

50376
1981
21

50376
1981
21

N° 881

THESE

présentée

à

l'Université des Sciences et Techniques de Lille

pour obtenir

le grade de Docteur 3e cycle

par

Catherine LUCAS
Ingénieur ISEN

STRUCTURE ELECTRONIQUE

D'ATOMES DE CARBONE INTERSTITIELS

DANS LE GRAPHITE



soutenue le 27 février 1981, devant la commission d'examen :

<i>Messieurs</i>	<i>R. FOURET</i>	<i>Président</i>
	<i>J. CONARD</i>	<i>Examineurs</i>
	<i>B. FSCAIG</i>	
	<i>G. ALLAN</i>	<i>Rapporteur</i>

C'est au sein de l'équipe de physique du solide du LA 253 du CNRS que j'ai eu la chance d'aborder le monde de la recherche scientifique, et de réaliser ce travail.

Je suis heureuse de remercier tous ceux sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir à son état actuel.

Monsieur le professeur FOURET qui a accepté de présider le jury de thèse, ainsi que messieurs CONARD, ESCAIG et ALLAN qui ont bien voulu constituer ce jury,

Monsieur Jacques CONARD, qui a été à l'origine du choix du sujet de cette thèse et qui a manifesté son intérêt pour celle-ci, le concrétisant par des discussions fructueuses et par l'apport de documents,

Michel LANNOO qui, en accord avec la direction de l'ISEN, m'a proposé de préparer cette thèse dans le laboratoire dont il est le directeur, et dont les conseils m'ont beaucoup aidée,

Guy ALLAN qui m'a offert sa présence, son expérience, une patience dont je n'ai pas pu atteindre les limites (malgré les mises à contribution répétées...) et qui m'a appris comment persévérer et réagir quand des problèmes imprévus se présentent,

Tous les membres du laboratoire dont la disponibilité et l'accueil qu'ils m'ont offert, me furent une aide et un soutien précieux,

Ginette LANNOO qui a assuré une frappe rapide et m'a donné des conseils pour la présentation de ce mémoire.

Les conseils et encouragements que j'ai reçus durant la préparation de cette thèse m'ont permis de découvrir le monde de la recherche ; que ceux qui me les ont prodigués en soient sincèrement remerciés.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : STRUCTURE ELECTRONIQUE DU GRAPHITE	3
1.1 RAPPEL SUR LE PRINCIPE DE LA MÉTHODE DES LIAISONS FORTES	3
1.1.1 L'HAMILTONIEN DANS LA BASE DES ORBITALES ATOMIQUES	3
1.1.2 ONDES DE BLOCH ET COURBES DE DISPERSION D'ENERGIE	5
1.1.3 DENSITE D'ETAT	6
1.2 PRÉSENTATION DU GRAPHITE ET APPLICATION DE LA MÉTHODE DES LIAISONS FORTES AU CAS DU GRAPHITE PUR	8
1.2.1 STRUCTURE ATOMIQUE DU GRAPHITE	8
1.2.2 CALCUL DE L'HAMILTONIEN	10
a) <i>Choix des fonctions de base</i>	10
b) <i>Intégrales de résonance</i>	13
c) <i>Calcul des termes de matrice</i>	13
1.2.3 EXPRESSIONS ANALYTIQUES DE L'ENERGIE AUX POINTS DE HAUTE SYMETRIE DE LA PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN	19
1.2.4 CHOIX DES PARAMETRES DE BASE	21
1.2.5 RESULTATS OBTENUS	22
CHAPITRE 2 : ADSORPTION DE CARBONE INTERSTITIEL	25
2.1 LE GRAPHITE AVEC DES ATOMES DE CARBONE EN SITUATION D'INTERSTITIEL. DIFFÉRENTES CONFIGURATIONS ÉTUDIÉES.....	25
2.1.1 FAIBLE RECOUVREMENT	25
2.1.2 RECOUVREMENT 1/6	26
2.1.3 RECOUVREMENT 1/2	27

CONCLUSION 67

BIBLIOGRAPHIE 69

A ANNEXE ET COMPLEMENTS

A₁ FONCTIONS DE GREEN CALCULÉES PAR INTÉGRATION SUR
LA PREMIÈRE ZONE DE BRILLOUIN RÉDUITE

A₂ FONCTIONS DE GREEN CALCULÉES POUR UN TREILLIS DE
BETHE

A₃ TRAITEMENT AUTOCOHÉRENT

INTRODUCTION

Le graphite qui est un semi-métal, est un mauvais conducteur électrique à basse température. Bien qu'il ne présente pas de bande interdite, la densité d'états au niveau de Fermi est nulle. A cause de sa structure lamellaire, il présente de nombreux composés d'insertion. Ceux-ci sont constitués d'empilements de monocouches d'atomes ou de molécules diverses (C, Li, I, K, AsF_3 , HNO_3 , etc...) insérées entre des plans d'atomes de carbone. A cause de leurs propriétés mécaniques et électriques, de nombreuses études ont été menées afin de classifier ces composés et de mieux comprendre leurs propriétés électroniques [1-7].

Un de ces composés interstitiels apparaît naturellement lors de la fabrication du graphite. Il correspond à l'insertion d'atomes de carbone entre les plans graphitiques. Des études expérimentales ont été entreprises il y a quelques années, principalement basées sur la méthode de diffusion des rayons X [8-9]. Elles permettent notamment de déterminer la position des atomes de carbone interstitiels.

Dans ce travail, nous avons déterminé, par la méthode des liaisons fortes qui est bien adaptée à ce type de problèmes, l'influence, sur la structure électronique, de l'adsorption d'atomes de carbone sur un plan graphitique.

Nous calculons tout d'abord la structure de bandes du graphite pur, puis du graphite avec des carbones interstitiels pour différents taux de recouvrement. Nous nous intéressons plus particulièrement aux densités d'états électroniques et aux énergies de liaison. Nous complétons ces études par le traitement de l'adsorption d'un atome de carbone sur une molécule de coronène.

Une étude comparative des énergies de liaison pour les différents taux de recouvrement devrait permettre de déterminer la configuration la plus probable. Nous étudions également l'influence de la distance de l'adsorbat au plan graphitique plus proche voisin.

Pour vérifier nos résultats qui sont issus de calculs numériques parfois assez lourds, il s'est avéré utile de simplifier notre modèle. Nous avons été ainsi amenés à calculer les fonctions de Green pour un réseau de Bethe. Les résultats de ces travaux seront développés en annexe.

CHAPITRE 1

STRUCTURE ELECTRONIQUE DU GRAPHITE

Pour calculer la structure électronique du graphite, nous utilisons la méthode des liaisons fortes. Celle-ci est bien adaptée aux cas des semiconducteurs notamment covalents (C, Si, Ge) et des métaux de transition, et donne des résultats en accord avec l'expérience (en effet, depuis peu de temps, on peut obtenir, par photoémission angulaire, des structures de bandes "expérimentales") [10]. Les paramètres utilisés en liaisons fortes peuvent être déterminés par ajustement avec d'autres calculs (ondes planes orthogonalisées, ou pseudopotentiel pour les semiconducteurs, ou ondes planes augmentées pour les métaux de transition), ou avec l'expérience.

On trouvera ci-dessous tout d'abord un bref rappel du principe de la méthode des liaisons fortes, puis nous l'appliquerons au cas du graphite pur.

1.1 RAPPEL SUR LE PRINCIPE DE LA MÉTHODE DES LIAISONS FORTES

1.1.1 L'HAMILTONIEN DANS LA BASE DES ORBITALES ATOMIQUES

Tous les électrons d'un système quelconque considéré sont soumis à un potentiel effectif $V(\vec{r})$. Celui-ci est égal à la somme des interactions électron-électron, et de leur énergie potentielle dans le champ des ions. Aussi ce potentiel effectif dépend-il des positions atomiques (qui peuvent être différentes des sites à l'équilibre d'un réseau parfait, que ce soit suite à des vibrations de réseau ou des relaxations atomiques à proximité d'un défaut).

Dans l'approximation adiabatique-dite de Born-Oppenheimer, on découple le mouvement des ions et des électrons. L'utilisation du potentiel effectif permet également de découpler les mouvements des électrons entre eux.

Le potentiel effectif $V(\vec{r})$ s'écrit comme la superposition de potentiels atomiques :

$$V(\vec{r}) = \sum_k v(\vec{r} - \vec{R}_k) \quad (1.1)$$

où la sommation s'étend à tous les atomes du cristal.

La solution Ψ_n de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi_n = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (1.2)$$

pour le $n^{\text{ième}}$ niveau d'énergie E_n , peut s'écrire comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

$$\Psi_n = \sum_{i,l} a_{il}^n \psi_l(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (1.3)$$

où $\psi_l(\vec{r} - \vec{R}_i)$ est la $l^{\text{ième}}$ orbitale de l'atome i (dans le cas considéré ici, l désigne l'orbitale s , p_x , p_y ou p_z).

Les coefficients a_{il}^n sont calculés par une méthode variationnelle.

On doit alors résoudre

$$\det |H_{i\ell, jm} - E_n S_{i\ell, jm}| = 0 \quad (1.4)$$

pour obtenir l'énergie E_n quand

$$H_{i\ell, jm} = \langle \psi_\ell(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \quad (1.5)$$

et

$$S_{i\ell, jm} = \langle \psi_\ell(\vec{r} - \vec{R}_i) | \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \quad (1.6)$$

Dans l'approximation des liaisons fortes les recouvrements $S_{i\ell, jm}$ sont négligés si $i \neq j$:

$$S_{i\ell, jm} = \delta_{ij} \delta_{\ell m} \quad (1.7)$$

L'élément de matrice $H_{i\ell, jm}$ s'écrit quant à lui :

$$H_{i\ell, jm} = \langle \psi_\ell(\vec{r}-\vec{R}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_k v(\vec{r}-\vec{R}_k) | \psi_m(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle \quad (1.8a)$$

$$= \langle \psi_\ell(\vec{r}-\vec{R}_i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(\vec{r}-\vec{R}_j) | \psi_m(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle$$

$$+ \langle \psi_\ell(\vec{r}-\vec{R}_i) | \sum_{k \neq j} v(\vec{r}-\vec{R}_k) | \psi_m(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle \quad (1.8b)$$

Comme $\psi_m(\vec{r}-\vec{R}_j)$ est solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome libre :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(\vec{r}-\vec{R}_j) | \psi_m(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle = E_{jm}^0 | \psi_m(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle \quad (1.9)$$

Si bien que le premier terme de l'équation (1.8b) se réduit à $E_{jm}^0 \delta_{ij} \delta_{\ell m}$. Parmi les autres termes nous ne tiendrons compte que des éléments de matrice du potentiel correspondant aux orbitales atomiques centrées sur le même site ou sur des sites proches voisins. On distingue ainsi deux types d'intégrales :

$$* \alpha_{\ell m}^j = \langle \psi_\ell(\vec{r}-\vec{R}_j) | \sum_{k \neq j} v(\vec{r}-\vec{R}_k) | \psi_m(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle \delta_{\ell m} \quad (1.10)$$

intégrale de dérive, qui se trouve uniquement sur les termes diagonaux. Ce terme de dérive est souvent inséré dans le terme intra-atomique E_{jm}^0

$$* \beta_{i\ell, jm} = \langle \psi_\ell(\vec{r}-\vec{R}_i) | \sum_{k \neq j} v(\vec{r}-\vec{R}_k) | \psi_m(\vec{r}-\vec{R}_j) \rangle \quad (1.11)$$

intégrale de résonance qui sera négligée si les sites i et j ne sont pas premiers voisins.

1.1.2 ONDES DE BLOCH ET COURBES DE DISPERSION D'ENERGIE

Pour un cristal de N atomes, nous avons donc à diagonaliser (d'après (1.4)) une matrice $4N \times 4N$ (puisque l'on considère 4 orbitales de base : une "s" et trois "p").

Pour un cristal parfait infini, nous utilisons la symétrie de trans-

lation et le théorème de Bloch, pour définir les ondes de Bloch :

$$\phi_{\vec{k}\ell}^{\vec{r}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \psi_{\ell}(\vec{r}-\vec{R}_i) \quad (1.12)$$

où \vec{k} est un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin. On montre alors facilement que l'hamiltonien ne présente pas d'élément de matrice entre les fonctions de Bloch à \vec{k} différents.

Le problème se ramène alors à N_m diagonalisations de matrices $4 n_o \times 4 n_o$ (4 étant le nombre d'orbitales par atome, n_o le nombre d'atomes par maille et N_m le nombre de mailles du cristal, qui est également le nombre de vecteurs d'onde permis dans la première zone de Brillouin) pour obtenir les courbes de dispersion d'énergie $E(\vec{k}, n)$.

Dans le cas du graphite pur, aux points de haute symétrie, on peut diagonaliser analytiquement l'hamiltonien, ce qui permet d'ajuster les paramètres.

On ne donnera les courbes de dispersion d'énergie que dans les cas les plus simples où le nombre de bandes reste faible. Lorsque le nombre d'atomes par maille augmente, les bandes se multiplient, et le schéma devient plus complexe.

1.1.3 DENSITE D'ETAT

La densité d'état électronique $n(E)$ est définie comme suit : $n(E) dE$ est le nombre d'états d'énergie permis entre E et $E + dE$. La primitive de cette fonction, $N(E)$ représente le nombre d'états d'énergie inférieure à E :

$$N(E) = \int_{-\infty}^E n(E') dE' \quad (1.13)$$

ou

$$N(E) = C \iint_{E(\vec{k}) \leq E} d\vec{k} \quad (1.14)$$

($C = \frac{S}{4\pi^2}$ dans le cas d'un cristal bidimensionnel et $C = \frac{V}{8\pi^3}$ dans le cas d'un cristal tridimensionnel, S et V représentant la surface ou le volume atomique).

Dans la pratique, on calcule d'abord $N(E)$, ce qui revient d'après (1.14) à déterminer la surface délimitée par la courbe $E(\vec{k}) = E$ dans le cas

d'un cristal bidimensionnel, et le volume délimité par la surface $E(\vec{k}) = E$ dans le cas d'un cristal tridimensionnel.

Dans les différents cas que nous traiterons, le réseau cristallin est hexagonal (seul le motif différera), aussi la première zone de Brillouin est-elle hexagonale elle aussi (fig. 1). Pour des raisons de symétrie, on peut se ramener à la zone de Brillouin réduite : $\Gamma P Q$

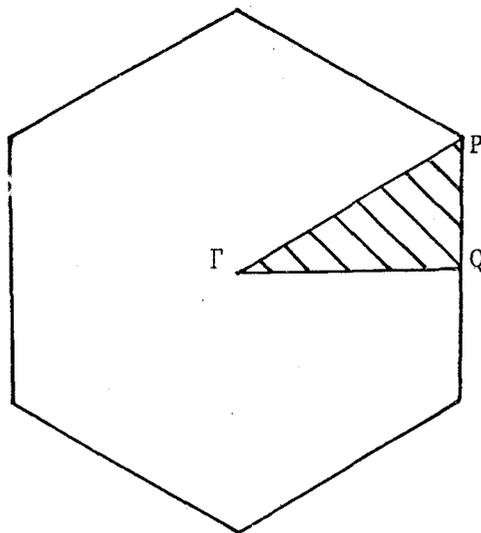


Figure 1

Première zone de Brillouin d'un cristal à réseau hexagonal. La zone de Brillouin réduite est hachurée.

Les valeurs $E_i(\vec{k})$ en un \vec{k} quelconque ne sont pas analytiques mais résultent de la diagonalisation de l'hamiltonien. Elles ne peuvent être obtenues que point par point. L'intégration (1.14) n'est donc possible que numériquement.

