



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

THÈME

Etude des propriétés physiques du graphène ;
Calcul ab initio

Soutenu le : 07/11/2021
Préparé par : Seghour Djoudi

Devant le jury :

Président :	AKMOUM Khemisti	MCB	Univ de BBA
Rapporteur :	MOULA Baghdadi	MCB	Univ de BBA
Examineur :	LEBGA Noudjoud	MCA	Univ de BBA

Année Universitaire 2020-2021

SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
Chapitre I:Généralité Sur le graphène	
I-1-Introduction.....	02
II- Structure cristallographique.....	02
III-Structure de bande du graphène.....	05
IV-Structure électronique.....	05
IV-1- Hybridation sp^2	05
IV-2-Liaison σ	06
IV-3-Liaison π	07
V- La production du graphène.....	08
VI-Méthodes de préparation du graphène.....	08
VII-Les propriétés du graphène.....	09
VII -1-Les propriétés optiques du graphène.....	10
VII -2-Les propriétés de résistance mécanique du graphène.....	10
VII -3- Les propriétés de la conductivité thermique.....	10
VIII - Les applications du graphène.....	11
Chapitre II : DFT et Pseudo Potentiel	
I-Théorie De La Fonctionnelle de La Densité.....	13
I-1-Équations de Kohn et Sham.....	13
I-2Approximation de la densité locale (LDA).....	14
I-3 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	15
Conclusion.....	16
II-Pseudo potentiels.....	17
II-1-Introduction.....	17
II-2-Les méthodes de pseudo-potentiel.....	18
III- Les types de pseudo-potentiel.....	18
III-1-Les pseudo-potentiels à norme conservée.....	18
III-2-Pseudo-potentiel ultra-doux ou ultra-soft.....	19
Chapitre III: Résultats et Discussion	
I-Le code-SIESTA-.....	20
I-1-Introduction.....	20
II-Description du code SIESTA.....	20
III-Exécution Du Programme.....	21

IV- Fichier Des Données D'entrée.....	22
IV-1-Le Fichier D'entrée(FDF).....	22
IV-2-Le Fichier Pseudo Potentiel.....	22
V-Exécution de SIESTA.....	22
VI-Fichier OUT.....	22
VII-Les propriétés de code.....	23
VIII- Les tests de convergence.....	23
VIII-1-Le rayon de coupure.....	23
VIII-2-Le Point K.....	24
IX-Résultats et discussions.....	24
IX-1-Propriétés structurales.....	25
IX-2-Propriétés électroniques.....	27
Conclusion Générale	30

Liste Des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre de Figure</i>	<i>Page</i>
Figure I-1	Structure atomique d'un empilement de trois couches de graphène. [1]	03
Figure I-2	structure en nid d'abeille.[3]	04
Figure I-3	représentation de la première zone de Brillouin dont le cône de Dirac est situé aux points K et K'. [3]	05
Figure I-4	structure cristalline du graphène. [1]	06
Figure I-5	Illustration de la formation de liaison σ . [1]	06
Figure I-6	Illustration de la formation de la liaison π (A), (B) et(C) entre deux atomes de carbone. (D), (E) Dans une structure hexagonale de graphène. [1]	07
Figure I-7	Illustration schématique des principales configurations expérimentales pour la production du graphène. [2]	08
Figure I-8	a) transistor à base de graphène. b) image par microscopie à balayage d'un transistor à base de graphène. [1]	11
Figure I-9	Vue d'ensemble des applications du graphène[1]	12
Figure-III-1	Rayon de coupure en fonction de l'énergie.	23
Figure-III-2	les pointK en fonction de l'énergie.	24
Figure III-3	Maile élémentaire du graphène.	25
Figure III-4	la structure du graphène.	26
Figure III-5	la densité d'états en fonction de l'énergie.	28

Introduction Générale

La physique des matériaux est une science qui s'intéresse à l'étude des propriétés physiques et la prévision des caractéristiques qui peuvent être utilisées dans certaines applications dans les différents domaines de notre vie quotidienne. L'étude de telles propriétés nécessite la maîtrise d'outils théoriques et techniques tels que les codes de simulation.

Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérats, dont au moins 50% des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présente des propriétés spécifiques d'échelle nanométrique. Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels. Les nanotubes de carbone, vu leurs propriétés mécaniques, électroniques, piézoélectriques... etc. exceptionnelles font partie d'une catégorie d'objets à part tant leur potentiel d'applications est très vaste.

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone repartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille, Le graphène est constitué d'une seule couche d'atomes de carbone. En termes simples le graphène est une couche mince de carbone pur. Il s'agit d'une seule couche d'atomes de carbone étroitement liée qui sont liées dans un treillis en nid d'abeille hexagonal. Le graphène s'est vite avéré être un matériau fascinant, aux propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles.

La théorie de base utilisée dans ce travail est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. qui donne de très bons résultats pour une grande variété de systèmes, est tout à fait adaptée. Il s'agit d'une approche statistique permettant d'obtenir une approximation de la distribution électronique autour d'un atome.

Nous avons choisi d'utiliser le code SEISTA qui emploie la DFT combinée avec les pseudo-potentiels. Ce code est caractérisé par son utilisation simple est rapide ainsi que par ces résultats précis dans le domaine de la physique des matériaux. Le code SIESTA présente un moyen rapide, exacte et moins coûteux pour la détermination des différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux.

Dans ce travail nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du graphène par l'utilisation du code Siesta. Nous l'avons divisé en trois chapitres en plus d'une introduction et une conclusion générale. Le premier chapitre contient une description du graphène ; sa définition, sa forme, ses propriétés et ses applications.

Le second chapitre est consacré à la représentation de la base théorique qui contient deux grandes théories : la DFT et les pseudo-potentiels.

Dans le troisième chapitre nous exposerons nos résultats avec une brève discussion.

Ce travail s'achèvera par une conclusion générale.

I- Introduction

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue la brique élémentaire de nombreuses autres formes (allotropies) du carbone [1]. Le graphène est constitué d'une seule couche d'atomes de carbone. En termes simples le graphène est une couche mince de carbone pur. Il s'agit d'une seule couche d'atomes de carbone étroitement liée qui sont liées ensemble dans un treillis en nid d'abeille hexagonal. En termes plus complexes, il s'agit d'une allotropie de carbone dans la structure d'un plan d'atomes liés sp^2 avec une longueur de liaison moléculaire de 0,142 nm. Ainsi, les couches de graphène empilées les unes sur les autres forment du graphite [2]. Le graphène s'est vite avéré être un matériau fascinant, aux propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles [1]. Le graphène a été isolé expérimentalement pour la première fois, en 2004, à partir du graphite et sa découverte a déclenché un énorme intérêt de la recherche scientifique sur le plan fondamental et appliqué. Il a attiré l'intérêt en raison de ses propriétés physiques exceptionnelles et fascinantes, dont on cite ; l'effet Hall quantique à température ambiante, et une très grande mobilité de charges, et à une haute conductivité électrique, et une résistance mécanique excellente et une bande interdite modifiable [3]. En effet le graphène est un nouveau matériau qui présente des structures chimiques intéressantes ; faisant de lui un matériau d'intérêt comme électrode photo-active dans les cellules photovoltaïques ; dans les transistors MOSFET (dans des parties sensibles) et d'autres composants électroniques

Des feuilles de graphène ont été séparées par André Geim et Kanstantine Novoslov ce qui a dirigé la science vers de nouvelles études et de diverses recherches qui ont conduit par la suite à des améliorations et inventions dans l'électronique d'aujourd'hui [3]. Le graphène comme objet théorique a été étudié depuis plus de 60 ans comme point de départ pour les calculs des propriétés électroniques du graphite et plus tard des autres formes en hybridation sp^2 du carbone, la structure électronique exotique de ce matériau était bien connue, mais on ignorait s'il pouvait être stable dans les conditions ambiantes [4].

II- Structure cristallographique

Le graphène d'un point de vue théorique est un système électronique bidimensionnel parfait. Il existe deux types de carbone type A type B chaque type a son environnement différent de l'autre. On peut classer les atomes de Carbone en deux formes selon la position des trois atomes de carbone qui l'entourent [3]. Dans le graphite, chaque atome de carbone est lié à trois atomes de

carbone par des liaisons covalentes, a est la distance entre deux atomes de carbone voisins est approximativement de 1.42 \AA . Cette est la plus grande entre les plans et la plus faible. La distance entre les plans atomique est de type Van Der Waals et est de 3.35 \AA .

