v binary compounds : First-principles calculations. *Phys. Rev.*, **B 80**, 155453 Oct(2009).
 - [2] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin, and S. Ciraci. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 236804 Jun(2009).
 - [3] G. Liu, M. S. Wu, C. Y . Ouyang, and B. Xu. Strain-induced semimetal-metal transition in silicene. EPL.
 - [4] Structure électronique et liaison covalente. <http://erpi.com/elm/14267.4280003981282272783.pdf>.
 - [5] Y.Wang and Y.Ding. Strain-induced self-doping in silicene and germanene from first-principles. *Solid State Communications*, **155**, 6-11(2013).
 - [6] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. L. Lay. Silicene : Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 155501 Apr(2012).
 - [7] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 223109 (2010).
 - [8] V. Zolyomi N. D. Drummond and V. I. Fal'ko. Electrically tunable band gap in silicene. *Phys. Rev.*, **B 85**, 075423 Feb(2012).
 - [9] H. Behera and G. Mukhopadhyay. Structural and electronic properties of graphene and silicene : An fp-(l)apw+lo study. <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1111/1111.1282.pdf>.
 - [10] C.C. Liu, W. Feng, and Yugui Yao. Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium. *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 076802 Aug(2011).
 - [11] H. Behera and G. Mukhopadhyay. A comparative computational study of the electronic properties of planar and buckled silicene. <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1201/1201.1164.pdf>.
-

-
- [12] The Elk FP-LAPW Code. <http://elk.sourceforge.net/>.
- [13] K. Chinnathambi, A. Chakrabarti, A. Banerjee, and S. K. Deb. Optical properties of graphene-like two dimensional silicene. <http://arxiv.org/pdf/1205.5099.pdf>.
- [14] S. Yu. Davydov. On the elastic characteristics of graphene and silicene. *Physics of the Solid State.*, **Vol. 52**, No. 1, pp. 184–187 (2010).
- [15] P. Zhanga, X.D. Li, C.H. Hu, S.Q. Wu, and Z.Z. Zhu. First-principles studies of the hydrogenation effects in silicene sheets. *Phys. Lett. A*, **376**, 1230–1233 Feb (2012).
- [16] M.R. Chávez-Castilloa, M.A. Rodríguez-Mezab , and L. Meza-Montesa. 2d radial distribution function of silicene. *Revista Mexicana de Física*, **58**, 139–143 (2012).
- [17] G. L. Lay, P.De Padova, A. Resta, T. Bruhn, and P. Vogt. Epitaxial silicene : can it be strongly strained? *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **45**, 392001 Sep(2012).
- [18] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 109 JAN–MAR (2009).
-