De fait, on découpe la zone de Brillouin réduite en triangles, comme l'indique la figure 2. On calcule $E(\vec{k})$ pour chaque sommet de triangle [11].

On effectue ensuite une interpolation linéaire sur l'énergie pour déterminer la courbe d'énergie constante $E(\vec{k}) = E$, puis $N(E)$ et enfin $n(E)$ par dérivation. La précision est d'autant plus grande que le nombre N^2 de triangles élémentaires est élevé. La densité d'état ainsi calculée sera utilisée par la suite pour le calcul des énergies de liaison.

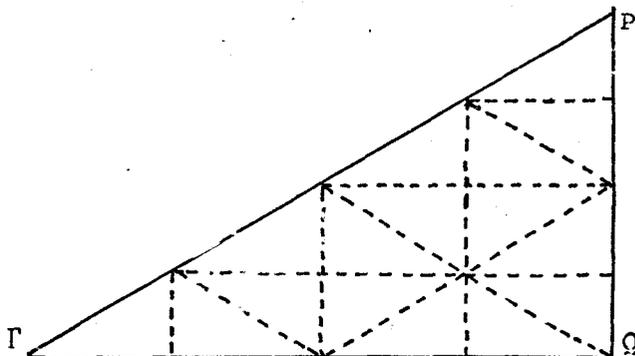


Figure 2

Découpage de la zone de Brillouin réduite en N^2 triangles élémentaires (cas de la figure : $N=4$).

1.2 PRÉSENTATION DU GRAPHITE ET APPLICATION DE LA MÉTHODE DES LIAISONS FORTES AU CAS DU GRAPHITE PUR.

1.2.1 STRUCTURE ATOMIQUE DU GRAPHITE

Le graphite a une structure lamellaire. Les atomes de carbone sont répartis suivant des plans atomiques, distants les uns des autres de 3.35 \AA . Dans chaque couche les atomes forment un "nid d'abeilles" régulier, la distance entre atomes de carbone premiers voisins est égale à 1.42 \AA . Le grand espacement entre deux plans consécutifs permet, comme on le verra au chapitre 2, de négliger les interactions entre plans, et engendre une densité relativement faible. De cette anisotropie cristalline découle une anisotropie des propriétés électriques et une certaine facilité de glissement des plans de graphite les uns sur les autres, ce qui autorise l'emploi du graphite comme lubrifiant. La structure cristalline suggère une hybridation sp^2 donnant naissance à trois covalences coplanaires symétriques. Le quatrième électron se trouve dans une orbitale π , perpendiculaire au plan atomique (figure 3b). A 0°K , la configuration relative de deux plans consécutifs est indiquée figure 3.

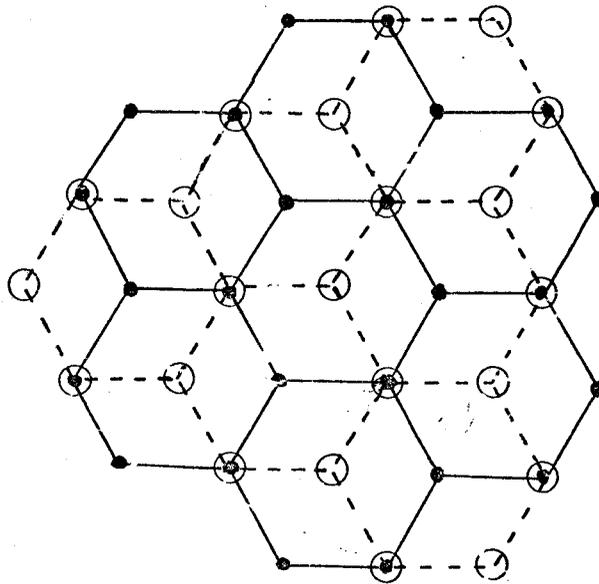
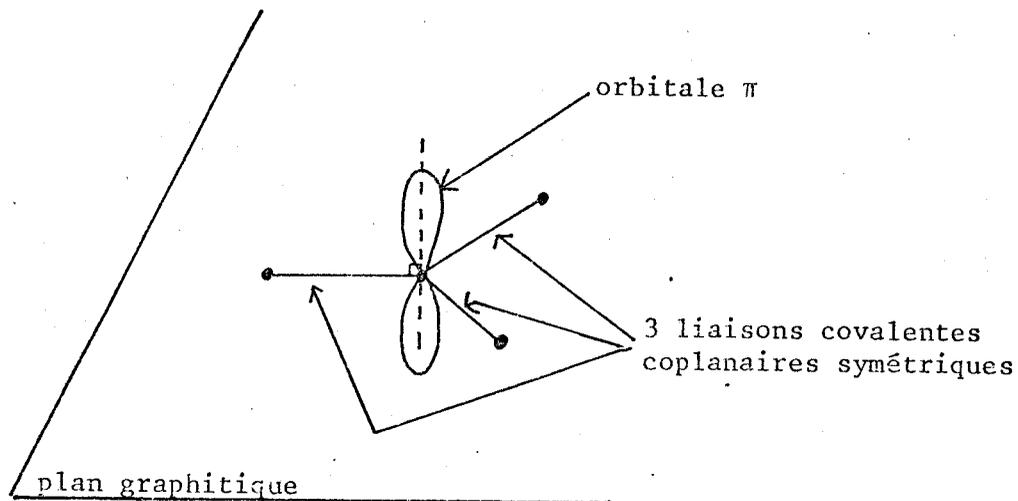


Figure 3

Structure du graphite.

- 3.a Structure cristalline d'un plan de graphite; un atome du plan supérieur (en pointillés, atomes représentés par des cercles vides) se trouve sur la verticale du centre d'un hexagone du plan premier voisin (en traits pleins, atomes représentés par des cercles pleins).



- 3.b Structure électronique dans un plan graphitique : pour chaque atome on a trois liaisons covalentes résultant d'une hybridation sp_2 et il reste un électron situé dans une orbitale π , perpendiculaire au plan.

1.2.2 CALCUL DE L'HAMILTONIEN DU GRAPHITE PUR.

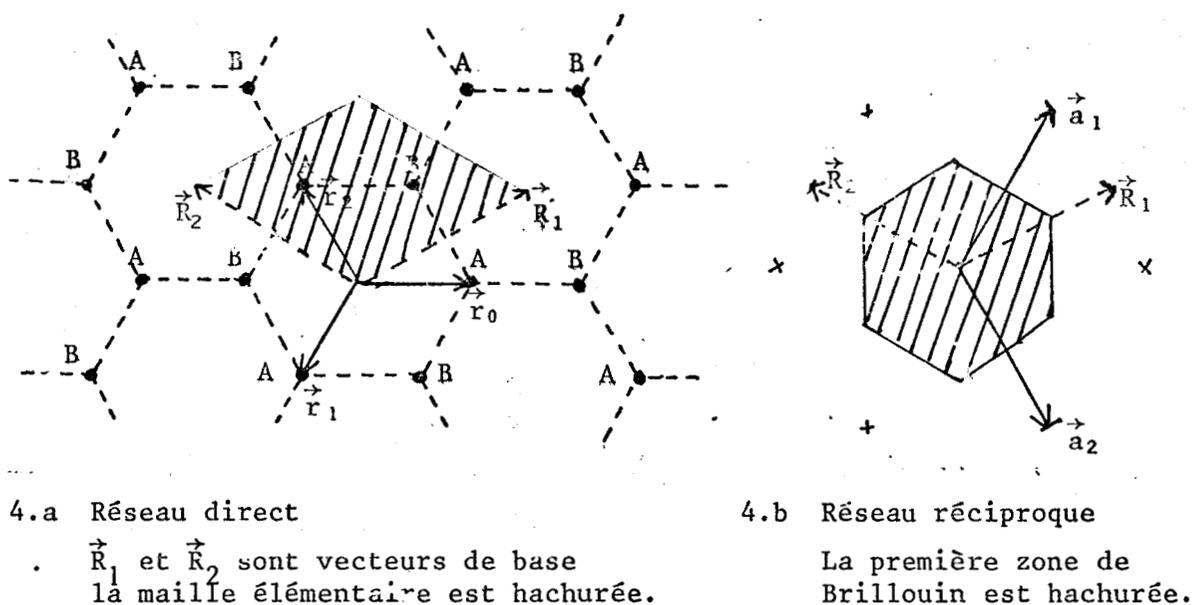


Figure 4

Représentation graphique des réseaux direct et réciproque du graphite pur.

La figure 4 indique les principales données cristallographiques (maille élémentaire, vecteurs de base du réseau direct, du réseau réciproque) utilisées pour le calcul de l'hamiltonien du graphite pur.

a) Choix des fonctions de base

On a deux atomes par maille : A et B (figure 4) et l'on considère quatre orbitales par atome (s, p_x, p_y, p_z). Tout d'abord, remarquons que l'on peut totalement découpler les orbitales p_z des trois autres orbitales. En effet, dans l'équation (1.4) les termes de couplage qui pourraient intervenir: $\langle \psi_s | \psi_{p_z} \rangle$, $\langle \psi_s | H | \psi_{p_z} \rangle$, $\langle \psi_{p_x} | \psi_{p_z} \rangle$, $\langle \psi_{p_x} | H | \psi_{p_z} \rangle$, $\langle \psi_{p_y} | \psi_{p_z} \rangle$, $\langle \psi_{p_y} | H | \psi_{p_z} \rangle$, sont tous nuls pour des raisons de symétrie : chaque fois, on intègre sur tout l'espace le produit d'une fonction ψ_{p_z} (antisymétrique par rapport au plan des atomes) avec une fonction symétrique par rapport au plan des atomes (car $\psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_s$ et H présentent cette symétrie).

Ce découplage permet de simplifier le problème en ramenant la matrice

de l'hamiltonien d'une matrice 8x8 à une matrice formée de deux blocs 6x6 et 2x2.

Pour les fonction π , les fonctions de base seront $|k A_z\rangle$ et $|k B_z\rangle$:

$$|k A_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} |A_z^j\rangle \quad (1.15)$$

où \vec{R}_j représente le $j^{\text{ième}}$ atome de type A, N le nombre d'atomes de type A du cristal, et $|A_z^j\rangle$ l'orbitale p_z centrée sur le $j^{\text{ième}}$ atome de type A.

et de même :

$$|k B_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} |B_z^j\rangle \quad (1.16)$$

Pour les fonctions du plan, on pourrait prendre comme fonctions de base $|k A_s\rangle$, $|k B_s\rangle$, $|k A_x\rangle$, $|k B_x\rangle$, $|k A_y\rangle$, $|k B_y\rangle$, combinaisons linéaires des orbitales atomiques ψ_s , ψ_x , ψ_y , centrées sur les atomes A et B. Cependant, il paraît beaucoup plus intéressant d'utiliser des orbitales sp_2 , ce qui permettra de simplifier nettement l'expression de la matrice.

On utilisera donc l'hybridation suivante

$$|k A_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} |A_\alpha^j\rangle \quad \text{où } \alpha = 1, 2, \text{ ou } 3, |A_\alpha^j\rangle \text{ est la fonction } |A_\alpha\rangle \text{ centrée sur l'atome } j, \vec{R}_j \text{ repère le } j^{\text{ième}} \text{ atome A.} \quad (1.17a)$$

$$|k B_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} |B_\alpha^j\rangle \quad \text{où } \alpha = 1, 2 \text{ ou } 3 |B_\alpha^j\rangle \text{ est la fonction } |B_\alpha\rangle \text{ centrée sur le } j^{\text{ième}} \text{ atome B, } \vec{R}_j \text{ repère le } j^{\text{ième}} \text{ atome B} \quad (1.17b)$$

$$\left. \begin{aligned} |A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s + \sqrt{2} \psi_{p_x}) \\ |A_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s + \frac{\sqrt{2}}{2} (-\psi_{p_x} + \sqrt{3} \psi_{p_y})) \\ |A_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s + \frac{\sqrt{2}}{2} (-\psi_{p_x} - \sqrt{3} \psi_{p_y})) \end{aligned} \right\} \quad (1.18a)$$

$$\begin{aligned}
 |B_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s - \sqrt{2} \psi_{p_x}) \\
 |B_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s + \frac{\sqrt{2}}{2} (\psi_{p_x} - \sqrt{3} \psi_{p_y})) \\
 |B_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_s + \frac{\sqrt{2}}{2} (\psi_{p_x} + \sqrt{3} \psi_{p_y}))
 \end{aligned}
 \tag{1.18b}$$

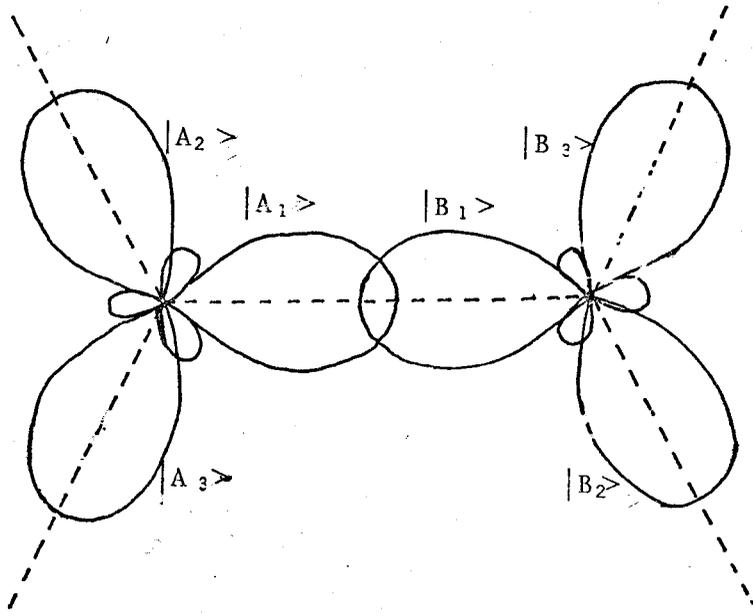


Figure 5

Orbitales hybridées.

Ces six fonctions sont normées à 1 et l'on négligera leurs recouvrements.

Ainsi l'équation (1.4) se ramène à

$$\det (H - E \text{ Id}) = 0
 \tag{1.19}$$

Il suffira donc de calculer chacun des termes de matrice de l'hamiltonien. Nous ferons ce calcul en nous limitant aux premiers voisins, c'est-à-dire que pour chaque atome de type A, nous considérerons uniquement trois premiers voisins de type B, et pour chaque atome de type B, trois premiers voisins de type A.

b) *Intégrales de résonance.*

Ces termes de matrice peuvent s'exprimer en fonction des quatre termes définis ci-dessous :

β = intégrale de résonance du type $\langle A_1 | H | B_1 \rangle$, A et B étant premiers voisins, deux orbitales sp^2 pointant l'une vers l'autre.

β' = intégrale de résonance entre deux orbitales sp^2 centrées sur des atomes premiers voisins, faisant entre elles un angle de 120°

ex : $\langle A_1 | H | B_2 \rangle$ ou $\langle A_1 | H | B_3 \rangle$ (ces deux termes sont égaux car H présente une symétrie par rapport à toute droite reliant deux atomes proches voisins).

β_t = intégrale de résonance entre deux orbitales sp^2 centrées sur des premiers voisins, faisant entre elles un angle de 180° , et un angle de 60° par rapport à la droite qui joint les atomes.