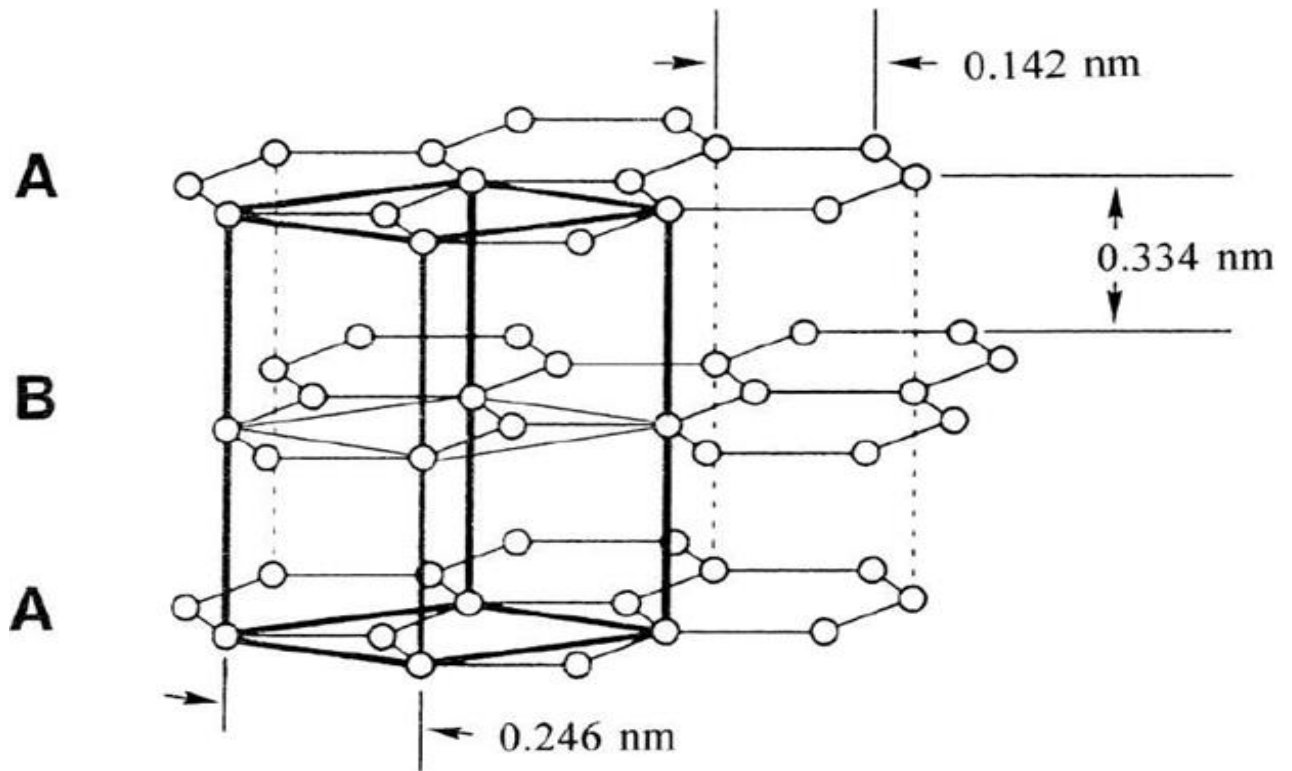


Figure I-1 : Structure atomique d'un empilement de trois couches de graphène [1]

Le réseau de Bravais du graphène est hexagonale avec un motif contenant deux atomes A et B par une maille élémentaire, on définit les deux vecteurs de base comme. [1]

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \sqrt{3} \vec{e}_1 \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \sqrt{3} \vec{e}_2$$

Le paramètre de maille de graphène :

$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} a = 1.42 \text{ \AA}$. Ou a est la valeur de la longueur de la liaison entre deux atomes de carbone, les vecteurs de base dans l'espace réel est définis comme suit :

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

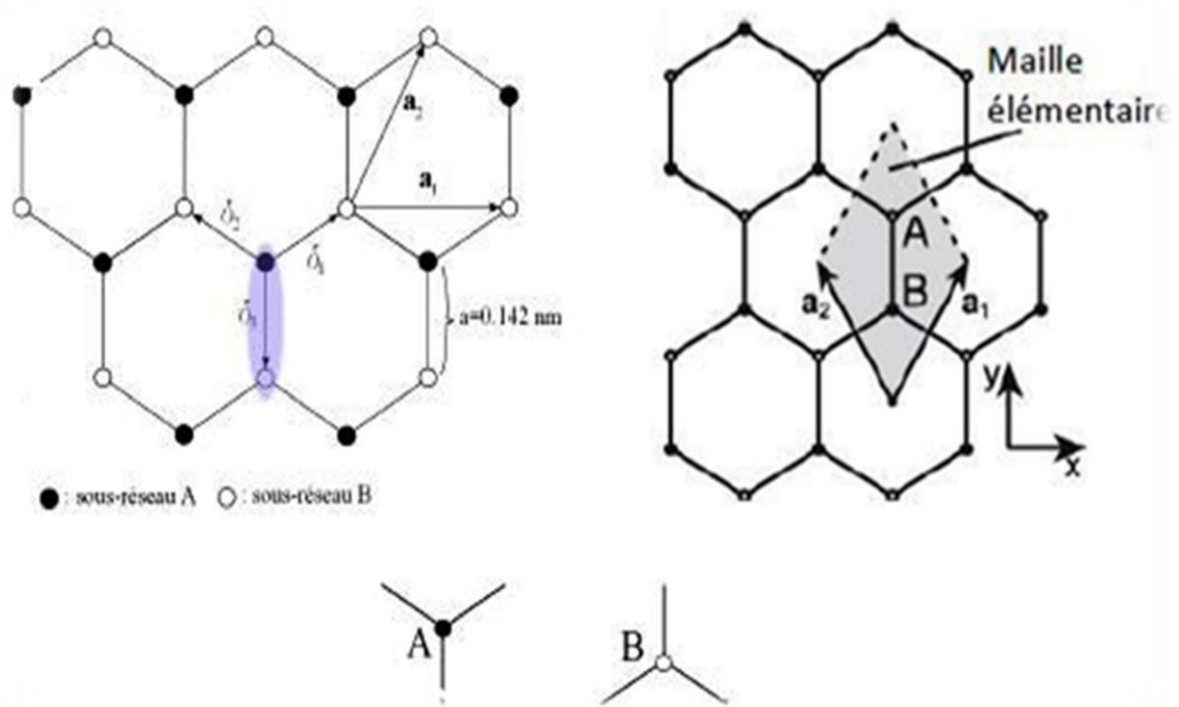


Figure I-2 : structure en nid d'abeille [3]

Dans l'espace réciproque, les vecteurs de base b_1 et b_2 sont écrit comme suit :

$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad b_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{-2\pi}{\sqrt{3}a} \right)$$

La présence de deux atomes dans la maille élémentaire, entraîne l'existence de deux points non équivalents K et K'. Ils sont situés aux extrémités de la zone de Brillouin, leurs coordonnées dans l'espace réciproque sont :

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

Ces points ont une grande importance dans l'étude des propriétés électroniques du Graphène. Le transport électronique est régi par les porteurs de charge dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi. Ainsi, l'ensemble des résultats qui seront présentés ici seront basés sur la structure de bande au voisinage des points K et K'. [3]

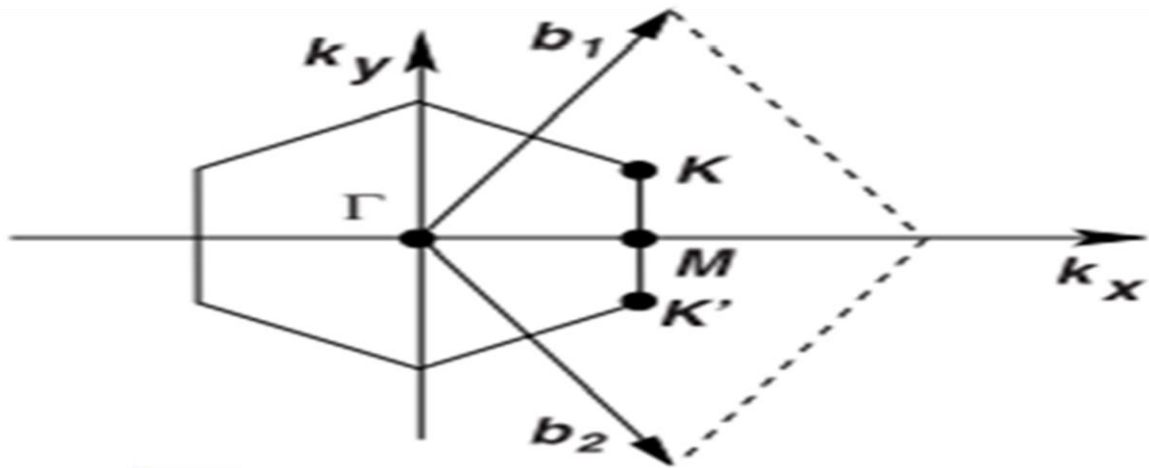


Figure I-3: représentation de la première ZB dont le cône de Dirac est situé aux points K et K' [3]

III-Structure de bande du graphène

L'hybridation sp^2 des atomes de carbone est responsable des liaisons σ entre les atomes de plan pour assurer la cohésion de la feuille de graphène. Pourtant le théorème de Mermin-Wagner assure qu'aucune structure à deux dimensions n'est stable, pas de stabilisation. Le graphène assure sa stabilité par formation des ondulations moyennes de $\frac{1}{2}$ nanomètres.

Le quatrième électron de valence se trouve dans l'orbitale p_z et fait un angle de 90° avec le plan du graphène. Il existe un recouvrement de ces orbitales p_z qui forment une liaison π plus faible que la liaison σ .

C'est cette liaison qui est à l'origine de la cohésion entre les différentes feuilles de graphène constituant le graphite. Cette liaison est également à l'origine des bandes de conduction π qui sont responsables de la conductivité électronique du graphène. [5]

IV-Structure électronique

IV-1- Hybridation sp^2

Chaque atome de carbone possède six électrons autour du noyau, ces électrons occupent les orbitales $1s^2 2s^2 2p^2$. Les deux électrons $1s^2$ sont fortement liés au noyau, les autres électrons ce sont les électrons de valence, Ces électrons interviennent dans la liaison chimique et jouent un rôle très important d'une part dans les propriétés chimiques du matériau et d'autre part dans ces propriétés électriques. Un électron d'orbitale 2S et deux électrons d'orbitale 2P forment l'hybridation responsables sp^2 pour des liaisons sur le plan. [1]

