

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Laboratoire de Physique Théorique (USTHB)

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Etude des propriétés électroniques et optiques dans les nanostructures à base de carbone par la DFT : cas du graphène et graphène dopé par Si, Cu et Gd

SAFAR BATI Rafik

Sous la direction de :

Dr. M. GALLOUZE & Pr. M. CHITROUB

Présenté et soutenu publiquement le 01 juillet 2019

Composition du Jury

Président	F. HELLAL	Professeur	ENP
Examineur	A. DAIMELLAH	M.A.A	ENP
Examineur	M. LARIBI	Professeur	ENP
Promoteurs	M. GALLOUZE	M.C.A	USTHB
	M.CHITROUB	Professeur	ENP
Invité	A. KELLOU	Professeur	USTHB

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Laboratoire de Physique Théorique (USTHB)

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Etude des propriétés électroniques et optiques dans les nanostructures à base de carbone par la DFT : cas du graphène et graphène dopé par Si, Cu et Gd

SAFAR BATI Rafik

Sous la direction de :

Dr. M. GALLOUZE & Pr. M. CHITROUB

Présenté et soutenu publiquement le 01 juillet 2019

Composition du Jury

Président	F. HELLAL	Professeur	ENP
Examineur	A. DAIMELLAH	M.A.A	ENP
Examineur	M. LARIBI	Professeur	ENP
Promoteurs	M. GALLOUZE	M.C.A	USTHB
	M.CHITROUB	Professeur	ENP
Invité	A. KELLOU	Professeur	USTHB

DEDICACE

Je dédie cet humble travail à :

Mes chers parents ;

Mes frères et soeurs ;

Ma famille ;

Mes amis et mes collègues.

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à mes encadrants Mme GALLOUZE Malika et M. CHITROUB Mohamed. Très complémentaires, j'ai bénéficié de leurs conseils avisés, de la liberté qu'ils m'ont laissée pour explorer le sujet, de leur patience et de leurs encouragements.

Je remercie également tous les enseignants du département pour tous les efforts consentis durant tout le cursus universitaire.

J'exprime ma gratitude aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail de thèse, au président du jury M. HELLAL Fateh, aux examinateurs M. LARIBI Merzak et DAIMELLAH Abderrahmane pour la lecture attentive de mon manuscrit.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. KELLOU Abdelhafid de m'avoir accueilli au sein du laboratoire de Physique théorique de l'USTHB.

Aussi, j'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont contribué, de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

ملخص

يتألف العمل الحالي من تحقيق متعمق في الهياكل النانوية الكربونية بالإضافة إلى اهتماماتها في الإلكترونيات الضوئية والضوئيات. بالنسبة للهياكل النانوية ، تم اختيار الجرافين وتمت إضافة السيليكون والنحاس والجادولينيوم. مع العلم أن الجرافين النقي هو أشباه الموصلات ذات فجوة صفرية ، تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن هذه الخاصية تختفي في حالة إضافة الجرافين بعناصر بسيطة ويصبح الجرافين موصلًا كهربائيًا. تم تحديد الكميات الضوئية مثل ثابت العزل الكهربائي والتوصيل البصري ومعامل الامتصاص. تظهر النتائج أن إضافة عناصر بسيطة إلى الجرافين تغير الخصائص البصرية. **الكلمات المفتاحية :** الجرافين, الجرافين المنشط, الخصائص الإلكترونية, الخصائص الضوئية.

Abstract

The present work consists of an in-depth investigation of carbon-based nanostructures and their interests in optoelectronics and photonics. The work is performed using PWSCF and WIEN2K calculation codes based on DFT. For the nanostructures, we chose the case of pure graphene and graphene doped with Si, Cu and Gd. Knowing that pure graphene is a zero-gap semiconductor, the results obtained show that this character disappears in the case of graphene doped by simple elements. In this cases, the system becomes conductive. Optical parametrs such as dielectric constant, optical conductivity and absorption coefficient were determined. The results show that the graphene doped by an atomic defect influences its optical properties.

Keywords : Graphene, Doped Graphene, Electronical properties, Optical properties.

Résumé

Le présent travail consiste à faire une investigation approfondie sur les nanostructures à base de carbone ainsi que leurs intérêts en optoélectronique et en photonique. Le travail est effectué en utilisant les codes de calculs PWSCF et WIEN2K basé sur la DFT. Pour les nanostructures, on a choisi le cas du graphène pure et dopé avec un élément léger Si, un élément de transition Cu et un élément de terre rare Gd. Sachant que le graphène pur est un semi-conducteur à gap nul, les résultats obtenus montrent que ce caractère disparaît dans le cas du graphène dopé par les éléments simples et le système devient conducteur. Les grandeurs optiques telles que la constante diélectrique, la conductivité optique ainsi que le coefficient d'absorption ont été déterminées. Les résultats montrent que le dopage du graphène par un défaut atomique influence ses propriétés optiques.

Mots clés : Graphène, Graphène dopé, Propriétés électroniques, Propriétés optiques

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 11

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Généralités sur le graphène 14

I.1.1 Structure cristalline..... 14

I.2.1 Structure électronique..... 15

I.3.1 Graphène dopé 16

I.2 Méthodes de synthèse du graphène 17

I.2.1 Approche « Top-down » 17

I.2.2 Approche « Bottom-up » 18

I.3 Propriétés du graphène..... 19

I.3.1 Propriétés électroniques..... 19

I.3.2 Propriétés mécaniques et thermiques 19

I.3.3 Propriétés optiques 20

I.4 Méthodes de caractérisation 20

I.4.1 Spectroscopie Raman 20

I.4.1 Autres méthodes de caractérisation..... 20

I.5 Applications..... 21

Chapitre II : Méthodes *ab initio*

II.1 Fondement de la théorie 24

II.1.1 Equation de Schrodinger..... 24

II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... 27

II.2.1 Equations de Kohn et Sham..... 27

II.2.2 Fonctionnelle d'échange-corrélation..... 29

II.2.3 Solution de l'équation de Kohn et Sham 29

II.3 Méthode du pseudo potentiel 30

II.4 Méthodes des ondes planes augmentées (APW) 30

II.5	Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	32
II.6	Technique de supercellule	32
II.7	Codes PWSCF et Wien2k	34

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1	Propriétés énergétiques et structurales des éléments	36
III.2	Propriétés énergétiques du graphène pur et dopé	39
III.3	Propriétés électroniques	41
III.4	Propriétés optiques.....	45
III.4.1	Propagation et absorption de la lumière	45
III.4.2	Coefficient d'absorption de la lumière	52
III.4.3	Conductivité optique	55
	Conclusion générale	58

Bibliographie

Table des figures

1.1	Réseau direct et réseau réciproque du graphène. Les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 définissent le réseau de Bravais. Les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 définissent la première zone de Brillouin.	15
1.2	(a) Structure de bande du graphène. (b) Agrandissement de la structure de bande au voisinage des points K ou K', montrant le cône de Dirac . . .	16
1.3	Approches «Bottom-up» et «Top-down».	17
1.4	Représentation des propriétés et applications du graphène	22
2.1	Partition de l'espace selon la méthode APW. (I) zone «Muffin-tin», (II) zone interstitielle.	31
2.2	Représentation schématique de la supercellule.	33
3.1	Structures cristallines du (a) cuivre, (b) du graphite , (c) du silicium et du (d) gadolinium	37
3.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du (a) silicium (b) du graphite (c) du cuivre et du (d) gadolinium	38
3.3	Vue de haut de la supercellule du graphène 3x3x1 du (a) graphène avec une lacune et du (b) graphène avec un défaut atomique	40
3.4	Densité d'état électronique du (a) graphène pur et du (b) graphène dopé avec du Silicium	41
3.5	Densité d'état électronique du (a) graphène avec une lacune (b) du graphène dopé au gadolinium (c) du graphène dopé au cuivre	43
3.6	Comparaison des densités d'état électroniques des matériaux étudiés.	44
3.7	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde pour : (a) le graphène avec une lacune, (b) le graphène dopé au cuivre (c) le graphène dopé au gadolinium (d) le graphène dopé au silicium et (e) le graphène pur.	47
3.8	Comparaison de la propagation de la lumière dans les matériaux étudiés suivant l'axe cristallographique X.	48

3.9	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde pour (a) le graphène avec une lacune (b) le graphène dopé au cuivre (c) le graphène dopé au gadolinium (d) Le graphène dopé au silicium (e) le graphène pur	50
3.10	Comparaison de l'absorption de la lumière dans les matériaux étudiés suivant l'axe cristallographique X	51
3.11	Variation du coefficient d'absorption de la lumière en fonction de la longueur d'onde pour (a) le graphène avec une lacune (b) le graphène dopé au cuivre (c) le graphène dopé au gadolinium (d) le graphène dopé au silicium (e) le graphène pur	53
3.12	Comparaison du coefficient d'absorption de la lumière dans les matériaux étudiés suivant l'axe cristallographique X	54
3.13	Variation de la conductivité optique en fonction de la longueur d'onde pour (a) le graphène avec une lacune (b) le graphène dopé au cuivre (c) le graphène dopé au gadolinium (d) le graphène dopé au silicium (e) le graphène pur	56
3.14	Comparaison de la conductivité optique dans les matériaux étudiés suivant l'axe cristallographique X	57

Liste des tableaux

3.1	Paramètre de maille (a), module de compression (B_0), énergie de cohésion (E_{coh}) du Cu-cfc, Gd-hcp, graphite-hex et Si-diamant comparé aux valeurs théoriques et expérimentales	39
3.2	Energie de cohésion E_c , l'enthalpie de formation, ΔH_f , et l'énergie du défaut, E_d , des supercellules étudiées	40

Introduction générale

La compréhension des phénomènes qui affectent la matière à l'échelle du nanomètre (milliardième de mètre) est l'un des grands enjeux de la science moderne. En effet les propriétés physiques ou chimiques d'un objet de taille nanométrique sont sensiblement différentes de celles observées pour des dimensions macroscopiques. Dans le monde « nano », les effets quantiques ou ceux liés à la surface des objets peuvent dominer le comportement du système.

L'étude de ces phénomènes constitue ce que l'on appelle aujourd'hui les «nanosciences » qui regroupent des disciplines aussi diverses que la physique, l'optique, la mécanique, la chimie ou la biologie. L'espoir est de voir ainsi émerger une véritable technologie, ou «nanotechnologie» , basée sur des objets de très petite taille afin de profiter d'une nouvelle gamme de propriétés. Son champ d'application touche dès aujourd'hui des activités comme le textile ou la cosmétique, il pourrait concerner à terme de nombreux autres domaines, allant de la médecine au stockage d'énergie en passant par l'électronique.

Une des découvertes qui a révolutionné le domaine des «nanotechnologies» est le «graphène» . Pour la première fois en 2004, un feuillet de graphène stable à température ambiante a été obtenu par A. Geim et K. Novoselov. Comme ce nouveau matériau élaboré par exfoliation mécanique présente des propriétés remarquables et uniques, ils ont été récompensés par le prix Nobel de physique dès 2010[1].

Depuis cette découverte, le graphène a été le matériau le plus étudié par la communauté scientifique pour ses propriétés physiques nouvelles et uniques. En effet, il possède une haute mobilité électrique et une bande interdite modulable. Il présente aussi une bonne flexibilité et une excellente tenue mécanique, de plus une conductivité thermique fascinante. En raison de ses propriétés fascinantes, le graphène apparaît comme un matériau très prometteur pour de nombreuses applications technologiques[1].

Ce mémoire résume l'ensemble des travaux et résultats obtenus au cours de ce travail sous forme de trois chapitres et une conclusion. Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique qui commence par décrire de façon générale le graphène, en particulier ses propriétés, ses applications ainsi que les techniques d'élaboration actuellement connues. Dans le deuxième chapitre nous avons introduit les principes de la méthode de calcul utilisée nommé DFT. Le troisième chapitre présente les résultats et les interprétations obtenus par la méthode décrite dans le second chapitre et qui sont les propriétés structurales, énergétiques, électroniques et optiques du graphène. Enfin, une conclusion générale fera le bilan de mes travaux, en faisant ressortir les résultats les plus importants.

Chapitre 1

Recherche bibliographique

Introduction

Ce premier chapitre se veut être une brève mise en contexte et courte revue de la littérature sur le graphène. Tout d'abord nous allons discuter les propriétés physiques de ce matériau, ensuite on introduira les méthodes d'élaboration et de synthèse de ce dernier. On enchaînera par la description des méthodes de caractérisation. Enfin, nous évoquerons les applications du graphène à ce jour.

1.1 Généralités sur le graphène

Le graphène est un matériau composé d'une couche unique d'atomes de carbone organisés dans une structure en nid d'abeille. Le graphène est la brique élémentaire à partir de laquelle sont formés de nombreux matériaux, certains connus depuis très longtemps comme le graphite, d'autres découverts plus récemment comme les nanotubes ou les fullerènes. La structure de bande électronique du graphène a été étudiée théoriquement longtemps avant que l'on ne puisse l'étudier expérimentalement [1].

1.1.1 Structure cristalline

Le graphène, du point de vue théorique, est un système électronique bi-dimensionnel parfait. En effet, n'étant composé que d'une seule couche atomique, la dynamique des porteurs de charge est donc nécessairement confinée dans un système ultimement fin. Les liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons covalentes et la distance inter atomique est $a = 1.42\text{Å}$. La structure cristallographique du graphène se compose d'une maille élémentaire triangulaire avec deux atomes par maille. Les vecteurs de base dans l'espace réel, figure 1.1.a, sont définis par :

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

Dans l'espace réciproque, figure 1.1.b, on définit les vecteurs de base \vec{b}_1 et \vec{b}_2 , qui s'écrivent :

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right); \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)$$

La présence de deux atomes par maille élémentaire, entraîne l'existence de deux points non équivalents K et K' situés aux extrémités de la zone de Brillouin comme le montre la figure 1.1.b. Leurs coordonnées dans l'espace réciproque sont :

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right); \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$$

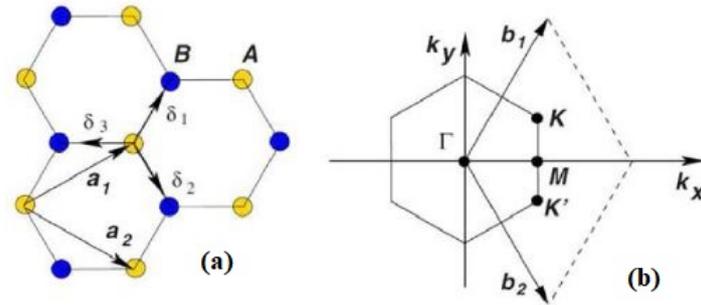


FIGURE 1.1 – Réseau direct et réseau réciproque du graphène. Les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 définissent le réseau de Bravais. Les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 définissent la première zone de Brillouin.

Ces points ont une grande importance sur les propriétés électroniques du graphène. Le transport est régi par les porteurs de charges dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi.

