

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur
Université 08 mai 1945 Guelma

Faculté de Mathématique et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Haddad Zehwa

Étude des propriétés physiques des solides bidimensionnels

Sous la Direction de :
Kalarasse Fateh

Juillet 2021

RÉSUMÉ

Dans ce mémoire on présente une étude de premier principe des propriétés structurales et électroniques de trois phase du silicium : la phase cubique, la phase de type graphite et le silicene. Le calcul a été effectué dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé la méthode des pseudo-potentiels et les ondes planes.

Les résultats obtenus sont en accord avec les données existantes dans la littérature. Les bandes d'énergie montrent que quand la dimension se réduit de 3d à 2d les propriétés électriques changent, et le silicium devient métallique. Les densités d'états électroniques montrent que les liaisons sont formées par une hybridation entre les états s et p.

ملخص

في هذا المذكرة نقدم دراسة نظرية للخصائص البنيوية والإلكترونية لثلاث بنيات من السيليكون: البنية التكعيبية ، و البنية من نوع الحرافيت والسيليسين. تم إجراء الحساب في إطار نظرية الكثافة الدالية. استخدمنا طريقة الكمون الزائف والموجات المستوية. النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع البيانات الموجودة في المراجع. تُظهر نطاقات الطاقة أنه عندما يتم تحفيز الأبعاد من 3d إلى 2d ، تتغير الخصائص الكهربائية ، ويصبح السيليكون ناقل. تظهر كثافات الحالات الإلكترونية أن الروابط تتشكل عن طريق التهجين بين حالات s و p.

ABSTRACT

In this work we present a first principle study of the structural and electronic properties of three phases of silicon : the cubic phase, the graphite type phase and silicene. The calculation was performed within the framework of the density functional theory. We used the pseudo-potential method and plane waves.

The results obtained are in agreement with the data existing in the literature. The energy bands show that when the dimension is reduced from 3d to 2d the electrical properties change, and silicon becomes metallic. The densities of electronic states show that the bonds are formed by hybridization between the s and p states.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À mes très chères parents.

*Pour leur amour, leur soutien et
leurs encouragements.*

*A mon grand-père pour ses prières
et ses précieux conseils.*

À mes frères et mes sœurs.

À tous membres de ma famille.

*À mes chères amis qui m'ont aidé
durant ces années d'études.*

*À mes collègues et tous ceux qui me
sont chères.*

À tous ceux qui m'aiment et que

j'aime.

Merci d'être toujours là pour moi.

Remerciement

Au terme de ce mémoire, je tiendra a présenter :

Je tiens d'abord a remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail, malgré toutes les difficultés auxquelles j'ai été confrontées.

Je tiens avant tout a remercier du fond du coeur Mr.Kalarasse Fateh, pour m'avoir proposé ce thème de recherche et m'avoir dirigé ce mémoire et pour ses précieux conseils, je tiens a la remercier pour la patience dont il a fait preuve.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique de l'université 08 Mai 1945 Guelma (LPG).

Je remercie le président et membres de jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie l'ensemble de mes professeurs de PMC d'avoir contribué a ma formation scientifique, en particulier Mr. B. Bennecer.

J'adresse ma gratitude a tous les enseignants du département des sciences de la matière.

Je voudrais remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin a l'aboutissement de ce travail.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et surtout mes parents pour leur encouragements et pour soutien financier durant ces années d'étude.

1	Introduction générale	1
2	Généralités sur les matériaux bidimensionnels	4
2.1	Introduction	4
2.2	Les matériaux bidimensionnels	4
2.3	Les réseau des matériaux bidimensionnels(2D)	5
2.4	Exemples de nouveaux matériaux bidimensionnels 2D	5
2.4.1	Le Nitrure de Bore hexagonal hBN	5
2.4.2	Les dichalcogénures de métaux de transition	5
2.4.3	Phosphorène noir (BP)2D	6
2.5	Découverte du graphène	8
2.6	La structure cristallographique du graphène	9
2.7	Méthode de Synthèse du graphène	10
2.7.1	L'exfoliation mécanique 'méthode de Scotch'	10
2.7.2	Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)	10
2.7.3	Synthèse par la décomposition thermique du SiC	10
2.8	Les propriétés du graphène	11
2.9	Les applications du graphène	11
3	La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	16
3.1	L'équation de Schrodinger d'un solide	16
3.2	L'approximation de Born-Oppenheimer	17
3.3	L'approximation de Hartree	19
3.4	L'approximation de Hartree-Fock	20
3.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité	22
3.5.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	22
3.5.2	Les équations de Kohn et Sham	23
3.5.3	Approximation de la densité locale (LDA)	24
3.5.4	Approximation du gradient généralisé(GGA)	24
3.5.5	La résolution des équations de Kohn-Sham	25
3.6	Méthode des Pseudo-potentiels et ondes planes	26
3.6.1	Les ondes planes	26
3.6.2	Le pseudo-potentiels	26

4	Résultats et discussions	30
4.1	Détails de calcul	30
4.2	Tests de convergence	30
4.3	Propriétés structurales	32
4.4	Propriétés électroniques	32
5	Conclusion Générale	37

TABLE DES FIGURES

2.1	Présentation des réseaux de Bravais a 2D[7].	5
2.2	Structure cristalline de h-BN[11].	6
2.3	Arrangement cristalline des composés MX_2 (M=W, Mo; X=S,Se). Ils sont constitués d'un empilement de monocouches, couplées par des liaisons faibles de Van der Waals; (a) Vue transverse (la flèche verticale représente l'axe cristallographique c),(b) Vue du dessus d'une monocouche, (c) Coordination trigonale prismatique des atomes de soufre ou de sélénium autour d'un atome de métal dans MX_2 [15].	7
2.4	Structure de phosphore noire.[17].	8
2.5	(Graphite et graphène [29].	9
2.6	(Structure hexagonale en nid d'abeilles du graphène observée par un microscope à effet tunnel[31].	10
2.7	Cristal de graphène fabriqué par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur(CVD)[32].	11
3.1	Mise on œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer [5].	18
3.2	cycle auto cohérent pour résoudre les équation de Kohn-Sham.	26
3.3	Présentation de la pseudo-fonction d'onde et le potentiel[29].	27
4.1	31
4.2	31
4.3	Structure de bandes du silicium cubique	33
4.4	Structure de bandes du silicium dans la structure de type graphite	33
4.5	Structure de bandes du silicene	33
4.6	Densité d'états de la structure de type diamant.	34
4.7	Densité d'états de la structure de type graphite.	34
4.8	Densité d'états du silicene	35

LISTE DES TABLEAUX

4.1	Paramètres du calcul pour chaque composé	31
4.2	Paramètres structuraux	32

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ces dernières années, la physique de faible dimension s'est fortement développée. Le graphène figurent parmi les matériaux qui ont participé aux progrès de cette physique.

Le long du vingtième siècle, les théories étaient formelles : les matériaux cristallins bidimensionnels (2D), étaient thermodynamiquement instables et ne pouvaient exister. Ces arguments ont été fortement soutenus par un grand nombre d'observations expérimentales.

Les matériaux bidimensionnel présentent souvent des propriétés mécanique, électrique, thermique, qui se traduisent par de nombreux traits de frottement inhabituels parce que les matériaux bidimensionnels (2D) sont atomiquement minces ils sont généralement très flexibles et peuvent être facilement perturbés dans la direction hors plans.

Le carbone est l'un des éléments les plus importants de la planète, l'existence même de la vie en dépende. L'importance du carbone provient de sa capacité à former un nombre incalculable de composés chimiques différentes et, dans sa forme pure, d'exister sous plusieurs formes allotropiques différentes. Le carbone amorphe, le graphite, le diamant. Ils représentent des objets qui ont une structure 3D (graphite). Les formes allotropiques de même dimensionnalité, peuvent encore varier en raison de différents arrangements cristallographique des atomes, comme par exemple le graphite, le diamant et le carbone amorphe. Cette abondance de formes allotropiques du carbone a été récemment enrichie par la découverte d'une nouvelle forme de carbone stable, un plan unique d'atomes disposés en réseau hexagonal-le graphène (le premier matériaux cristallin bidimensionnel).

Expérimentalement, la première fabrication du graphène a été faite en 2004 par Novoselov et al, a été faite synthétisé par la méthode de "Scotch" à partir de la structure tridimensionnelle (3D) du carbone "le graphite" (qui se compose de monocouches empilées de graphène). Le graphène présente des propriétés électriques, thermiques et mécanique intéressantes et

différentes de celle du graphite.

La synthèse du graphène est toujours accompagné par un désordre qui se manifeste dans les défauts structuraux, les interactions entre le substrat et l'échantillon, les adsorbats liés à la surface, comprendre les propriétés fondamentales du graphène mono-couche. La position d'adsorbats dans la structure, leur distributions ainsi que leur concentrations jouent un rôle important dans le contrôle des propriétés de transport.

Les matériaux cristallins 2D se sont ainsi développés pour inclure les métaux, les semi-métaux, les isolants et les semi-conducteurs avec des bandes interdites directes et indirecte allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Beaucoup de ces matériaux sont stables dans les conditions ambiantes et présentent des propriétés souvent très différentes de celles de leurs homologues 3D. Ils se sont scindés en famille selon leurs structures, leurs compositions chimiques et leur propriétés électronique. Nous citons parmi ces familles les matériaux atomiquement minces (graphène, silicène, germanène), les terres rares, les nitrures, les dichalcogénures et halogénures de métaux de transition, les oxydes et les matériaux bidimensionnel 2D organiques synthétiques.