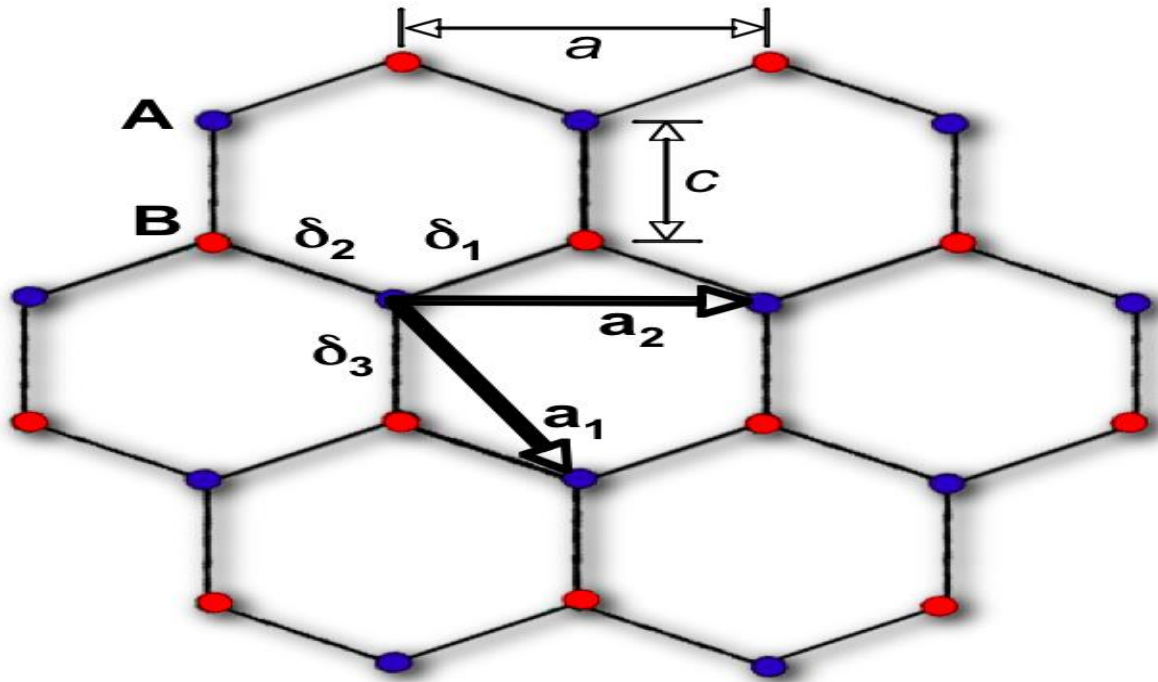


FIGURE I-4 : structure cristalline du graphène [1]

IV-2-liaison σ

Une combinaison linéaire des trois orbitales de valence $2S$, $2P_x$ et $2P_y$ va donner trois orbitales hybrides notés sp^2 pointant dans les trois directions du triangle équilatéral, ces trois orbitales hybrides forment les trois liaisons σ ; ces liaisons sont fortes ce qui donne et assure une bonne stabilité mécanique du graphène.

La liaison formée par le recouvrement axial d'orbitale est très énergétique ($> 348\text{KJ/mol}$). De ce fait, Il est très difficile de la dissocier, ce qui implique est conclu que le graphène est chimiquement inerte. [1]

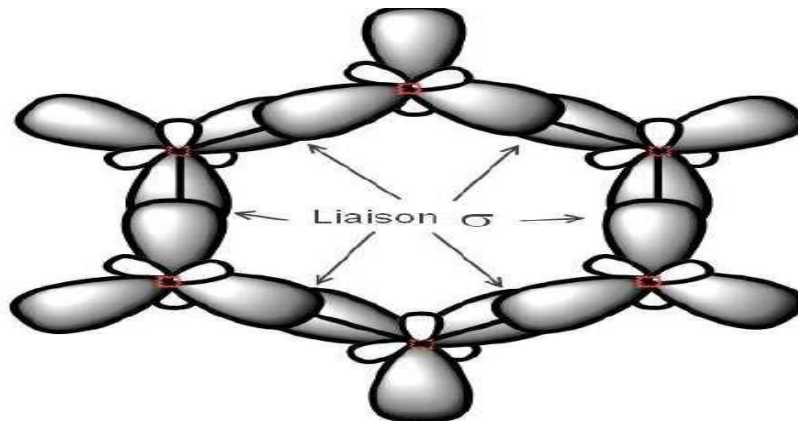


Figure I-5: Illustration de la formation de liaison σ [1]

IV-3-Liaison π

L'orbitale $2P_z$ non utilisée pas pour former les orbitales SP^2 assure la formation de la liaison π supplémentaire. Cette orbitale π est perpendiculaire aux plans des trois orbitales sp^2 et elle est responsable de la conduction électrique dans le plan est des liaisons très faibles.

Pour chaque atome de carbone présent dans la feuille de graphène il y a un électron libre impliqué dans la conduction. [1]

Le faible recouvrement de ces orbitales implique que la liaison formée est moins énergétique (250 KJ/mol). De ce fait, elle est très facile à casser, c'est grâce à ce phénomène que les électrons de cette orbitale sont quasiment libres à se déplacer. Alors le graphène est un matériau de type gaz d'électron 2D naturel, qui rend la possibilité de fabriquer des transistors fonctionnant à haute fréquence. [1]

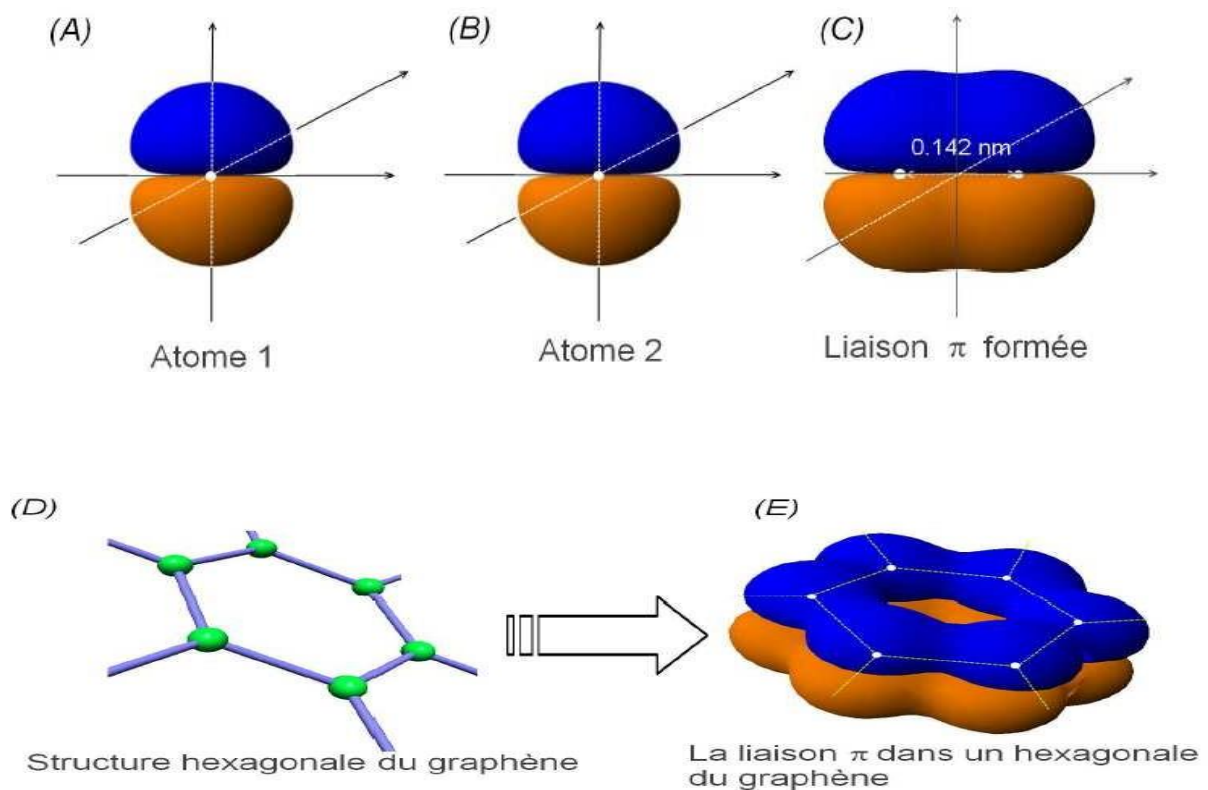


Figure I-6: Illustration de la formation de la liaison π (A), (B) et (C) entre deux atomes de carbone. (D), (E) Dans une structure hexagonale de graphène [1]

V- La production du graphène

Une petite introduction représentant la production du graphène. Pour produire le graphène on a les principes de configuration d'un graphène ce sont a) clivage micromécanique, et b) la liaison anodique, et c) Photo exfoliation, et d) liquide d'exfoliation de phase, et e) la croissance de SiC, ce qui laisse une surface riche en C formant graphène, et f) la précipitation à partir de carbone contenant le substrat métallique, et g) procédé CVD, h) moléculaire d'épitaxie de faisceau, les sources de carbone différentes et des substrats (à savoir SiC, Si, etc.) peuvent être exploitées, enfin i) la synthèse chimique en utilisant du benzène comme blocs de construction.