β_c = intégrale de résonance entre deux orbitales sp^2 centrées sur des premiers voisins, faisant entre elles et avec la droite qui joint les atomes des angles de 60°

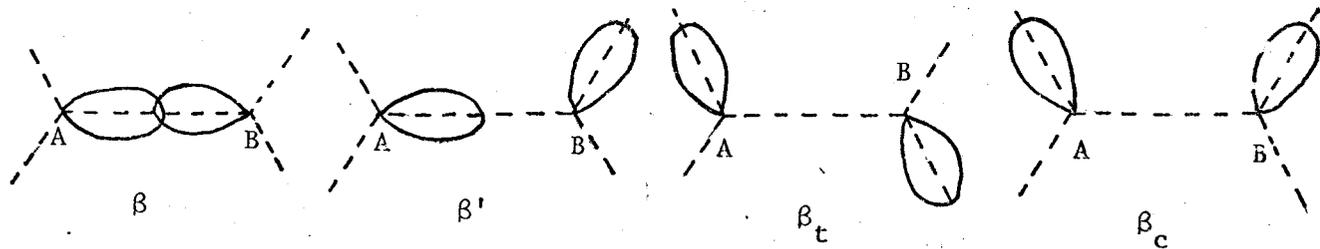


Figure 6

Intégrales de résonance

c) *Calcul des termes de matrice.*

Nous les exprimerons en fonction du vecteur d'onde \vec{k} , des intégrales de résonance β_i et des vecteurs $\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2$ définis figure 4.

$$\vec{r}_0 \begin{vmatrix} a/\sqrt{3} \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$\begin{array}{l} \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2 \end{array} \left| \begin{array}{l} -a/2\sqrt{3} \\ -a/2 \\ -a/2\sqrt{3} \\ a/2 \end{array} \right.$$

où $a = |\vec{R}_1| = |\vec{R}_2|$ = distance entre deux atomes de même type.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Notons } E_s = \langle \phi_s | H | \phi_s \rangle \\ E_p = \langle \phi_{p\vec{x}} | H | \phi_{p\vec{x}} \rangle \end{array} \right\} \quad (1.20)$$

E_s et E_p ne sont pas les niveaux d'énergie de l'atome libre car H est l'hamiltonien du cristal.

On a la formule générale :

$$\langle k A_\alpha | H | k A_\beta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{jj'} e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})} \langle A_{\alpha j} | H | A_{\beta j'} \rangle \quad (1.21)$$

α et β décrivent $\{1, 2, 3\}$

Appliquant (1.21) on obtient :

$$\langle k A_\alpha | H | k A_\alpha \rangle = \frac{E_s + 2E_p}{3}$$

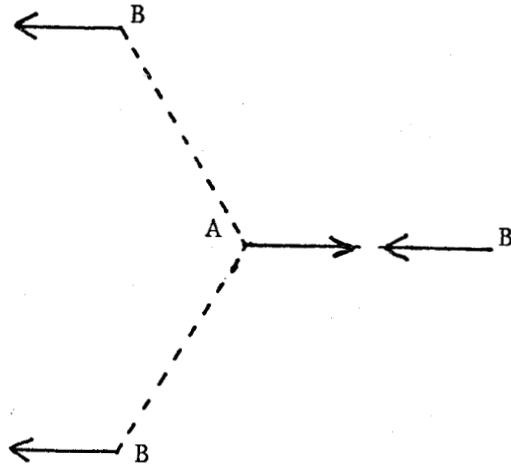
$$\langle k A_\alpha | H | k A_\beta \rangle = \frac{E_s - E_p}{3} \quad \text{si } \alpha \neq \beta$$

et de même

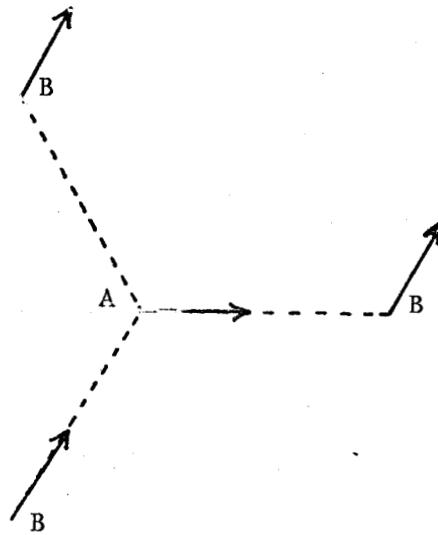
$$\langle k B_\alpha | H | k B_\alpha \rangle = \frac{E_s + 2E_p}{3}$$

$$\langle k B_\alpha | H | k B_\beta \rangle = \frac{E_s - E_p}{3} \quad \text{si } \alpha \neq \beta$$

Pour les autres termes de matrice, les calculs sont du même type et l'on obtient :

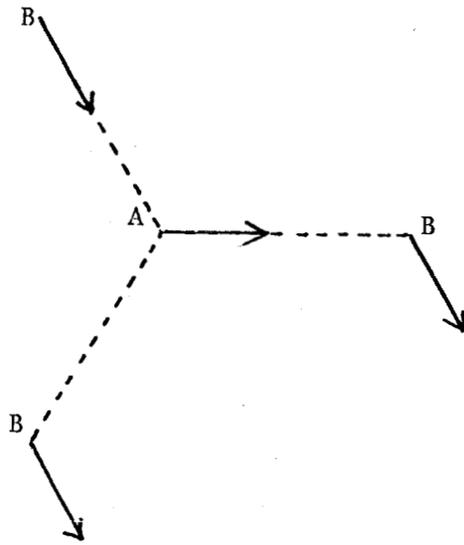


$$\langle k_{A_1} | H | k_{B_1} \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} \beta + \beta_t (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}) \quad (1.23)$$

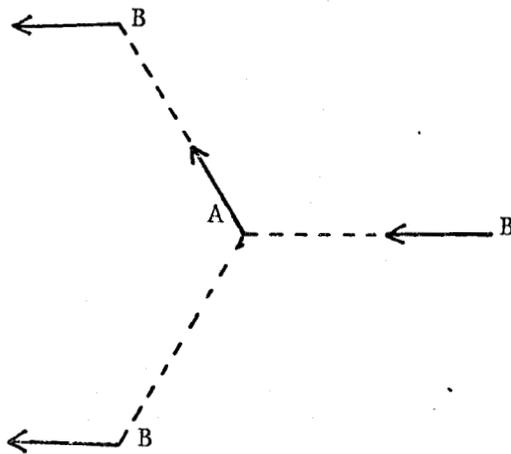


$$\langle k_{A_1} | H | k_{B_3} \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} \beta_c + \beta' (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1}) \quad (1.24)$$

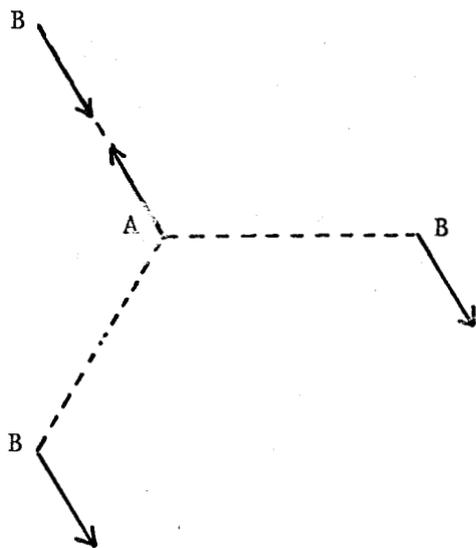




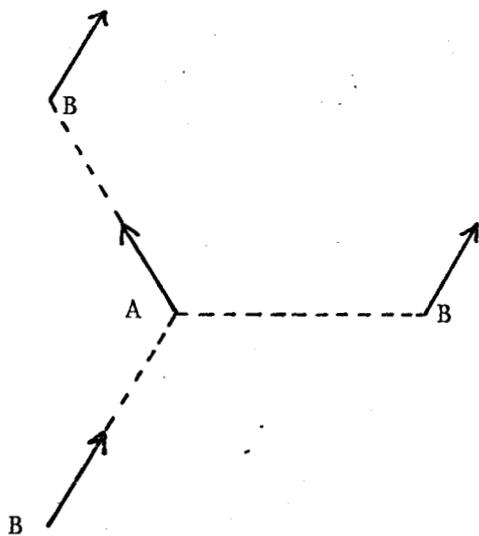
$$\langle k A_1 | H | k B_2 \rangle = \beta_c e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} + \beta' (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}) \quad (1.25)$$



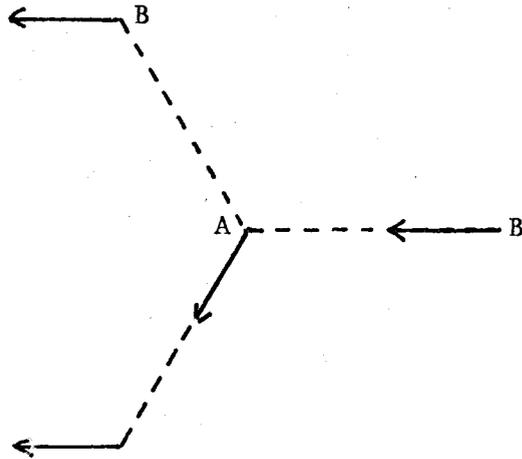
$$\langle k A_2 | H | k B_1 \rangle = \beta_c e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} + \beta' (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}) \quad (1.26)$$



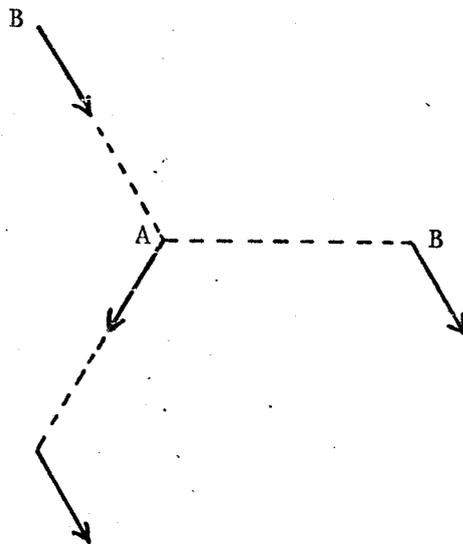
$$\langle k A_2 | H | k B_2 \rangle = \beta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} + \beta_t (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1}) \quad (1.27)$$



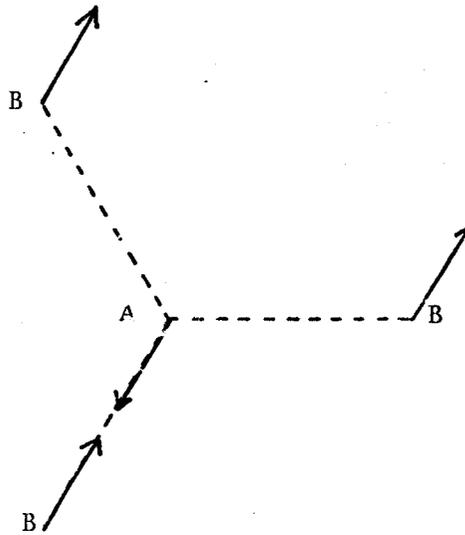
$$\langle k A_2 | H | k B_3 \rangle = \beta_c e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} + \beta' (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}) \quad (1.28)$$



$$\langle k_{A_3} | H | k_{B_1} \rangle = \beta_c e^{i\vec{k}r_2} + \beta' (e^{i\vec{k}r_0} + e^{i\vec{k}r_1}) \quad (1.29)$$



$$\langle k_{A_3} | H | k_{B_2} \rangle = \beta_c e^{i\vec{k}r_0} + \beta' (e^{i\vec{k}r_1} + e^{i\vec{k}r_2}) \quad (1.30)$$



$$\langle k A_3 | H | k B_3 \rangle = \beta_e e^{i\vec{k}r_1} + \beta_t (e^{i\vec{k}r_0} + e^{i\vec{k}r_2}) \quad (1.31)$$

On a ainsi calculé les éléments du couplage dans le plan.

La sous-matrice 2 x 2 correspondant aux orbitales p_z s'écrit quant à elle :

$$\begin{pmatrix} E_p & v_{pp\pi} (e^{i\vec{k}r_0} + e^{i\vec{k}r_1} + e^{i\vec{k}r_2}) \\ v_{pp\pi} (e^{-i\vec{k}r_0} + e^{-i\vec{k}r_1} + e^{-i\vec{k}r_2}) & E_p \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

où l'on a noté $v_{pp\pi} = \langle A_3 | H | B_3 \rangle = \langle B_3 | H | A_3 \rangle$ où A et B sont premiers voisins.

A cette matrice correspondent deux bandes d'énergie :

$$E = E_p \pm v_{pp\pi} |e^{i\vec{k}r_0} + e^{i\vec{k}r_1} + e^{i\vec{k}r_2}|$$

1.2.3 EXPRESSIONS ANALYTIQUES DE L'ENERGIE AUX POINTS DE HAUTE SYMETRIE DE LA PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN

On vient de voir ci-dessus que les bandes π peuvent être calculées analytiquement en tout vecteur d'onde \vec{k} de la première zone de Brillouin.

En particulier aux points de haute symétrie on obtient :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{2g}^- : E &= E_p - 3 V_{pp\pi} \quad (\text{on a } V_{pp\pi} = \beta_c - \beta_t) \\
 \Gamma_{2u}^- : E &= E_p + 3 V_{pp\pi} \\
 P_3^- : E &= E_p \quad (\text{deux fois dégénérée}) \\
 Q_{2g}^- : E &= E_p - V_{pp\pi} \\
 Q_{2u}^- : E &= E_p + V_{pp\pi}
 \end{aligned}
 \tag{1.33}$$

Par contre, pour les fonctions d'ondes du plan, les valeurs d'énergie résultent de la diagonalisation de l'hamiltonien exprimé en 1.2.2. c. Cette diagonalisation n'est en général réalisable que numériquement. Cependant aux points Γ , P et Q l'hamiltonien présente certaines symétries, et l'on parvient à transformer la matrice, de manière à la diagonaliser analytiquement. On obtient alors :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{1u}^+ : E &= E_s - (\beta + 2\beta_t) - 2(\beta_c + 2\beta') \\
 \Gamma_{3u}^+ : E &= E_p - (\beta + 2\beta_t) + (\beta_c + 2\beta') \quad (\text{deux fois dégénérée}) \\
 \Gamma_{3g}^+ : E &= E_p + (\beta + 2\beta_t) - (\beta_c + 2\beta') \quad (\text{deux fois dégénérée}) \\
 \Gamma_{1g}^+ : E &= E_s + (\beta + 2\beta_t) + 2(\beta_c + 2\beta')
 \end{aligned}
 \tag{1.34}$$

$$\begin{aligned}
 P_1^+ : E &= E_p - (\beta - \beta_t) - 2(\beta_c - \beta') \\
 P_3^+ : E &= \frac{1}{2} (E_s + E_p) + \sqrt{(E_s - E_p)^2 + 4(\beta - \beta_t - \beta_c + \beta')^2} \\
 &\quad (\text{deux fois dégénérée}) \\
 P_1^+ : E &= E_p + (\beta - \beta_t) + 2(\beta_c - \beta') \\
 P_3^+ : E &= \frac{1}{2} (E_s + E_p) - \sqrt{(E_s - E_p)^2 + 4(\beta - \beta_t - \beta_c + \beta')^2} \\
 &\quad (\text{deux fois dégénérée})
 \end{aligned}
 \tag{1.35}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{1u}^+ &: E = 1/2 [(E_s + E_p) + 2\beta_t - \beta_c + 2\beta' + \sqrt{R_2}] \\
 Q_{2u}^+ &: E = 1/2 [(E_s + E_p) - 2\beta_t + (\beta_c - 2\beta') + \sqrt{R_1}] \\
 Q_{1u}^+ &: E = E_p - \beta - (\beta_c - 2\beta') \\
 Q_{2g}^+ &: E = E_p + \beta + (\beta_c - 2\beta') \\
 Q_{1g}^+ &: E = 1/2 [(E_s + E_p) + 2\beta_t - \beta_c + 2\beta' - \sqrt{R_2}] \\
 Q_{1g}^+ &: E = 1/2 [(E_s + E_p) - 2\beta_t + (\beta_c - 2\beta') - \sqrt{R_1}]
 \end{aligned}
 \tag{1.36}$$

où

$$\begin{aligned}
 R_1 &= \left[\frac{(E - E_s)}{3} + 2(\beta - \beta_t) - (\beta_c - 2\beta') \right]^2 + 8 \left(\frac{E_s - E_p}{3} - \beta_c \right)^2 \\
 R_2 &= \left[\frac{(E - E_s)}{3} - 2(\beta - \beta_t) + (\beta_c - 2\beta') \right]^2 + 8 \left(\frac{E_s - E_p}{3} + \beta_c \right)^2
 \end{aligned}$$

1.2.4 CHOIX DES PARAMETRES DE BASE.

Les six paramètres $E_s, E_p, \beta, \beta', \beta_c, \beta_t$ sont ajustés [12 -14] sur la structure de bandes calculée par Painter et Ellis [15], par une méthode de minimisation dite "des moindres carrés" sur les valeurs d'énergie calculées aux points de haute symétrie.