Pour résumer, l'étude des matériaux 2D propose un vaste champ d'applications profitant de leur particularité dimensionnelle et de leur capacité à s'empiler et former des hétérostructures diverses. Cette nature 2D les rend également sensibles à des facteurs extérieurs ce nécessite des précautions supplémentaires.

L'objectif de ce travail est d'étudier quelques propriétés des matériaux bidimensionnels. En utilisant la technique de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous sommes intéressés, dans le cadre de ce travail, à un membre émergent de la famille du silicium 2D : le silicène dans sa forme cristalline bidimensionnelle. Notre étude s'est portée sur le calcul de ses propriétés structurales et électroniques. Nos calculs ont été faits par simulation à l'aide du code (quantum espresso).

Pour développer ces notions dans ce mémoire, on a suivi un plan présentant trois chapitres, débutant par une introduction générale exposant quelques données associées au sujet étudié.

Le chapitre suivant est une généralité sur les matériaux bidimensionnels, on présentera brièvement les matériaux cristallins bidimensionnels, leurs réseaux, exemples de nouveaux matériaux bidimensionnels 2D.

Le chapitre 3 traite le principe de la DFT et présente la méthode de calcul (pseudo-potentiel).

Dans le dernier chapitre, nous résumons nos résultats et leur interprétations.

Finalement, nous terminons notre mémoire par une conclusion générale.

CHAPITRE 2

GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX BIDIMENSIONNELS

2.1 Introduction

Au vingtième siècle les travaux de Peierls et Landau ont démontré que les matériaux bidimensionnels sont thermodynamiquement instables et ne pouvaient exister [1, 2].

Les scientifiques ont prédit qu'un matériau bidimensionnel se désintégrerait probablement à température finie sous le déplacement des atomes du réseau causé par les fluctuations thermiques. Cette théorie a été en outre confirmée par des expériences observant que la température de fusion des matériaux à couche mince diminue avec la diminution de l'épaisseur du film [3].

Le théorème de Mermin-Wagner-Hohenberg confirme l'impossibilité de l'existence des cristaux bidimensionnels, et affirme que ces fluctuations empêchent l'apparition d'un ordre à longue portée similaire qui se passe dans les trois dimensions avec l'ordre cristallin [4].

En effet, ce théorème prédit que tout cristal à deux dimensions perd son ordre à grande distance dès que la température est différente de 0K [5].

2.2 Les matériaux bidimensionnels

Les matériaux bidimensionnels (2D) sont des structures en forme de feuille qui sont une ou quelques couches atomiques d'épaisseur. Depuis la première identification du graphène en 2004, divers matériaux 2D (BN hexagonale, dichalcogénures de métaux de transition, phosphore noir ou phosphorène ...etc) [6].

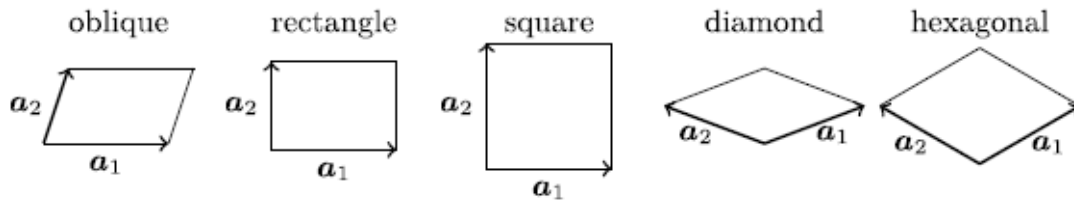


FIGURE 2.1 – Présentation des réseaux de Bravais à 2D[7].

2.3 Les réseaux des matériaux bidimensionnels(2D)

Concept de cellule élémentaire de surface comme dans le cas d'un cristal à trois dimension, la totalité d'une surface parfaite pourra être totalement reconstruite par la répétition d'un motif d'atomes, suivant deux vecteurs de translation non coplanaires (\vec{a}_1, \vec{a}_2). Les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 forment une cellule élémentaire (ou unitaire) de surface, qui est la plus simple unité fondamentale répétée périodiquement qui peut être identifié dans un plan d'atomes de surface ordonnée.

Dans l'espace à deux dimensions, il existe 5 réseaux de bravais (hexagonale, diamant, carré, rectangle, oblique) représentant dans la figure suivant :

2.4 Exemples de nouveaux matériaux bidimensionnels 2D

2.4.1 Le Nitrure de Bore hexagonal hBN

Le nitrure de bore BN dans sa forme massive est connu depuis plus des années et a été étudié théoriquement et expérimentalement dans ses différentes phases cristallines : hexagonale (h-BN), Wurtzite (w-BN) et cubique (c-BN) [8].

Le h-BN est formé de couches parallèles de mono-couches qui sont faiblement empilées hors du plan avec des forces de van der waals [9, 10].

Chaque mono-couche est de forme hexagonale et constituée d'atomes de bore B et d'azote N liés de manière covalente dans le plan. C'est un isolant et présente une conductivité thermique élevée. Il a trouvé de larges application dans les micro et nano dispositifs électronique comme un isolant à haute conductivité thermique[9].

2.4.2 Les dichalcogénures de métaux de transition

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) de formule générale MX_2 [12] dont un feuillet est composé de deux plans atomiques d'un chalcogène X, séparés par un plan métallique de transition M. Les TMDC sont caractérisées par une structure en multi-feuillets

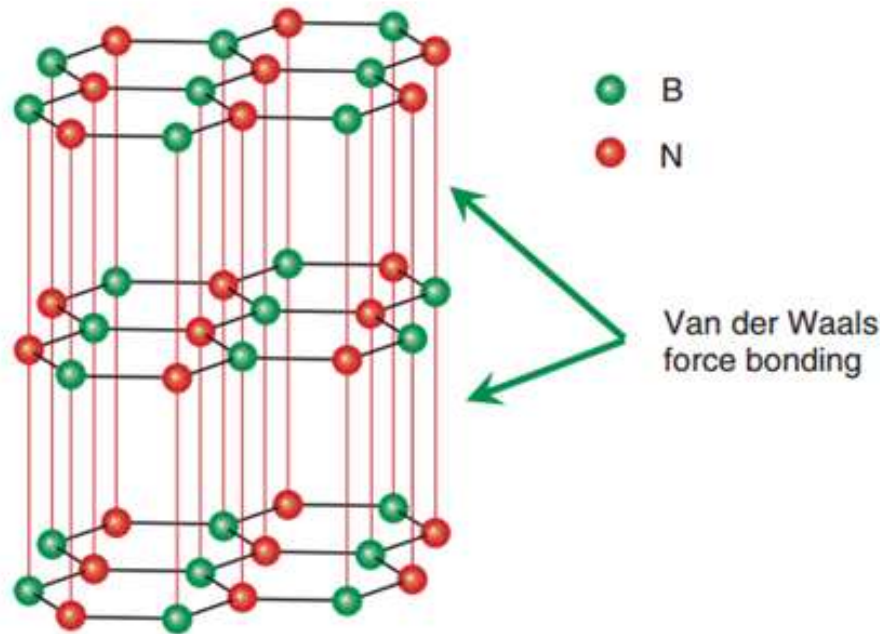


FIGURE 2.2 – Structure cristalline de h-BN[11].

avec des liaisons covalentes dans le plans de chaque feuillet et des liaisons de van-der-waals entre les feuillet.

Sont des matériaux a couche parallèle, chaque couche constituée d'une monocouche d'atomes d'un métaux de transition ,M(généralement, Mo(Molybdène), W(le Tungstène), Tn(Titane), Nb, Re) prise en sandwich MX_2 entre deux couches atomique de chalcogènes X (généralement, Se(sélénium), Te(le tellure), S(le soufre)) ils ont une rigidité structurale beaucoup plus élevée que le graphène ou le h-BN. Touts ces caractéristique font des TMDC un concurrent approprié pour l'administration de médicament ou de gènes, la thérapie photo-thermique (PPT) et photo-dynamique (PDT) et la bio-imagerie [13, 14].

Le disulfure de molybdène MoS_2 : il s'agit d'un solide lamellaire, constitué d'un empilement de monocouche liées entre elle par des liaisons faibles de van-der-waals.

2.4.3 Phosphorène noir (BP)2D

Le phosphore noir, également composé de couche parallèle de phosphore. les chercheurs de l'université de Fundan a Shanghai en 2004 on réussi a isoler quelques mono-couches de phosphore noir, appelé Phosphorène 2D [16].

Chaque atome de phosphore P est lié par covalence a trois atomes de phosphore. Prenant la forme d'une bicouche sous forme du zigzag et d'une structure pliée forme de fauteuil.