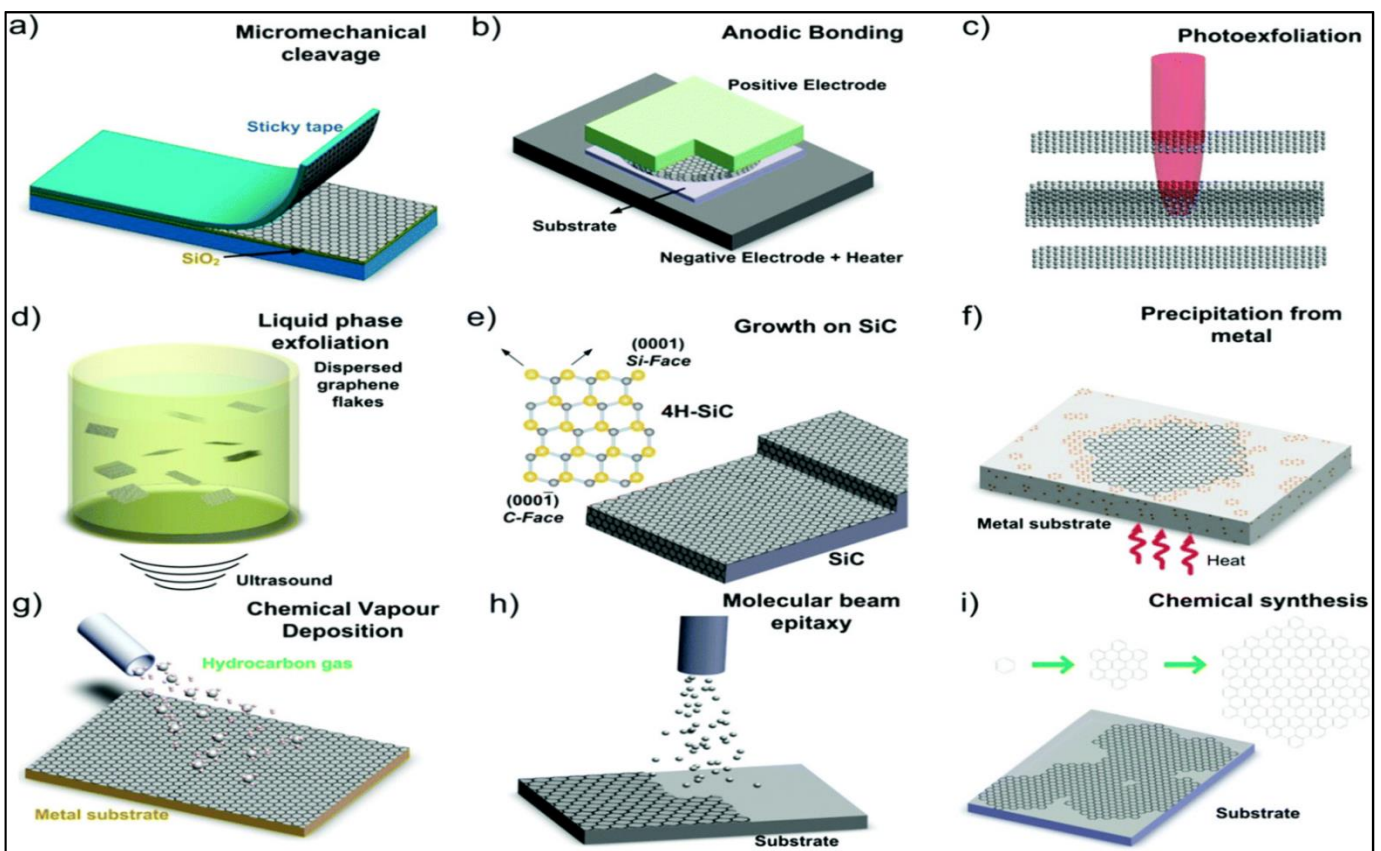


Figure I-7 : Illustration schématique des principales configurations expérimentales pour la production du graphène. [2]

VI-Méthodes de préparation du graphène

Les procédures ont été proposées pour la préparation du graphène, la méthode est seulement applicable à l'échelle du laboratoire. Le graphène est constitué d'une seule couche d'atomes de carbones organisés en nid- d'abeilles hexagonal sp². [2]

Le tableau I -1 : suivant présente une comparaison entre plusieurs méthodes de la préparation du graphène [2]

Les méthodes	Les avantages	Les inconvénients	La qualité du Graphène
Oxyde de graphène (méthode de Hummers) (Marcano et al. 2010)	Production à grande échelle.	Coûteuses et nuisibles.	Production en masse des matériaux à base du graphène. Qualité moyenne de la déposition des couches du graphène.
Exfoliation micromécanique de graphite (scotch tape) (Geim et Novoselov, 2007; Ruiz-García et al., 2014a).	Extrêmement utile pour des études fondamentales	Inapplicable pour la production au niveau industriel	Conduire à des couches simples et de hautes qualités de graphène.
Exfoliation par irradiation de graphite (Hernandez et al. 2008)	Une alternative efficace pour la production au niveau industriel	Limiter à la préparation des composites à base du graphène	La production uniforme des nano feuilles du graphène (NSG) n'est pas assurée.
Dépôt chimique en phase vapeur (Kim et al. 2009; Li et al. 2009)	Pour le moment, offre la meilleure fabrication du graphène	La fabrication du matériau prend beaucoup, ainsi des équipements coûteux ont nécessaires.	La meilleure méthode, un contrôle précis des nombres de couches du graphène et un bon contrôle de la taille du graphène.

VII-Les propriétés du graphène

Le graphène présente des propriétés inhabituelles, le très important est que ces propriétés viennent répondre à un certain nombre de défauts présents dans les autres matériaux, comme les nanotubes, le graphite.... [1] .On définit quelque propriété du graphène.

VII-1-Les propriétés optiques du graphène

Une monocouche de graphène possède, expérimentalement une transmittance de 97.7% dans le domaine visible, soit une opacité de 2.3%. Théoriquement, la transmittance optique T est totalement en accord avec le résultat expérimental, elle est définie par l'équation suivante :

$$T = \left(1 + \frac{1}{2\pi\alpha}\right)^{-2} = 97.7\% [3]$$

Ou α est la constante de structure fine

$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137}$, est e la charge électronique, C La vitesse de la lumière et h la constante de Planck [3]

Les propriétés optiques du graphène sont plus fascinantes que les propriétés électroniques des quelles elles découlent. D'une part, la physique du système fait en sorte que l'absorption de la lumière sur une large gamme d'énergie peut être décrite en termes de constantes fondamentales. Des mesures ont montré que le graphène atténue la lumière visible d'environ 2.3%, c'est une diminution substantielle pour une seule couche atomique de matériau. [1]

VII -2-Les propriétés de résistance mécanique du graphène

La première mesure sur les propriétés mécaniques a été publiée en 2008. Le graphène a présenté un grand intérêt en raison de ces propriétés électroniques, mais il est aussi très remarquable en ce qui concerne ses propriétés mécaniques, ces propriétés découlent des liaisons covalentes qui sont formées entre les atomes de carbone, Les propriétés de résistance mécanique parlent d'une force de rupture de l'ordre de $40Nm^{-1}$, le graphène a une excellente stabilité, ce matériau est 100 fois plus résistant que l'acier. [1]

En plus de sa résistance mécanique, il a la particularité d'être le matériau le plus élastique avec une élasticité égale à 0.5 (Tpa), donc il peut être plié puis déplié. [1]

VII-3- Les propriétés de la conductivité thermique

Le graphène est connu comme un cristal bidimensionnel, il est doté d'une conductivité thermique qui dépasse celle du diamant. L'absence des interactions avec les autres couches fait augmenter la conductivité thermique à $5000 \text{ w m}^{-1} \text{ k}^{-1}$, Récemment une étude a montré qu'une monocouche de graphène exfoliée sur du silicium peut maintenir une conductivité thermique supérieur a celle de cuivre, c'est est le meilleur conducteur thermique connu à ce

moment. On peut cependant prévoir que les propriétés thermiques remarquables du graphène permettront de mieux contrôler et mieux optimiser les flux thermiques. [1]

VIII - Les applications du graphène

Le domaine d'application est obligé à trouver une alternative technologique nouvelle comme l'utilisation de graphène sous forme de nano ruban (GNR). Le graphène peut être utilisé comme interconnexions dans les circuits intégrés suite à sa bonne conductivité électronique et sa bonne conductivité thermique.

D'ailleurs, en 2010 des chercheurs du laboratoire IBM à New York ont annoncé la fabrication d'un transistor de graphène pouvant fonctionner à 100GHZ, Alors que la performance maximale d'un transistor de silicium de même dimension est d'environ 40 GHZ. [1]

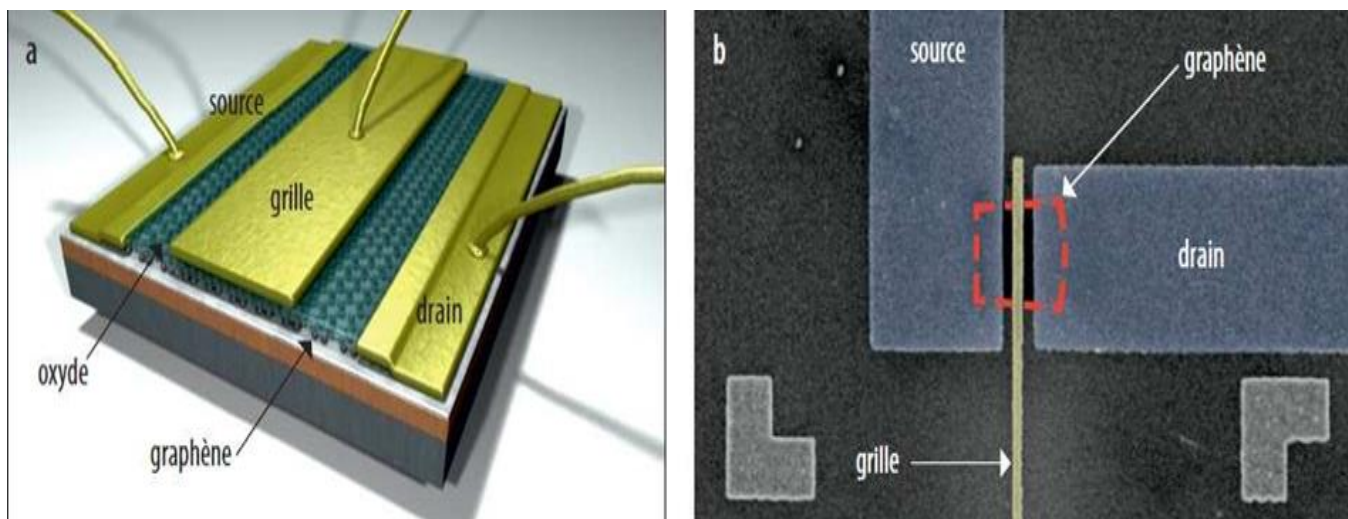


Figure I-8 : a) transistor à base de graphène. b) image par microscopie à balayage d'un transistor à base de graphène [1]

Dans le transistor à base de graphène la conduction électrique entre le drain et la source peut être contrôlée, en appliquant une tension sur la grille qui modifie la densité des porteurs mobiles du graphène. [1]

Le graphène, avec la vaste gamme de propriétés électrochimiques uniques et hautement souhaitable qu'il offre, ouvre les portes vers des applications électrochimiques comme des supers condensateurs, des batteries de Lithium ainsi que des circuits informatiques (Liu et al., 2012) et

des applications dans le domaine de construction comme le renforcement des bâtiments avec des matrices polymères à base du graphène.