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}
 E_s &= -11.655 \text{ eV} \\
 E_p &= -7.711 \text{ eV} \\
 \beta &= -12.939 \text{ eV} \\
 \beta' &= -1.165 \text{ eV} \\
 \beta_c &= -1.462 \text{ eV} \\
 \beta_t &= 1.866 \text{ eV}
 \end{aligned}
 \tag{1.37}$$

Harrison, quant à lui, donne pour le calcul des intégrales de résonance [16]

$$\begin{aligned}
 V_{ss} &= 1.40 \alpha \\
 V_{sp} &= 1.84 \alpha \\
 V_{pp\sigma} &= 3.24 \alpha \\
 V_{pp\pi} &= .81 \alpha
 \end{aligned}
 \tag{1.38}$$

avec $\alpha = \hbar^2/md^2$ (dans le cas du graphite $\alpha = 3.78 \text{ eV}$)

Les expressions (1.38), qui expriment, en fait, des éléments de matrice universels, ont été établis par Harisson, en se basant sur l'universalité des facteurs de forme des pseudopotentiels quand ils sont normalisés par rapport à l'énergie des électrons libres.

Si l'on transforme les valeurs de Harisson pour les exprimer dans notre système, on obtient :

$$\left. \begin{aligned} \beta &= -16.48 \text{ eV} \\ \beta' &= .68 \text{ eV} \\ \beta_c &= -2.04 \text{ eV} \\ \beta_t &= .10 \text{ eV} \end{aligned} \right\} \quad (1.39)$$

On remarque qu'il n'y a pas réel accord entre nos paramètres et ceux de Harisson. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que Harisson donne des résultats valables pour le carbone diamant et pour le silicium. D'autre part il est possible qu'en liaisons fortes les paramètres soient définis pour un type de cristal et un type de base donnés, et que des paramètres valables pour un réseau tétragonal ne le soient plus pour un réseau hexagonal comme celui du graphite.

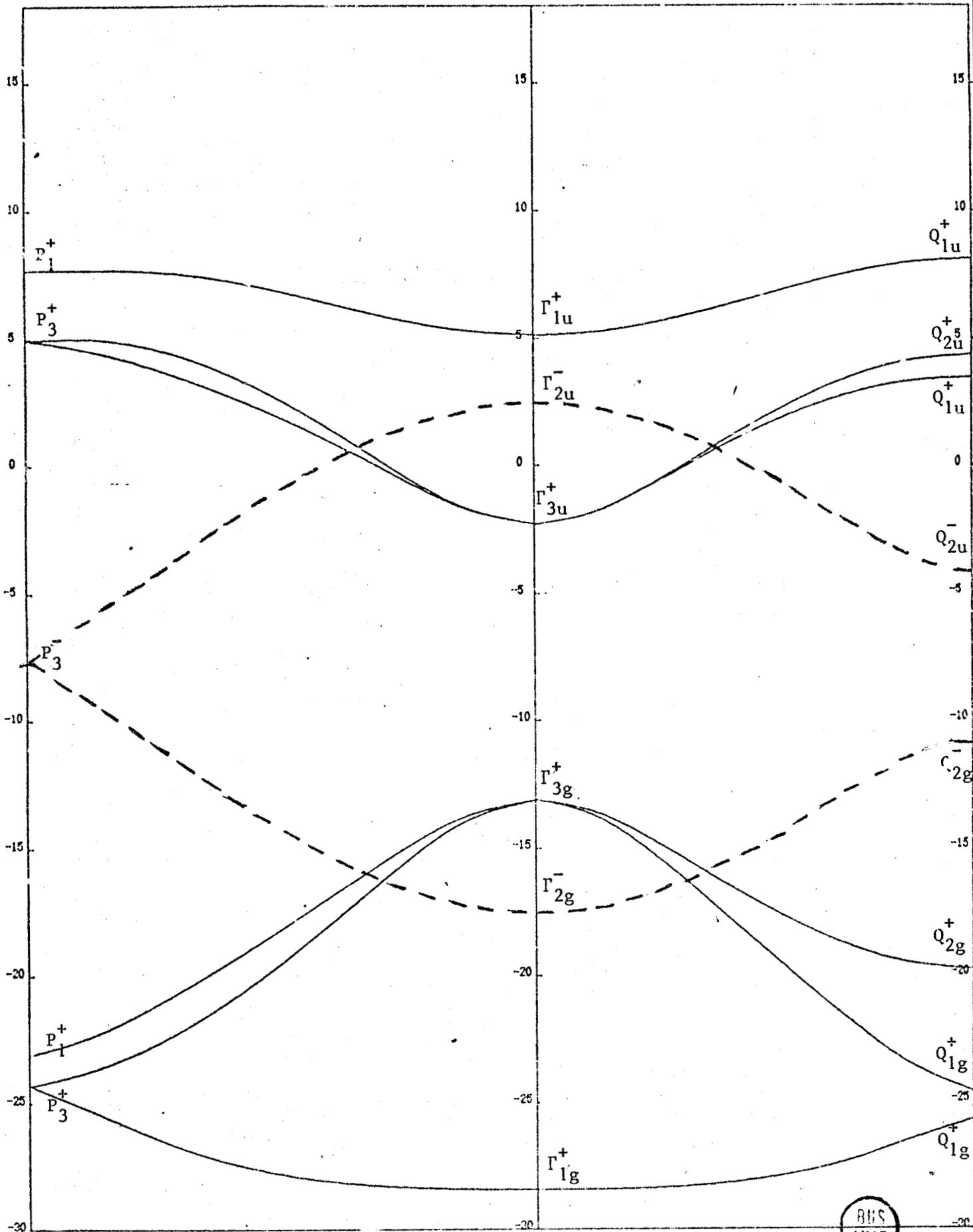
1.2.5 RESULTATS OBTENUS

La figure 7 représente les courbes de dispersion d'énergie, et la courbe de densité d'états du graphite pur.

On remarque l'absence de bande interdite. Le niveau de Fermi est situé au niveau $E_p = -7.711 \text{ eV}$; en effet sous le niveau E_p se trouvent quatre bandes entières. On a deux atomes par maille et quatre électrons par atome, soit au total 8 électrons par maille. Or chaque bande est remplie par deux électrons (à cause de la dégénérescence due au spin). Les quatre bandes sous le niveau E_p seront donc, à 0°K, totalement remplies, les quatre bandes supérieures seront, elles, complètement vides.

De plus, on remarque que la densité d'états au niveau de Fermi est nulle.

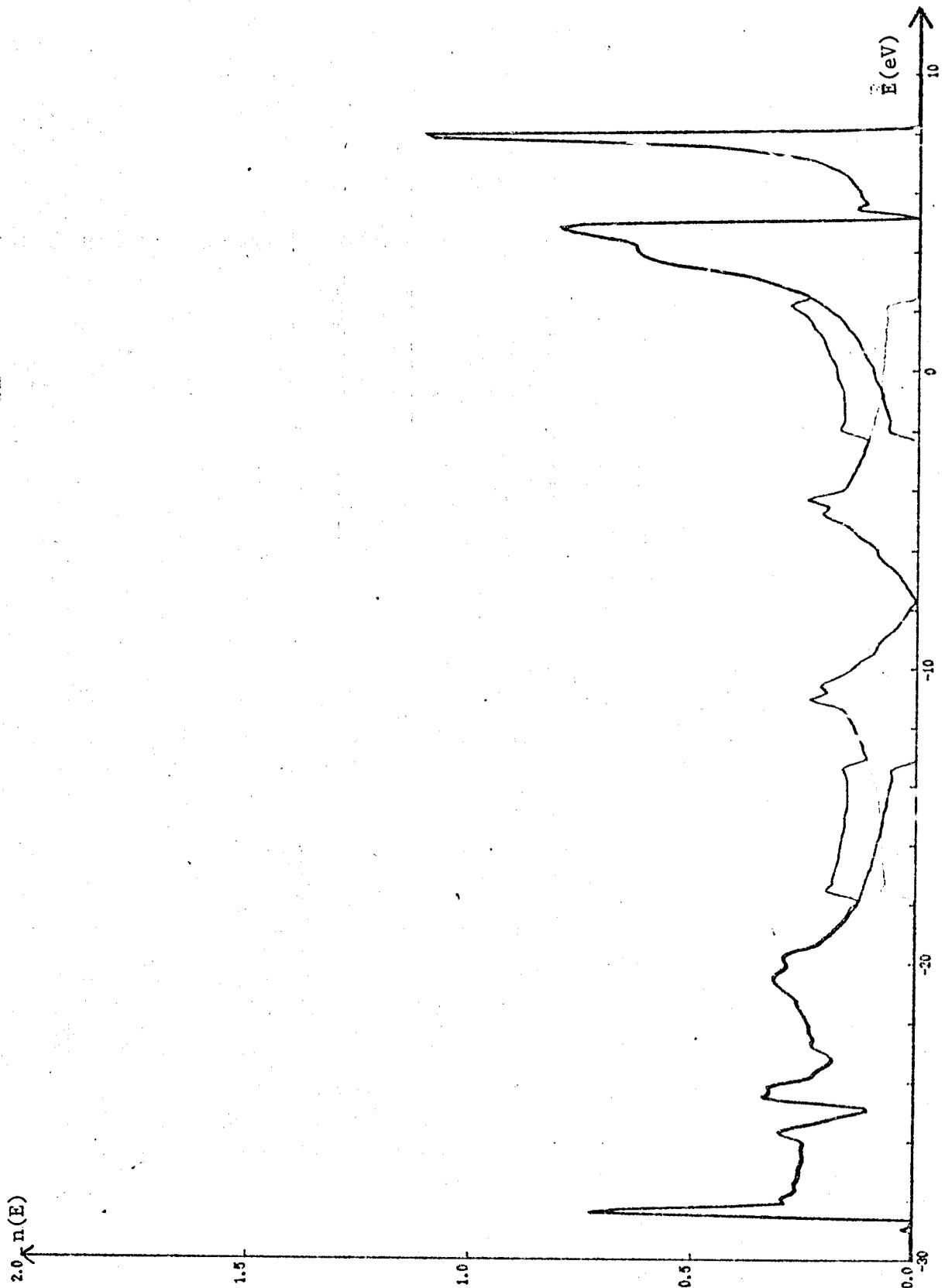
Nous avons obtenu les courbes de dispersion d'énergie et de densité d'états du graphite pur. La structure électronique de celui-ci est donc connue. Nous pouvons maintenant traiter le cas des défauts sur le graphite.



Bandes d'énergie du graphite pur.

En traits pleins : bandes correspondant aux orbitales dans le plan
En traits pointillés : bandes correspondant aux orbitales π , perpendiculaires au plan.





BUS
LILLE

Figure 7.b

Densité d'état du graphite pur.

CHAPITRE 2

ADSORPTION DE CARBONE INTERSTITIEL

Nous nous intéressons au cas où entre les plans graphitiques se trouvent des atomes en position interstitielle. Tout d'abord nous décrivons les différentes configurations étudiées. Puis nous montrons qu'il est possible de simplifier le problème en négligeant certains couplages. Ensuite nous rappelons rapidement le formalisme des fonctions de Green qui permet d'étudier le cas des faibles taux de recouvrement. Puis nous donnons les courbes de densité d'états obtenues pour différents taux de recouvrement.

2.1 LE GRAPHITE AVEC DES ATOMES DE CARBONE EN SITUATION D'INTERSTITIEL. LES DIFFÉRENTES CONFIGURATIONS ÉTUDIÉES.

Nous étudions tout d'abord le cas des faibles recouvrements. Pour les cas de recouvrements plus élevés, nous devons nous restreindre à ceux qui conservent une périodicité de réseau (sinon nous nous trouvons en face d'un problème de désordre, difficilement soluble, et nous ne pouvons plus utiliser de fonctions de Bloch). De plus nous devons choisir des cas où le nombre d'atomes par maille n'est pas trop grand, sinon la taille de la base des fonctions d'ondes croît, et l'on se trouve confronté à des problèmes de précision et de temps des calculs numériques. Aussi nous nous sommes limités aux taux de recouvrement $1/6$ et $1/2$.

2.1.1 FAIBLE RECOUVREMENT.

Dans la mesure où le recouvrement est très faible, les atomes de carbone adsorbés seront éloignés les uns des autres, et n'auront pas d'interaction entre eux. Tout se passe alors, pour chacun d'entre eux, comme s'il se trouvait seul, adsorbé au dessus d'un plan infini de graphite, au centre

d'un hexagone. On traitera cette configuration comme un défaut ponctuel sur un plan de graphite pur.

2.1.2 RECOUVREMENT 1/6

Un atome de carbone est adsorbé au-dessus du centre d'un hexagone entouré de six hexagones vides; ceci correspond donc à un atome de carbone adsorbé pour six atomes de carbone dans le plan (fig. 8.a). Il existe une configuration voisine qui correspond au recouvrement 1/8 (fig. 8.b). Les résultats de ces deux configurations diffèrent peu car dans l'un et l'autre cas, les interactions entre les atomes interstitiels sont faibles. Aussi nous n'étudierons que le cas du recouvrement 1/6.