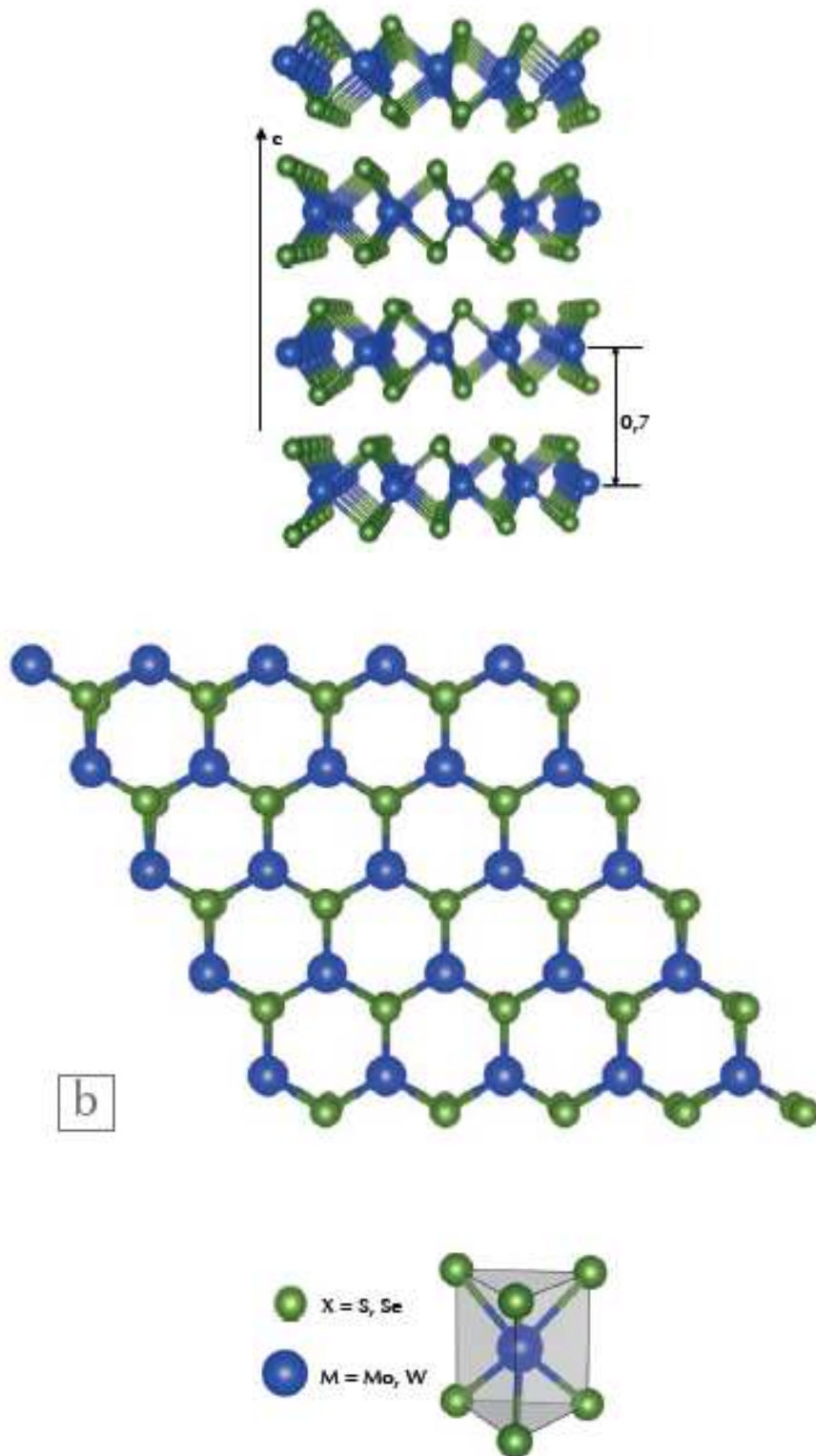


FIGURE 2.3 – Arrangement cristalline des composés MX_2 ($M=W, Mo$; $X=S, Se$). Ils sont constitués d'un empilement de monocouches, couplées par des liaisons faibles de Van der Waals; (a) Vue transverse (la flèche verticale représente l'axe cristallographique c), (b) Vue du dessus d'une monocouche, (c) Coordination trigonale prismatique des atomes de soufre ou de sélénium autour d'un atome de métal dans MX_2 [15].

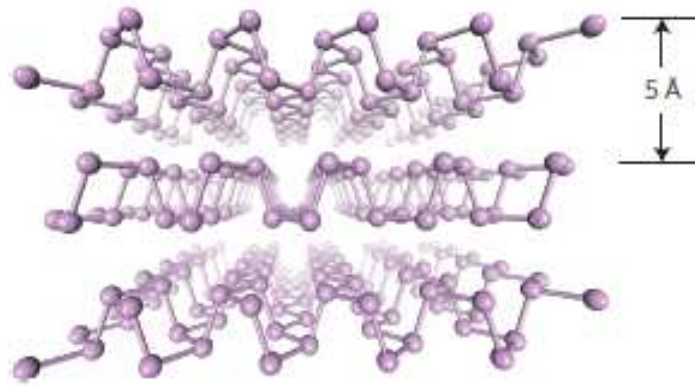


FIGURE 2.4 – Structure de phosphore noire.[17].

2.5 Découverte du graphène

Si le carbone est l'un des éléments les plus intrigants du tableau périodique, c'est en grande partie dû à ses nombreuses formes allotropiques. Dans la nature, il est notamment présent sous la forme de carbone amorphe, diamant ou graphite, matériaux connus et utilisés depuis des millénaires.

Toutefois, jusqu'à la fin du 18^{ème} siècle, avec les travaux de A.Lavoisier sur diamant [18] et de C.W. Scheele sur le graphite[19], on ignore que ces matériaux sont tous deux constitués de carbone pur. La découverte du fullerène par Kroto et al. [20], synthétisés par ablation laser de graphite, a valu à ses auteurs le prix Nobel de chimie en 1996. A partir de 1991, les travaux d'Iijima et al. portant sur les nanotubes de carbone multi-feuillets [21] et mono-feuillet [22] suscitent un engouement très important lié aux excellentes propriétés mécanique, électrique et thermique de ce nouveau nanomatériau.

Le diamant est la forme la plus stable de carbone à haute température il possède une structure cubique à face centrées, chaque atome est lié par quatre voisins par des liaisons hybridées SP^3 . Contrairement au cas de graphite, tous les électrons de valence sont impliqués dans des liaisons covalentes, donc le diamant est isolant électriquement. En revanche, c'est le meilleur conducteur thermique connu, avec une conductivité thermique cinq fois supérieure à celle du cuivre, grâce à sa structure et à ce type de liaison chimique le diamant est aussi le matériau le plus dur que l'on connaisse [23].

La structure théorique du graphite a été étudiée dès 1947 par Wallace [24] McClure [25] a écrit l'équation d'onde du graphite, et la similarité avec l'équation de Dirac a été discutée par Semenoff en 1984 [26]. La difficulté consistait dans l'isolation d'un seul plan de graphène suffisamment large pour être identifié et caractérisé. Dans les années 60, il avait été observé la formation de films fins de graphite à la surface des métaux après réaction avec

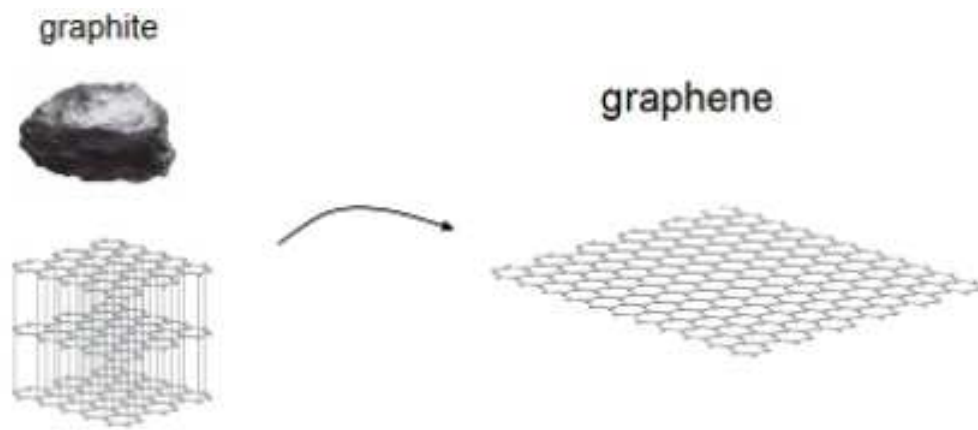


FIGURE 2.5 – (Graphite et graphène [29]).

des hydrocarbures [27].

En 2004, une expérience va contredire ces affirmations théoriques et expérimentales. Les deux physiciens Kostya Noselov et Andre Geim de l'université de Manchester ont réussi à isoler une couche bidimensionnelle (graphène) d'une couche tridimensionnelle (graphite) par simple technique d'exfoliation mécanique.

Le graphène est obtenu à partir du carbone tridimensionnel (le graphite) par une simple technique d'exfoliation mécanique, donc le graphite étant composé de couches parallèles de monocouches de graphène.

2.6 La structure cristallographique du graphène

Le graphène se présente sous la forme d'un réseau hexagonal en nid d'abeilles constitué d'atomes de carbone. Chaque atome possède six électrons de valence sur les niveaux $1s^2$, $2s^2$ et $2p^2$. Ces atomes doivent faire 3 liaisons équivalentes du point de vue énergétique. L'hybridation du carbone en sp^2 permet d'établir 3 liaisons covalentes dans le même plan type σ et de laisser libre une orbitale $2p_z$ d'axe perpendiculaire à ce même plan [30]. La symétrie du graphène impose un gap nul entre les bandes.

La structure cristalline 2D du graphène est une structure hexagonale en nid d'abeilles. La figure présente cette structure observée par un microscope à effet tunnel.