Outre ses nombreuses propriétés pour l'électronique, les applications du graphène sont pratiquement infinies. La figure I-9 montre quelques applications du graphène dans différents secteurs allant de la Conductrice à des capteurs chimiques, des dispositifs émettant de la lumière, les composites, l'énergie, les écrans tactiles et de l'électronique haute fréquence. [1]



Figure I-9 : Vue d'ensemble des applications du graphène [1]

I-Théorie De La Fonctionnelle de La Densité

En 1927, Thomas et Fermi développent un premier modèle de la DFT. Il s'agit d'une approche statistique permettant d'obtenir une approximation de la distribution électronique autour d'un atome. Le modèle ne tient pas compte des termes d'échange et de corrélation électronique ; ceci est l'approximation statistique inhérente au modèle limitant le degré de précision de l'approche. En 1954, Gaspar parvient à un résultat majeur, sensiblement semblable à la DFT moderne, à partir de l'approche de Hartree-Fock et Slater. L'article passe malheureusement inaperçu à l'ouest. Il faudra attendre le milieu des années 1960 pour que soient posées les bases théoriques de l'approche moderne de la DFT par Hohenberg, Kohn et Sham. [6]

Il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger de manière exacte pour un système à plusieurs électrons. Il faut donc utiliser une méthode nécessairement approximative mais la plus précise possible, contienne des moyens informatiques dont on dispose et des buts recherchés.

La Théorie De La Fonctionnelle de La Densité « en anglais : DFT Density Functional Theory », qui donne de bons et milliers résultats pour une grande variété de système, est tout à fait adaptée. Expliquons en quelques lignes en quoi consiste cette théorie qui a valu à W.Kohn le prix Nobel de chimie en 1998. [7]

I-1-Équations de Kohn et Sham

Étant donné que la forme de $T[\rho]$ et de $E_{ncl}[\rho]$ est inconnue, il est impossible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger multi électronique liée au système d'électrons en interaction. En 1965, Kohn et Sham proposent de réécrire la fonctionnelle $E[\rho]$ de la manière suivante : [6]

$$F[\rho] = T_0[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants, et $J[\rho]$ est la contribution classique à la fonctionnelle de l'interaction électron-électron. Évidemment T_0 n'est pas équivalente à l'énergie cinétique du système en interaction ; la différence des deux et la contribution non classique à l'interaction électron-électron composent un terme appelé énergie d'échange- corrélation E_{xc} : [6]

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_0[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho])$$

Autrement dit, contient la partie inconnue de la fonctionnelle un universelle $F[\rho]$.

Maintenant l'énergie totale du système en interaction :

$$E[\rho] = \int \rho(r)v_{Ne} + T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2)r_{12}d_{r1}d_{r2} + E_{xc}[\rho]$$

$$E[\rho] = \sum_1^N \int \sum_{A=1}^M \frac{Z}{r_1} |\Psi_i(r_1)|^2 d_{r_1} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \Delta^2 | \Psi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N |\Psi_i(r_1)|^2 + \frac{1}{r_{12}} d_{r_1} d_{r_2} + E_{xc}[\rho]$$

En appliquant le principe variationnel par rapport aux fonctions d'onde ψ_i , on arrive à un ensemble d'équations de Schrödinger mono électroniques appelées équations de Kohn et Sham :

$$(-\nabla^2/2 + v_s(r))\psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

v_s Représente le potentiel local fictif de Kohn et Sham, dans lequel se déplacent les fermions indépendants :

$$v_s(r_1) = \int \rho(r_2) r_{12} dr_{12} d_{r_2} + v_{xc}(r_1) - Z_A/r_{1A}$$

La résolution des équations de Kohn et Sham permet d'obtenir la densité électronique exacte du système, et par extension son énergie exacte. Pour ce faire, il faut cependant que le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} , la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité électronique. La forme pas connue, plusieurs approximations ont été développées successivement. [6]

I-2 Approximation de la densité locale (LDA)

La première approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation consiste à supposer le système comme étant un gaz uniforme d'électrons : un système dans lequel les électrons se déplacent dans une distribution de charges positives de manière à ce que l'ensemble soit neutre. Il s'agit de l'approximation de la densité locale, ou local density approximation en anglais (LDA). Elle fut introduite indirectement par Slater en 1951, avant que la DFT ne soit développée. Il fallut un certain temps avant que l'approximation introduite par Slater, une moyenne pondérée sur le terme d'échange de l'approche de Hartree-Fock, fut reconnue comme la LDA moderne. Les travaux de Gaspar sont également considérés comme absolument précurseurs. [6]

L'énergie d'échange-corrélation dans LDA s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) E_{xc}(\rho(r)) dr \quad \text{Avec} \quad E_{xc}(\rho(r)) = E_x(\rho(r)) + E_c(\rho(r)) + E_c(\rho(r))$$

L'énergie d'échange-corrélation, qu'on peut décomposer en deux parties. Il s'agit de l'énergie d'échange-corrélation par particule dans le cas d'un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$. La forme exacte de l'énergie d'échange, $E_x(\rho(r))$, a été obtenue par Bloch et Dirac à la fin des années 1920. Elle s'écrit :

$$X(\rho(r)) = -3/4 ((3\rho(r)/\pi)^{1/3})$$

LDA est exacte dans la mesure où la densité est élevée, ou lorsque la densité de charge varie lentement dans l'espace. Cette approximation donne d'excellents résultats, en dépit de sa très grande simplicité, notamment pour les matériaux faiblement corrélés comme les semi-conducteurs et les métaux simples. Ses inconvénients majeurs sont : une large surestimation de l'énergie de cohésion ou de l'énergie de liaison dans le cas des molécules, une sous-estimation systématique des longueurs de liaison, et une incapacité à décrire correctement les matériaux fortement corrélés comme les oxydes de métaux de transition.[6]

I-3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Afin de se rapprocher de la description du système réel, il convient d'aller au-delà de la LDA. D'une manière logique, cela peut se faire en incluant plus d'information à propos de la densité de charge réelle. Par exemple, l'approximation du gradient généralisé (generalized gradient approximation en anglais, soit GGA) consiste à prendre en compte le gradient de la densité électronique, $\nabla\rho(r)$, afin de décrire les hétérogénéités de la densité de charge réelle. On inclut ainsi une correction non-locale, et les fonctions d'échange-corrélation dépendent alors à la fois de la densité en chaque point. [6]

Dans l'approximation du gradient généralisée, l'énergie d'échange s'écrit généralement :

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \int F(s) \rho^{4/3}(r) dr$$

$$s(r) = \nabla\rho(r)/\rho^{3/4}(r)$$

$S(r)$ est une grandeur adimensionnelle appelée gradient de densité réduit. Différentes approches sont considérées pour la fonction $F(s)$, basées sur l'énergie d'échange des gaz rares, ou sur un développement en fonctions rationnelles des puissances de s . Les fonctionnelles GGA permettent d'obtenir de très bons résultats dans la description de l'état fondamental de molécules. [6]

II-Pseudo potentiels

II-1-Introduction

La technique du pseudo potentiel, introduite pour la première fois par Fermi (1934) s'est avérée très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Hellman a proposé par suite une approximation du pseudo potentiel utilisé dans les métaux alcalins. Plusieurs autres suggestions sont apparues dans la littérature des états solides mais c'est à partir des années cinquante que la théorie de la matière condensée a connu une évolution rapide. Le pseudo potentiel a été utilisé pour première fois en (1958) pour le calcul de la relation de dispersion $E(k)$ et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques. [9]

Le fait d'utiliser des pseudos potentiels permet d'utiliser une base plus restreinte ce qui réduit les temps de calcul, cette approximation est basée sur l'idée suivantes :

Les propriétés chimiques des atomes sont principalement déterminées par l'électron de valence tandis que l'électron de cœur restent chimiquement inertes .on n'a donc pas besoin de recalculer leur fonctions d'ondes lorsque l'atome est placée dans un cristal (approximation des cœurs gelés)

Les fonctions d'ondes des électrons de valence oscillent rapidement dans la région centrale de l'atome. Ces oscillations assurent l'orthogonalité aux orbitales de cœur mais n'influencent que très peu les propriétés chimiques de l'atome, le potentiel du au noyau et aux électrons profonds peut donc être remplacée par un pseudo potentiel variant plus lentement que le potentiel réel ce qui permet d'éviter ces nœuds dans la partie radiale de la fonction d'onde.

Un pseudo potentiel tient compte de toutes les interactions entre les électrons de valence et le cœur ionique. Il facilite la résolution numérique de l'équation de Schrödinger et abaisse le nombre d'ondes planes nécessaires pour représenter correctement les fonctions Bloch. [8]

Une variante de cette méthode appelée, méthode empirique du pseudo potentiel, utilise les données expérimentales telles que le spectre de réflexion ou encore le spectre de la partie imaginaire du constant diélectrique. [8]

II-2-Les méthodes de pseudo-potentiel

Deux variantes de cette méthode ont pris naissance :

1. la première, appelée méthode du pseudo-potentiel local, qui ne tient pas compte de l'effet du cœur ionique,
2. la seconde, appelée méthode du pseudo-potentiel non local, qui prend en considération l'effet du cœur ionique. [9]

III- les types de pseudo-potentiel

Il existe trois types de pseudo potentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients :

- 1-Les pseudo-potentiels à norme conservée introduit par Hamann et al.
- 2-Les pseudo-potentiels Ultra-doux introduit par Vanderbilt.