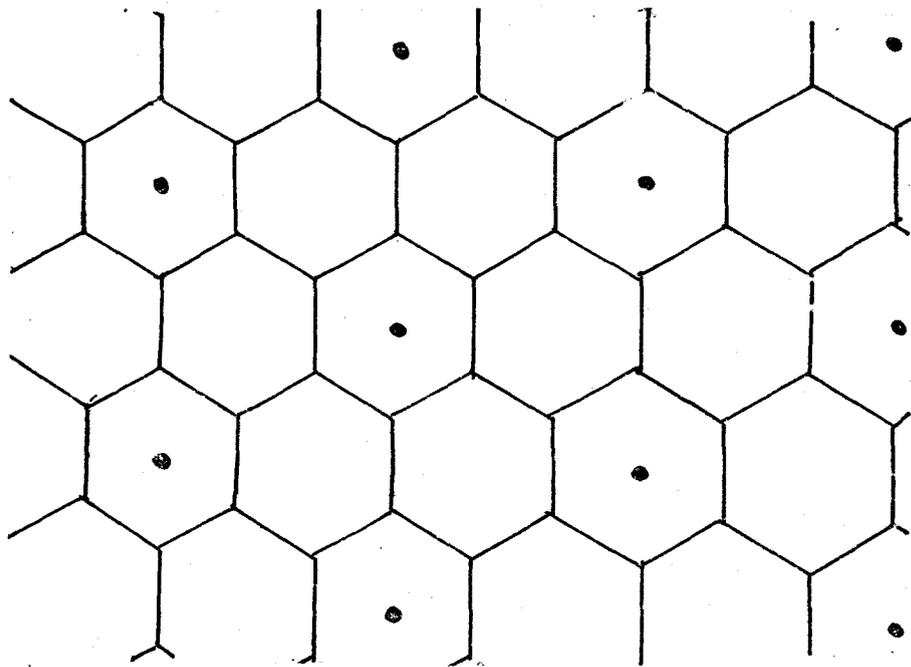


Figure 8.a

Représentation du graphite avec carbone interstitiel.
(recouvrement 1/6)

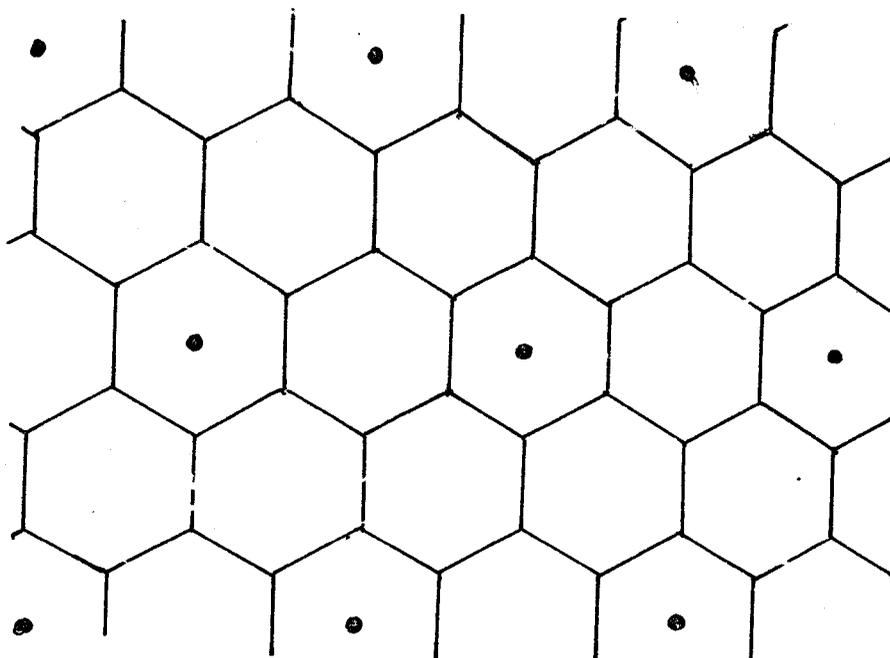


Figure 8.b

Représentation du graphite avec carbone interstitiel
(recouvrement 1/8)

2.1.3 RECOUVREMENT 1/2

Un atome de carbone est adsorbé au-dessus de chacun des centres d'hexagones (fig. 9). Chaque hexagone contient deux atomes de carbone, d'où un recouvrement 1/2.



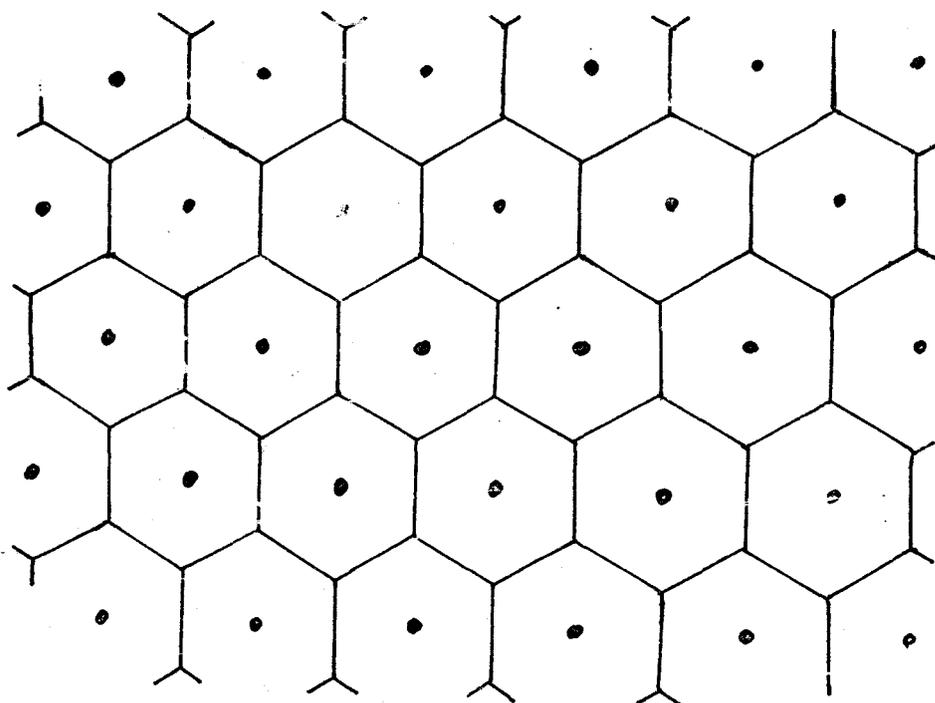


Figure 9

Représentation du graphite avec carbone interstitiel (recouvrement 1/2).

2.2 COMPARAISON DES DIFFÉRENTES INTÉGRALES DE RÉSONANCE

L'étude par rayons X de carbones prégraphitiques met en évidence la présence d'atomes de carbone en position interstitielle très dissymétrique. Ils se trouvent en effet à environ 1.2 \AA au-dessus du centre d'un cycle hexagonal, ce qui les place environ 2.2 \AA au-dessous de l'atome de carbone du plan supérieur, situé sur la même verticale que lui [7-9].

Ces différentes données géométriques permettent de calculer et comparer les recouvrements d'orbitales dans un plan ou dans des plans voisins avec les recouvrements entre un carbone interstitiel et ses plans voisins.

Les paramètres utilisés dans le traitement du graphite pur en liaisons fortes ont été définis par les équations (1.37).

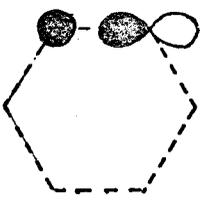
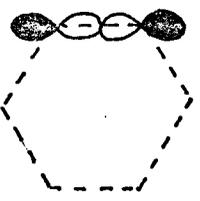
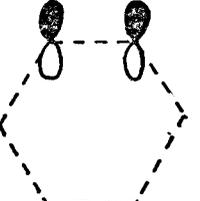
Les valeurs des intégrales de résonance entre orbitales atomiques s et p déduites de ces paramètres de base sont reportées dans le tableau 10.

Pour réaliser ce tableau nous avons utilisé l'hypothèse que le terme de résonance entre deux orbitales varie exponentiellement en fonction de la distance d entre les centres de ces orbitales :

$$\beta = \beta_0 e^{-qd} \quad (2.1)$$

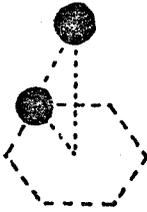
On montrera plus loin (3.2.1) que q est voisin de 1.84 \AA^{-1} .

SERIE I : dans le plan

β_{ss}	β_{sp}	β_{pps}	β_{ppp}
			
-5.597	-6.839	-6.938	-3.328

Valeurs (en eV) des intégrales de résonance entre orbitales dans le même plan. Les intégrales décroissent rapidement avec la distance. Aussi les intégrales entre deuxièmes voisins sont réduites à 0.15 fois les intégrales entre premiers voisins. On les négligera donc.

SERIE II : entre l'adsorbat et le plan qui lui est le plus proche.

β_{tss}	β_{tsp}	β_{ttsp}
		
-3.265	-2.265	-1.968

β_{tpps}	β_{tppp}	β_{tppp}	β_{tppt}
-1.186	-1.483	-0.423	0.793

SERIE III : entre l'adsorbat et le plan voisin le plus éloigné.

β_{sst}	β_{spt}	β_{ppst}
-1.18	-1.354	-0.659

Ensuite interviennent des intégrales du même type que celles de la série 2, les valeurs étant affectées d'un coefficient multiplicatif égal à .2

SERIE IV : entre deux plans voisins.

Les intégrales sont du même type que celles de la série 2, les valeurs étant multipliées par 0.02.

TABLEAU 10

Différentes valeurs des intégrales de résonance. Les orbitales π sont représentées avec leur lobe positif de couleur sombre, et leur lobe négatif de couleur claire.

L'examen du tableau 10 montre que l'on peut négliger les interactions entre plans (série IV) par rapport aux interactions des séries I et II.

On remarque que les intégrales de la série III sont du même ordre de grandeur que les plus faibles de la série II. Mais en fait, tenir compte des petites intégrales de la série II (β_{tpps} , β_{tppp} , β_{tptp} , β_{tptt}) ne complique pas les calculs. Par contre, tenir compte des intégrales de la série III (qui sont nettement plus faibles que les principales de la série II) compliquerait nettement les calculs, et augmenterait leur temps. Comme en outre les intégrales de la série II interviennent six fois, alors que celles de la série III n'interviennent qu'une fois, nous négligerons les intégrales de la série III.

2.3 FORMALISME DES FONCTIONS DE GREEN.

A partir de la structure électronique (bandes d'énergie et densité d'état) des corps étudiés, nous pouvons calculer l'énergie de cohésion de ceux-ci et surtout l'énergie de création d'un défaut. A faible taux de recouvrement on calculera la variation de densité d'état créée par l'adsorption d'un atome de carbone en position interstitielle et on montrera que, pour des taux de recouvrement plus élevés, il faut calculer l'énergie de formation d'une lacune dans le plan interstitiel. Pour cela, nous utilisons le formalisme des fonctions de Green, que nous appliquerons aux cas des deux recouvrements 1/6 et 1/2.

2.3.1 DEFINITION ET PROPRIETES

Rappelons rapidement le principe de la méthode des fonctions de Green, qui permet de calculer la variation de structure électronique due à un défaut. Cette méthode s'applique en particulier au traitement en liaisons fortes.

H étant l'hamiltonien à un électron du système étudié, l'opérateur de Green, G, est défini par :

$$G = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H + i\eta} \quad (2.2)$$

Si $|k\rangle$ et $|k'\rangle$ représentent deux vecteurs propres de H,

$$\langle k | G | k' \rangle = \delta_{kk'} \cdot \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - E_k + i\eta} \quad (2.3)$$

où E_k est la valeur propre associée à $|k\rangle$.

De ce fait, G peut être redéfini à l'aide des projecteurs par

$$G = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{E - E_k + i\eta} \quad (2.4)$$

Une propriété très intéressante de l'opérateur de Green est que la partie imaginaire de sa trace ($\text{Im Tr } G$) est directement reliée à la densité d'états. En effet, évaluons cette trace dans la base des fonctions propres $|k\rangle$ de H :

$$\text{Tr } G = \sum_k \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - E_k + i\eta} \quad (2.5)$$

d'où

$$\text{Im Tr } G = - \sum_k \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\eta}{(E - E_k)^2 + \eta^2} \quad (2.6)$$

δ étant la fonction de Dirac, on a :

$$\pi \delta(E - E_k) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\eta}{(E - E_k)^2 + \eta^2} \quad (2.7)$$

alors

$$\text{Im Tr } G = - \pi \sum_k \delta(E - E_k) = - \pi n(E) \quad (2.8)$$

par définition même de la densité d'états.

Cette relation est particulièrement intéressante puisque, la trace de G étant invariante, on pourra déterminer la matrice G dans n'importe quelle représentation. D'autre part, sachant que

$$\frac{1}{E - E_k + i\eta} = - \frac{d}{dE} \text{Log} \frac{1}{E - E_k + i\eta} \quad (2.9)$$

on a, dans une représentation où la matrice G est diagonale,

$$\frac{d}{dE} \text{Log det } G = - \sum_k \frac{1}{E - E_k + i\eta} \quad (2.10)$$

$$\text{d'où } n(E) = \frac{1}{\pi} \frac{d}{dE} \text{Im Log det } G \quad (2.11)$$

soit, en intégrant :-

$$N(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im Log det } G \quad (2.12)$$

et, comme le déterminant est lui aussi invariant, les relations (2.11) et (2.12) sont vraies, exprimées dans une base quelconque.

Dans la pratique, il est très utile d'accéder à une densité d'état localisée sur les atomes, pour l'interprétation des calculs (en particulier, cela nous indique la localisation des fonctions d'onde autour du défaut, ou la charge sur chaque atome). Pour obtenir cette densité d'état localisée, nous employons les fonctions de Green :

d'après (2.8) on a

$$n(E) = - \frac{1}{\pi} \text{Im Tr } G \quad (2.13)$$

$$n_{\alpha}(E) = - \frac{1}{\pi} \sum_i \sum_k \langle i | k \rangle \langle k | i \rangle \delta(E - E_k) \quad (2.14)$$

Si les i décrivent les fonctions de base situées sur l'atome α , on obtient la densité d'état localisée sur l'atome α , ce qui, dans le cas des défauts, donne beaucoup plus d'indications que la densité d'état totale.

On veut donc calculer, pour toutes les orbitales de base i :

$$\sum_k \sum_n \langle i | k \rangle \langle k | i \rangle \delta(E - E_k^n) \quad (2.15)$$

(n étant le numéro de bande), soit encore

$$\sum_n \sum_k \sum_g | \langle i | g_k \rangle |^2 \delta(E - E_k^n) \quad (2.16)$$

où \sum_k représente la somme pour k décrivant la zone de Brillouin réduite et les g sont les opérateurs qui permettent, à partir de la zone de Brillouin réduite, de décrire toute la zone de Brillouin (dans le cas du graphite, les opérateurs g sont au nombre de douze).

En utilisant (2.2) on a

$$\text{Re } (G) = \text{Re} \left(\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H + i\eta} \right) \quad (2.17)$$

Le second membre de (2.17) représente la partie principale de Cauchy de $\frac{1}{E-E_k}$, qui n'est autre que la transformée de Hilbert d'où :

$$\text{Re}(G(E')) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n(E)}{E'-E} dE \quad (2.18)$$

Pour calculer les parties réelles des fonctions de Green, nous utilisons la formule (2.18).

2.3.2 APPLICATION AU TRAITEMENT DES DEFAUTS.

L'Hamiltonien H s'écrit $H_0 + V$, si H_0 représente l'hamiltonien avant perturbation et V la perturbation introduite par le défaut. A H_0 et H correspondent les opérateurs de Green G_0 et G

$$G = G_0 + G_0 V G \quad (\text{Equation de Dyson}) \quad (2.19)$$

$$G = (I - G_0 V)^{-1} G_0 \quad (2.20)$$

d'après (2.12)

$$N(E) = + \frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Log} \det G = + \frac{1}{\pi} [\text{Im}(\text{Log} \det G_0) - \text{Im}(\text{Log} \det (I - G_0 V))] \quad (2.21)$$

$$N(E) = N_0(E) - \frac{1}{\pi} \text{Im} (\text{Log} \det (I - G_0 V)) \quad (2.22)$$

$$\delta N(E) = - \frac{1}{\pi} \text{Im} (\text{Log} \det (I - G_0 V)) \quad (2.23)$$

or $\text{Log}(a+ib) = \text{Log}(\rho e^{i\theta}) = \text{Log} \rho + i\theta \quad (2.24)$

d'où

$$\delta N(E) = - \frac{1}{\pi} \text{Arc tg} \frac{\text{Im}(\det (I - G_0 V))}{\text{Re}(\det (I - G_0 V))} \quad (2.25)$$

On obtient ainsi facilement la variation de densité d'état due au défaut. Celle-ci nous permet de calculer l'énergie de formation de défaut. Notons que l'argument d'un nombre complexe est défini à 2π près, aussi la "phase" ($\delta N(E)$) sera définie à 2 près. Il faudra donc utiliser un calcul complémentaire afin de pouvoir définir avec précision cette phase, ou pouvoir disposer d'un pas suffisamment petit en énergie pour suivre les variations de $\delta N(E)$ si elles sont rapides.