1.1.2 Structure électronique

La configuration électronique du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$, le carbone possède donc quatre électrons de valence. Dans le graphène, l'orbitale s et deux orbitales p d'un atome de C présentent une hybridation et forment trois orbitales sp^2 . Ces orbitales sp^2 sont orientées à 120° dans le plan du graphène et pointent vers les trois plus proches voisins. Elles forment des liaisons fortes σ et σ^* responsables de la cohésion du réseau en nid d'abeille. Le quatrième électron, de l'orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan du graphène, forme les liaisons π et π^* . Ce sont ces électrons impliqués dans les liaisons π qui sont responsables des propriétés particulières du graphène. La structure de bande du graphène est représentée à la Figure 1.2, sa particularité est liée à la structure cristallographique du graphène. Les bandes de valence π et de conduction π^* se touchent en six points, aux coins de la première zone de Brillouin, c'est-à-dire aux points K et K'. Pour du graphène non dopé, la bande de valence est remplie tandis que la bande de conduction est vide, le niveau de Fermi se trouve donc aux intersections des deux bandes (K et K'). A proximité du niveau de Fermi, la relation de dispersion des électrons et des trous est linéaire et s'écrit de la façon suivante :

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar v_f |\vec{k}|$$

$v_f = 10^6 m.s^{-1}$ étant la vitesse de Fermi. Cette dispersion linéaire implique que les porteurs de charge ont la même vitesse quelle que soit leur énergie. Le comportement des porteurs de charge dans le graphène est donc proche de celui des photons. En effet, il s'avère que

ces électrons obéissent à l'équation de Dirac pour les fermions de masse nulle plutôt qu'à celle de Schrödinger. Pour cette équation de Dirac, les quasi-particules se déplacent à la vitesse v_f , soit à une vitesse environ 300 fois inférieure à celle de la lumière.

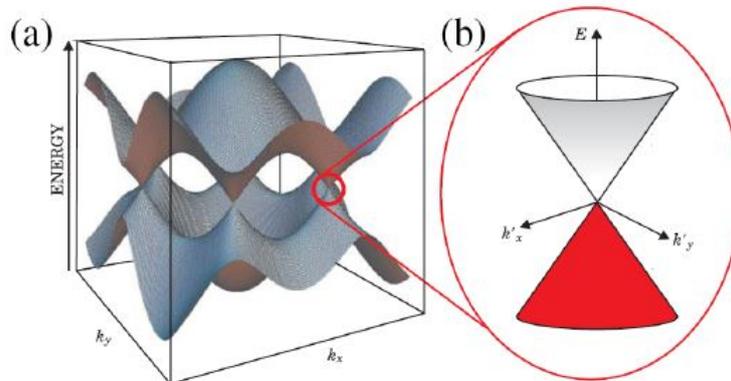


FIGURE 1.2 – (a) Structure de bande du graphène. (b) Agrandissement de la structure de bande au voisinage des points K ou K', montrant le cône de Dirac

1.1.3 Graphène dopé

Les feuillets de graphène vierge sont limités dans leurs utilisations pour la conception d'appareils fonctionnels. Pour surmonter cet inconvénient, il est possible de modifier la structure du graphène avec des hétéroatomes pour lui apporter de nouvelles propriétés électroniques. Le dopage chimique est peut-être la méthode la plus simple de modification de ce matériau. Plusieurs types de dopant ont été introduit dans le graphène tel que : le soufre, le phosphore, l'oxygène, le silicium et plusieurs autres atomes [3,4].

Dans la littérature le dopage du graphène peut être divisé en deux : le dopage par effet de champ électrique en modifiant la tension électrique et le dopage chimique obtenu en utilisant des espèces chimiques [3,4].

Dans cette partie, nous nous concentrerons sur le dopage chimique du graphène. Ce dopage substitutionnel fait référence à la substitution des atomes de carbone dans le réseau en nid d'abeilles du graphène par des atomes avec un nombre différent d'électrons de valence tel que l'azote et le bore. L'azote et el le bore sont les éléments les plus utilisés par les scientifiques à cause de leurs rayons atomiques proches de celui du carbone. L'incorporation d'atomes étrangers perturberait l'hybridation des atomes de carbone. De plus, le substrat, les espèces chimiques résiduelles et l'air ambiant peuvent induire un dopage involontaire. La modification chimique du graphène par l'azote a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux. En utilisant la technique de synthèse CVD (Chemical Vapor Deposition), Wei et al [3] ont été les premiers à avoir dopé le graphène avec l'azote. Ils ont réussi à incorporer des atomes d'azote dans le graphène en introduisant un flux de NH_3 dans la chambre de croissance.

1.2 Méthodes de synthèse du Graphène

Geim et ses collaborateurs ont, pour la première fois, synthétiser d'une façon répétitive du graphène par exfoliation mécanique en 2004, et cette technique a été et est largement utilisée pour la fabrication de dispositifs à base de graphène. Pour exploiter pleinement les propriétés et les applications du graphène, les techniques de synthèse du graphène se sont révélés être des problèmes majeurs. À ce jour, diverses méthodes ont été mises au point, ces méthodes de synthèse du graphène peuvent être divisées en deux grandes approches «Bottom-up» et «Top-down» (Figure 1.3).

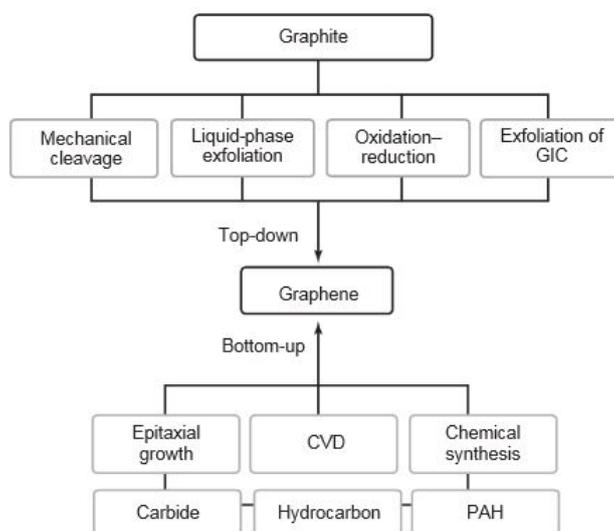


FIGURE 1.3 – Approches «Bottom-up» et «Top-down».

1.2.1 Approche «Top-down»

Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique est historiquement la première et sûrement la plus simple des méthodes d'obtention du graphène. L'interaction de Van der Waals qui lie les différents plans de graphène dans le graphite est faible et la force nécessaire pour les séparer est faible. La technique qui a permis à Novoselov et Geim d'obtenir le prix Nobel a été d'utiliser un simple ruban adhésif pour y décoller un morceau de graphite hautement cristallin. Un processus de collage-décollage a permis d'affiner les couches arrachées jusqu'à une dernière étape de transfert sur un substrat isolant SiO_2 . Une fastidieuse analyse de microscopie est nécessaire pour distinguer parmi les dépôt multi-feuillets, les quelques petites zones monocouches réparties de manière aléatoire sur le substrat mais révélant une très grande qualité cristalline. Cette technique non industrialisable mais peu onéreuse car nécessitant peu d'équipement reste donc réservée aux chercheurs qui veulent étudier certaines propriétés du graphène ou réaliser certains prototypes expérimentaux[4].

Exfoliation chimique

A la manière de l'exfoliation mécanique, il s'agit là aussi de séparer les feuillets de graphène d'un graphite massif mais par voie chimique [5]. La première étape est l'oxydation du graphite par un traitement acide. L'oxyde de graphite étant fortement hydrophile, il est alors possible de disperser les feuillets de graphène dans un solvant aqueux à l'aide d'ultrasons. Enfin, une étape de réduction permet d'obtenir des feuillets de graphène en solution, généralement un mélange de monocouche et de multicouches. Le graphène obtenu n'est pas totalement réduit et présente de nombreux défauts de structure, notamment des liaisons sp^3 , qui rendent le matériau moins performant. Toutefois, ce procédé reproductible et bon marché est tout à fait adapté à une production à grande échelle. Cela en fait une méthode de choix en vue d'applications ne nécessitant pas de graphène monocouche et de grande qualité telles que les électrodes souples et transparentes, ou les matériaux composites.

1.2.2 Approche «Bottom-up»

Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le principe de la croissance de graphène par CVD sur substrat métallique est relativement simple. Un précurseur carboné, un hydrocarbure tel que le méthane par exemple, est amené à la surface d'un substrat métallique porté à une température élevée (400 °C à 1100 °C). La molécule d'hydrocarbure est adsorbée puis dissociée à la surface du métal qui joue le rôle du catalyseur. Les atomes de carbone issus de la décomposition catalytique et thermique du précurseur carboné sont mobiles et peuvent former du graphène suivant deux processus possibles, qui se distinguent par le niveau de solubilité du carbone dans le métal [4].

Dans le cas des métaux pour lesquels la solubilité du carbone est faible, tel que le cuivre, les atomes de carbone adsorbés à la surface après la décomposition du méthane se réorganisent en graphène selon un processus surfacique. Cela signifie qu'il s'agit d'un mécanisme surfacique, les atomes de carbone ne diffusant pas, ou très peu, dans le volume du Cu à cause de la trop faible solubilité. Ce processus surfacique favorise la croissance de graphène monocouche car une fois recouvert de la première couche de graphène, la surface perd de son pouvoir catalytique et limite la vitesse de formation des couches supérieures [4].

Dans le cas des métaux pour lesquels la solubilité du carbone est élevée, tel que le nickel, le mécanisme de formation est différent. Les atomes de carbone adsorbés à la surface après la décomposition du méthane diffusent dans le volume du Ni car, à cette température, la solubilité de C est suffisamment élevée. Lors du refroidissement du substrat de Ni, la solubilité de C diminue entraînant un phénomène de ségrégation/précipitation des atomes

de C à la surface puis la nucléation de graphène. La croissance de couches de graphène supplémentaires est contrôlée par ce phénomène de ségrégation/précipitation et le substrat métallique devient un réservoir d'atomes de C alimentant la croissance. C'est pourquoi le graphène formé par CVD sur un métal pour lequel la solubilité de C est importante est principalement multicouches[4].

1.3 Propriétés du graphène

1.3.1 Propriétés électroniques

Le grand intérêt scientifique et technologique que suscite le graphène est largement motivé par ses propriétés électroniques.

La structure électronique particulière du graphène lui confère des propriétés électroniques remarquables. La plus marquante étant la très grande mobilité électronique dans le graphène. Celle-ci peut atteindre les

$$\mu \simeq 230000\text{cm}^2/(\text{V.s})$$

à température ambiante dans le cas de graphène monocouche produit par exfoliation mécanique suspendu entre deux électrodes [6], soit près de 200 fois la mobilité atteinte dans le silicium. La valeur de la mobilité est fortement affectée par les propriétés structurales du graphène (présence de défauts, nombre de couches) et par son environnement (nature du substrat). A titre de comparaison, pour du graphène monocouche exfolié mécaniquement puis déposé sur un substrat de silicium la mobilité électronique à température ambiante est de l'ordre de $\mu \simeq 15000\text{cm}^2/(\text{V.s})$ [7]. Déposé sur un substrat de nitrure de bore hexagonal (hBN), la mobilité électronique est de l'ordre de $\mu \simeq 100000\text{cm}^2/(\text{V.s})$ [8]. Pour du graphène obtenu par CVD sur métal, l'ordre de grandeur de la mobilité électronique d'un film de graphène majoritairement monocouche et déposé sur un substrat de silicium à température ambiante est de $\mu \simeq 5000$ à $15000\text{cm}^2/(\text{V.s})$. Pour un film multicouches, obtenu par CVD sur nickel, les valeurs sont comprises entre $\mu \simeq 200\text{cm}^2/(\text{V.s})$ et $\mu \simeq 3500\text{cm}^2/(\text{V.s})$ [9].

1.3.2 Propriétés mécaniques et thermiques

Les propriétés mécaniques d'un feuillet de graphène suspendu ont été mesurées par nano-indentation à l'aide d'un microscope à force atomique. Ces travaux évaluent le module d'Young du graphène à 1,0 TPa, soit environ 5 fois supérieur à celui de l'acier. La résistance à la rupture du graphène est évaluée à 130 GPa[4].

Les propriétés thermiques du graphène suspendu ont été étudiées à partir d'un dispositif utilisant la spectroscopie Raman. La conductivité thermique du graphène est élevée.

Du graphène monocouche exfolié a une conductivité thermique de 5300 W/mK[7]. Celle d'un graphène monocouche obtenu par CVD sur cuivre est d'environ 2500 W/mK. En comparaison, la conductivité thermique d'un nanotube de carbone mono-paroi individuel est d'environ 3500 W/mK et d'environ 400 W/mK pour un faisceau de nanotubes [5] .

1.3.3 Propriétés optiques

En plus de sa grande résistance mécanique et sa conductivité thermique, les propriétés électroniques du graphène donnent naissance à de nouvelles interactions lumière-matière ayant des conséquences importantes pour les technologies optiques.

Le graphène est un candidat sérieux pour remplacer l'onéreux ITO (oxyde Indium-étain) pour les applications d'électrodes transparentes. En effet, le graphène est doté d'une transparence record. Le graphène n'absorbe que 2.3 % par monocouche de la lumière qu'il reçoit, soit une transmission optique de d'environ 98 % pour une couche et plus de 70 % pour des multi-feuillets de 10 nm [8][10][11].

1.4 Méthodes de caractérisation

1.4.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour caractériser le graphène et tous ses dérivés, car il s'agit d'une méthode à la fois rapide et très précise pour l'analyse de la structure mécanique et électronique du graphène. Elle fournit de nombreuses informations structurales telles que le nombre de couches, la densité et nature des défauts et l'orientation des couches[12]. De plus, c'est une technique non destructive, localisée et qui permet de réaliser des cartographies avec une bonne résolution spatiale.

Cette méthode exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence dit l'effet Raman correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée[14]. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du milieu.

1.4.2 Autres méthodes de caractérisation

La spectrométrie à photoélectrons induits par rayons X est très utile pour effectuer une analyse de surface. Cette analyse élémentaire permet la détection des hétéroatomes. Une analyse détaillée des spectres peut être utile pour connaître la nature des liaisons atomiques en comparant les spectres avant et après la fonctionnalisation et quantifier

la présence d'atomes de greffons. Cette même analyse peut être effectuée par analyse dispersive en énergie par rayon X (EDX) [5]. Par analyse thermogravimétrique (TGA), il est possible de mesurer la masse des échantillons en fonction de la température.

Il est possible d'utiliser la microscopie à effet tunnel (STM) pour observer directement le recouvrement de surface des molécules greffées sur le graphène. Les défauts de structure électronique peuvent être immédiatement observés sur les images de topographie et une certaine corrélation entre la densité électronique des groupements greffés et la périodicité du matériau peut être utile pour effectuer des mesures de transport. La fonctionnalisation peut également être observée en microscopie électronique à transmission (MET). Dans le cas de graphène monocouche monocristalline, la structure du graphène paraît transparente, ce qui en fait un bon outil pour déterminer le nombre de couches de graphène aux bordures. Lorsque le plan graphitique est fonctionnalisé, il est possible d'observer la morphologie du graphène et des groupements greffés. Cette morphologie peut également être analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM) [13].

1.5 Applications

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

Transistors

Les performances exceptionnelles du graphène, en particulier concernant la conductivité électronique, font de ce dernier, au premier abord, un concurrent tout désigné pour succéder au silicium dans le domaine des composants électroniques. Cependant, à ce jour, le niveau de maturité technologique est encore loin d'être atteint. Pourtant, des progrès sont réalisés dans la conception de transistor haute-fréquence au graphène capable d'atteindre des fréquences de 26 GHz, 100GHz et 300 GHz[15]. Cependant, le graphène a une bande interdite nulle, empêchant le canal des transistors à base de graphène d'être complètement fermé à l'état off. Plusieurs approches sont envisagées pour ouvrir une bande interdite dans le graphène. Il est possible de structurer le graphène en fines bandes, appelées nano-rubans de graphène, et qui en dessous de 100 nm de largeur présentent une bande interdite non nulle. De plus, l'énergie de la bande interdite créée peut être contrôlée car elle augmente lorsque la largeur du nano-ruban diminue. Une autre possibilité est d'utiliser du graphène bi-couche qui possède une bande interdite, dont l'énergie est contrôlable, lorsqu'on applique un champ électrique. Enfin, appliquer une contrainte uniaxiale au graphène permet également d'ouvrir une bande interdite, dont l'énergie dépend

du niveau de contrainte. Les solutions proposées par ces trois approches sont complexes à mettre en oeuvre, surtout lorsqu'on envisage une énergie de bande interdite supérieure à 350 meV. De plus, la réalisation de composant électronique utilisant du graphène nécessite un graphène homogène et de très bonne qualité structurale ce qui n'est pas atteint, à l'heure actuelle, dans l'optique d'une production de masse.