III-1-Les pseudo-potentiels à norme conservée

Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudos potentiels ab initio .Il a été étudié dans les années 1970, car il simplifie leurs applications et Les rend plus précis et transférable, un pseudo potentiel est construit à partir d'états atomiques pour être utilisé dans un solide. Comme l'énergie du système est une fonction de la densité, il est alors nécessaire pour décrire précisément que la pseudo-fonction d'onde au-delà du cœur généré la même densité que la varie d'onde. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique. Cette idée conduit à définir un ensemble de critères à la construction d'un bon pseudo potentiel « ab initio » [10] sont :

Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.

Les fonctions et la pseudo-fonction d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon r_c .

La charge intégrée dans la zone de cœur est conservée. [10]

III-2-Pseudo-potentiel ultra-doux ou ultra-soft

Dans le cadre des pseudos potentiels a norme conservée, on ne peut pas diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information et donc d'un temps de calcul assez élevé. En effet, une énergie de coupure très élevée est nécessaire pour d'écrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région de cœur, l'utilisation des pseudo potentiels a norme conservée est très couteuse, par contre le pseudo potentiel ultra-doux ne respectent pas la conservation de la norme ou les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur .C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés USPP (Ultra-Soft Pseudo Potentiel) , mais elles sont autorisées à être aussi lisses que possible à l'intérieur de r_c . Afin de permettre ce dernier point la contrainte de norme est abandonnée, leurs avantages principaux, par rapport à ceux norme conservée, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'onde planes inférieure et donc une énergie de coepure également très inférieure. [10]

Conclusion

La DFT est basée sur le théorème de Hohenberg et Khon qui affirme que toutes les prospérités physiques du gaz d'électrons ne dépendent que sa densité dans l'état fondamentale, une quantité qui peut être obtenue facilement dans le cadre du formalisme de Khon et Sham. [8]

La technique du pseudo potentiel, introduite pour la première fois par Fermi (1934.s'est avérée très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Hellman a proposé par suite une approximation du pseudo potentiel utilisé dans les métaux alcalins, Le fait d'utiliser des pseudos potentiels permet d'utiliser une base plus restreinte ce qui réduite les temps de calcules.

I-Le code-SIESTA-**I-1-Introduction**

Le code que nous avons utilisé 'SIESTA' (Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousands of Atoms) est un code informatique qui permet de résoudre les problèmes au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces problèmes sont en général relatifs aux propriétés de l'état fondamental, qui veut dire : un acronyme pour l'initiative pour des simulations électroniques avec des milliers atomes. C'est un code qui utilise une base localisée de pseudo-orbitales atomiques, notamment les combinaisons d'orbitales de types fonctions qui permettent d'obtenir un coût calculatoire linéaire avec le nombre d'atomes, rendant ainsi possible la simulation de système de taille importante. [11]

II-Description du code SIESTA

C'est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée celle des pseudo-potentiels très facile à utiliser et très efficace ce code est caractérisé par :

- Il emploie la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec un potentiel d'échange et de corrélation modélisé soit dans l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA).

- Il utilise des pseudo-potentiels sous la forme (Kleinman-Bylander) entièrement non local.

- L'ensemble de base est une combinaison linéaire très générale et flexible des orbitales atomiques.

- SIESTA est écrit en fortran 90 en particulier, la mémoire est assignée dynamiquement, tellement il n'est pas nécessaire recompiler le programme quand la taille de problème change.

[11]

Ce code permet de calculer généralement :

- les propriétés structurales.

- les propriétés électroniques et magnétiques.

- les propriétés optiques.

- l'énergie totale est partielle.

- les forces atomiques.
- les tenseurs des contraintes.
- le moment dipolaire électrique.
- la densité électronique.
- constante de la température de dynamique moléculaire.
- les populations atomiques, orbitales et l'énergie de Mulliken.

III-Exécution Du Programme

Le code SIESTA est un programme écrit dans un système de fichiers compatible avec le système d'exploitation LINUX.

Après avoir compilé le programme SIESTA afin de le rendre lisible et exécutable, ce programme sera prêt pour exécuter des calculs. L'utilisateur est invité, donc, à introduire des données nécessaires sur deux fichiers différents :

- Le fichier d'entrée FDF.
- Le fichier de pseudo potentiel de chaque espèce atomique présent dans le calcul. [11]

Après une exécution réussite du programme, l'utilisateur devrait avoir les fichiers suivants dans son dossier de calcul

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

IV- Fichier Des Données D'entrée

IV-1-Le Fichier D'entrée(FDF)

Le fichier d'entrée des données principales, qui sera lu comme entrée standard, et qui contient toutes les données physiques du système et les paramètres de la simulation à effectuer. Ce fichier est écrit dans un format spécial appelé FDF (Flexible Data Format). [11]

IV-2-Le Fichier Pseudo Potentiel

Les fichiers des pseudo-potentiels atomiques sont stockés soit dans des fichiers binaires (avec l'extension VPS) ou en format ASCII (avec l'extension PSF) et sont lus au début de l'exécution, pour chaque espèce définie dans le fichier d'entrée.

Les fichiers de donnée doivent être nommés .VPS ou PSF .ces fichiers sont générés par le programme <<atom>>. [11]

V-Exécution de SIESTA

Après avoir copié les deux fichiers d'entrée accompagnés de l'exécutable du programme dans un répertoire, l'utilisateur doit ouvrir un terminal de commandes dans lequel il introduit la commande suivante :

```
./siesta<graphene.fdf>graphene.out tel que : graphene est le nom de fichier. [11]
```

VI-Fichier OUT

Siesta est une méthode de calcul et le code informatique qui permet de résoudre les problèmes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est contient plus d'une déclaration du même paramètre de fichier FDF. La première chose bonne à savoir est que SIESTA toujours utilise une boîte de simulation.

La simulation commence après ce, le fichier out montre l'information des étapes de MD et les cycles de SCF en des descriptions de base de processus et les résultats sont présentés.

Le code SIESTA présente un moyen rapide, et moins coûteux pour la détermination des différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux. [11]

VII-Les propriétés de code

L'étude de différentes propriétés physiques (optiques, magnétiques et vibrationnelles) des matériaux avec SIESTA a été introduit récemment. En ce qui concerne notre travail, nous allons utiliser ce code pour l'étude des propriétés structurales et magnétique et électroniques. [12]

VIII- les tests de convergence

On a utilisé le diamant pour déterminer l'énergie de coupure « MESH CUTOFF » et le nombre de « POINTK » qui permet d'utilisée dans le calcul des propriétés du graphène

VIII-1-Le rayon de coupure

Nous avons calculer l'énergie du diamant en fonction du rayon de coupure entre 50ev (Ry) et 500ev (Ry), en prenant comme première étape le nombre de point k égale 1, les résultats sont maitre dans la figure 3-1

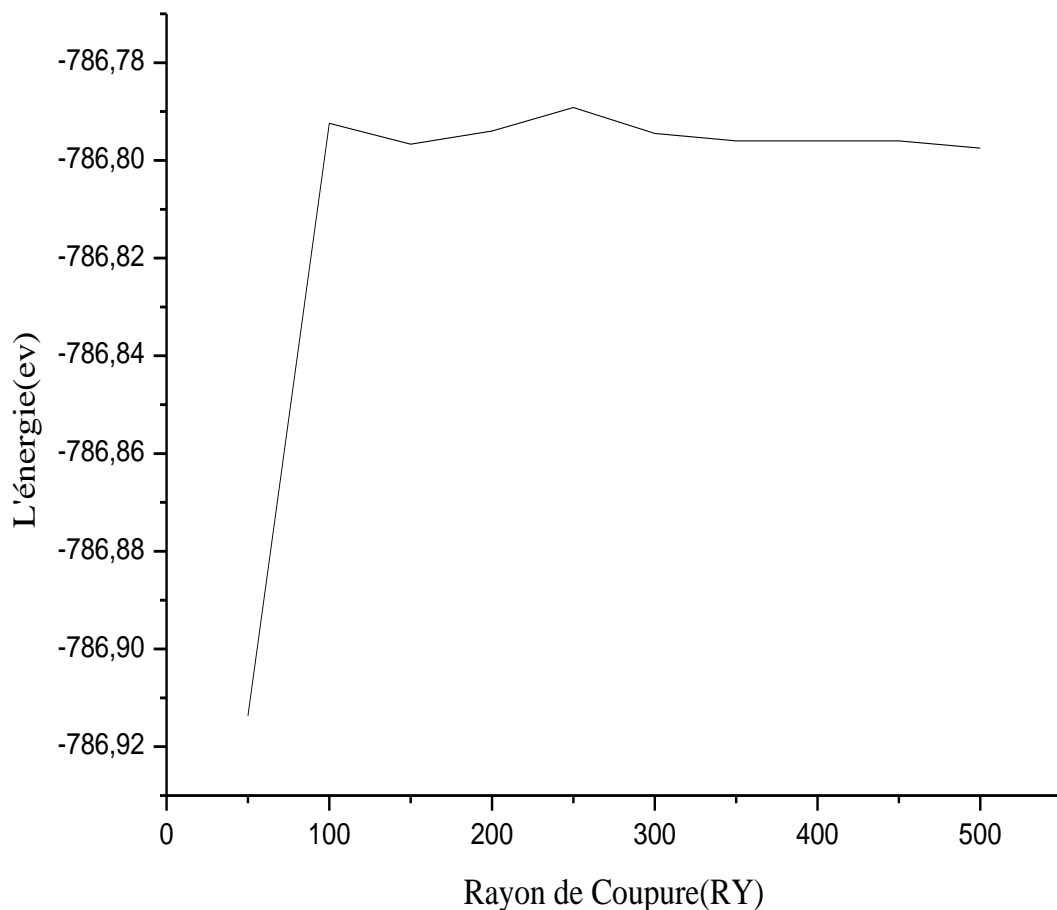


Figure-III-1- l'énergie en fonction de Rayon de coupure

VIII-2-Le nombre de Points k

Nous avons calculé l'énergie du diamant en fonction du pointK entre 2ev et 12ev en prenant le « MESH CUTOFF » 300ev on obtient les résultats mis sur la figure 3-2