On remarque notamment que, si V est de taille réduite (si la perturba-

tion est localisée), le déterminant de $(I-G_0 V)$ sera facile à calculer, car de même taille. En particulier, si l'on considère des énergies E dans la bande interdite du cristal sans défaut, la matrice de Green est totalement réelle. $\delta N(E)$ d'après (2.25) s'annule alors, sauf si $I-G_0 V = 0$. Dans ce cas on a un état localisé.

On trouvera plus loin (en A1) les courbes représentant les principales fonctions de Green du graphite pur, calculées numériquement par intégration sur la zone de Brillouin réduite à l'aide des expressions (2.16) et (2.14), ainsi que l'exposé du calcul analytique des fonctions de Green pour un treillis de Bethe d'atomes de carbone (A2).

2.4 DENSITÉS D'ÉTAT POUR DIFFÉRENTS TAUX DE RECOUVREMENT.

2.4.1 FAIBLE RECOUVREMENT

a) Calcul du potentiel de perturbation.

D'après (2.25), pour obtenir $\delta N(E)$ il est nécessaire d'exprimer la matrice du potentiel perturbateur V , et ce dans la même base que G_0 , l'opérateur de Green avant perturbation. D'après l'étude menée en 2.2, on ne considèrera, pour V , que les interactions entre l'atome adsorbé (atome n° 7 de la figure 11) et les six atomes de carbone les plus proches (atomes n° 1 à 6 de la figure 11).

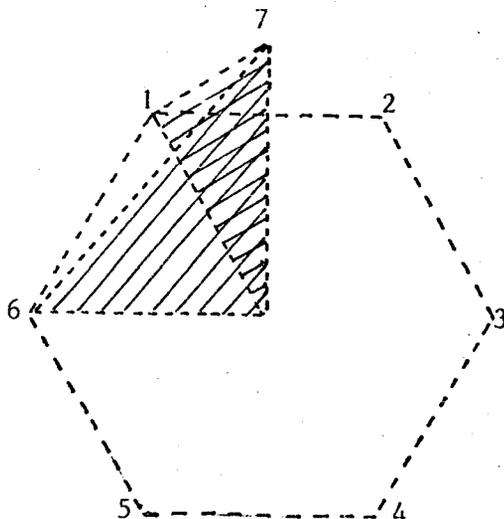


Figure 11

Numérotation d'un adsorbé et de ses six plus proches voisins.

Il est naturel d'exprimer l'hamiltonien du graphite pur dans une base hybridée sp_2 , puis ensuite d'ajouter les orbitales p_z , totalement découplées. C'est donc également dans cette base que l'on calculera la matrice de l'opérateur de Green. Par conséquent, la matrice du potentiel perturbateur V devra également être écrite dans cette base.

Pour des raisons de facilité d'écriture et de calcul, l'ordre de cette base sera le suivant, si l'orbitale N_α représente l'orbitale de type α , où α décrit les trois types d'orbitales hybridées a, b, c et l'orbitale p_z , centrée sur le site $N \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\}$:

$\{1a, 1b, 1c, 2a, 2b, 2c, 3a, \dots, 6c, 7s, 7x, 7y, 1z, 2z, 3z, \dots, 6z, 7z\}$

(il est en effet plus simple, pour l'atome adsorbé, de ne pas considérer d'orbitales hybridées).

Quand sont calculés les éléments de la matrice de perturbation V , et de l'opérateur de Green G_0 avant perturbation, il faut encore effectuer le produit $G_0 V$ puisque la variation de densité d'état est donnée à partir de $\det(I - G_0 V)$ (2.25). Dans le cas que nous traitons, la perturbation, on l'a vu plus haut, s'étend aux six premiers voisins de l'adsorbat. La taille de V est donc de $(6 + 1)$ atomes \times 4 orbitales par atome = 28 orbitales. On a donc à calculer des produits et des déterminants de matrices 28×28 , ce qui est assez lourd et long. Cet inconvénient peut être facilement évité par un changement de base adéquat. En effet le cristal étudié présente de nombreuses symétries. Celles-ci permettent de décomposer le couplage "orbitales de l'atome adsorbé - orbitales du plan" en quatre parties indépendantes : cela revient à changer la base de taille 28 en quatre sous-bases :

- la première composée uniquement d'orbitales présentant une symétrie par rapport à l'axe des x et une symétrie par rapport à l'axe des y (symétrie "s")

- la deuxième, de celles présentant une symétrie par rapport à l'axe des x et une antisymétrie par rapport à l'axe des y (symétrie " p_x ")

- la troisième, de celles présentant une antisymétrie par rapport à l'axe des x et une symétrie par rapport à l'axe des y (symétrie " p_y ")

- la quatrième, de celles présentant une antisymétrie par rapport à l'axe des x et l'axe des y (celles-ci existent uniquement dans le plan de graphite).

Figure 12-a

Contribution des interactions avec les orbitales s et p_z de l'adsorbat aux variations de l'intégrale de la densité d'état, lors de l'adsorption d'un atome de carbone en position interstitielle.
(H=1.2Å)

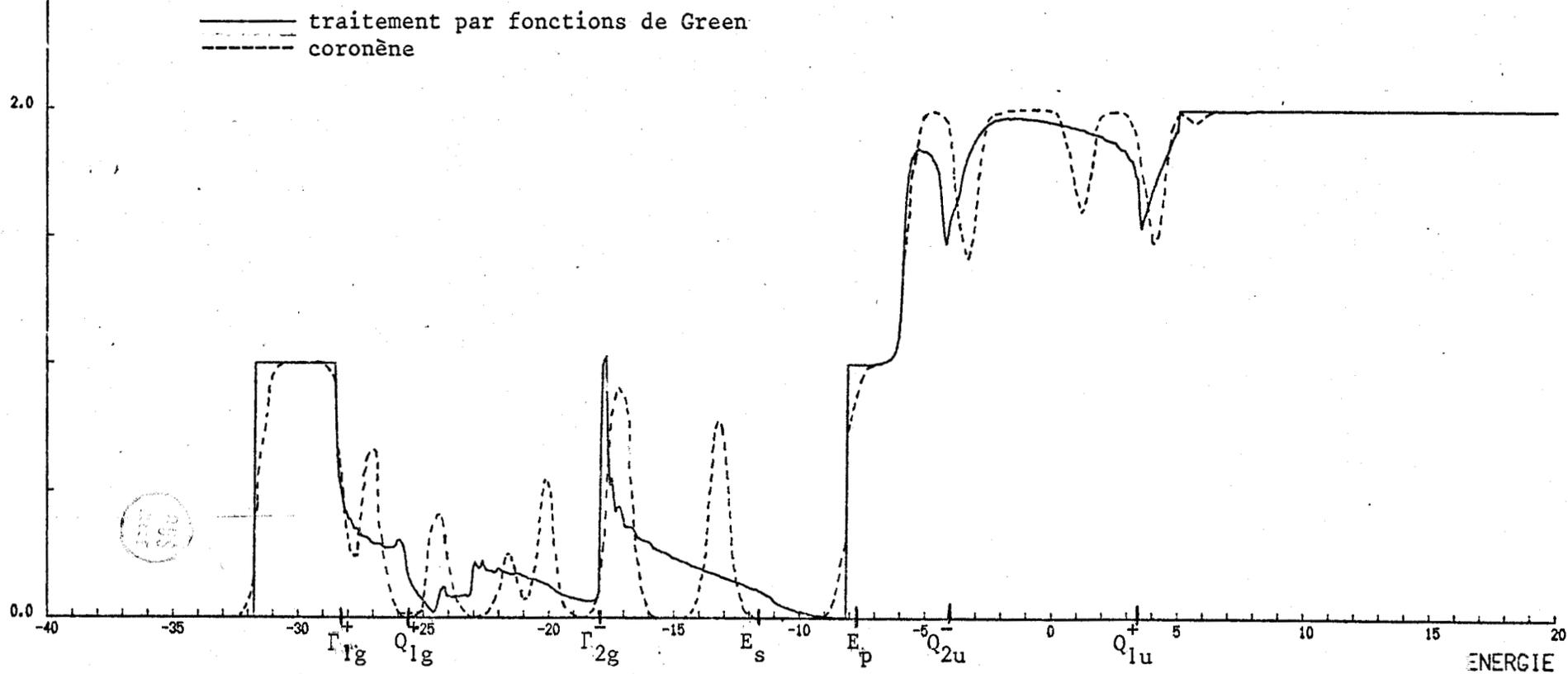
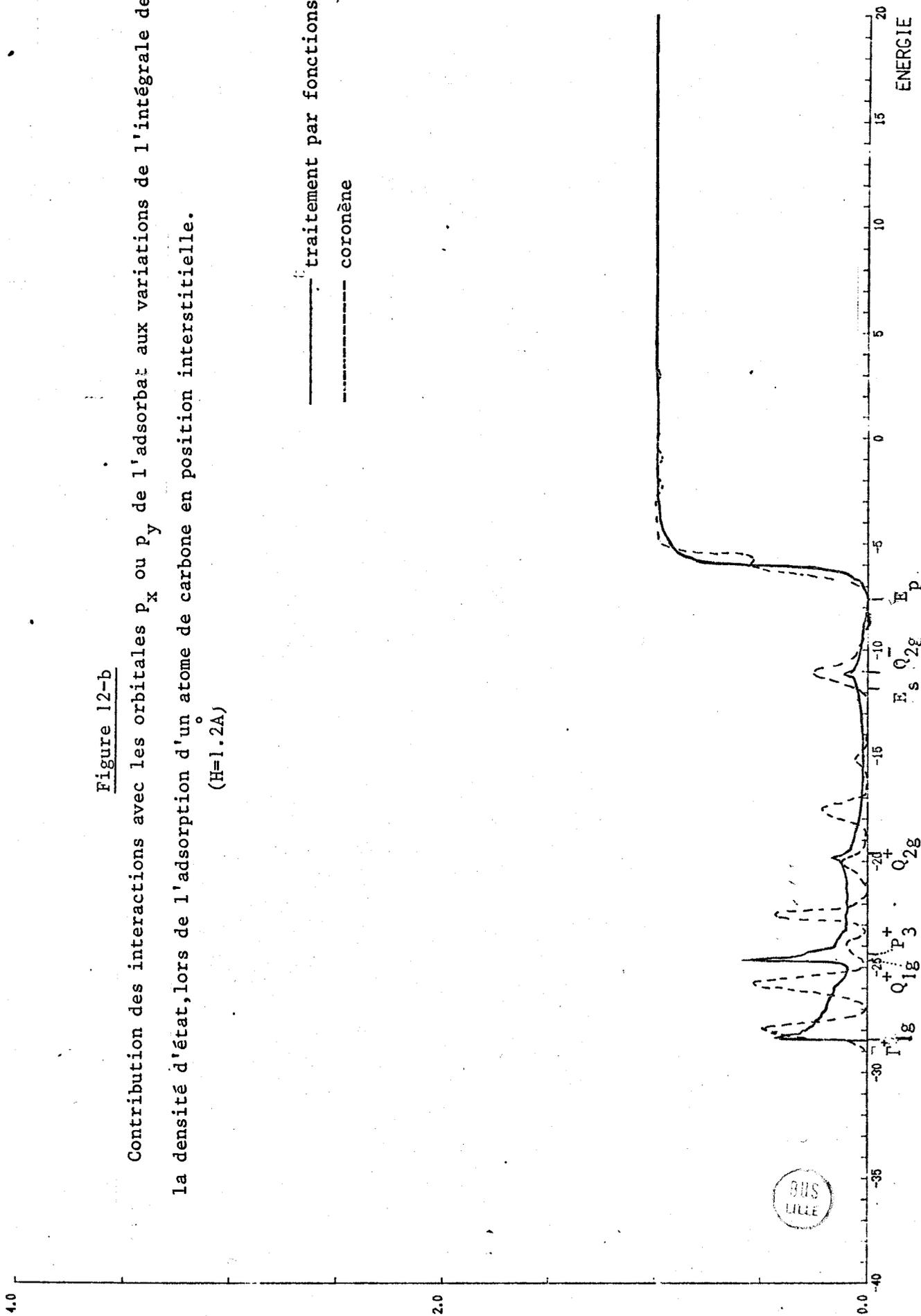


Figure 12-b

Contribution des interactions avec les orbitales p_x ou p_y de l'adsorbat aux variations de l'intégrale de la densité d'état, lors de l'adsorption d'un atome de carbone en position interstitielle.
($H=1.2A$)

— traitement par fonctions de Green
- - - coronène



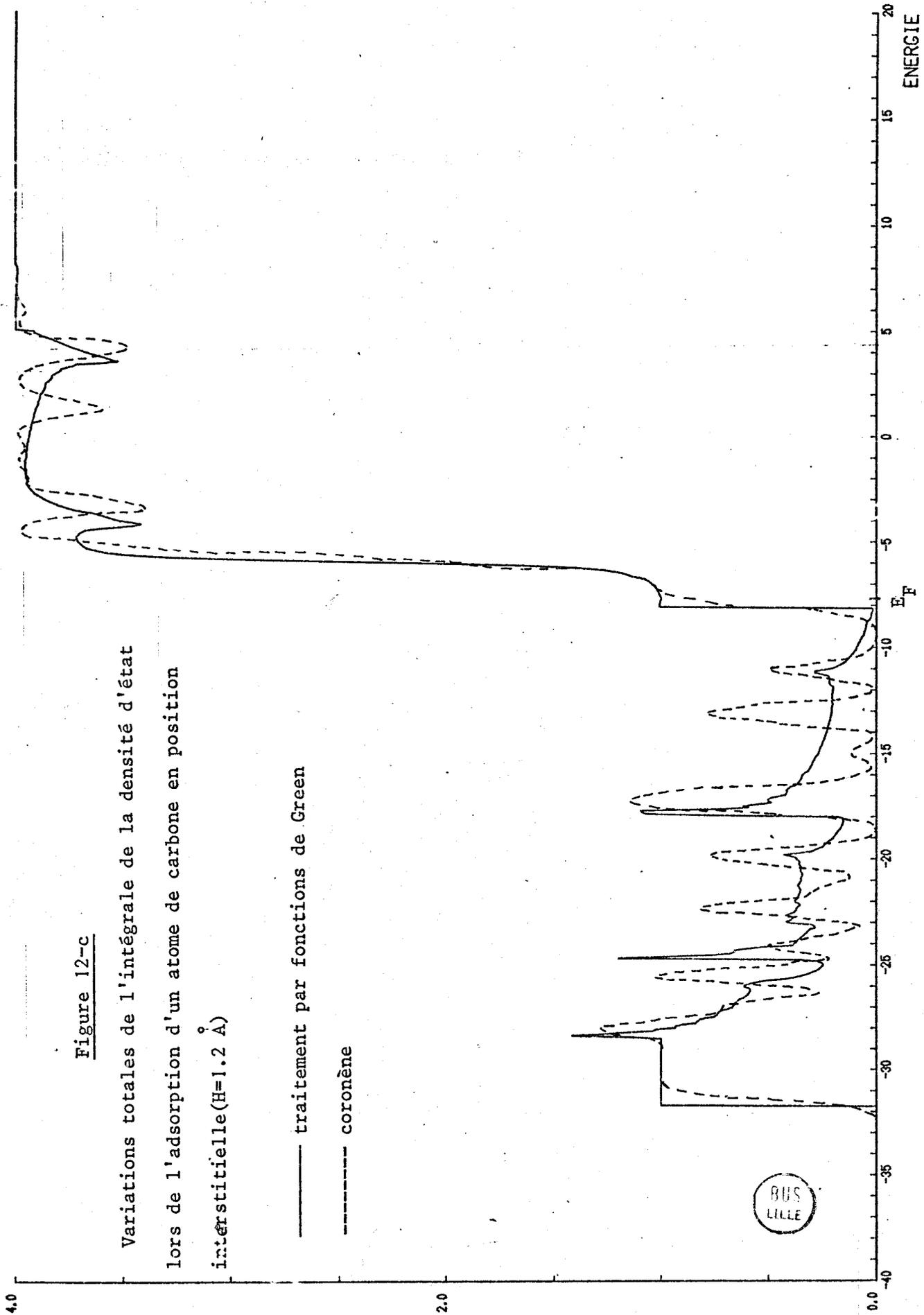


Figure 12-c

Variations totales de l'intégrale de la densité d'état
lors de l'adsorption d'un atome de carbone en position
interstitielle ($H=1.2 \text{ \AA}$)