Electrodes transparentes

Dans un futur plus proche, le graphène pourrait concurrencer l'ITO (oxyde d'indium étain) dans l'élaboration d'électrodes transparentes que l'on retrouve dans la conception d'écrans ou encore de cellules photovoltaïques. En effet, l'ITO, standard actuel, est un matériau onéreux et relativement fragile. Concernant la performance des électrodes transparentes, la valeur minimale de transmittance souhaitée est fixée à 90 % ce qui correspond à environ quatre feuillets de graphène, chaque feuillet absorbant 2,3 % de la lumière. De plus, la résistance de feuille diminuant avec le nombre de couches de graphène, l'utilisation de graphène de deux à quatre couches est tout à fait satisfaisante. La réalisation d'électrodes ne nécessitant pas de graphène strictement monocouche et d'une qualité structurale parfaite, cette application est l'une des plus envisageables dans un futur proche. Enfin, la souplesse du graphène permet de concevoir des électrodes transparentes flexibles[15].

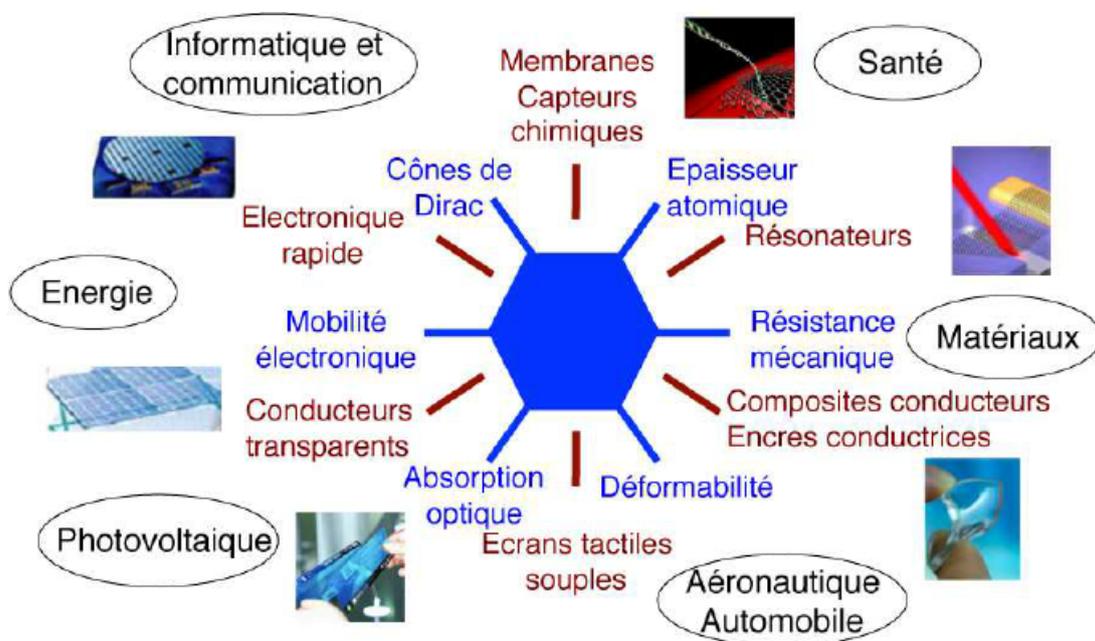


FIGURE 1.4 – Représentation des propriétés et applications du graphène

Chapitre 2

Méthodes *ab initio*

Introduction

Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides. Dans ce chapitre nous allons introduire les concepts de base de cette méthode.

2.1 Fondement de la théorie

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

2.1.1 Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés des particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [16,17] :

$$H\Psi = E\Psi$$

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal. H est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N}$$

Dans laquelle les termes $T_e, T_N, V_{e-e}, V_{N-N}$ et V_{e-N} correspondent respectivement à :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i$$

(est l'énergie cinétique des électrons)

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k$$

(est l'énergie cinétique des noyaux).

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} U_{i,j} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} U_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

(Interaction répulsive électron-électron).

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,k \neq l} U_{k,l} = \frac{1}{2} \sum_{k,k \neq l} U_{k,l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|}$$

(Interaction répulsive noyau-noyau)

$$V_{e-N} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq k} U_{i,k} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq k} U_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$$

(Interaction répulsive électron-noyau)

e est la charge de l'électron

m est la masse de l'électron

M est la masse de noyau

r_i, r_j définissant les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

R_k, R_l définissant les positions des noyaux (k) et (l) respectivement.

L'équation de Schrödinger contient $3(Z+1)N$ variables ; N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{24} . Il est évident qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité à réaliser, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant

un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

L'approximation de Born-Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [16], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle noyaux- noyaux V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{tot} = H_e + H_{N-N} \text{ Tel que : } H_e = T_e + V_{e-N} + V_{e-e}$$

H_e est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celle du système :

$$\Psi_{sys}(r, R) = \chi(R)\varphi(r)$$

Où $\chi(R)$ est la fonction d'onde des noyaux et $\varphi(r, R)$ est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position R. La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera

$$E_{sys} = E_{el} + V_{N-N}$$

La nouvelle équation obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen crée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux [17]. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \text{ avec } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(r)$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons. La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i)\right] = \varepsilon_i \Phi_i(r)$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [18], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{bmatrix}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Le système d'équations se résout de manière auto-cohérente (en anglais self-consistent field, SCF) dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme « les solides » ça reste difficile.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.2.1 Equations de Kohn et Sham

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz d'électrons est fonction de sa densité électronique [19,20]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [21]. Ces derniers montrent que l'énergie totale E d'un système interagissant est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$

$$E = E(\rho) \text{ et } E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\bar{r})V_{ext}(\bar{r})\overline{d\bar{r}}$$

Et comme la valeur minimale de la fonction de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamentale du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale

est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \text{Min}E[\rho]$$

Reste à déterminer $F_{HK}[\rho]$, formellement :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)]$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{e-e}[\rho(r)]$ est le terme d'interaction électrons-électron. Comme les expressions de T et de V_{e-e} n'étaient pas connues, Kohn et Sham [22] ont proposés les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_s\rho(r) + T[\rho(r)] - T_s\rho(r) = T_s\rho(r) + V_c\rho(r)$$

$T_s\rho(r)$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction $V_c\rho(r)$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$V_{e-e}[\rho(r)] = V_H\rho(r) + (V_{e-e}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) = V_H[\rho(r)] + V_X[\rho(r)]$$

$V_H[\rho(r)]$ est la composante de Hartree de l'énergie

$V_X[\rho(r)]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree Donc :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + V_C[\rho(r)] + H_C[\rho(r)] + V_X[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]$$

tel que : $E_{XC}[\rho(r)] = V_X[\rho(r)] + V_C[\rho(r)]$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{XC}[\rho(r)] = (V_{e-e}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)]) + (T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)])$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation, c-à-d, la contribution provenant des interactions électroniques non prise en compte dans T_S et E_H . On en déduit les équations de Kohn et Sham [22] qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r)\right)\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \dots (*)$$

tel que : $V_{eff} = V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \dots (**)$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Phi_i^*(r)\Phi(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r)$$

L'équation (*) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (**). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type. Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{XC}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

2.2.2 Fonctionnelle échange-corrélation

L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité

$$E_{XC}[\rho(r)]$$

Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [24], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) dr^3$$

Où est $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r))$ l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît, sa forme est :

$$V_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(r)} \rho(r) = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r))}{\partial \rho(r)}$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA :Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_x^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \downarrow, \rho(r) \uparrow] dr^3$$

L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais il y avait des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie E_{XC} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_x^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [24,25].

2.2.3 Solution de l'équation de Kohn and Sham

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste plus que la résolution de l'équation de Kohn et Sham [24] :

$$H_{sp} \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r)$$

Tel que : $H_{sp} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right)$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faits pour minimiser le coût de calcul en termes du temps en maintenant suffisamment la précision. La vitesse du processeur (CPU) joue un rôle dans le calcul auto-cohérent (SCF), si elle est minimale le temps sera plus important. Dans le cas inverse, le temps se réduira. Dans ce mémoire on a choisi un type de représentation, celui de FP(L)APW. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

2.3 Méthode du pseudo potentiel

Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont gouvernées par les électrons de valence, tandis que les coeurs ioniques peuvent être considérés comme étant gelés dans leur configuration atomique. La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent dans un potentiel externe effectif, produit par ces coeurs ioniques inertes, appelé pseudo-potentiel. Ce pseudo-potentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de coeur[16].

2.4 Méthode des ondes Planes Augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarités (LAPW) développé par Andersen [26] est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées la APW développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

En 1937, Slater[27] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour d'écrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions, figure 2.1 :

1. Des sphères appelés « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R .
2. Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères, dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :
 - (a) des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomique « Muffin-tin » (région I)
 - (b) des ondes planes pour la région interstitielle (région II), soit :

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{\sum_{lm} \alpha_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r, \varepsilon) y_{lm}(\vec{r})}{\frac{1}{\omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r})} \dots \dots r < R_\alpha \dots \dots r \in II$$

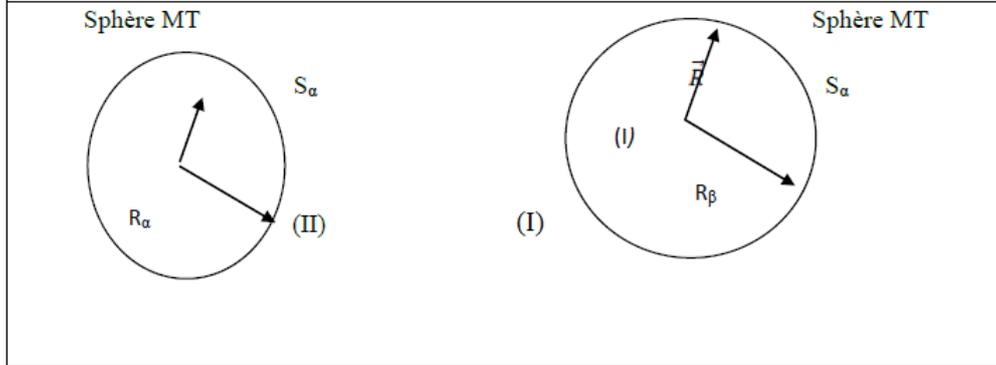


FIGURE 2.1 – Partition de l'espace selon la méthode APW. (I) zone «Muffin-tin», (II) zone interstitielle.

Tels que $\varphi(\vec{r})$, ω , u_{lm}^α , $y_{lm}(\vec{r})$, C_G , α_{lm}^α , \vec{r} , R_α , R_β , \vec{K} et \vec{G} représentent respectivement la fonction d'onde, le volume de cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients de développement en ondes planes et en harmoniques sphérique, la position à l'intérieur de la sphère α et β avec les coordonnées polaires r et θ , le rayon de la sphère « Muffin-tin », le rayon de la sphère β « Muffin-tin », le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB) et le vecteur du réseau réciproque. La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_r^\alpha - E_l \right] r u_l^\alpha(r, E) = 0$$

Dans laquelle V_r^α représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est égal à une valeur propre.

Les coefficients α_{lm}^α sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-tin ». Pour ce faire, on va développer l'onde plane en fonction des fonctions sphériques de Bessel, ensuite on l'égalisera avec les fonctions à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin ». On obtiendra :

$$\alpha_{lm}^\alpha = \frac{4\pi_i^l}{\Omega^{1/2} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_\alpha) y_{lm}(\vec{K} + \vec{G})$$

Tel que R_α est le rayon de la sphère α , l'origine est prise au centre de la sphère.

Une modification d'Andersen [27] consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales u_{lm}^α et de leurs dérivées par rapport à l'énergie u_{lm}^α donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

2.5 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$. Les fonctions $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ sont définies comme dans la méthode APW mais l'énergie E_l et les fonctions doivent satisfaire la $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ condition suivante :

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r^2) - E_l \right] r u_{lm}^\alpha(r) = r u_{lm}^\alpha(r)$$

Les fonctions de bases sont données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}) \dots \dots r > R_\alpha (r \in II) \\ \sum_{lm} (\alpha_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r) + b_{lm}^\alpha \dot{u}_{lm}^\alpha(r)) y_{lm}(\vec{r}) \dots \dots r < R_\alpha (r \in I) \end{cases}$$

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes aux points k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

2.6 Technique de supercellule

Pour les calculs en ondes planes, la périodicité de la cellule élémentaire de simulation étant à la base de la méthode, c'est-à-dire qu'elle est répétée infiniment dans chacune des trois directions spatiales (x , y , et z). Dans les solides, il est nécessaire d'échantillonner la zone de Brillouin de manière plus ou moins fine. L'utilisation d'une cellule de simulation

correspondant à plusieurs mailles élémentaires peut remplacer cet échantillonnage : c'est l'approche dite de supercellule. Cette technique est la seule possible qui simplifie considérablement les calculs, puisqu'on s'intéresse uniquement à la composition de la maille élémentaire et l'utilisation de la symétrie totale du système. Mais, généralement, nous sommes amenés à étudier des systèmes différents du cristal parfait où la symétrie de translation dans les trois directions de l'espace peut être brisée par la présence d'un défaut atomique ou d'une surface. L'idée est de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel. Les conditions aux limites périodiques assurent que le solide est infini dans les directions x et y , mais aussi, il est répété infiniment dans la direction z . Pour éviter les effets dus à l'interaction entre les solides consécutifs, on doit s'assurer que la région vide entre ceux-ci est suffisamment grande. Comme on le constate dans la Figure 2.2, le solide a deux faces.

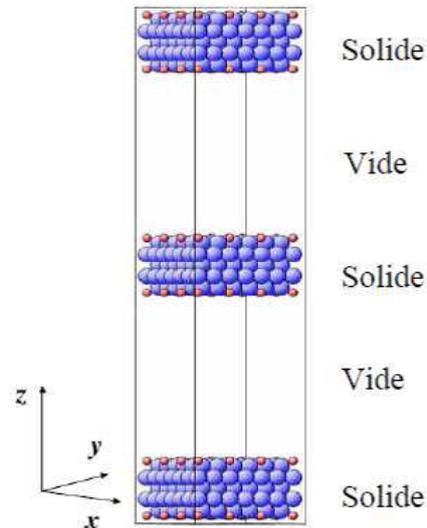


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de la supercellule.

2.7 Codes PWSCF et Wien2k

WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques. WIEN2k utilise la méthode full-potential (linearized) augmented plane-wave and local-orbitals [FP-(L)APW+lo] pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité[29].