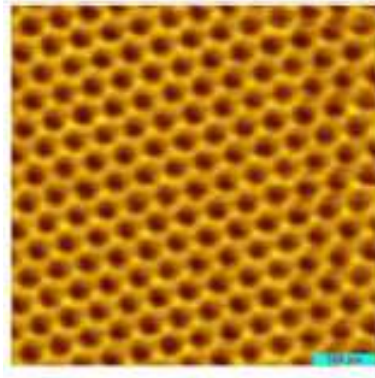


FIGURE 2.6 – (Structure hexagonale en nid d'abeilles du graphène observée par un microscope à effet tunnel[31].

2.7 Méthode de Synthèse du graphène

2.7.1 L'exfoliation mécanique 'méthode de Scotch'

Cette méthode de synthèse du graphène a stimulé un grand nombre d'études afin de développer de nouvelles méthodes de synthèse. Ces dernières sont évaluées sur la base de différentes exigences : la pureté du graphène, qui est définie par l'absence de défauts intrinsèques, ainsi que la taille des couches obtenues [32].

2.7.2 Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)

La deuxième méthode consiste à réaliser la couche de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un support métallique (figure). Les métaux les plus utilisés en tant que support dans cette méthode sont le cobalt(Co), le platine(Pt) ... etc. Les hydrocarbures sont les sources gazeuses utilisées pour ce dépôt. Cette méthode permet de produire des matériaux de haute qualité avec un coût de fabrication relativement faible et une excellente reproductibilité. Aussi la surface du graphène synthétisé qui peut être très grande par rapport à la technique d'exfoliation [32].

2.7.3 Synthèse par la décomposition thermique du SiC

Ce procédé de croissance de graphène consiste à chauffer à haute température sous vide [33, 34] ou sous pression atmosphérique d'argon [35] un substrat de carbure de silicium (SiC) jusqu'à la sublimation des atomes de Si en surface. Les atomes de C restant se réorganisent sous forme de structure graphitique. C'est un procédé très intéressant la taille de l'échantillon de graphène est seulement limitée par la taille du substrat de SiC. Cependant, le coût élevé du SiC et les températures de synthèse supérieures à 1000 °C du procédé limitent l'intérêt de la croissance sur SiC pour une production à grande échelle.

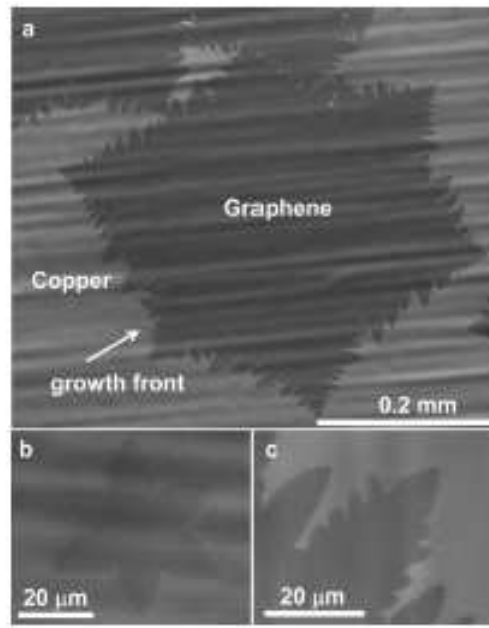


FIGURE 2.7 – Cristal de graphène fabriqué par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur(CVD)[32].

2.8 Les propriétés du graphène

Les matériaux bidimensionnels (2D) ont présenté souvent, des propriétés mécaniques, thermiques, électroniques, optiques et de transport plus performantes que leur homologue 3D, ce qui leur a valu d'être de bon candidats pour diverses applications optoélectroniques en raison de leurs propriétés physique de la modulation par effets de confinement quantique.

Le graphène présente des propriétés physiques très intéressantes. Il se distingue par sa stabilité chimique, sa conductivité électrique élevée, sa transparence optique, une forte résistance mécanique et une bonne conductivité thermique [36, 37].

Le niveau de Fermi du graphène intrinsèque (non dopé) est situé à l'interaction des cônes de Dirac. aux points équivalents K et k' .

Le graphène est également quasi-transparente.

Le graphène permet en outre l'observation de phénomènes quantiques particuliers tels que l'effet Hall quantique anormal, observable même à température ambiante [38, 39], ou l'effet tunnel de Klein.

2.9 Les applications du graphène

De notre part, notre étude se portera sur la caractérisation théorique de ce nouveau matériau 2D le calcul de ses propriétés, qui pourrait trouver des applications dans les

domaines de l'électronique, transistors, électrodes transparentes du stockage d'énergie et des matériaux composites.

- [1] R.E. Peierls, Quelques Propriétés typiques des corps solides. *Ann.I.H.Poincare* 5 (1935) 177-222.
- [2] L.D. Landau. Theorie der phase numwandlugen II. *Phys. Z. Sowjet* 11 (1937) 26-35.
- [3] Jiang Cao. Transistors à effet tunnel à base de matériaux bidimensionnels. Thèse de doctorat en Nanoélectronique et nanotechnologie, Université Grenoble Alpes (2017).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*. 306 (2004) 666-669.
- [5] N. D. Mermin. Crystalline Order in Two Dimensions. In : *Phys. Rev.* 176 (1968) 250-254.
- [6] S. Zhang, T. Ma, A. Erdemir, Q. Li. Tribology of two-dimensional materials : From mechanisms to modulating strategies. *Materials Today*, 26 (2019) 67-86.
- [7] T. Kariyado, A. Vishwanath. (2019). Flat band in twisted bilayer Bravais lattices. *Phys. Rev. Res.* 1 (2019) 33076.
- [8] S.Veprek, The search for novel superhard materials. *JVST A-Vacuum, Surfaces and Films.* 17 (1999) 2401-2420.
- [9] A. Nag, K. Raidongia, K.P.S.S. Hembram, R. Datta, U.V. Waghmare, C.N.R. Rao. Graphene Analogues of BN : Novel Synthesis and Properties, *ACS Nano* 4 (2010) 1539-1544.
- [10] L. Liu, Y.P. Feng, Z.X. Shen, Structural and electronic properties of h-BN, *Phys.Rev. B* 68, (2003) 104102.
- [11] M. Hiroki, K. Kumakura, H. Yamamoto. Substrate-transfer technique using h-BN for GaN-based high-power transistors. *NTT Tech. Rev.* 14 (2016) 8.

-
- [12] S.S. Varghese, S.H. Varghese, S. Swaminathan, K.K. Singh, V. Mittal. Two-Dimensional Materials for Sensing : Graphene and Beyond. *Electronics*. 4 (2015) 651-687.
- [13] M. Karimi , P. Sahandi Zangabad,A. Ghasemi , M. Amiri, M. Bahrami, H.Malekzad, H.Ghahramanzadeh Asl, Z. Mahdieh, M.Bozorgomid, A. Ghasemi, M. R.Rahmani Taji Boyuk, and M. R. Hamblin, Temperature-Responsive Smart Nanocarriers for Delivery Of Therapeutic Agents : Applications and Recent Advances. *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 21107-21133.
- [14] A. Zhang, Y. J. Yoshida, M. Suzuki, R. Iwasa, Y, 2D Crystals of Transition Metal Dichalcogenide and Their Iontronic Functionalities, *2D Materials*, 2, (2015) 044004.
- [15] M. Xavier, U. Bernhard, & A. Thierry. Les dichalcogénures de métaux de transition, nouveaux matériaux. *Reflats phys.* 50 (2016) 21-25.
- [16] Han Liu, Adam T. Neal, Zhen Zhu, Zhe Luo, Xianfan Xu, David Tománek, and Peide D. Ye, Phosphorene : An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility, *ACS Nano* 8 (2014) 4033-4041.
- [17] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, and D. Feng, Black Phosphorus Field effect Transistors Black phosphorus field effect transistors, *Nature Nanotechnology* 9 (2014) 1-17.
- [18] A. Lavoisier, premier mémoire sur la destruction du diamant par le feu, mémoires l'académie des sci,no.1,1772.
- [19] C.W.K.Scheele, versuche mit wasserbley, Molybdaena, *Sven. vetensk. Acad. Handl*, vol. 40, p. 238, 1779.
- [20] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, C60/Buckminster fullerene, *Nature*, vol.318 (1985) pp. 162-163.
- [21] s. lijima, Helical microtubules of graphites carbon, *Nature* vol. 354 (1991) 56-58.
- [22] S. Lijima and T. Lchihashi, Single-sell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* ,vol. 363,(1993) pp. 603-605.
- [23] Jean-noël Fuchs LPS, Univ, L'électronique de demain sera-telle au graphène. Petit séminaire de vulgarisation, paris-sud et CNRS 26 mars 2009.
- [24] P.R. Wallace, The Bande Theory of graphite *Phys. Rev.* 71 (1947) 622-634.
- [25] J.W. McClure. Diamagnetism Of Graphite, *Phys.Rev.* 104 (1956) 66-671.
- [26] G.W. Semenoff, Condensed Matter Simulation of a three Dimensional Anomaly, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 2449-2452.
-

-
- [27] A.E. Karu, M. BEER, Pyrolytic Formation of Highly Crystalline Graphite Films, *Journal of Applied physic* 37 (1966) 2179-2181.
- [28] Sasha Stankovich, A. Dmitriy A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M.Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D. Piner, SonBinh T. Nguyen and Rodney S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature* 442 (2006) 282-286.
- [29] le graphène un matériaux miracle :<https://tpe366.wordpress.com/structure/>
- [30] P. R. Wallace. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* 71 (1947) pp. 622-634.
- [31] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446 (2007) pp. 60-63.
- [32] A. Missaoui. *Etude des propriétés de transport quantique dans les systèmes bidimensionnels à base de Carbone : Graphène, semi-conducteur organiques*. Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur de la Faculté des Sciences de Tunis (2017).
- [33] I. Forbeaux, J. Themlin, and J. Debever, Heteroepitaxial graphite on 6 H -SiC (0001) : Interface formation through conduction-band electronic structure, *Phys. Rev. B* vol. 58 (1998) pp. 396-406.
- [34] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. De Heer, Ultrathin Epitaxial Graphite : 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) pp. 19912-19916.
- [35] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat Mater*, vol. 8 (2009) pp. 203-207.
- [36] A.K.Geim and K.S. Novoselove, The rise of graphène, *Nat. Mater.* vol 6, (2007) 183-191.
- [37] C.NR.Rao,A.K.sood,K.S. subrahmanyam and A.Govindaj,Angew, Graphene : the new two-dimensional nanomaterial, *Chem. Int.* vol 48, (2009) pp. 7752-7777.
- [38] A. H. C. Neto, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* vol. 81 (2009).
- [39] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, vol. 438 (2005) pp. 201-204.
-

CHAPITRE 3

LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ(DFT)

3.1 L'équation de Schrodinger d'un solide

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique.