— traitement par fonctions de Green

- - - coronène

BUS
LILLE

Figure 13-a

Contribution des interactions avec les orbitales s et p_z de l'adsorbat aux variations de l'intégrale de la densité d'état, lors de l'adsorption d'un atome de carbone en position interstitielle (H=1.0 Å)

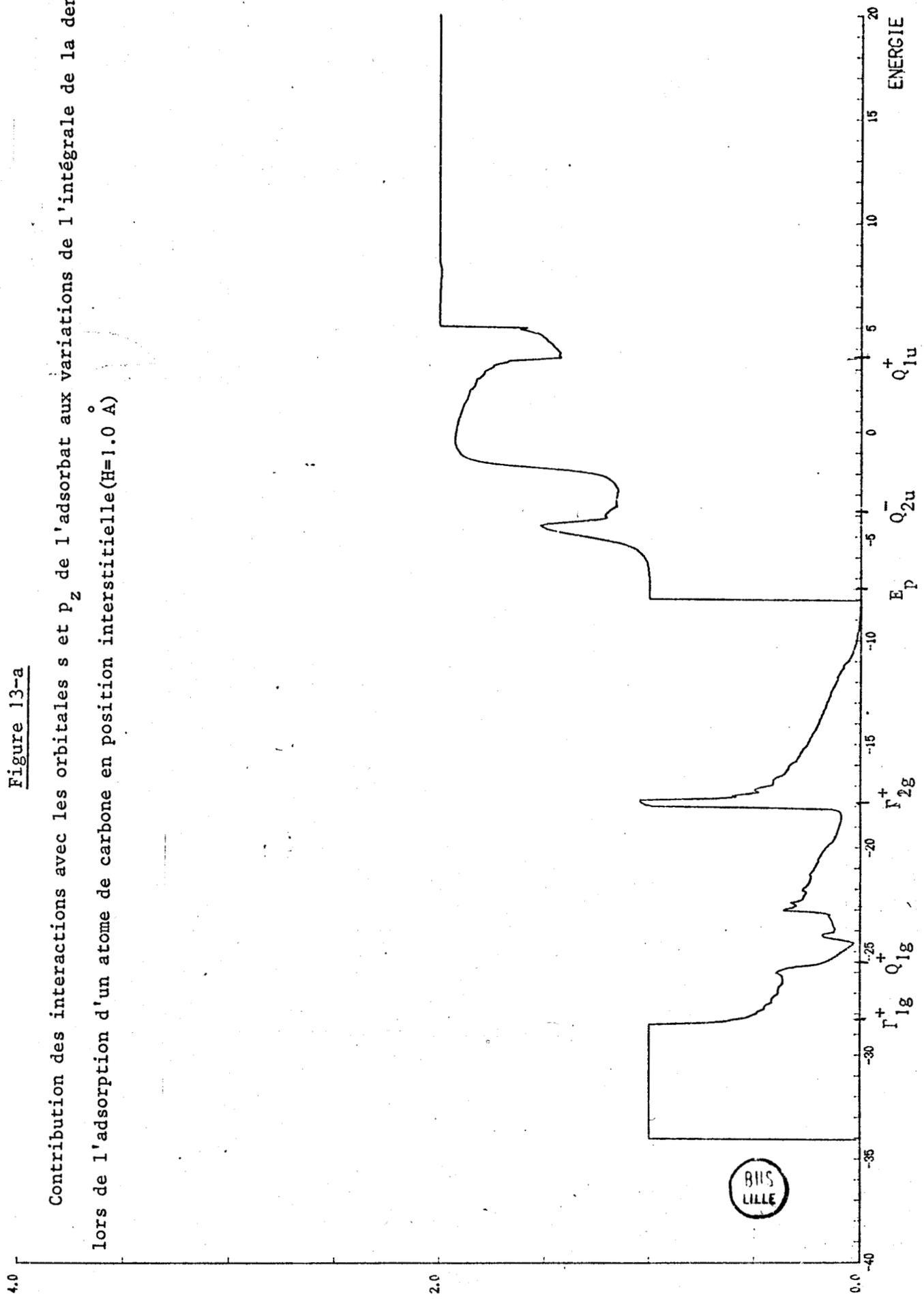
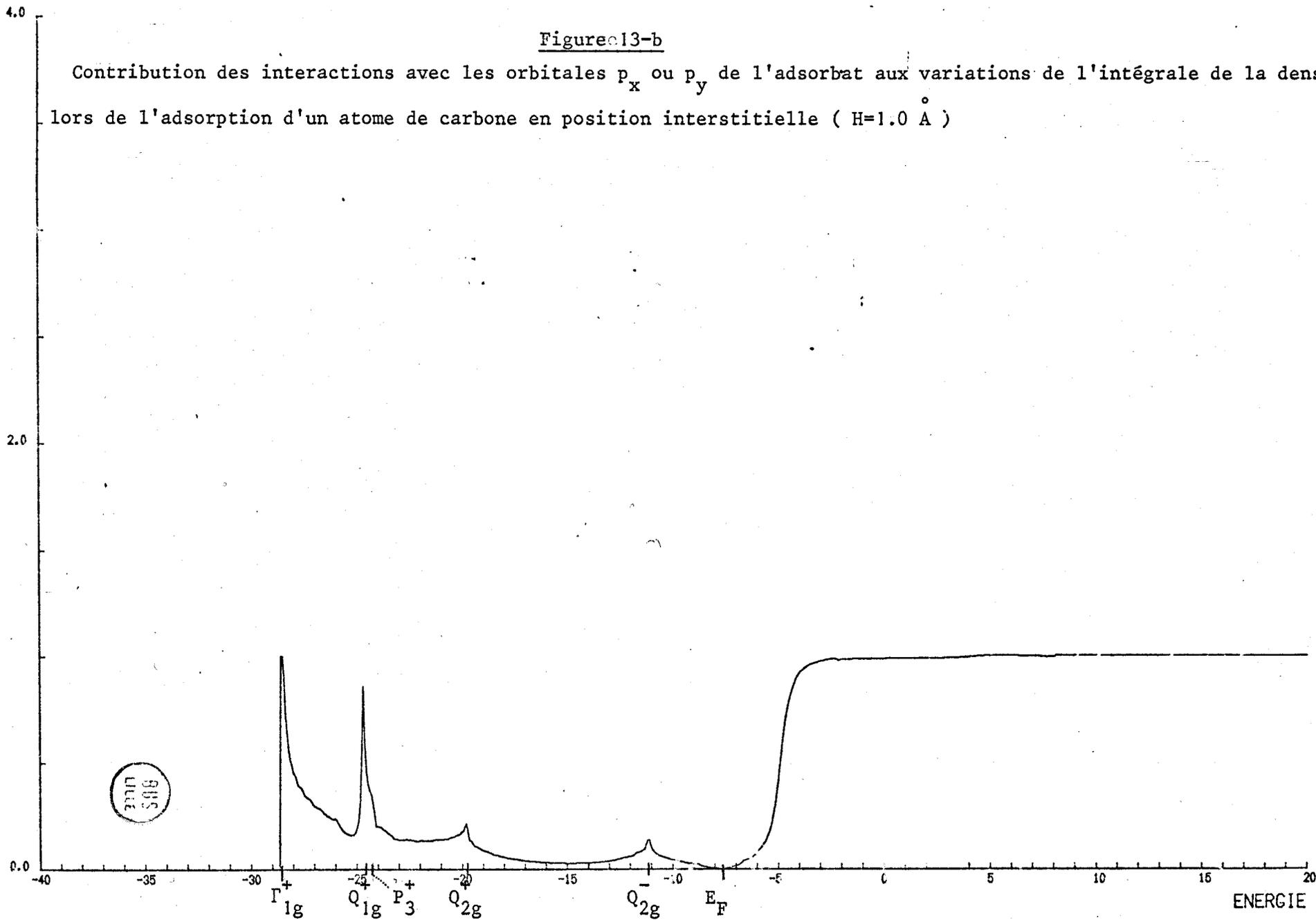


Figure 13-b

Contribution des interactions avec les orbitales p_x ou p_y de l'adsorbat aux variations de l'intégrale de la densité d'état, lors de l'adsorption d'un atome de carbone en position interstitielle ($H=1.0 \text{ \AA}$)



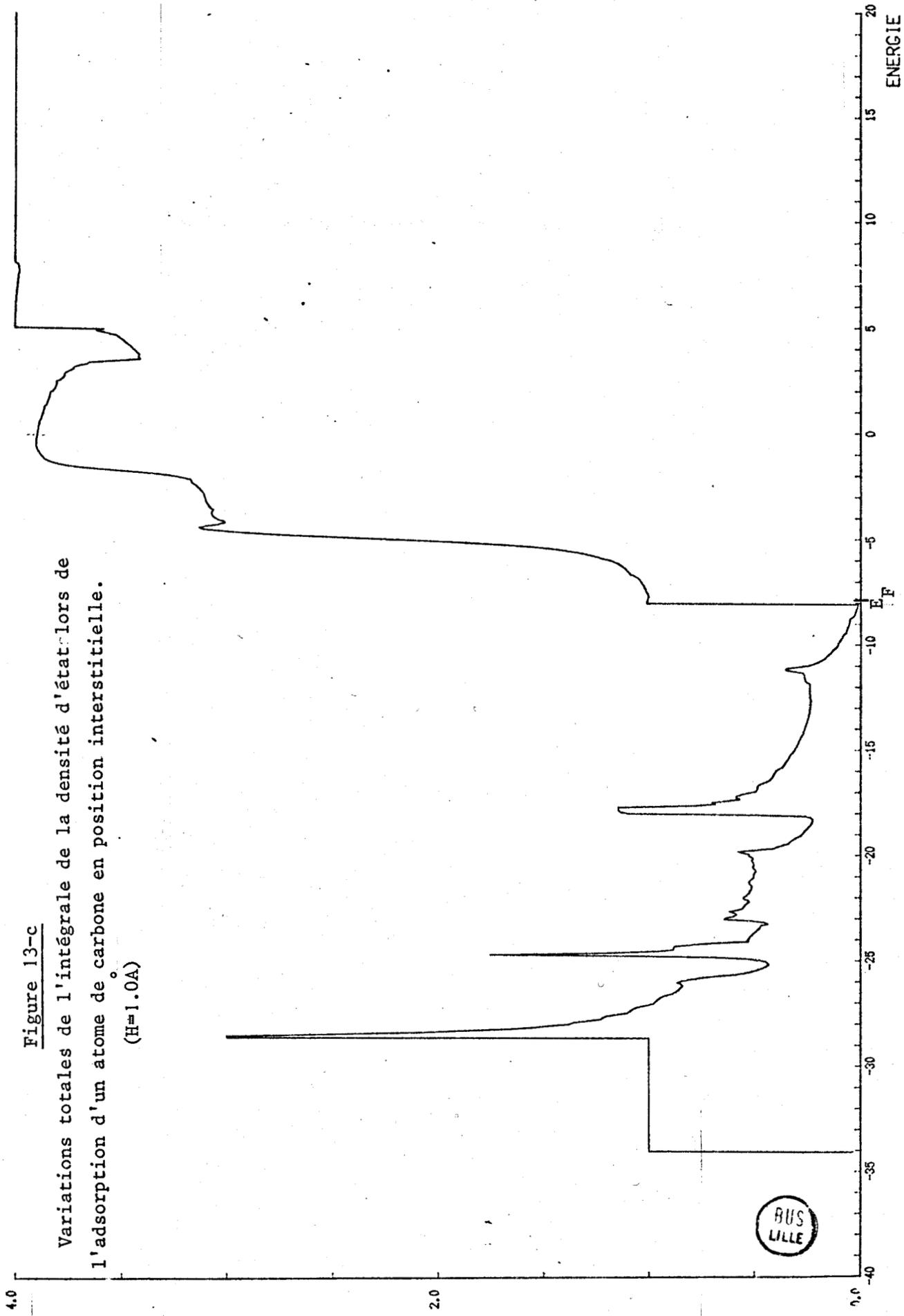


Figure 13-c

Variations totales de l'intégrale de la densité d'état lors de l'adsorption d'un atome de carbone en position interstitielle.

($H=1.0A$)

Dans cette nouvelle base, V se réduit à une matrice bloc-diagonale formée de quatre blocs de taille 9×9 , 8×8 , 6×6 et 5×5 . G_0 présente la même symétrie, et elle est donc réduite de la même façon. $G_0 V$, puis $I - G_0 V$ auront également la même forme réduite. Comme le dernier sous-bloc ne comporte pas de terme de couplage, V dans sa forme réduite présente un dernier bloc nul. Aussi, la variation de densité d'état $\delta N(E)$ engendrée par le bloc 5×5 sera nulle. La variation de densité d'état est alors obtenue par un calcul relativement rapide. Cette méthode permet également de suivre plus facilement les variations du déphasage. Les courbes des figures 12 et 13 représentent les variations $\delta N(E)$ dues à la présence de l'atome interstitiel pour deux positions différentes, respectivement $H = 1.2 \text{ \AA}$ et $H = 1.0 \text{ \AA}$ au-dessus du plan.

Les figures 12b et 13b donnent bien les contributions des interactions avec les orbitales p_x ou p_y , en effet le calcul donne exactement la même contribution pour p_x ou p_y , ce qui se comprend, vu la symétrie du système.

Si l'on compare les figures 12 et 13, on voit que les courbes ont la même allure générale. La principale différence entre 12a et 13a se ramène à un abaissement de l'état lié sous la bande. Cela tient au fait que les intégrales de résonance sont plus fortes si l'atome est situé plus près du plan graphitique (le facteur multiplicatif est de 1.29). Pour les courbes 12b et 13b (couplage de symétrie p_x ou p_y) les pics ne sont pas déplacés mais leur amplitude est fortement accrue.

b) *Etude de la molécule de coronène.*

Sur la figure 12 nous avons tracé en pointillés les résultats obtenus par l'étude de la molécule de coronène.