PWSCF effectue de nombreux types de calculs auto-consistants des propriétés des structures électroniques dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'aide d'un ensemble de bases Plane-Wave (PW) et de pseudo-potentiels (PP)[28]. En particulier :

- énergie de l'état fondamental et orbital à un électron (Kohn-Sham), forces atomiques, contraintes ;
- optimisation structurelle, également avec cellule variable ;
- dynamique moléculaire à la surface de Born-Oppenheimer, également à cellules variables ;
- polarisation macroscopique et champs électriques finis via la théorie moderne de la polarisation
- théorie moderne de la magnétisation orbitale ;
- Calcul de surface en énergie libre sur une cellule fixe par méta-dynamique

Chapitre 3

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus de notre étude portée sur les propriétés du graphène avec et sans addition de défauts structuraux. Les défauts structuraux que nous avons étudiés sont le défaut de lacune (l'absence d'un atome) et les défauts atomiques de substitution. Les défauts atomiques pris en considération sont : X= Si, Cu et Gd. Cette étude est fondée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) implémentée dans le code quantum espresso [28] pour l'étude des propriétés structurale énergétique et électronique. Par contre pour l'étude des propriétés optiques, la DFT est implémentée dans le code Wien2k [29]. Dans ce cas, l'étude est effectuée à l'aide la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Nous avons adopté, pour l'énergie d'échange et de corrélation, l'approximation du gradient généralisée (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) pour le schéma spin polarisé (SP)[30]. Pour le calcul en supercellule, l'intégration dans la zone de Brillouin (BZ) a été performée avec un maillage de Monkhorst-Pack de $8 \times 8 \times 1$ le long des trois axes de l'espace réciproque[31]. Pour l'optimisation des structures, les systèmes sont complètement relaxés par la méthode BFGS (Broyden-Fletcher-Goldforb-Shanno) [32] qui est prise en charge par le code quantum espresso. La convergence des énergies totales et des forces sont de 10^{-5} eV/atome et moins de 0.001 eV/Å, respectivement. Les propriétés électroniques ont été analysées en fonction de la densité d'états.

3.1 Propriétés énergétiques et structurales des éléments

Nous avons commencé nos calculs par déterminer les paramètres de chaque élément étudié, c.-à-d., le paramètre de maille, le module de compression à l'état d'équilibre et l'énergie de cohésion. On a fait un calcul d'optimisation qui nous a permis de tracer la courbe donnant l'évolution de l'énergie totale en fonction d'un intervalle de paramètre de maille proche de la valeur trouvée empiriquement, grâce à qui on a pu déduire les paramètres après ajustement de la courbe en utilisant l'équation d'état de Murnaghan.

La figure 3.1 montre les structures cristallines des éléments choisis dans cette étude. Le cuivre qui est un métal de transition cristallise dans une structure cubique centrée (CFC), figure 3.1.a. Le graphite cristallise dans la structure hexagonale, figure 3.1.b. Le silicium cristallise dans la structure diamant, figure 3.1.c. Le dernier élément et le gadolinium, c'est un élément de terre rare qui cristallise dans une structure hexagonale compacte, figure 3.1.d.

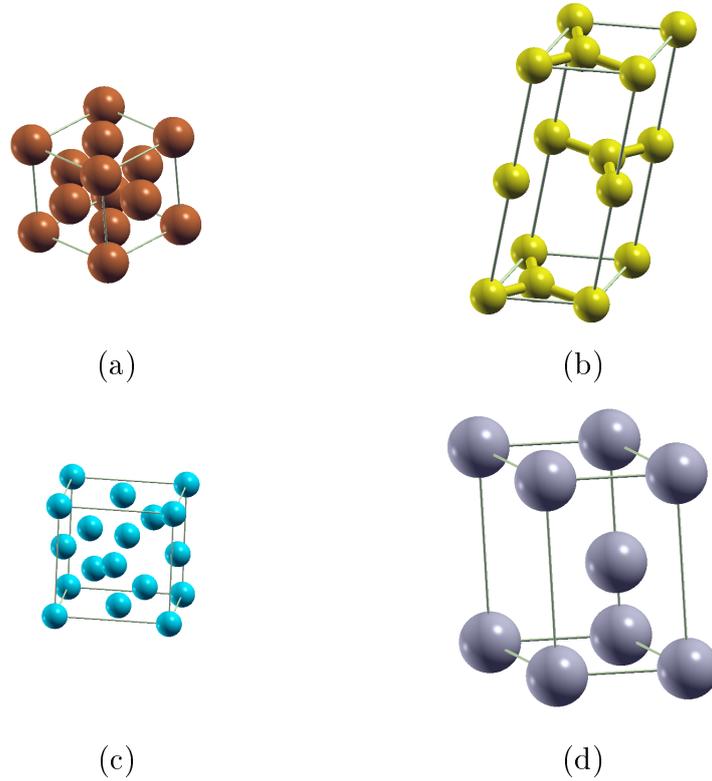


FIGURE 3.1 – Structures cristallines du (a) cuivre, (b) du graphite , (c) du silicium et du (d) gadolinium

Pour trouver les propriétés structurales, nous avons fait un calcul d'optimisation qui nous a permis de tracer la courbe donnant l'évolution de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille choisi proche de la valeur expérimentale. La courbe obtenue est ajustée en utilisant une équation d'état semi empirique de **Birch-Murnaghan**[35]. L'équation d'état de **Birch-Murnaghan** est une relation qui lie le volume d'un corps et la pression à laquelle il est soumis. Cette équation porte le nom d'Albert Francis Birch et de Francis Dominic Murnaghan. Le premier a proposé cette équation dans une publication en 1947, en se basant sur les travaux du second. L'équation de Birch-Murnaghan est déduite, moyennant certaines hypothèses, des équations de la thermodynamique et de la mécanique des milieux continus. Elle fait intervenir deux paramètres ajustables qu'on identifie au module de compression B_0 et à sa dérivée première par rapport à la pression, B'_0 à la pression ambiante. En général, ces deux coefficients sont déterminés par une régression sur les valeurs du volume V en fonction de la pression P obtenues expérimentalement, le plus souvent par diffraction des rayons X. Cette dernière s'écrit sous la forme suivante :

$$E(V) - E_0 = \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right]$$

Où V_0 est le volume de la maille primitive à l'équilibre, E_0 est l'énergie totale de l'état fondamental et B'_0 est la dérivée par rapport à la pression du module de compression à l'équilibre. Le module de compression B est déterminé par :

3.1. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES ET STRUCTURALES DES ÉLÉMENTS

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Les courbes de la figure 3.2 montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour le Cu, Gd, graphite et Si dans leurs structures stable. Les points correspondent aux valeurs obtenues par la DFT et la ligne continue correspond à l'ajustement par l'équation d'état de Murnaghan

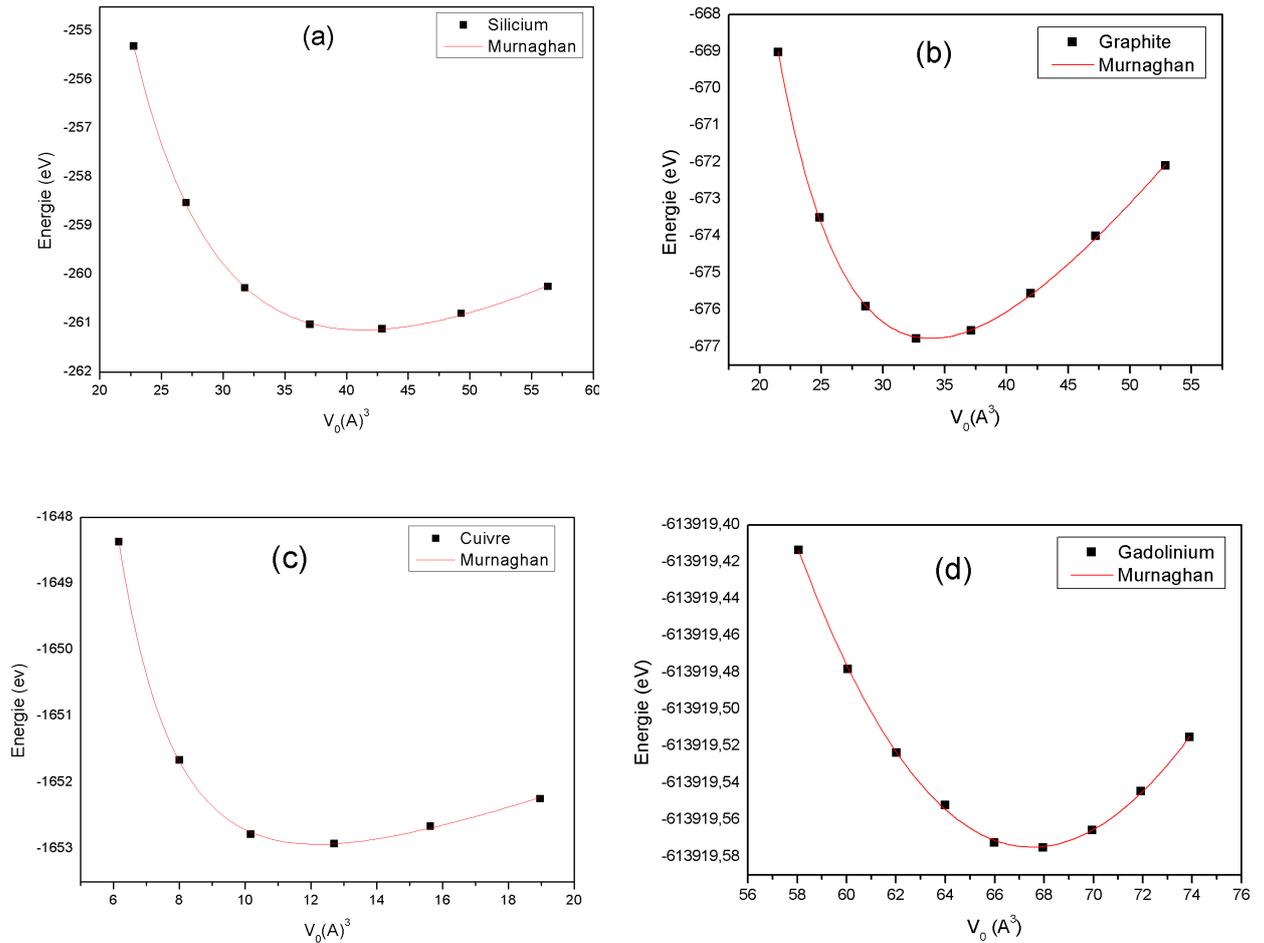


FIGURE 3.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du (a) silicium (b) du graphite (c) du cuivre et du (d) gadolinium

3.2. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DU GRAPHÈNE PUR ET DOPÉ

A partir de ces courbes, nous avons déterminé quelques propriétés structurales et énergétiques des éléments. Les valeurs des paramètres de maille, le module de compression et l'énergie de cohésion sont groupés dans le tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Paramètre de maille (a), module de compression (B_0), énergie de cohésion (E_{coh}) du Cu-cfc, Gd-hcp, graphite-hex et Si-diamant comparé aux valeurs théoriques et expérimentales

		a(A)	(c/a)	B_0 (Gpa)	$V_0(A^3)$	E_{coh} (eV)
Si (Diamant)	PW	5.48997	1	84.24244	41.36668	4.488
	Théo [4]	5.437	1	94.0	40.181	4.62
	Exp [4]	5.43	1	99.2	40.026	/
Cu (CFC)	PW	3.655	1	123.6594	12.205	3.677
	Théo [4]	3.573	1	168	11.4025	3.49
	Exp [4]	3.615	1	133	11.8105	/
Graphite (Hex)	PW	2.461	2.62	/	33.82	21.871
	Théo [4]	2.46	2.73	33.8	35.196	/
	Exp [4]	2.603	2.576	33.8	35.12	/
Gadolinium (HCP)	PW	3.658	1.592	34.325	67.509	13.52
	Théo [4]	3.63	1.59	38.3	65.864	4.14
	Exp [4]	3.636	1.59	37.9	66.191	/

Notons que l'énergie de cohésion qui est définie comme étant l'énergie nécessaire pour dissocier le solide en atomes neutres a été calculée par :

$$E_{coh} = E_{tot} - nE_{at}$$

Sachant que n , E_{tot} et E_{at} représentent le nombre d'atome par maille, l'énergie totale de la maille et l'énergie de l'élément dans son état libre, respectivement.

La comparaison de nos résultats avec les données expérimentales [4,7] et théoriques [4] montre que les résultats obtenus par la méthode des ondes planes (notre travail) sont en bon accord. Ceci confirme que la méthode des ondes planes utilisant la fonctionnelle GGA-PBE est tout à fait appropriée pour étudier ces systèmes.

3.2 Propriétés énergétiques du graphène pur et dopé

Pour modifier les propriétés du graphène, nous proposons de doper le graphène en remplaçant un atome de carbone par un atome X (X= Si, Cu et Gd) ou en créant une lacune.

Sachant que le graphène est un simple feuillet a deux dimensions, composé d'atomes de carbone arrangés selon un motif hexagonal dont l'empilement constitue le graphite. Nous avons utilisé, pour tous les systèmes graphène-X et graphène avec lacune, une supercellule de dimension 3*3*1 contenant 18 atomes. Le vide, entre deux feuillets, est d'environ 30 Å

3.2. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DU GRAPHÈNE PUR ET DOPÉ

pour éviter qu'il y ait interaction entre la feuille du graphène et de son image. La figure 3.4 montre une vue de haut de la supercellule utilisé.

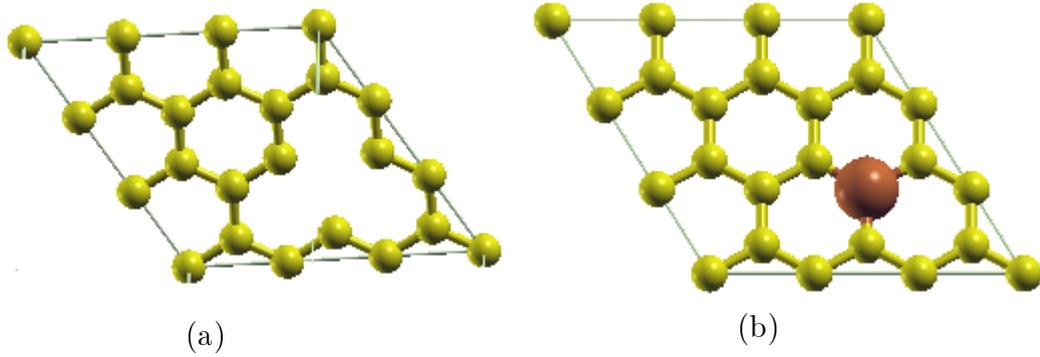


FIGURE 3.3 – Vue de haut de la supercellule du graphène 3x3x1 du (a) graphène avec une lacune et du (b) graphène avec un défaut atomique

Pour trouver les structures stable, le système graphène-X est relaxé sous l'influence des forces qui s'appliquent sur les atomes jusqu'à l'état d'équilibre. Après relaxation, nous avons calculé l'énergie de cohésion, l'enthalpie de formation et l'énergie du défaut pour chaque supercellule, tableau 3.2.

TABLE 3.2 – Energie de cohésion E_c , l'enthalpie de formation, ΔH_f , et l'énergie du défaut, E_d , des supercellules étudiées

Supercellule	$E_c(eV/at)$	$\Delta H_f(eV/at)$	$E_d(eV/at)$
C17	-21.36145105	8.852982	-8.30344
C18	-21.82605703	1.0108398	/
C17-Si	-21.03592872	-2.1609903	-11.01397
C17-Cu	-21.21170083	-6.1355883	-14.98857
C17-Gd	-20.01691655	18.4515907	172.77496

L'énergie de cohésion, E_c , l'enthalpie de formation, ΔH_f , et l'énergie du défaut, E_d , sont calculées par :

$$E_c = E(s) - n_A E^{at}(A) - n_B E^{at}(B)$$

$$\Delta H_f = E(s) - n_A E^{struct}(A) - n_B E^{struct}(B)$$

$$E_d = \frac{\Delta H_f(C17X) - \Delta H_f(C17)}{x_d}$$

Avec $E(s)$ et énergies du système. E^{at} et E^{struct} sont les énergies du carbone et du défaut atomique X dans leurs états libres et dans leurs phases cristallographiques, respectivement. n_C , n_X et x_d sont le nombre d'atome du carbone, du défaut atomique dans le système utilisé et la concentration du défaut, respectivement.