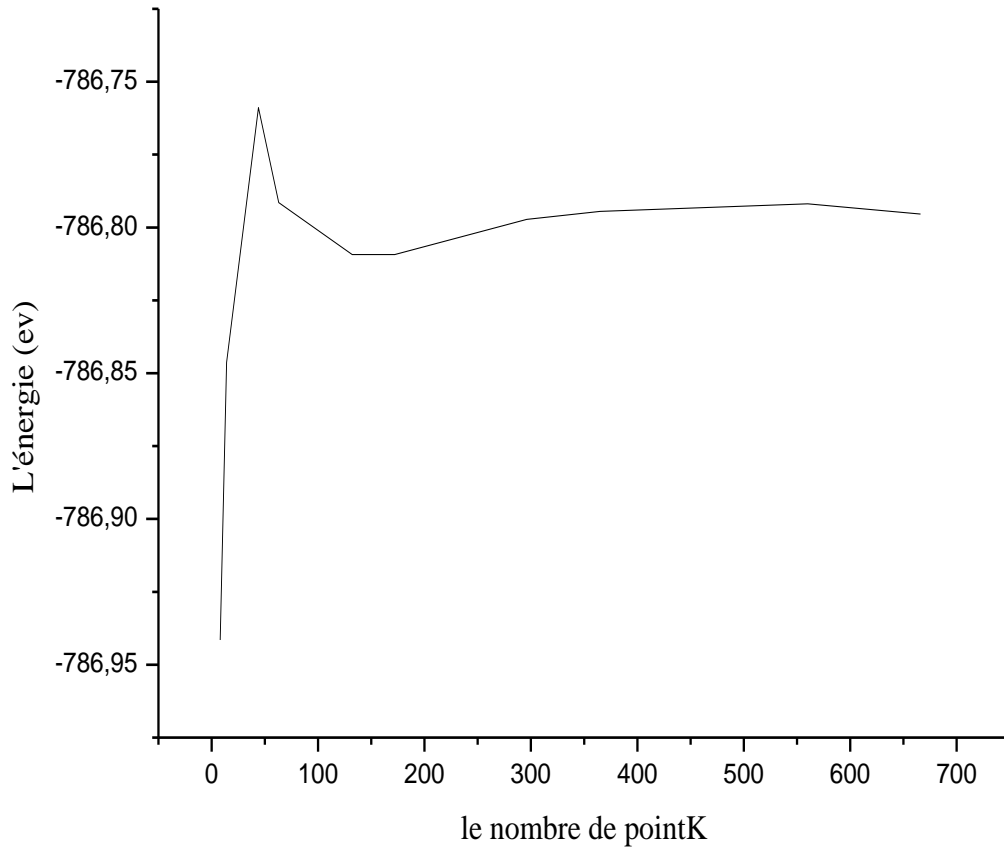


Figure-III-2- l'énergie en fonction des points k

IX-Résultats et discussions

Après avoir calculé les paramètres de convergence tels que le rayon de coupure et le nombre de points k, nous avons injecté ces paramètres dans le fichier d'entrée pour calculer les propriétés du graphène.

Après une exécution réussite, nous avons obtenu les résultats suivants :

IX-1-Propriétés structurales

La structure obtenue est tracée à l'aide d'un utilitaire de visualisation. Elle est représentée sur la figure III-3, est bien définie sur la figure III-4.

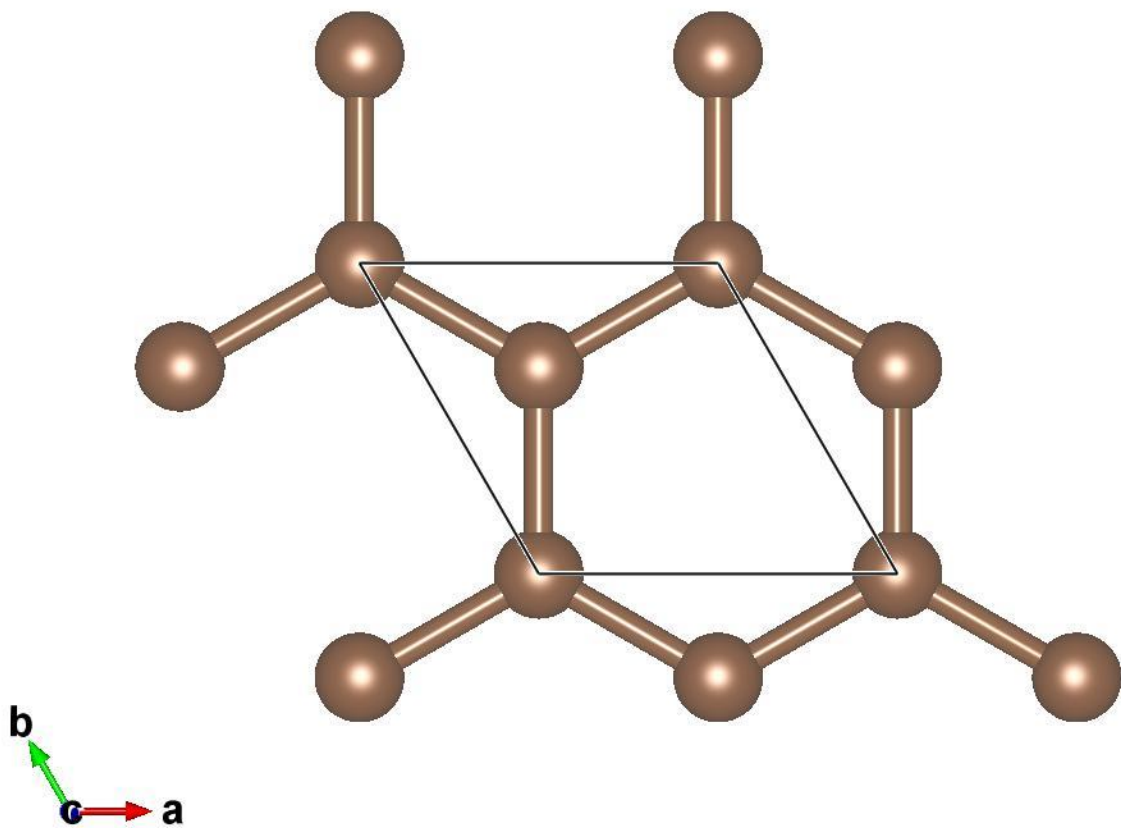


Figure III-3 Maille élémentaire du graphène

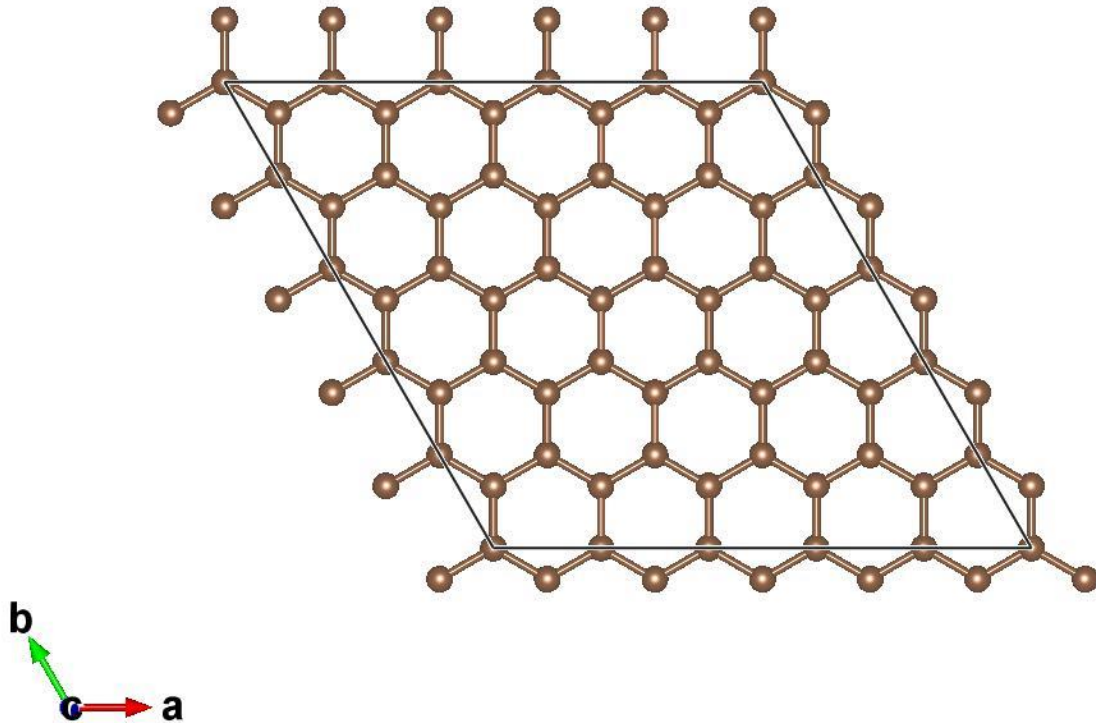


Figure III-4 la structure du graphène

Le graphène d'un point de vue théorique est un système électronique bidimensionnel parfait. Il existe deux types de carbone type A type B chaque type a son environnement différent de l'autre. On peut classer les atomes de Carbone en deux formes selon la position des trois atomes de carbone qui l'entourent.

Nous avons mesuré les distances interatomiques entre les rangées atomiques de cette structure, nous avons classés ces rangées en deux catégories **A** et **B**.

-La distance entre **A** et **A** est le paramètre de maille $a = 2.48 \text{ \AA}$ pas de liaison.

-La distance entre **B** et **B** est le paramètre de maille $b = 2.48 \text{ \AA}$ pas de liaison.