D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques [1].

L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926, un peu après la Mécanique des Matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de d'écrire les petits objets(atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi Mécanique Ondulatoire, est une fonction d'onde.

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi. \quad (3.1)$$

Avec :

H : représente l'hamiltonien du système cristallin.

Ψ : la fonction d'onde.

E : L'énergie propre.

Généralement, L'hamiltonien est donnée par :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n}. \quad (3.2)$$

Avec :

$$T_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = - \sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_k^2 : \text{l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\vec{R}_{k_1} - \vec{R}_{k_2}|} : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{e-n} = - \sum_{k_1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons et les noyaux.}$$

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3N + 3M$), et d'interactions mises en jeu dans ce type de problème, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger est une tâche impossible à réaliser d'où la nécessité de faire recours à des approximations.

3.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. L'approximation développée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer [2]. L'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique [3], repose sur la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux du faite que la masse du noyau est très supérieure a celle des électrons (masse du proton égale à 1836 fois plus que celle de l'électron). On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien décrit dans l'équation peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [4].

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n}. \quad (3.3)$$

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

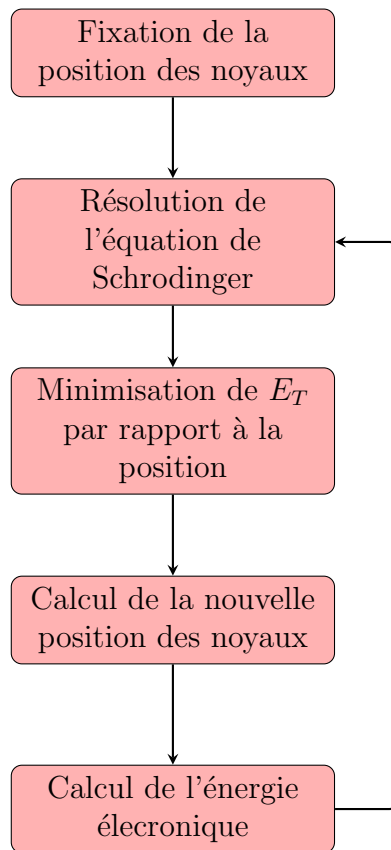


FIGURE 3.1 – Mise on œuvre d’algorithmique de l’approximation de Born-Oppenheimer [5].

Cette approximation réduit d’une façon significative le degré de complexité, mais la nouvelle fonction d’onde Ψ du système dépend de N corps, alors que cette approche est suivie par des approximations supplémentaires qui sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

L’hamiltonien électronique s’écrit de la forme suivante :

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} + - \sum_{k_1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (3.4)$$

Malgré les simplifications faites dans l’approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de cette équation reste encore extrêmement pénible en raison de la nouvelle fonction d’onde totale qui dépend des coordonnées de tous les électrons, en interaction mutuelle, du système. C’est pourquoi, elle est souvent couplée à d’autres approximations comme celles de Hartree [6] et de Hartree-Fock [4, 7]. Ces méthodes, basées sur l’hypothèse des électrons libres, offrent la possibilité d’une bonne description des cas atomiques et moléculaires et sont plus utilisées en chimie quantique, mais elles sont inappropriées à l’étude des solides parce qu’elles sont altérées par la négligence des effets de corrélations électroniques.

3.3 L'approximation de Hartree

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer a traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron. Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. Douglas Hartree(1927) [8] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 . Ainsi l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme suivante :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i). \quad (3.5)$$

où h est l'hamiltonien mono-électronique :

$$h(i) = T_e + V_i(r_i) + V_H(r_i). \quad (3.6)$$

Avec :

$V_i(r_i)$: l'énergie potentiel de l'électron(i) dans le champ de tous les noyaux (k).

$V_H(r_i)$: le champ effectif de Hartree.

D'autre façon, la fonction d'onde mono-électronique s'écrit sous la forme :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i). \quad (3.7)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libre ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [9]. Elle a quatre conséquences importantes : La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée. simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats. Chaque électron ressent sa propre charge. Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons[10]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de Hartree-Fock prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrodinger.

3.4 L'approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree n'est pas complètement décrit. En 1930, Fock [6] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli parce qu'une des interactions ainsi manquantes est l'interaction d'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie c-à-d que l'interchange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1). \quad (3.8)$$

Hartree et Fock ont montré que ce principe est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater de N fonction Ψ . Le déterminant de Slater comprend les fonctions d'onde mono-électronique comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree.

On écrit ce déterminant comme suit [11] :

$$\Psi^s(r_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_1) & \cdots & \Phi_n(r_1) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(r_2) & \cdots & \Phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(r_n) & \Phi_2(r_n) & \cdots & \Phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (3.9)$$

Cette fonction est appelée déterminant de Slater et le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de la fonction.

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono-électroniques comme un produit de celles de Hartree. La meilleur fonction satisfait les équations de Hartree-Fock est :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i(r_i) + V_H(r_i)\right] \Psi_i(r_i) - \sum \left[\int \frac{d^3r}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \cdot \Psi_i(r') \right] \Psi_j(r) = \epsilon_i \Psi_i(r). \quad (3.10)$$

Les équations de Hartree-Fock sont différent de celles de Hartree par le terme d'échange (le dernier terme avant l'égalité).

La méthode de Hartree-Fock devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre d'électrons augmente. Les différentes termes intervenant dans la résolution de

l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélation) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock. Ils seront repris dans la théorie de la fonctionnelle de la densité moins coûteuse.

3.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [12, 13].

3.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

$$E = E(\rho). \quad (3.11)$$

Où ρ représente la densité électronique qui est donnée comme suit :

$$\rho = \rho(r) = \sum_i n_i |\psi_i(r)|^2. \quad (3.12)$$

Où :

ψ_i : est la fonction d'onde d'une seule particule, et n_i représente le nombre d'occupation de l'état fondamental représenté par ψ_i .

la fonctionnelle $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$: ρ_0 : Densité de l'état fondamental.

Cela est valable pour un système de spin non polarisé, mais pour un système à spin polarisé l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E = E(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow). \quad (3.13)$$

Avec :

ρ_\uparrow : la densité de spin up.

ρ_\downarrow : la densité de spin down.

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur $F(p)$.

3.5.2 Les équations de Kohn et Sham

Pour surmonter ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante :

$$E = E(\rho) = T_0(\rho) + V_{ee}(\rho) + V_{ext}(\rho) + V_{xc}(\rho). \quad (3.14)$$

Avec : $T_0(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$: l'énergie cinétique de l'état fondamental.

$V_{ee}(\rho) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$: l'énergie d'interaction entre les électrons.

$V_{ext}(\rho) = \sum_{i=1}^{N_n} \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R^i|} dr$: l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux.

$V_{xc}(\rho) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho}$: le potentiel d'échange et de corrélation.

Donc, on peut écrire l'équation suivante, nommée l'équation de Kohn-Sham :

$$[T_0(\rho) + V_{eff}] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r). \quad (3.15)$$

Avec :

$V_{eff} = V_{ee}(\rho) + V_{ext}(\rho) + V_{xc}(\rho)$: Le potentiel effectif.

Cette approche limite toutefois l'efficacité de la DFT dans le cas des systèmes pour lesquels les effets d'échanges-corrélations sont très importantes et non locales.

La mise en place des équation de Kohn-Sham a permis de regrouper tous les effets quantiques du système de N électrons dans une seule fonctionnelle d'échange et de corrélation. Ainsi, pour résoudre ces équation, diverses approximations de cette énergie sont disponibles. Nous nous contentons de présenter par la suite, celle les plus utilisées qui sont : l'approximation de la densité locale(LDA : Locale Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) et la l'approximation de la densité locale spin.