3.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

Notons que les énergies de formation du graphène dopé au silicium (C17Si) et du graphène dopé au cuivre (C17Cu) sont négatives, c'est-à-dire que les réactions sont exothermiques, tandis que, les énergies de formation du graphène pur (C18), du graphène avec une lacune (C17) et le graphène dopé au gadolinium (C17Gd) sont positives, c'est-à-dire que les réactions sont endothermiques et nécessitent un apport de chaleur pour se produire.

3.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des systèmes étudiés sont principalement dominées par les états de valence des atomes. Nous avons représenté les densités d'état électroniques (DOS) pour étudier les propriétés de conduction électroniques des systèmes étudiés.

La figure 3.4.b représente la DOS du graphène pur. On peut remarquer la présence de région inoccupée autour du niveau de Fermi. Ceci permet de dire que le graphène est un semi-conducteur de gap nul.

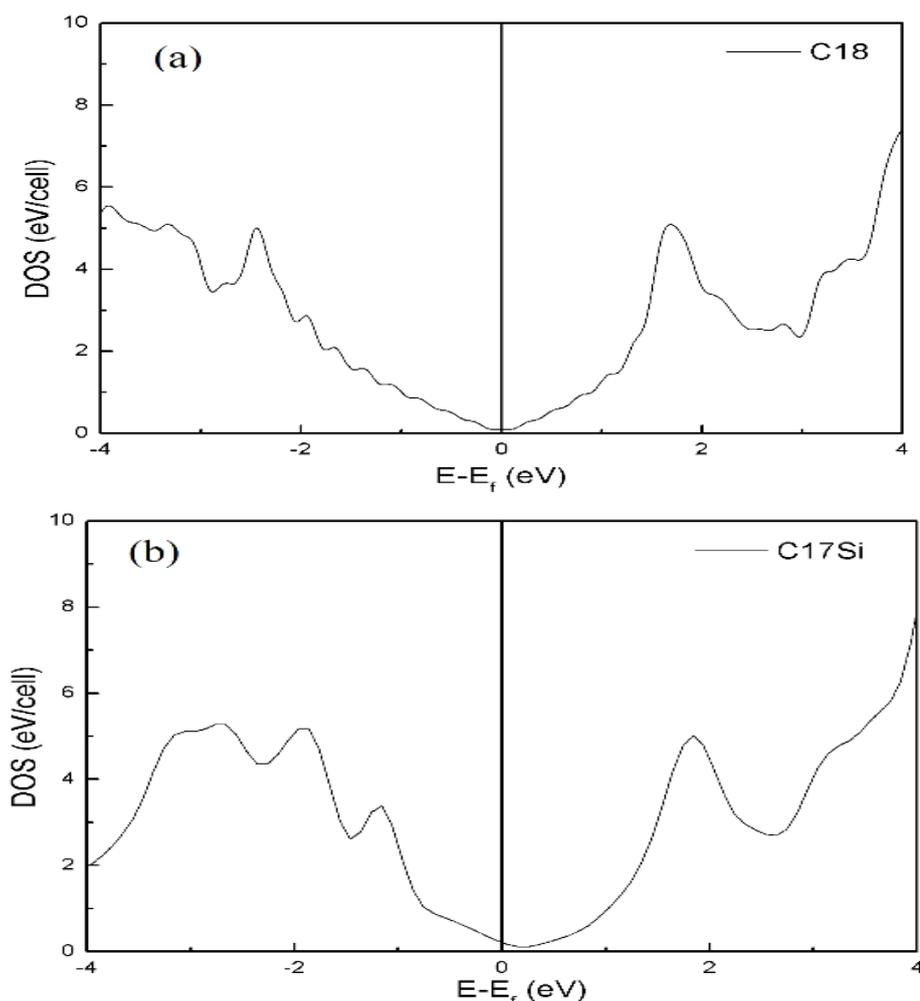
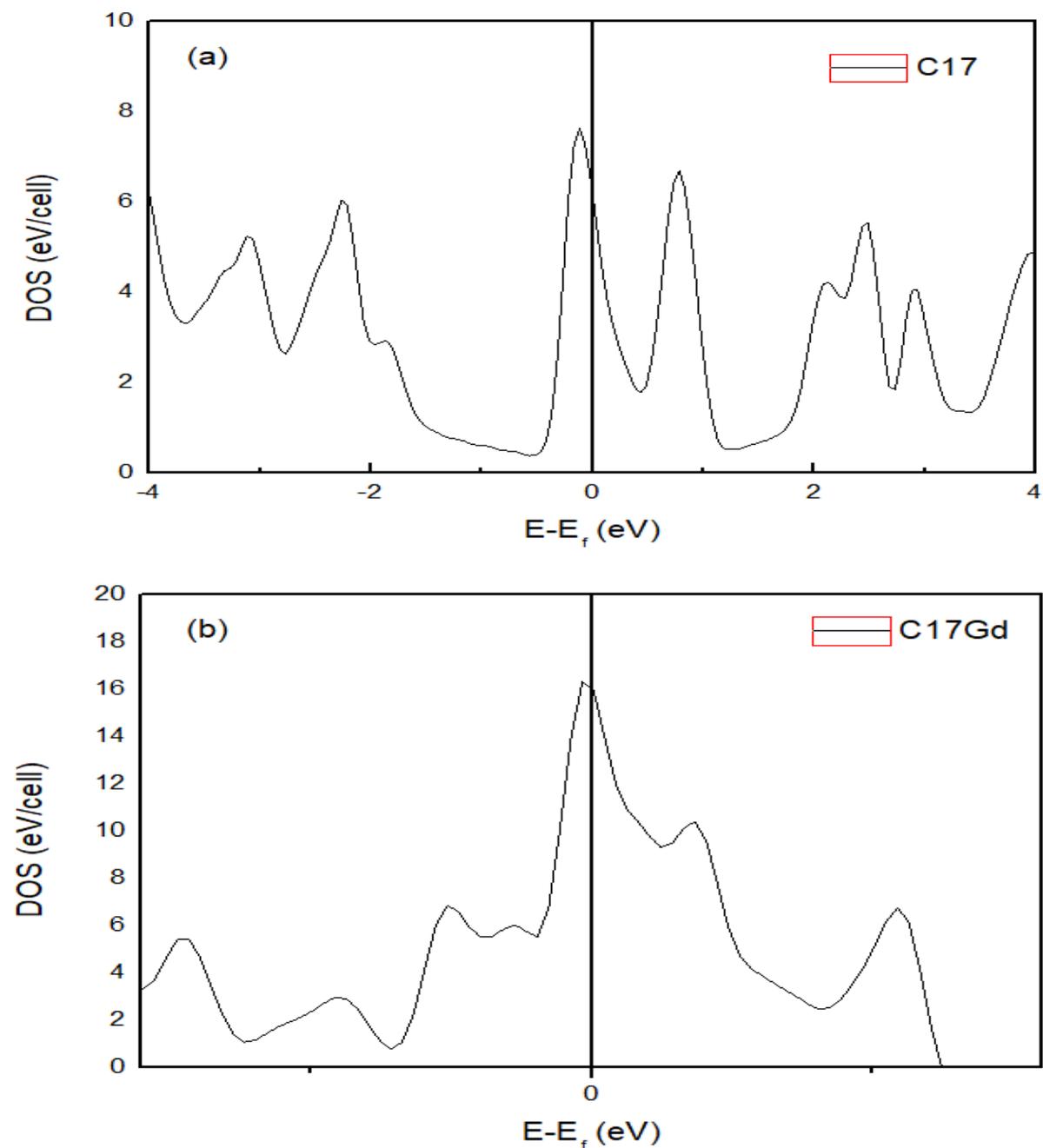


FIGURE 3.4 – Densité d'état électronique du (a) graphène pur et du (b) graphène dopé au silicium

3.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

La courbe du graphène-Si (C17Si) représentée dans la figure 3.4.b montre que la présence de la molécule de silicium n'influence pas la structure électronique du graphène, le graphène-Si préserve son gap nul et sa structure semi-conductrice. Par contre la présence de défauts atomiques a fortement modifié les propriétés électroniques du graphène comme le montre la figure 3.5 Dans le cas des systèmes graphène-X les courbes montrent la présence d'un pic important autour du niveau de Fermi indiquant qu'il y a plus d'électrons de haute énergie près de la bande de valence. Dans le cas du graphène-Cu (C17Cu) deux pics apparaissent au voisinage du niveau de Fermi, alors que dans le cas du graphène-Gd (C17Gd) et graphène avec une lacune (C17), les pics apparaissent exactement au niveau de Fermi.



3.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

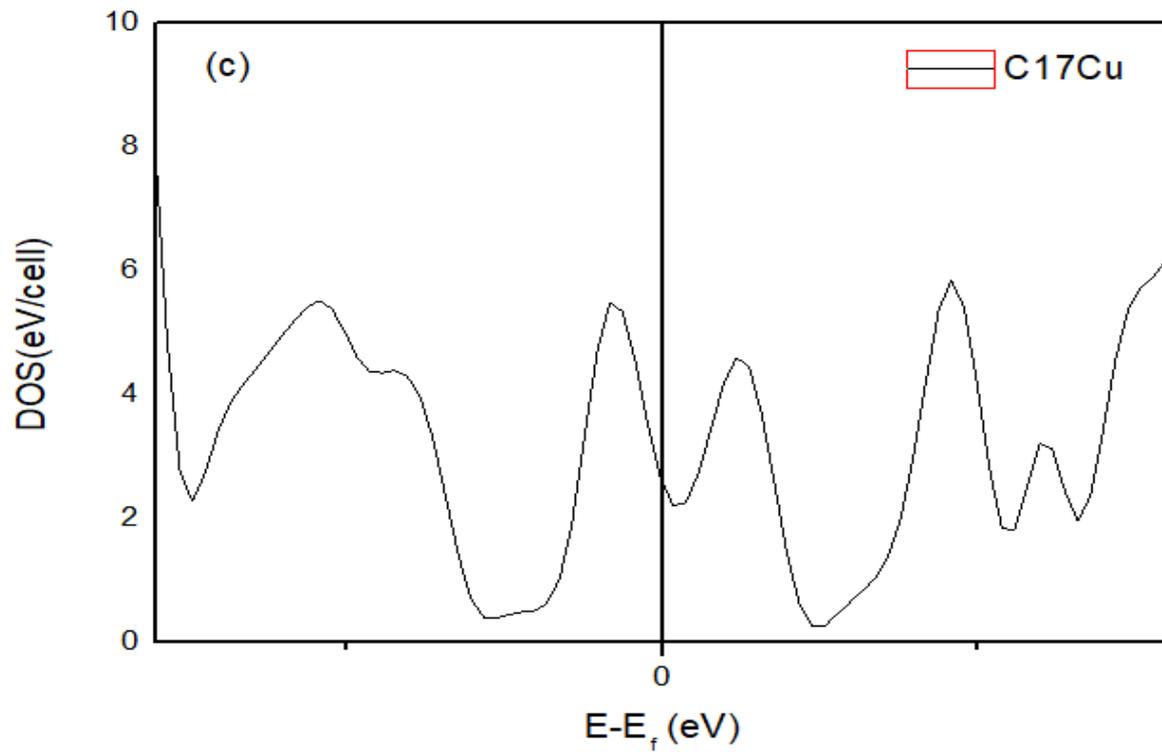


FIGURE 3.5 - Densité d'état électronique du (a) Graphène avec une lacune (b) Graphène dopé avec du Gadolinium (c) Graphène dopé avec du Cuivre

3.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

Dans figure 3.6 nous avons représenté les densités d'état électronique calculée pour tous les défauts atomiques étudiés. Les DOS sont modifiés selon la nature et le type des atomes X. Il est important de noter que la présence des défauts influence fortement les fonctions électroniques localisées autour du niveau de Fermi. Le système graphène-Si préserve sa bande interdite avec un gap nul, tel le graphène. Le caractère conducteur est plus ou moins important avec les autres systèmes. Il est faible dans le cas du graphène avec lacune, modeste dans le cas du graphène-Cu et très important dans le cas du graphène-Gd.

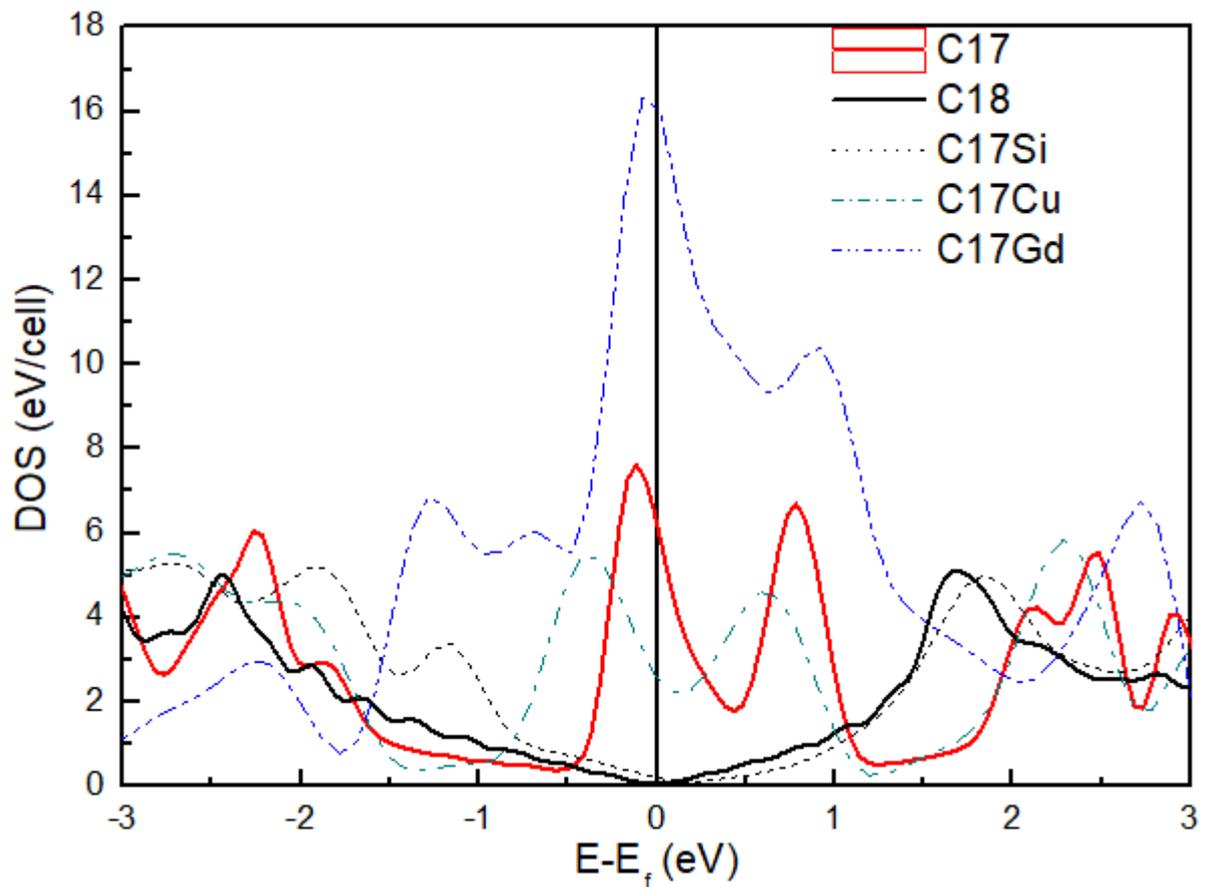


FIGURE 3.6 – Comparaison des densités d'état électroniques des matériaux étudiés.