-La distance entre **A** et **B** est 1.43 \AA il y a une liaison.

-L'angle $\widehat{ABA} = 120^\circ$, et l'angle $\widehat{BAB} = 120^\circ$

-La diagonale principale égale 2.87 \AA des axes de symétrie.

-Groupe d'espace P1 c'est un ensemble d'opération symétrie qui caractérise le cristal étudié (graphène).

IX-2-Propriétés électroniques

Le graphène est un conducteur. L'une de ses propriétés spectaculaires est de posséder des électrons au niveau de Fermi dont la masse apparente est nulle ; il constitue ainsi le seul système physique faisant apparaître des fermions de masse nulle. Ce qui est d'un très grand intérêt pour la physique fondamentale. L'un des effets les plus frappants est l'apparition sous un champ magnétique d'un effet Hall quantique à température ambiante.

Le graphène est un excellent conducteur électrique, très résistant à la chaleur et transparent. La conductivité thermique est deux fois plus importante que celle du cuivre, tout en présentant une meilleure dissipation de la chaleur. Il pourrait permettre de faire des écrans flexibles et résistants, des feuilles de papiers électroniques et pourrait aussi intervenir dans la fabrication de capteurs solaires ou de batteries.

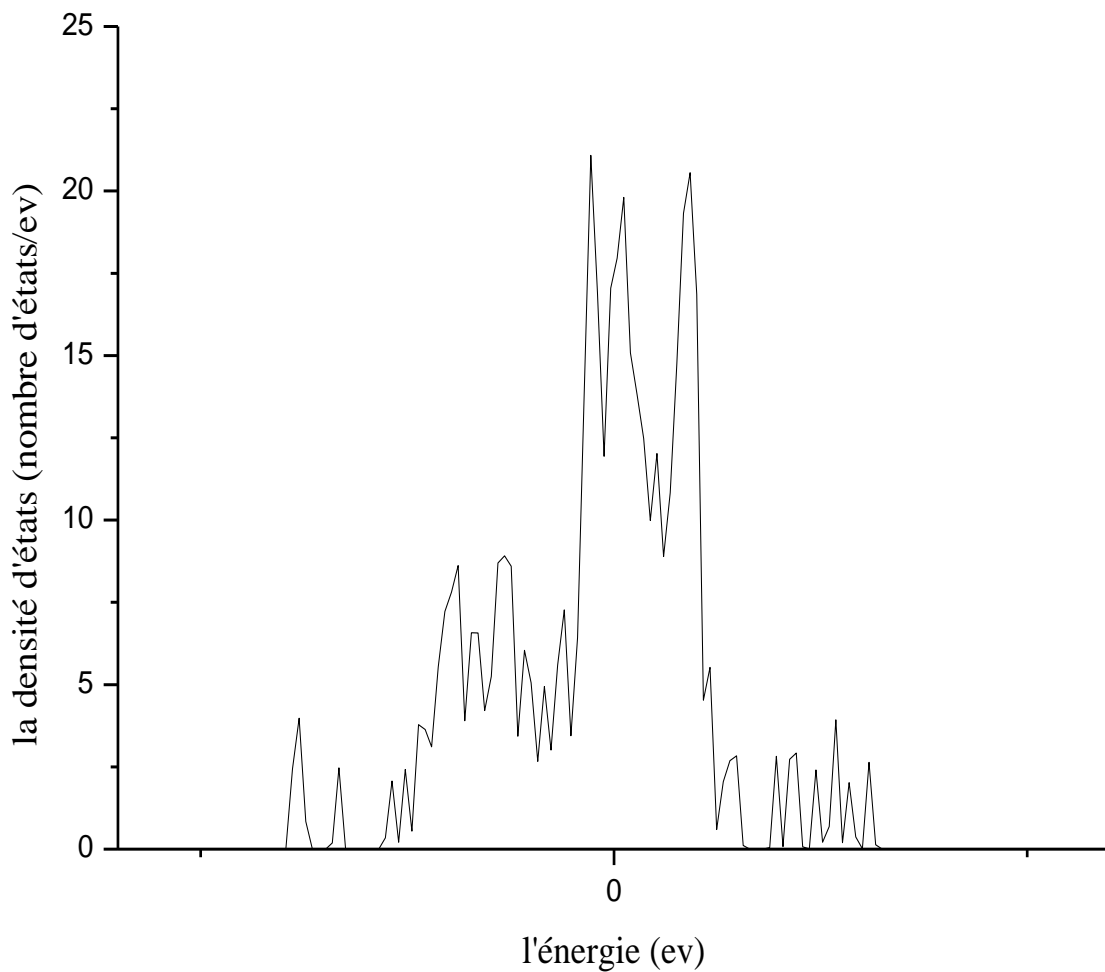


Figure III-5 l'énergie en fonction la densité d'états

IX-2-Propriétés magnétiques

Nous avons calculé le moment magnétique du graphène en introduisant une instruction dans le fichier (FDF)

L'instruction est la suivante

Spin polarized = true.

Après l'exécution du calcul dans le fichier OUT on lit la valeur du moment magnétique totale dans notre cas. Le moment magnétique du graphène est égal à $10.23\mu\text{B}$ ce qui confirme que ce matériau est un matériau magnétique.

Conclusion Générales

Dans ce travail, nous avons calculé quelques propriétés physiques du graphène. Le graphène est un matériau formé d'un plan d'atomes de carbones répartis sur une structure sous forme d'un nid d'abeille. Vu sa structure géométrique plane, il présente des propriétés physiques largement différentes de celles du matériau massif tridimensionnel.

La méthode suivie dans ce travail est un calcul *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec celle des pseudo-potentiels. Ces deux théories forment une base souvent utilisée dans ce type de calculs à cause de sa rentabilité et fiabilité.

Plusieurs codes de calcul sont actuellement disponibles et parmi ces codes nous avons choisi de travailler par le code espagnol SIESTA. C'est un code connu par sa simplicité d'emploi et ses résultats très précis. Notre choix repose sur le fait que ce code est spécialisé dans le calcul de la structure électronique des matériaux dont le nombre d'atomes peut varier entre un et quelques milliers ; les structures nanométriques font partie de cette classe.

La méthode suivie dans notre travail est divisée en deux parties. Dans la première partie nous avons cherché les paramètres de simulation tels que le rayon de coupure et le nombre de points *k*. Dans la deuxième partie nous avons implanté ces paramètres de convergence dans le fichier d'entrée du matériau étudié afin de calculer ses propriétés physiques.

Le premier objectif atteint dans ce travail est de savoir construire un fichier d'entrée pour un matériau qui a la particularité d'avoir une structure parfaitement planaire et par la suite d'exécuter un calcul permettant de prévoir des propriétés physiques de ce matériaux.

Le second objectif est de savoir des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ce matériau. Les résultats montrent que ces propriétés sont largement différentes de celles du même élément chimique lorsqu'il est dans son état tridimensionnel naturel.

Comme perspective à notre travail, nous souhaitons qu'il y ait une suite pour étudier d'autres propriétés telles les propriétés mécaniques et optiques.

Bibliographie

- [1]-Baghdadi farida, Master Académique Etude de graphène et de GrFET 2015/2016 Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [2]- Zakariae BOUSSABOUN Synthèse et caractérisation de nano composites d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure UNIVERSITÉ DU QUÉBEC 2016.
- [3]- OUAZAR Razika, LAHOUM Sylia, Le graphène et ses applications en électronique UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DETIZI-OUZOU 2017/2018.
- [4]- Ouafi Mouhoub Propriétés structurales et électroniques du graphène, du Nitrure de bore hexagonal et de leur hétérostructure l'université Paris.
- [5]- Jean-Francois Jobidon Etudes des phases de cristallisation dans le graphène En champ magnétique. Université DE SHERBROOKE 2009.
- [6]- Abderrahim Miloud Contribution à l'étude du transport quantique dans quelques nanostructures 2D. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN.
- [7]-Florent Tournus Etude du dopage de matériaux covalents nanostructures l'université Claude Bernard Lyon 2003.
- [8]-veithen marck Etude ab initio des propriétés diélectriques et dynamiques du niobate de lithium université de LieGe 2001.
- [9]- Fatima KNIDER THESE DE DOCTORAT Etude ab initio de la résistivité de l'aluminium, le sodium, le plomb et le manganèse en phase liquide UNIVERSITE DE METZ 2007.
- [10]- RADJAI MISSOUM DOCTORAT EN SCIENCES PHYSIQUES Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés 2020.
- [11]-E.Aetacho,J.D.Gale,A.Garcia, J.Junquera,p.Ordejon, D.S'anchez portal et J.M.Soler, SIESTA (3.0-rc2), Fundacion on General universidad Autonoma De Madrid.
- [12]-Dahbia Ammi Modélisation des propriétés structurales, électronique et optique des polymères conjugués 2013.

Résumé

Dans ce travail nous avons utilisé la DFT et les pseudopotentiels implantés dans le code SIESTA pour déterminer par simulation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du graphène.

Les résultats obtenus montrent que ces propriétés sont très différentes de celles des matériaux massifs.

Mots clés : DFT, SIESTA, Pseudopotentiel, graphène

Abstract

In this work, we have used the DFT and the pseudo-potential theory implemented in the SIESTA code in order to determine with simulation the structural, electronic and magnetic properties of graphene.

Our results show that these properties are very different from those of the same matter in its bulk state.

Key words : DFT, SIESTA, Pseudopotential, graphene

ملخص

من أجل حساب الخصائص البنيوية SIESTA في هذا العمل قمنا باستعمال نظريات دالية الكثافة وأشباه الكمونات مؤطرة ببرنامج الحساب والإلكترونية والمغناطيسية لمركب الغرافين

.النتائج المتحصل عليها تظهر اختلافا كبيرا لهذه الخصائص مقارنة بنفس المادة في حالتها البلورية

، الغرافين SIESTA الكلمات المفتاحية: نظرية دالية الكثافة، أشباه الكمونات،