3.5.3 Approximation de la densité locale (LDA)

La première, proposée dès 1965 par Kohn et Sham [14]. Cette approximation connue sous le nom de (LDA) (Local Density Approximation) consiste à écrire que la densité d'énergie d'échange et de corrélation, $E_{xc}^{LDA}(\rho)$, d'un système réel est égale à celle d'un gaz d'électrons qui aurait une densité uniforme, égale à la densité locale $\rho(r)$, il est alors possible d'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r. \quad (3.16)$$

Avec :

ϵ_{xc} : représente l'énergie d'échange et corrélation d'un gaz d'électron uniforme, elle est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho). \quad (3.17)$$

Avec :

$\epsilon_x(\rho)$: l'énergie d'échange.

$\epsilon_c(\rho)$: l'énergie de corrélation.

Il est facile de généraliser cette expression au cas de système magnétique polarisé en spin, la LSDA exprime l'énergie d'échange et corrélation devient comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r. \quad (3.18)$$

ou les flèches \uparrow, \downarrow indiquent la direction du spin.

Il existe plusieurs formes pour le terme d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, entre autre celles de Kohn et Sham [15], Wigner [16], Ceperly et Alder [17], Perdew et Wang [18] Hedin et Lundqvist [19].

3.5.4 Approximation du gradient généralisé(GGA)

L'approximation dite du gradient généralisé revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. L'énergie s'écrit donc :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) F[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (3.19)$$

Pour un système de spin polarisé elle s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) F[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}(r), \nabla \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (3.20)$$

$F[\rho(r), \nabla \rho(r)]$: étant la fonction d'échange et corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi le plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [20], et de Perdew et Wang (P91) [21]. Pour la corrélation, on dispose, entre autre, des fonctionnelles de Perdew (P86) [22], de Lee, Yang et Parr (LYP) [23] et de Perdew et Wang (PW91) [21].

3.5.5 La résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre, comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_i(r) = \sum_j c_{ij} \phi_j(r) \quad (3.21)$$

c_{ij} : sont les coefficients de développement. $\phi_j(r)$: sont les fonctions de base. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients c_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent.

$$(H - \epsilon S)c = 0. \quad (3.22)$$

Avec : H : représente la matrice Hamiltonienne. S : La matrice de recouvrement. La résolution des équations de Kohn-Sham revient à déterminer les coefficients c_{ij} , cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant une cycle d'itérations auto-cohérent.

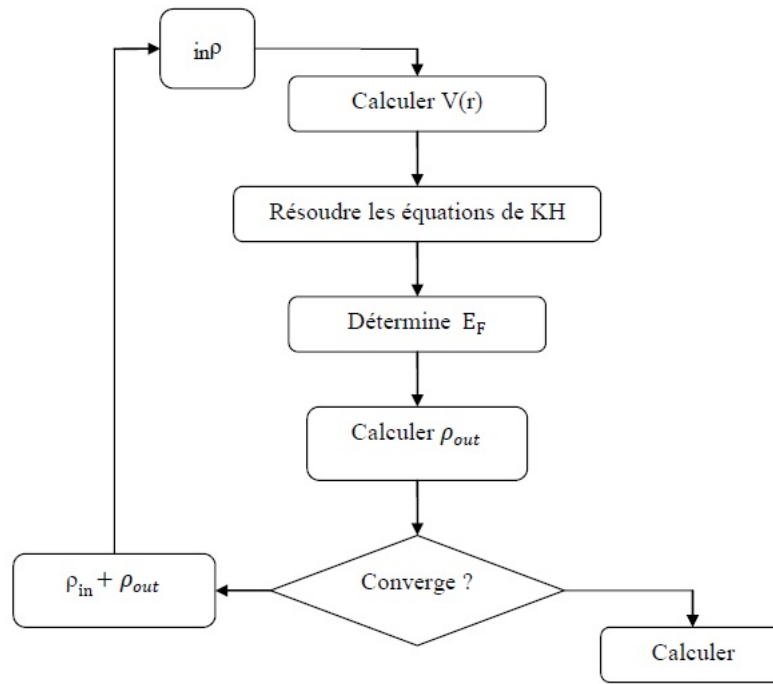


FIGURE 3.2 – cycle auto cohérent pour résoudre les équation de Kohn-Sham.

3.6 Méthode des Pseudo-potentiel et ondes planes

3.6.1 Les ondes planes

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch. En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie.

3.6.2 Le pseudo-potentiel

En 1934, Fermi a introduit la technique de pseudo-potentiel pour la première fois pour étudier les états atomiques des couches minces [24, 25]. L'idée de base proposée par Fermi est alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [26]. Dans la plupart des cas les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœur regroupés avec les noyaux pourront être considérés comme des ions rigides (l'approximation du cœur gelé) [27]. En pratique les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{Ps}(r)$ (figure 3.3). L'égalité $\Psi^{Ps}(r) = \Psi(r)$ est

imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon (r_c) autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{Ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les noeuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [28]. La forme du pseudo-potentiel est choisie de

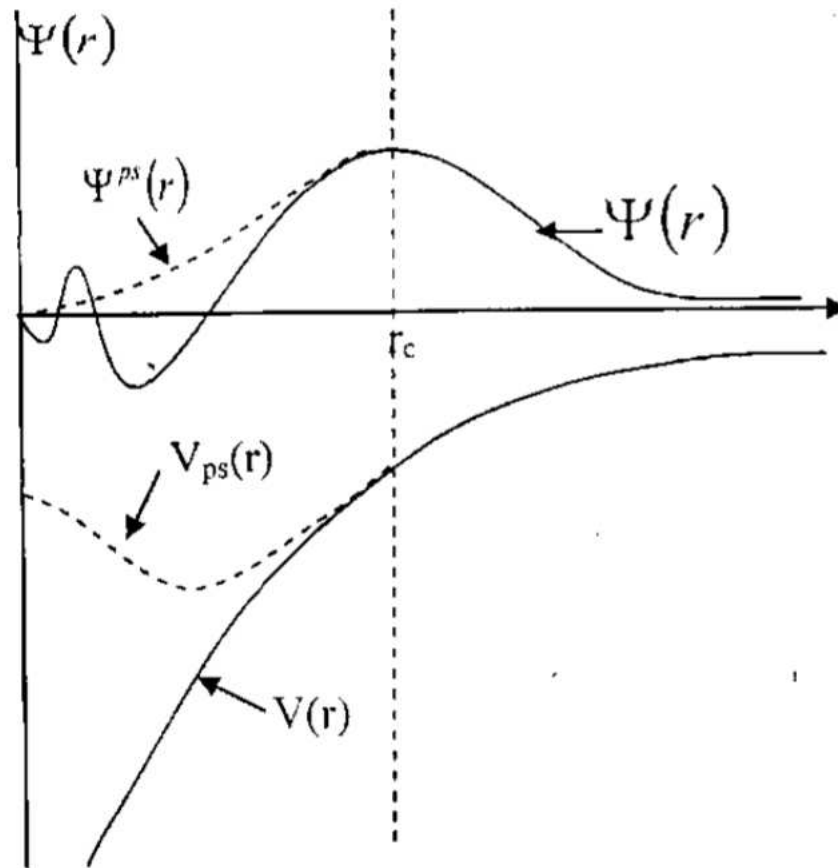


FIGURE 3.3 – Présentation de la pseudo-fonction d'onde et le potentiel[29].

manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonction d'onde de valence aient les mêmes énergies. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du coeur. Cette méthode permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre, étant donné qu'on réduit le nombre d'électrons dans le système étudié. Aussi, elle présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [2] M. Born, R. O., Annalen der Physik, 84, p. 457-484, 1927.
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [5] Bahnes, Aicha, étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers (2014).
- [6] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928) 89.
- [7] V. Fock, Z. Phys. 62 (1930) 795.
- [8] C.J.Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England :John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [9] Samir Matar,Approches Monoélectronique ,Institut de chimie de matière condense du Bordeaux(14 sep 2004).
- [10] M. MA, 1984. G. Silk : Ultrasonic transducers for nondestructive testing. Adam Hilger Ltd., Accord,
- [11] X. Blase, DFT- les fondements, Ecole Semat (2000).
- [12] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 864.
- [13] W. Kohn, L .J. Sham, Phys. Rev .140 (1965) 1133.
- [14] J.P. PERDEW et A. ZUNGER : Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. Physical Review B, 23(10) :5048, 1981.
- [15] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).

-
- [16] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [17] D.M. Ceperley et B.J. Alder : Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45(7) :566, 1980.
- [18] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [19] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [20] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [21] J.P. Perdew, Electronic Structure of Solids 91, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin,(1991).
- [22] J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986).
- [23] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr , Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [24] W.A.Harrison, and S.Ciraci, Phys. Rev B 10 , (1974) 1516.
- [25] M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, ?in electronic structure and optical proprieties of semiconductors ?, Springer series in solid state sciences ed Springer new York (1988).
- [26] M. Ferhat, B. Bouhaf, A. Zaoui et al, J. Phys. : Condens-Matter. 10 (1995) 7995.
- [27] U.V. Barth, C.D. Gelatt , Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, Phys. Rev. B 21, (1980) 2222.
- [28] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, J. Phys, Condens-Matter. 18 (2006) 3647.
- [29] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier et al, Physica. B 252 (1998) 2295.
-

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales et électroniques des composées à base de silicium dans les phases suivantes : diamant (3d), graphite (structure en couche (quasi-2d)) et graphène (2d).

4.1 Détails de calcul

Les résultats sont obtenus on utilise le code Quantum Espresso [1, 2, 3]. Ce code est basé sur la méthode des pseudo-potentiels dans le cadre de la DFT. On a utilisé le pseudo-potentiel ultra-lisse suivant Si_PBE_USPP.UPF (10 électrons du cœur et 4 électrons de valence). Pour l'énergie d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation GGA et la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [?].