3.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du graphène sont tout aussi fascinantes que les propriétés électroniques, autant répondent-elles aux exigences de nos jours, autant réservent-elles un potentiel de découverte de phénomènes nouveaux. Nous allons maintenant décrire les principales propriétés optiques étudiées du graphène. Nous en distinguons quatre : La conductivité optique, l'absorption, la propagation et la dissipation de la lumière.

3.4.1 Propagation et absorption de la lumière

Les propriétés optiques de tout matériau peuvent être présentées selon la fonction diélectrique.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

Où ϵ_1 et ϵ_2 représentent les parties réelle et imaginaire, respectivement. La constante diélectrique d'un matériau représente sa réponse macroscopique à l'application d'un champ électrique. Elle intervient dans plusieurs domaines, notamment dans le domaine optique. Elle est différente pour chaque matériau et dépend de plusieurs paramètres tels que sa structure cristalline, sa structure de bande, ainsi que ses propriétés électroniques.

Les parties réelle ϵ_1 et imaginaires ϵ_2 sont liées entre elles par la relation de Kramers-Kronig et sont souvent appelées "constantes diélectriques". La partie réelle peut être vue comme la façon dont le matériau se polarise, et décrit le phénomène de propagation de la lumière. Par contre, la partie imaginaire est liée aux pertes d'énergies et décrit le processus d'absorption.

La fonction diélectrique est liée aux constantes optiques. Le coefficient d'absorption est donné par :

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

Où C est la vitesse de la lumière.

$$\sigma_{complex} = \sigma_0 \left(1 + \frac{\epsilon}{4\pi i} \right)$$

Où σ_0 correspond à la conductivité statique.

Il faut noter que la relation entre l'énergie et la longueur d'onde est donnée par :

$$E = h\omega = h \frac{C}{\lambda}$$

Où h et λ correspondent à la constante de Planck et à la longueur d'onde respectivement.

Propagation de la lumière

Les courbes de la figure 3.7 représentent la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde. Il faut noter que la partie réelle de la fonction diélectrique, σ_1 représente la propagation de la lumière à travers le matériau.

La figure 3.7.a représente la variation de la propagation de la lumière dans le graphène avec une lacune (C17) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, la lumière se propage dans presque tout le domaine avec une légère baisse dans le domaine infrarouge. On note aussi des fluctuations importantes dans le domaine de l'ultraviolet, aussi un pic important apparaît dans le domaine du visible.

La figure 3.7.b représente la variation de la propagation de la lumière dans le graphène dopé au cuivre (C17Cu) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, le graphe prend une allure similaire au graphe de la figure 3.8.a, c.-à-d. que la propagation apparaît dans presque tout le domaine mais affiche une instabilité dans le domaine de l'ultraviolet, un pic dans le domaine du visible et une baisse dans le domaine infrarouge.

La figure 3.7.c représente la variation de la propagation de la lumière dans le graphène dopé au gadolinium (C17Gd) en fonction de la longueur d'onde. On peut remarquer, suivant la direction cristallographique Z, une propagation stable de la lumière dans tous les domaines du spectre électromagnétique. Suivant l'axe cristallographique X, la lumière se propage d'une manière instable dans le domaine de l'ultraviolet, par contre, à partir d'une longueur d'onde de 400 nm (c.-à-d. le domaine visible et infrarouge) la propagation est quasiment nulle.

La figure 3.7.d représente la variation de la propagation de la lumière dans le graphène dopé au silicium (C17Si) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, la lumière se propage dans presque tout le domaine, avec deux pics apparent dans le domaine de l'ultraviolet, et une certaine stabilité à partir du domaine du visible.

La figure 3.7.e représente la variation de la propagation de la lumière dans le graphène pur (C18) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, les résultats montrent des fluctuations considérables dans le domaine de l'ultraviolet mais la propagation se stabilise dans le domaine du visible et augmente légèrement dans le domaine de l'infrarouge.

3.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

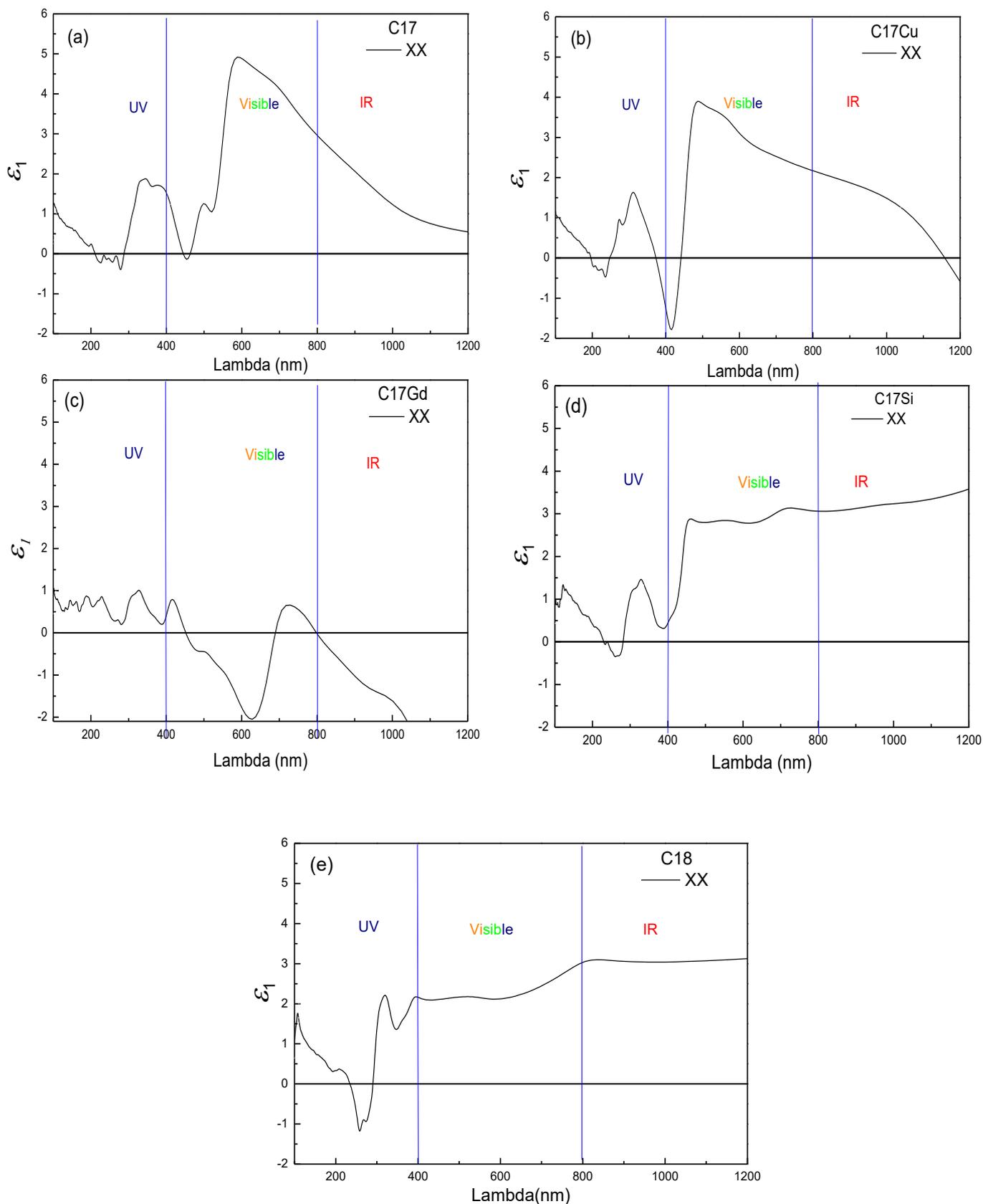


FIGURE 3.7 - Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique fonction de la longueur d'onde pour : (a) le graphène avec une lacune, (b) le graphène dopé au cuivre (c) le graphène dopé au gadolinium (d) le graphène dopé au silicium et (e) le graphène pur.

3.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

La figure 3.8 représente la variation de la propagation de la lumière pour tous les défauts étudiés suivant l'axe cristallographique X, on remarque que pour tous les défauts étudiés, la propagation est instable dans le domaine de l'ultraviolet, puis elle augmente et se stabilise dans le domaine du visible sauf dans le cas du gadolinium. Dans le domaine de l'infrarouge, la propagation dans le graphène pur et dopé au silicium est stable mais elle diminue pour le reste des défauts.

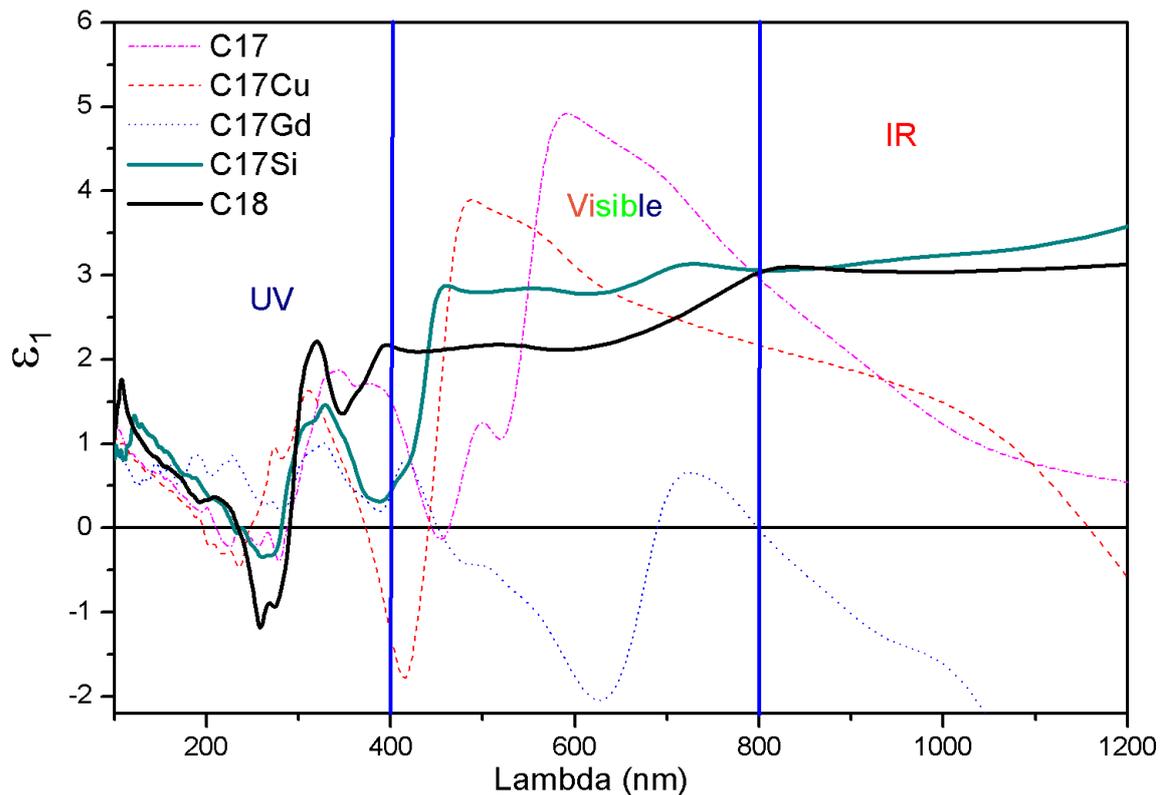


FIGURE 3.8 – Comparaison de la propagation de la lumière dans les matériaux étudiés suivant l'axe cristallographique X.

Absorption de la lumière

La figure 3.9 représente la variation de la partie imaginaire d'epsilon en fonction de la longueur d'onde, il faut noter que la partie imaginaire de la fonction diélectrique epsilon représente l'absorption de la lumière à travers le matériau.

La figure 3.9.a représente la variation de l'absorption de la lumière dans le graphène avec une lacune (C17) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, un pic majeur apparait dans le domaine de l'infrarouge à une longueur d'onde approximative de 1800 nm. Suivi de deux pics dans le domaine du visible et de l'ultraviolet respectivement.

La figure 3.9.b représente la variation de l'absorption de la lumière dans le graphène dopé au cuivre (C17Cu) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, on constate dans le domaine de l'ultraviolet une augmentation qui atteint un pic à une longueur d'onde de 300 nm. Dans le domaine du visible, on distingue un autre pic puis l'absorption diminue et devient stable pour le reste du spectre électromagnétique.

La figure 3.9.c représente la variation de l'absorption de la lumière dans le graphène dopé au gadolinium (C17Gd) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, les résultats montrent une augmentation de l'absorption le long du spectre électromagnétique avec quelques fluctuations.

La figure 3.9.d représente la variation de l'absorption de la lumière dans le graphène dopé au silicium (C17Si) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, on observe une augmentation de l'absorption le long du spectre électromagnétique avec deux pics notable dans le domaine du visible et de l'infrarouge respectivement.

La figure 3.9.e représente la variation de l'absorption de la lumière dans le graphène pur (C18) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, l'absorption est pratiquement stable dans le domaine du visible et de l'infrarouge. En revanche, des oscillations importantes sont discernées dans le domaine de l'ultraviolet.

3.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

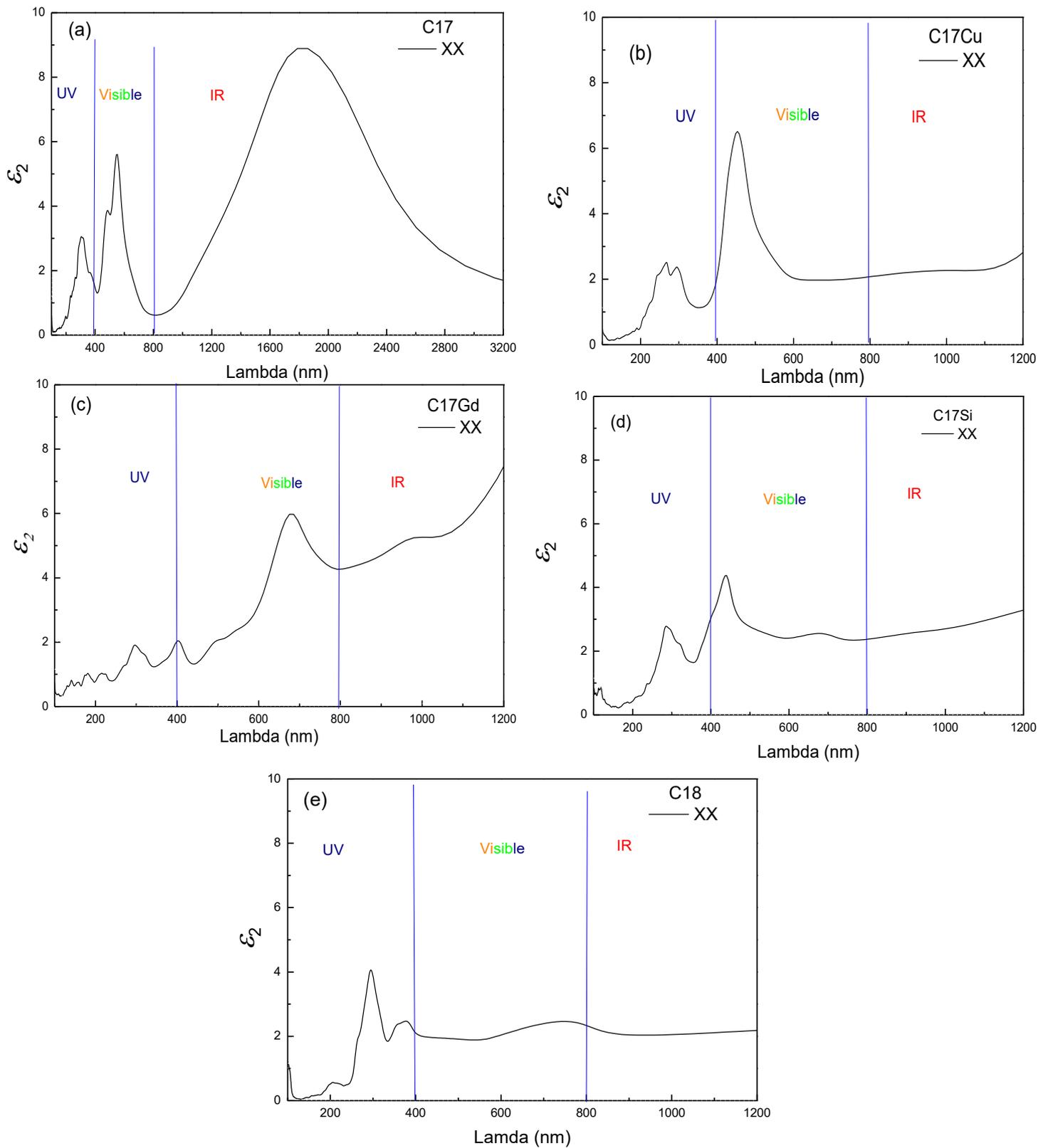


FIGURE 3.9 - Variation de la partie imaginaire d'epsilon en fonction de la longueur d'onde pour (a) le graphène avec une lacune (b) le graphène dopé au cuivre (c) le graphène dopé au gadolinium (d) le graphène dopé au silicium (e) le graphène pur.

3.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

La figure 3.10 représente la variation de l'absorption de la lumière pour tous les défauts étudiés. Suivant l'axe cristallographique X, et dans le domaine de l'ultraviolet, tous les graphes ont une allure similaire, ils atteignent un pic à d'une longueur d'onde d'environ 300 nm. Dans le domaine de l'infrarouge, le graphène pur et dopé au cuivre ont une absorption constante, tandis que l'absorption dans les autres matériaux est en hausse. Enfin, dans le domaine du visible, plusieurs pics apparaissent à différentes longueurs d'ondes.

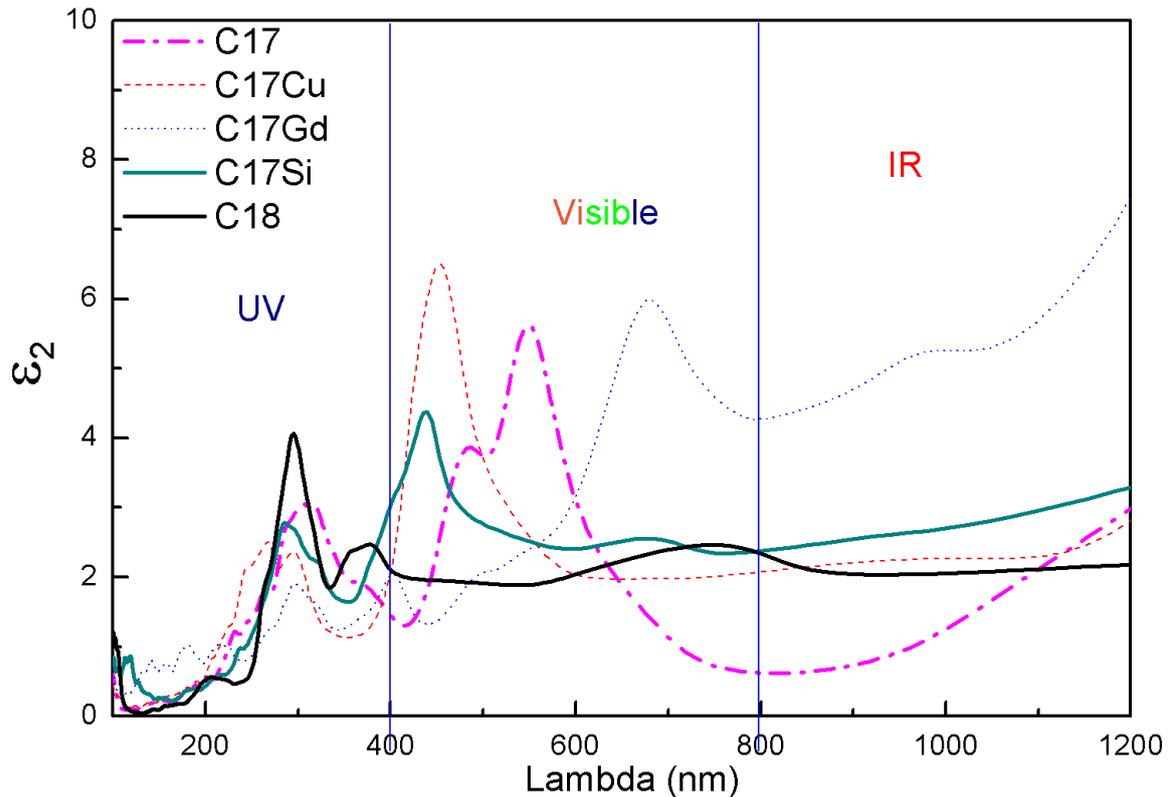


FIGURE 3.10 – Comparaison de l'absorption de la lumière dans les matériaux étudiés suivant l'axe cristallographique X

3.4.2 Coefficient d'absorption de la lumière

La figure 3.11 représente l'absorption de la lumière du graphène dopé et pur en fonction de la longueur d'onde.

La figure 3.11.a représente la variation du coefficient d'absorption de la lumière dans le graphène avec une lacune (C17) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, dans le domaine de l'ultraviolet, le coefficient d'absorption augmente avec un caractère discontinu atteignant un pic à une longueur d'onde d'environ 300 nm. Dans le domaine du visible, un autre pic se manifeste puis le coefficient d'absorption diminue dans le domaine de l'infrarouge.

La figure 3.11.b représente la variation du coefficient d'absorption de la lumière dans le graphène dopé au cuivre (C17Cu) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, deux pics sont notables, le premier dans le domaine de l'ultraviolet à une longueur d'onde approximative de 250 nm et le deuxième dans le domaine du visible. Enfin, on constate clairement que le coefficient d'absorption diminue et prend des valeurs basses dans le domaine de l'infrarouge.

La figure 3.11.c représente la variation du coefficient d'absorption de la lumière dans le graphène dopé au gadolinium (C17Gd) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, des fluctuations importantes sont observés dans le domaine de l'ultraviolet et du visible mais avec une marge de fluctuation assez restreinte, puis, on retrouve un caractère stable du coefficient d'absorption dans le domaine de l'infrarouge.

La figure 3.11.d représente la variation du coefficient d'absorption de la lumière dans le graphène dopé au silicium (C17Si) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, dans le domaine de l'ultraviolet, un pic majeur est relevé suivi d'un pic mineur au début du domaine visible, puis une stabilisation du coefficient d'absorption à des valeurs basses dans le domaine de l'infrarouge.

La figure 3.11.e représente la variation du coefficient d'absorption de la lumière dans le graphène pur (C18) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, le coefficient d'absorption augmente dans le domaine de l'ultraviolet et atteint un pic à une longueur d'onde de 250 nm puis diminue et redevient stable dans le domaine du visible et de l'infrarouge.

3.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

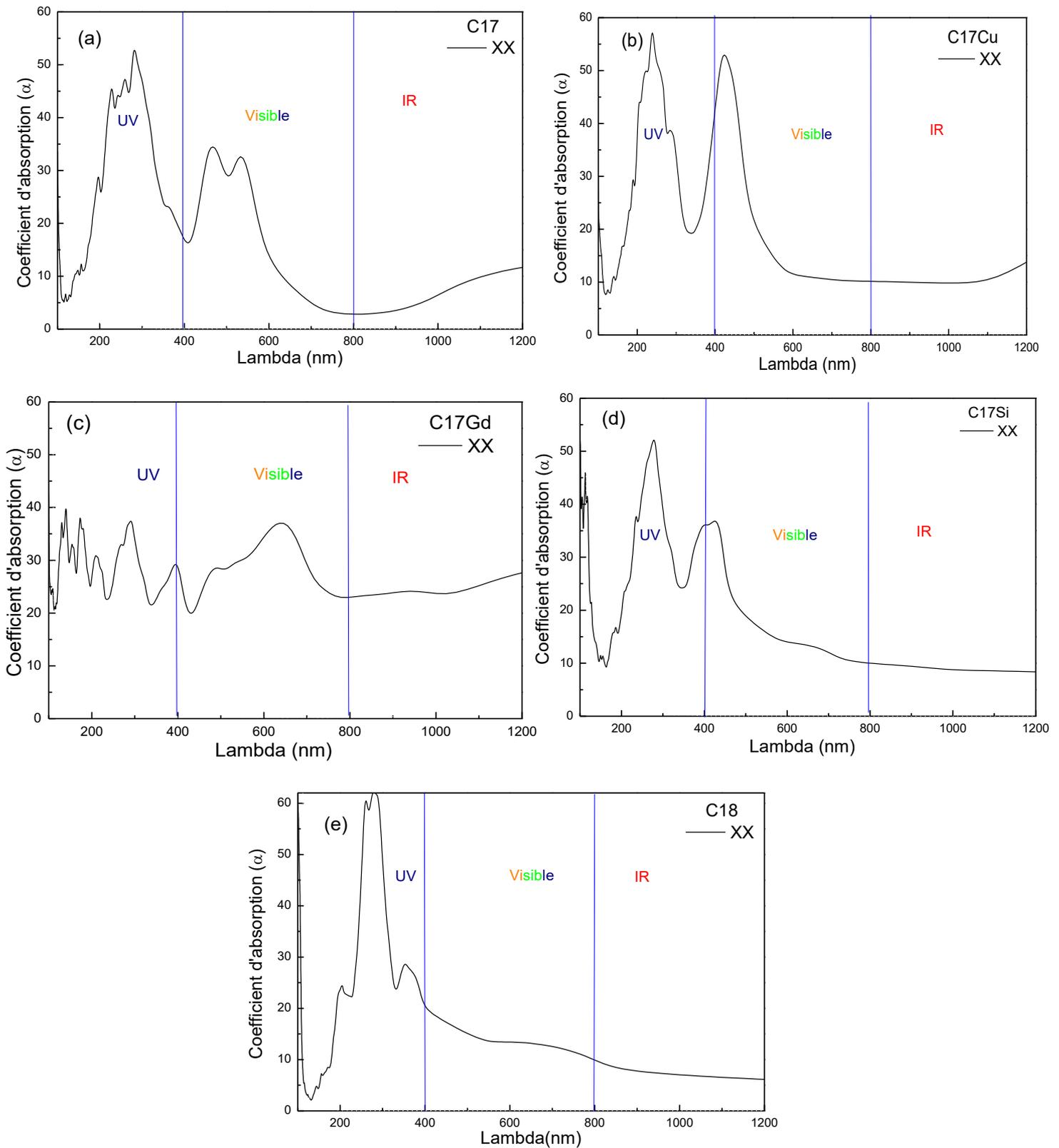


FIGURE 3.11 - Variation du coefficient d'absorption de la lumière en fonction de la longueur d'onde pour (a) le graphène avec une lacune (b) le graphène dopé au cuivre (c) le graphène dopé au gadolinium (d) le graphène dopé au silicium (e) le graphène pur.

La figure 3.12 représente la variation du coefficient d'absorption de la lumière pour tous les défauts étudiés. Suivant l'axe cristallographique X, dans le domaine de l'ultraviolet, toutes les courbes ont une allure semblable, une augmentation du coefficient d'absorption vers un pic puis une diminution jusqu'au domaine du visible. Dans le domaine de l'infrarouge, le coefficient d'absorption est stable à différentes valeurs. Tandis que dans le domaine du visible plusieurs pics sont notés.

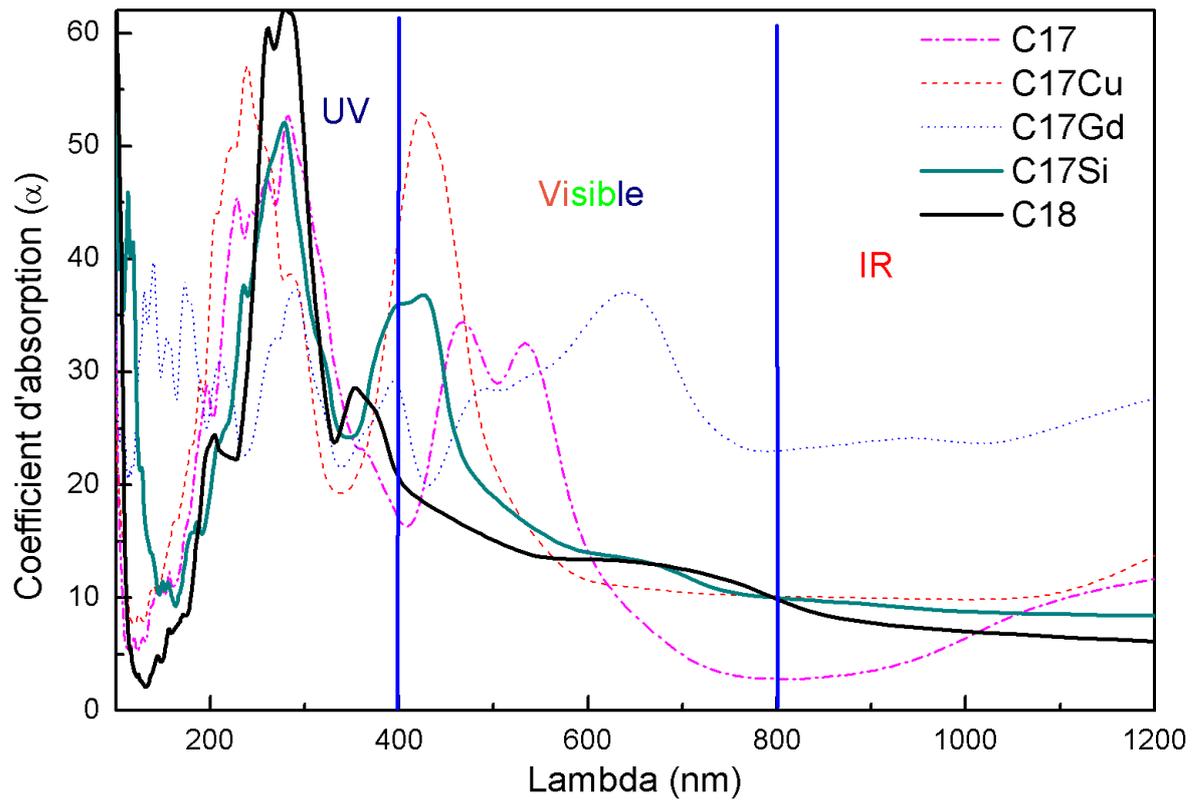


FIGURE 3.12 – Comparaison du coefficient d'absorption de la lumière dans les matériaux étudiés suivant l'axe cristallographique X

3.4.3 Conductivité optique

La figure 3.13 représente la variation de la conductivité optique σ du graphène pur et dopé en fonction de la longueur d'onde.

La figure 3.13.a représente la variation de la conductivité optique dans le graphène avec une lacune (C17) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, deux pics sont discernables, le premier dans le domaine de l'ultraviolet à une longueur d'onde de 300 nm et le deuxième dans le domaine du visible à une longueur d'onde de 550 nm, puis la conductivité optique décline dans le domaine de l'infrarouge.

La figure 3.13.b représente la variation de la conductivité optique dans le graphène dopé au cuivre (C17Cu) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, on retrouve une allure assimilable au graphe précédent (Figure 3.13.a) avec deux pics important dans le domaine de l'ultraviolet et du visible respectivement. Et une stabilisation de la conductivité dans le domaine de l'infrarouge.

La figure 3.13.c représente la variation de la conductivité optique dans le graphène dopé au gadolinium (C17Gd) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, les résultats affichent des fluctuations le long des domaines de l'ultraviolet et du visible avec une marge de fluctuation assez importante. On remarque aussi une stabilisation de la conductivité optique dans le domaine de l'infrarouge.