4.2 Tests de convergence

Dans tout calcul de premier principes il existe des paramètres libres. Dans la méthode des pseudo-potentiels et les ondes planes, il existe deux paramètres cruciaux qu'il faut tester. L'énergie de coupure E_{cut} qui détermine la taille de la base des ondes planes utilisées pour développer la fonction d'onde. Et le nombre de divisions de la maille des points du réseau réciproque.

La figure 4.1 montre la variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour les différentes phases considérées dans le présent travail. La figure 4.2 montre la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de divisions n . Les paramètres qui assurent une bonne convergence sont récapitulés dans le tableau 4.1. Ces paramètres sont, par la suite,

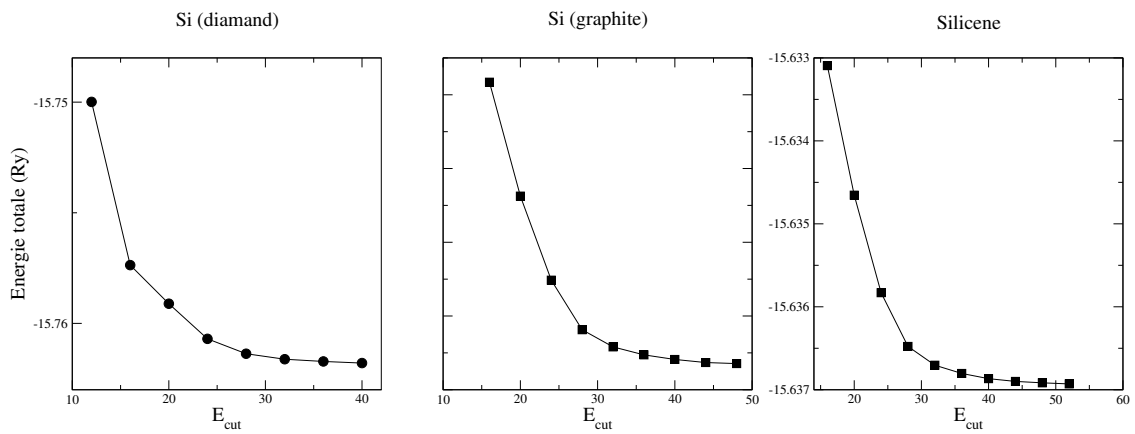


FIGURE 4.1 –

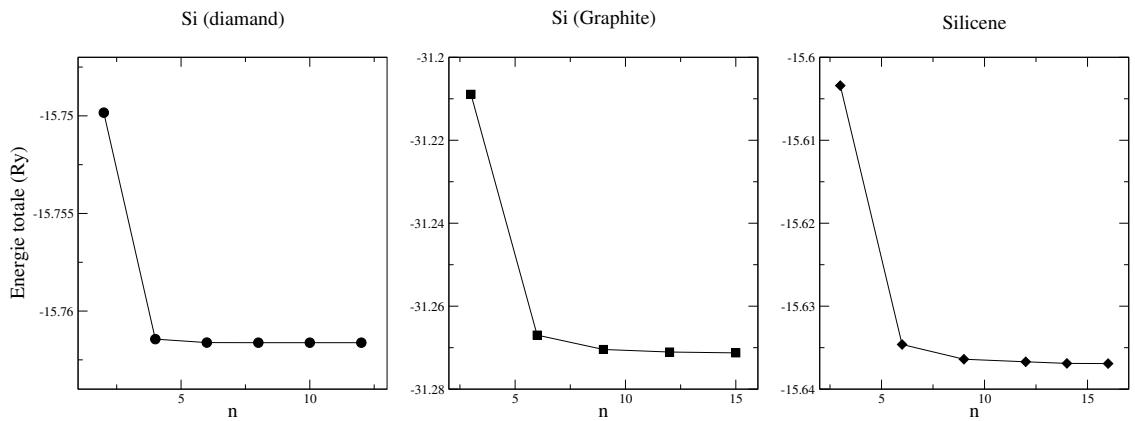


FIGURE 4.2 –

utilisés dans le reste des calculs.

TABLE 4.1 – Paramètres du calcul pour chaque composé

Composé	Maille des K	Énergie de coupure
Si	8x8x8	50 Ry
g-Si	12x12x12	50 Ry
Silicene	12x12x1	50 Ry

4.3 Propriétés structurales

Dans cette étude on a considéré trois structures possibles pour le silicium. La structure diamant, la structure type graphite et la structure type graphène (2d). La structure diamant est caractérisée par le paramètre du réseau a . La structure de type graphite est caractérisée par les paramètres a et c/a . La structure du silicene est caractérisé par le paramètre a et la distance entre les deux couche Δz . Les paramètres a l'équilibre sont obtenus par l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [4]. Cet algorithme permet d'optimiser simultanément, les paramètres structurales a , b et c , ainsi que les positions atomiques. Les résultats obtenus sont illustrées sur le tableau 4.2. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les donnée existant dans la littérature [5].

TABLE 4.2 – Paramètres structuraux

Composé	a (Å)	c/a	ΔZ (Å)	d (Å)
Si	5.41			2.34
g-Si	3.90	5.179		
Silicene	3.87		0.4140	2.274

4.4 Propriétés électroniques

Les figures 4.3–4.5 montrent les bandes d'énergies et les densités d'états totale pour les trois phases. Les figures 4.6–4.8 illustrent les densités d'états partielles.

Les structures de bande et les densité d'états montrent que la phases cubique est semi-conductrice avec un gap de 0.6 eV. Tandis que les autres phases, sont métalliques.

Pour les trois phases les densité d'états montrent que les bandes sont formées par les états s et p . La bande de valence est caractérisée par deux régions : la premiers se distingue par une forte hybridation entre les états s et p . Tandis que la deuxième région est formée principalement par les états p . La bande de conduction est dominée par les états p avec une petite contribution des états s .