La figure 3.13.d représente la variation de la conductivité optique dans le graphène dopé au silicium (C17Si) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, on constate clairement un pic dans le domaine de l'ultraviolet à une longueur d'onde approximative de 300 nm, un autre pic apparait aussi au début du domaine du visible. Enfin, une diminution et une stabilisation de la conductivité optique dans le domaine de l'infrarouge.

La figure 3.13.e représente la variation de la conductivité optique dans le graphène pur (C18) en fonction de la longueur d'onde. Suivant l'axe cristallographique X, un pic signifiant se dessine dans le domaine de l'ultraviolet, tandis que, pour le reste du spectre électromagnétique la conductivité optique diminue.

3.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

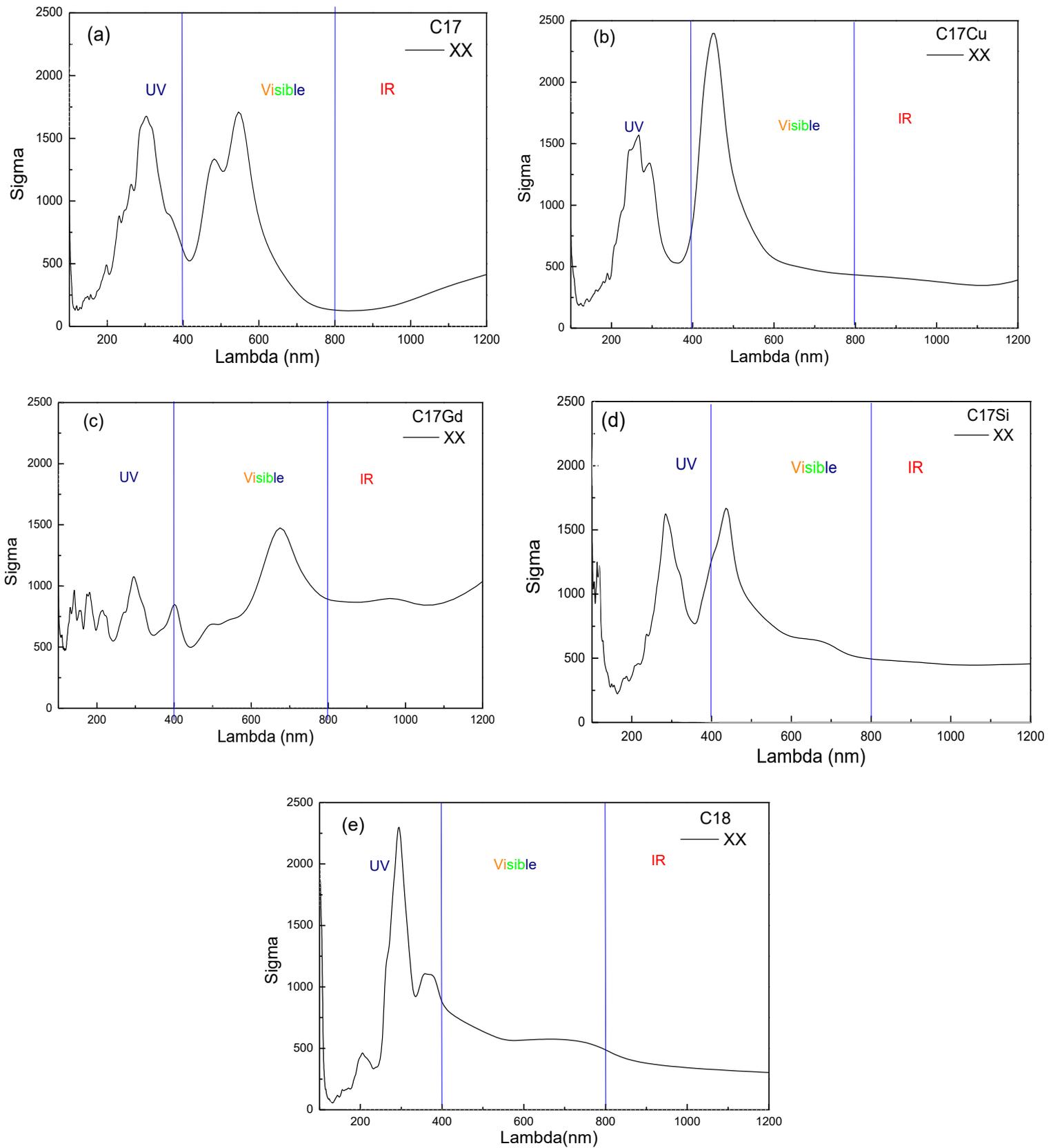


FIGURE 3.13 - Variation de la conductivité optique en fonction de la longueur d'onde pour (a) le graphène avec une lacune (b) le graphène dopé au cuivre (c) le graphène dopé au gadolinium (d) le graphène dopé au silicium (e) le graphène pur.

3.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

La figure 3.14 représente la variation de la conductivité optique pour tous les défauts étudiés. Suivant l'axe cristallographique X, dans le domaine de l'infrarouge, la conductivité optique est stable à des valeurs différentes, plusieurs pics sont observés dans le domaine du visible à des longueurs d'ondes différentes, par contre dans le domaine de l'ultraviolet des pics sont notés à une longueur d'onde proche de 300 nm.

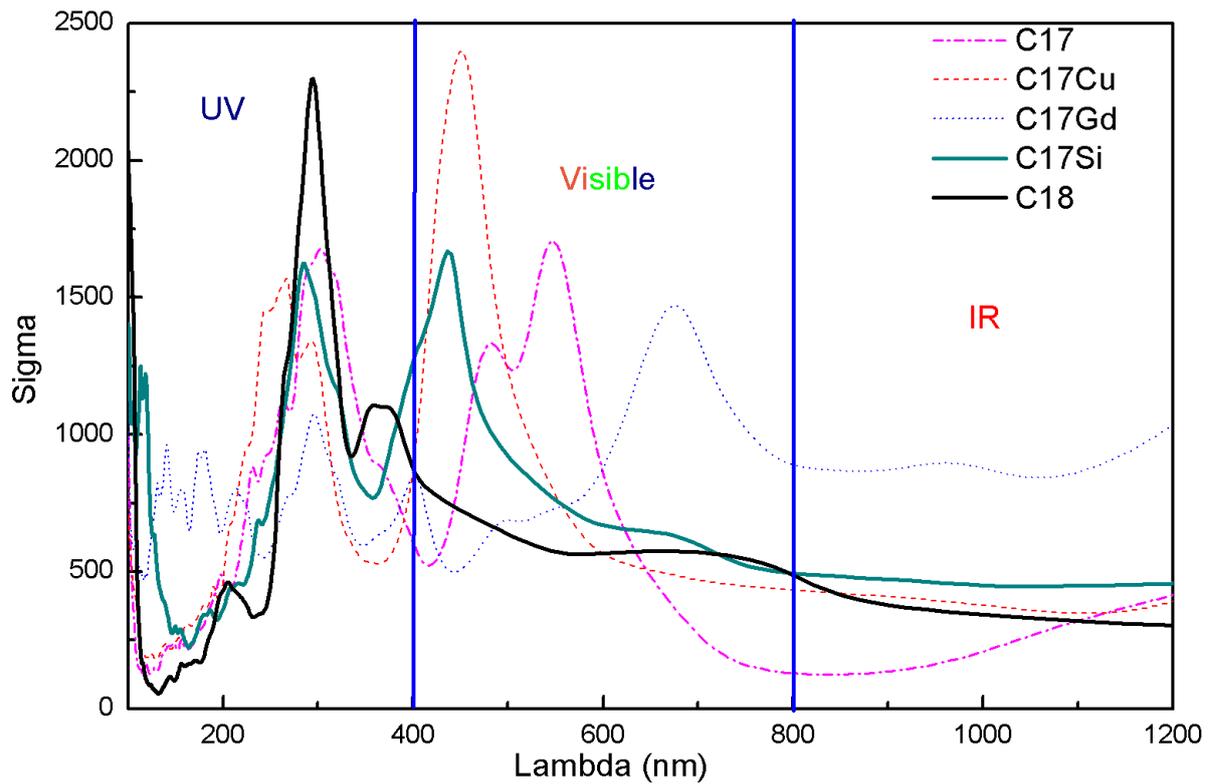


FIGURE 3.14 – Comparaison de la conductivité optique dans les matériaux étudiés suivant l'axe cristallographique X

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de ce mémoire ont porté sur les propriétés électroniques et optiques du graphène pur et du graphène dopé. Le dopage de ce dernier s'est effectué en ajoutant des atomes étrangers en substitution et qui sont le : gadolinium, le silicium et le cuivre, aussi en arrachant un atome de carbone de la surface du graphène et ceci pour y créer une lacune.

Comme cité précédemment, cette étude est fondée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) implémentée dans le code PWSCF pour l'étude des propriétés structurale énergétique et électronique. Par contre pour l'étude des propriétés optiques, la DFT est implémentée dans le code Wien2k.

Nous avons tout d'abord porté notre attention sur le calcul des propriétés structurales et énergétiques des éléments étudiés, dans lesquels nous avons déterminé les paramètres de mailles, les énergies de cohésion et les modules de compression. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux déterminés expérimentalement et avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques.

Les propriétés électroniques sont affectées par la présence de défauts atomiques. Pour tous les systèmes graphène-X, seul le système graphène-Si préserve sa bande interdite avec un gap nul, tel que le graphène. Le caractère conducteur apparaît dans tous les autres systèmes, il est important dans le système graphène-Gd, modeste dans le système graphène avec présence d'une lacune et faible pour le système graphène-Cu.

Les propriétés optiques sont toutes aussi intéressantes que les propriétés électroniques. On a déterminé trois grandeurs optiques qui sont la constante diélectrique, le coefficient d'absorption ainsi que la conductivité optique. On a remarqué que le graphène dopé au silicium n'influence pas les propriétés optiques par rapport au graphène pur. Par contre, dans le cas graphène en présence d'une lacune et du graphène dopé au gadolinium les propriétés optiques ont changé considérablement par rapport au graphène pur. Finalement pour le cuivre l'effet sur les propriétés optiques est intermédiaire entre le silicium et le gadolinium.

Bibliographie

- [1] *P.R. Wallace*
The Band Theory Of Graphite
Physical Review, Volume 71, Numéro 9, page 622, 1947
- [2] *Roman M. Lutchyn, Jay D. Sau et S. Das Sarma,*
Majorana Fermions and a Topological Phase Transition in semiconductor-Superconductor Heterostructures
Physical Review Letter 105, 077001, 2010
- [3] *A. H Castro Neto, F. Guinea, N.M.R Peres, K.S. Noselov et A.K. Geim*
The electronic properties of graphene
Reviews Of Modern Physics, Volume 81, 2009
- [4] *C. N. R. Rao et A. K. Sood*
Graphene : Synthesis, Properties, and Phenomena
Germany : WILEY-VCH, 2013. 416p. ISBN: 978-3-527-33258-8
- [5] *A. Rashid bin Mohd Yusoff*
Graphene optoelectronics : Synthesis, Characterization, Properties, and Applications
Germany : WILEY-VCH, 2014. 265 p. ISBN: 978-3-527-33634-0
- [6] *Yuanbo Zhang*
Electronic Transport in Graphene
Thèse de doctorat, 86p. University of Columbia, 2006
- [7] *Arthur France-Lanord*
Transport électronique et thermique dans les nanostructures
Thèse de doctorat, 131 p. Université de Paris-Saclay, 2016
- [8] *Mahmood Aliofkhazraei, Nasar Ali, William I. Milne, Cengiz S. Ozkan, Sanislaw Mitura, Juana L. Gervasoni*
Graphene Science Handbook : Electrical and Optical Properties
USA : CRC PRESS, 2014, 700 p. ISBN: 978-1-4665-9132-5
- [9] *Christopher S. Allen et Jamie H. Warner*
Properties of Graphene
UK : Elsevier Ink. 2013. 450 p. ISBN: 978-0-12-394593-8

- [10] *L. A. Falkovsky*
Optical Properties of Graphene
Journal of Physics, Russia, 2008
- [11] *Feng Wang et Sufei Shi*
Optical Properties of Graphene
Cambridge University Press, p. 38-51, 2017
- [12] *Alicja Bachmatiuk*
Raman Spectroscopy
Germany : Elsevier Ink. 2013. 450 p. ISBN: 978-0-12-394593-8
- [13] *Jamie H. Warner*
Graphene Fundamentals and Emergent applications
UK : Elsevier Ink. 2013. 450 p. ISBN: 978-0-12-394593-8
- [14] *L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus et M.S. Dresslhaus*
Raman spectroscopy in Graphene
Physics Report, Vol. 473, p. 51-87, 2009
- [15] *Mahmood Aliofkhazraei, Nasar Ali, William I. Milne, Cengiz S. Ozkan, Sanislaw Mitura, Juana L. Gervason*
Graphene Science Handbook : Applications and Industrialization
USA : CRC Press, 2014. 461 p. ISBN: 978-1-4665-9134-9
- [16] *M. Born, J.R. Oppenheimer*
Quantum mechanics
Annals of Physics Vol. 84, p. 457-484, 1927
- [17] *D.R. Hartree*
The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field
Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 24, p. 426-437 ,1928
- [18] *V. Fock*
Méthode d'approximation pour résoudre le problème de la mécanique quantique à corps multiples
Zeitschrift für Physik Vol. 61, p. 126-148 ,1930
- [19] *L.H. Thomas*
The calculation of atomic field
Proceedings of the Cambridge Philosophical Society Vol. 23, p.542, 1926
- [20] *E. Fermi*
Une méthode statistique pour déterminer certaines propriétés de l'atome et leur application à la théorie du système périodique des éléments
Zeitschrift für Physik Vol. 48, p.73 ,1928

- [21] *P. Hohenberg, W. Kohn*
Inhomogeneous Electron Gas
Physical Review Vol. 136, B 864-871, 1964
- [22] *W. Kohn, L.J. Sham*
Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects
Physical Review Vol. 140, A 1133-1138, 1965
- [23] *W. Kohn, L.J. Sham*
One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas
Physical Review Vol. 145, p. 561-567, 1966
- [24] *J.P. Perdew and al.*
Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas
Physical Review Vol. 56, p. 7018-7021, 1992
- [25] *J.P. Perdew and al.*
Generalized Gradient Approximation Made Simple
Physical Review Letters Vol. 77, p. 3865-3868, 1996
- [26] *S. Cottenier*
Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods : a step by step introduction
Belgique, 2002, ISBN 90-807215-1-4
- [27] *O.K. Andersen*
Linear methods in band theory
Physical Review Vol. 12, p. 3060-3082, 1975
- [28] *P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch*
QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials
Journal of Physics : Condensed Matter Vol. 21, 2009
- [29] *P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks*
<http://www.wien2k.at/>

- [30] *D. J. Siegel, L. G. Hector, Jr., and J. B. Adams*
Electronic structure : wide-band, narrow-band, and strongly correlated systems
Physical Review Vol. 67, 2003
- [31] *F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz*
Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional
Physical Review Vol. 75,115131, 2007
- [32] *T.H. Fischer, J. Almlöf*
General methods for geometry and wave function optimization
The Journal of Physical Chemistry Vol. 96, p. 9583-9585, 1992
- [33] *F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, et A. C. Ferrari*
Graphene photonics and optoelectronics
Nature Photonics, Vol. 4, N 9, p. 611-622, 2010
- [34] www.newtondesk.com/gadolinium-gd-element-64-of-periodic-table/
- [35] *F.D. Murnaghan*
The compressibility of media under extreme pressure
Proceedings of the National Academy of Sciences Vol. 30, p. 244-247, 1944