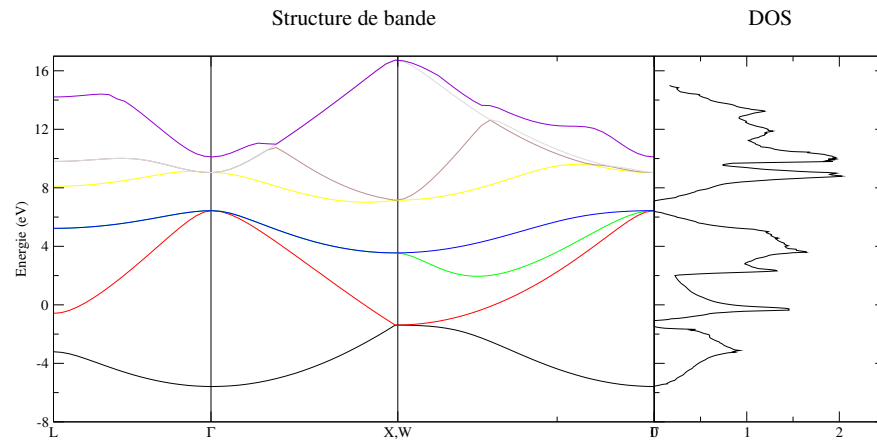


FIGURE 4.3 – Structure de bandes du silicium cubique

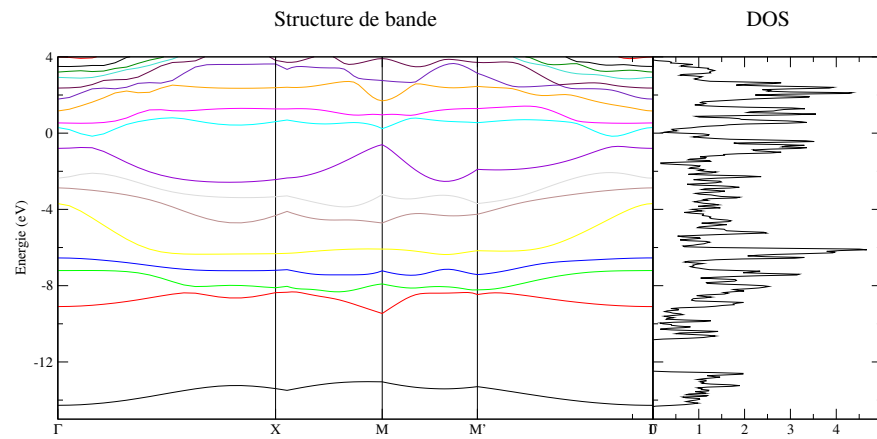


FIGURE 4.4 – Structure de bandes du silicium dans la structure de type graphite

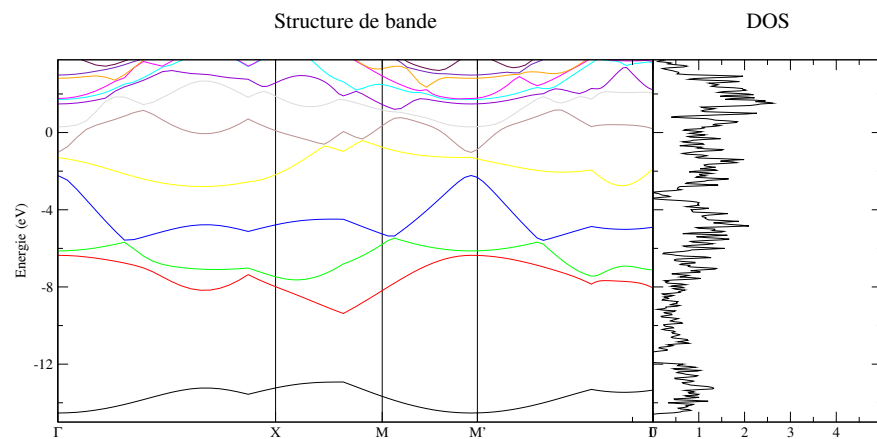


FIGURE 4.5 – Structure de bandes du silicene

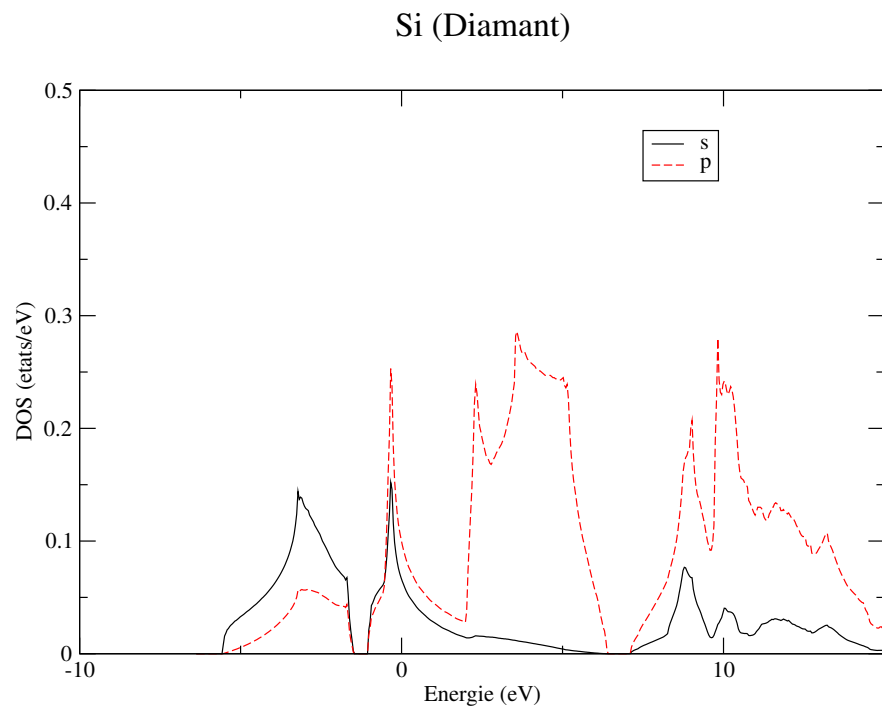


FIGURE 4.6 – Densité d'états de la structure de type diamant.

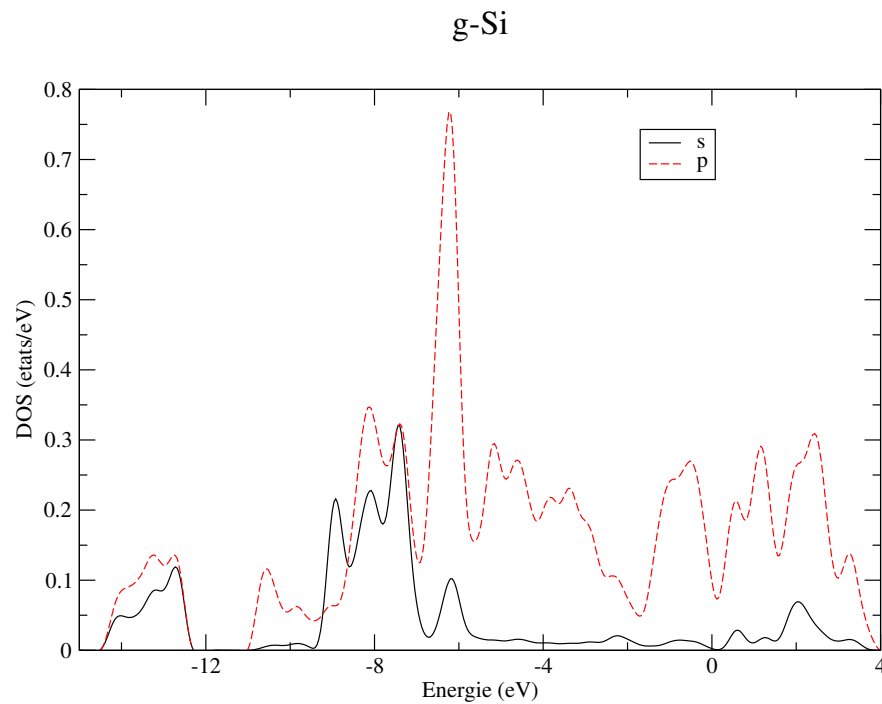


FIGURE 4.7 – Densité d'états de la structure de type graphite.

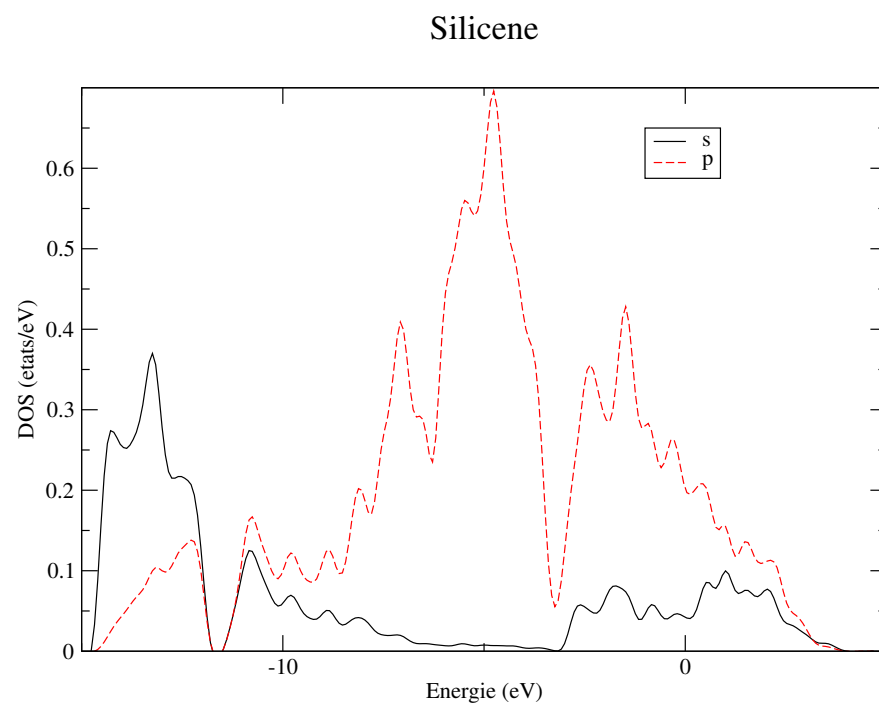


FIGURE 4.8 – Densité d'états du silicene

- [1] 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, *J.Phys. :Condens.Matter* 21, 395502 (2009)
- [2] P Giannozzi, O Andreussi, T Brumme, O Bunau, M Buongiorno Nardelli, M Calandra, R Car, C Cavazzoni, D Ceresoli, M Cococcioni, N Colonna, I Carnimeo, A Dal Corso, S de Gironcoli, P Delugas, R A DiStasio Jr, A Ferretti, A Floris, G Fratesi, G Fugallo, R Gebauer, U Gerstmann, F Giustino, T Gorni, J Jia, M Kawamura, H-Y Ko, A Kokalj, E Küçükbenli, M Lazzeri, M Marsili, N Marzari, F Mauri, N L Nguyen, H-V Nguyen, A Otero-de-la-Roza, L Paulatto, S Poncé, D Rocca, R Sabatini, B Santra, M Schlipf, A P Seitsonen, A Smogunov, I Timrov, T Thonhauser, P Umari, N Vast, X Wu and S Baroni, *J.Phys. :Condens.Matter* 29, 465901 (2017)
- [3] P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, S. Baroni; *J. Chem. Phys.* 152, 154105 (2020) <https://doi.org/10.1063/5.0005082>
- [4] Broyden, C. G. *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications* 1970, 6, 76-90 Fletcher, R. *Computer Journal* 1970, 13, 317 Goldfarb, D. *Mathematics of Computation* 1970, 24, 23 Shanno, D. F. *Mathematics of Computation* 1970, 24, 647
- [5] Spencer, Michelle, Morishita, Tetsuya, *Silicene Structure, Properties and Applications*, Springer Series in Materials Science 235, 2016.

CHAPITRE 5

CONCLUSION GÉNÉRALE

On conclusion, on a utilisé la méthode des pseudo potentiels pour étudier les propriétés structurales et électroniques de trois phases du silicium, la phase cubique (diamant), la phase du type graphite et la phase bidimensionnel (silicene).

Les résultats obtenus sont en accord avec les données existant dans la littérature. Ce qui montre aussi que la méthode des pseudo potentiel est une méthode très efficace

Nos résultats montrent que dans la phase cubique le silicium est un semi-conducteur. et en allant vers la structure de type graphite (quasi-2d) et la phase silicene (2d), la structure de bande change et indique que le matériau devient un conducteur, puisqu'il ya un chevauchement entre les bandes de valence et celles de conduction.

Les densités d'états partielles montrent que les liaisons sont formées par une hybridation entre les s et p .