En effet on a vu plus haut que le formalisme des fonctions de Green donnait la variation de densité d'état modulo 2. Pour lever cette indétermination, il paraît intéressant d'avoir une idée du comportement réel de $\delta N(E)$. Comme les interactions à longue distance se font peu sentir, on peut penser qu'une molécule de coronène (formée de sept cycles graphitiques) au-dessus du centre de laquelle on adsorbe un atome de carbone aura un comportement électronique semblable à celui d'un plan graphitique sur lequel on adsorbe un atome de carbone [7].

Si l'on traite exactement la molécule de coronène, on voit apparaître des états de bord (liés aux liaisons pendantes situées à la périphérie de la molécule) dont les niveaux d'énergie, voisins du niveau E_{sp_2} , se trouvent aux alentours du niveau de Fermi, précisément dans la région "intéressante".

Pour se débarrasser de ces états parasites, nous saturons les douze orbitales pendantes par douze orbitales de même type (hachurées sur la figure 14). Ainsi les états parasites seront décalés du centre vers l'extérieur de la bande (on utilise ici un artifice de calcul couramment utilisé dans les méthodes de cluster).

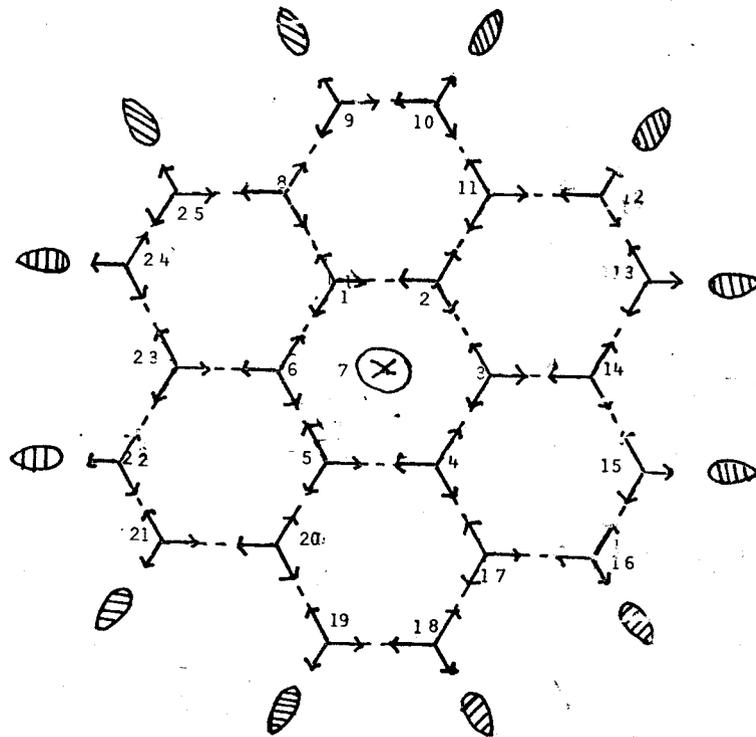


Figure 14

Représentation schématique d'une molécule de coronène, avec un atome adsorbé sur son centre (atome numéroté 7). Vis-à-vis de chacune des orbitales pendantes, on a rajouté une orbitale complémentaire.

Par diagonalisation des deux hamiltoniens associés à la molécule de coronène isolée et à la molécule de coronène avec adsorbat, on obtient les niveaux d'énergie de ces deux molécules. Celles-ci ont un spectre discret. Dans la pratique, on élargit chaque niveau par une gaussienne d'écart type assez petit. La somme des gaussiennes centrées sur chacun des niveaux d'énergie donne une approximation de la densité d'état électronique du graphite. Nous pouvons l'intégrer. La différence entre les deux intégrales de densité d'état donne une bonne approximation de la variation de l'intégrale de la densité d'état calculée au paragraphe précédent. On peut ainsi lever les

indéterminations du résultat fourni par la méthode des fonctions de Green, et surtout, on dispose d'un bon test pour vérifier si une erreur ne s'est pas glissée dans les calculs assez lourds nécessités par cette méthode.

Sur la figure 12 sont reportés les résultats obtenus en utilisant la molécule de coronène. L'écart-type des gaussiennes a été choisi égal à 0.3 eV. Remarquons que, par exception, cette fois l'utilisation des symétries ne simplifiait pas du tout les calculs. Cela tient surtout au fait que la base utilisée était de 112 orbitales, et qu'il était long de trouver une base aussi grande respectant les symétries. Aussi on a effectué les calculs numériques tout d'abord pour des orbitales s et p_z sur l'atome adsorbé, puis pour une orbitale p_x .

c) *Interprétation des résultats.*

On constate que les résultats obtenus concordent assez bien avec ceux du coronène, certains pics étant légèrement décalés. On observe quelques pics supplémentaires, dus aux effets de bord (en effet chacun des pics peut être identifié de manière précise puisqu'il résulte de l'élargissement d'un état propre de l'hamiltonien, et que l'on dispose de la fonction d'onde associée à cet état). Ces pics sont dus à une interaction entre les orbitales de bord rejetée dans les bandes, mais interagissent encore avec les états de l'interstitiel. Les calculs de cluster montrent que cette interaction peut se faire même si les bords se trouvent à des distances du centre du cluster égales à environ 10 fois le paramètre cristallin. On peut interpréter les courbes 12 assez facilement en utilisant une méthode de perturbations au second ordre. S'il y a couplage entre deux états E^{A_0} et E^O , on obtient:

$$E^A = E^{A_0} + \frac{\beta^2}{E^{A_0} - E^O}$$

et

$$E = E^O - \frac{\beta^2}{E^{A_0} - E^O}$$

(2.26)
(voir figure 15)

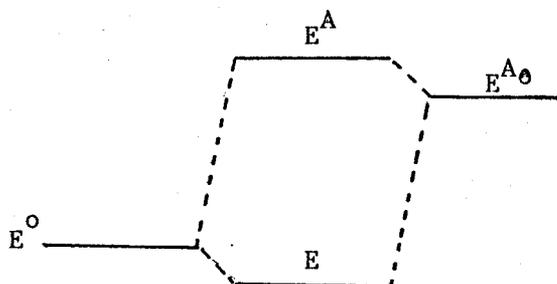


Figure 15 : Effet du couplage entre deux états.

Ainsi, ici on aura un schéma du type de celui de la figure 16 pour les couplages avec les états de symétrie s , et du type de celui de la figure 17 pour les couplages avec les états de symétrie p_x ou p_y .

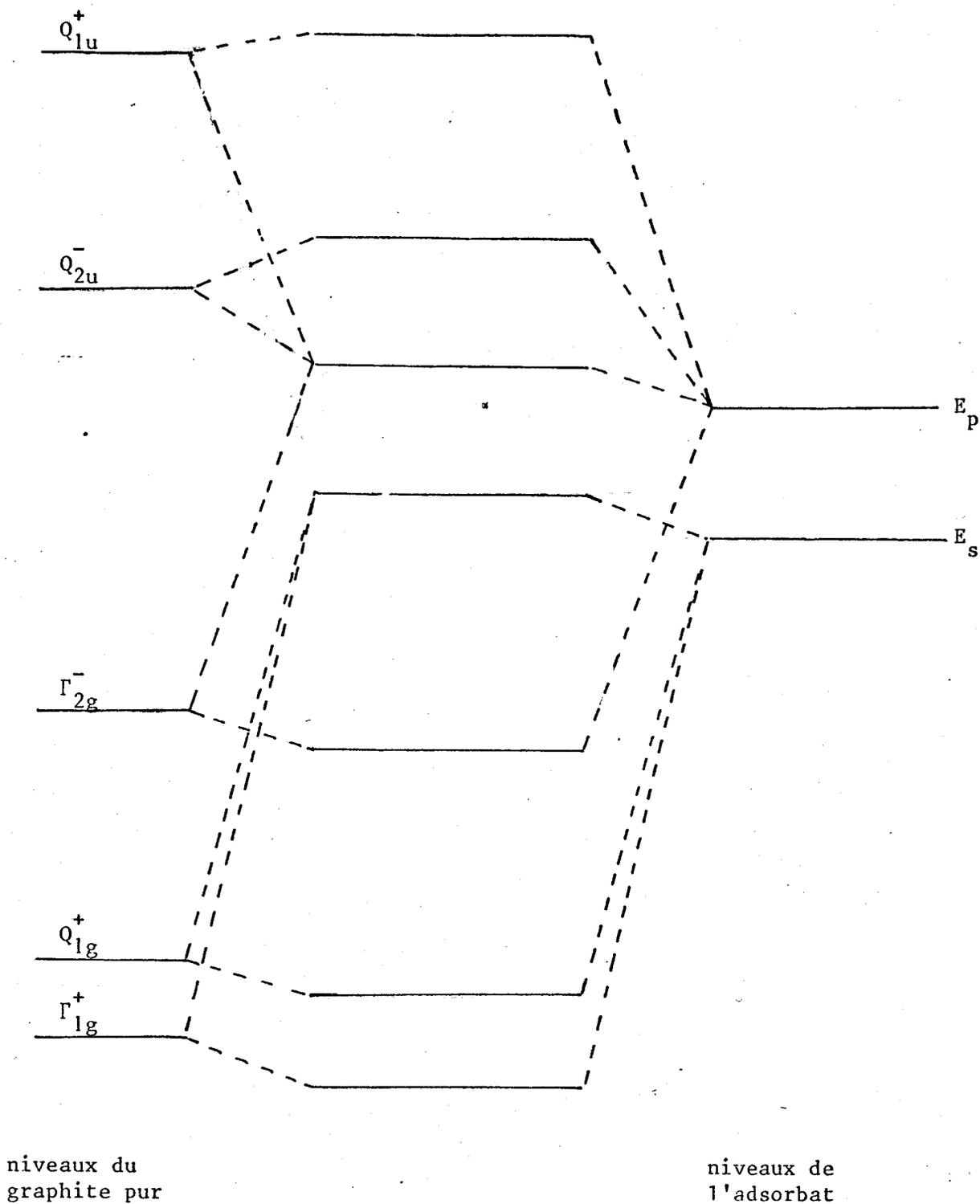


Figure 16

Principaux couplages des états de symétrie s et p_z et les orbitales du plan.

Sur la figure 12.a, on observe des variations de densité d'états dans le plan graphitique qui correspondent aux déplacements des états voisins de Γ_{1g}^+ , Q_{1g}^+ , Γ_{2g}^- , Q_{2u}^- et Q_{1u}^+ . On remarque aussi que les états s et p de l'adsorbat ont été surtout déplacés en énergie mais que leur élargissement reste faible.

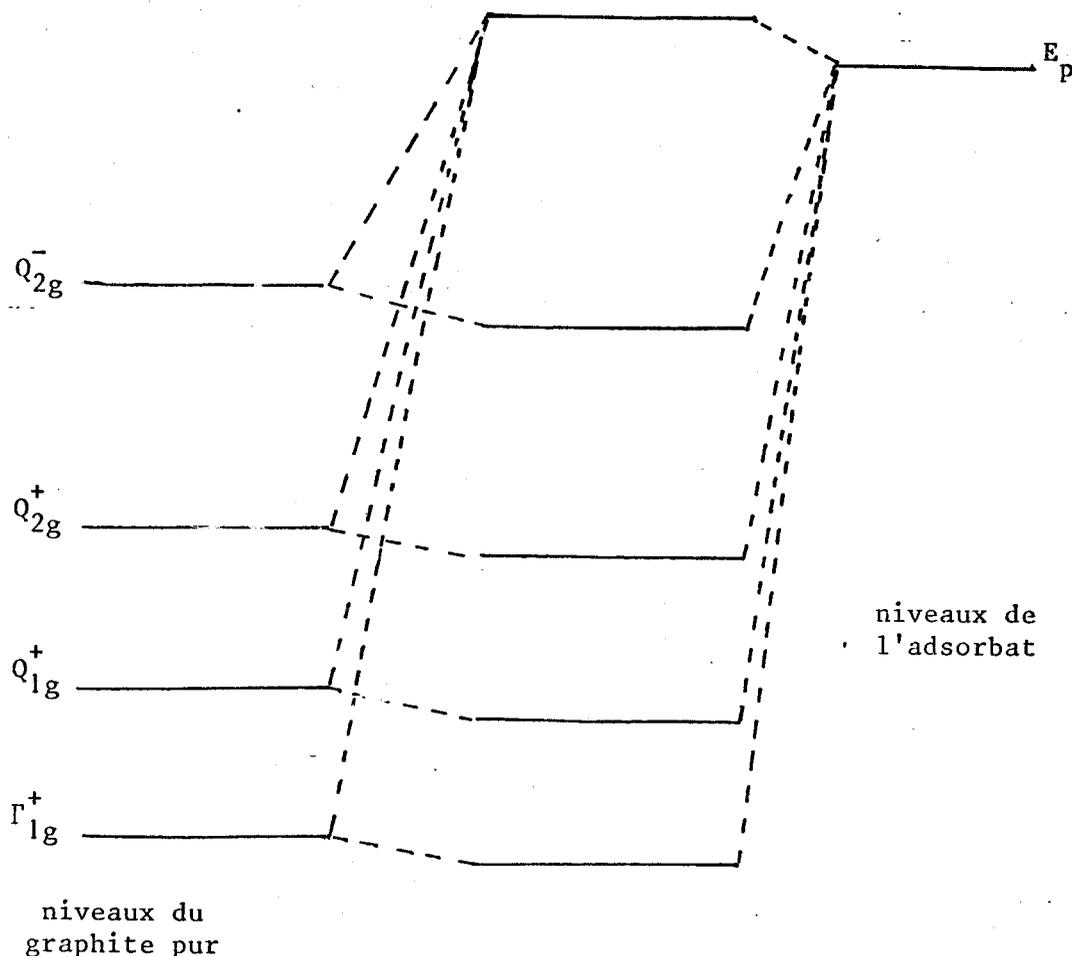


Figure 17

Principaux couplages des états de symétrie p_x ou p_y et des orbitales du plan.

Avec les valeurs des intégrales de résonance utilisées (pour $H = 1.2\text{\AA}$), les états p_x et p_y se couplent peu aux orbitales du plan.

Dans les deux cas de symétrie, on réussit bien à assigner les variations de densité d'états à des points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

d) *Comparaison avec l'expérience.*

Jusqu'à présent, il n'y a pas eu d'expérience de photoémission sur

le graphite qui pourrait mettre en évidence les états occupés. Par contre, B.Lang a étudié des surfaces de graphite, sous évaporation de carbone, par spectroscopie d'électrons secondaires [17,19]. Willis, Fitton et Painter ont également observé des états de haute énergie dans le graphite [18]. Sous un bombardement d'électrons primaires rapides, des électrons secondaires sont émis et diffusent vers la surface, en se multipliant, et perdant en route de l'énergie. Ils sont émis pourvu qu'ils possèdent une énergie supérieure à la barrière de potentiel de surface. Certaines structures fines ont été observées dans le spectre d'émission secondaire correspondant à une émission Auger. B.Lang a ainsi exploré une zone de 0 à 30 eV au-dessus du niveau de Fermi. En bombardant une surface de graphite par des ions d'Argon, on facilite l'adsorption "aléatoire" à la surface. Il constate que le bombardement de la surface du graphite par des ions a pour effet d'annuler un pic dans la densité d'états, situé à 12 eV au-dessus du niveau de Fermi. Ceci correspond au creux de la figure 12, à environ 4.3 eV puisque le travail de sortie du graphite est voisin de -7.7 eV.

2.4.2 RECOUVREMENTS 1/6 et 1/2

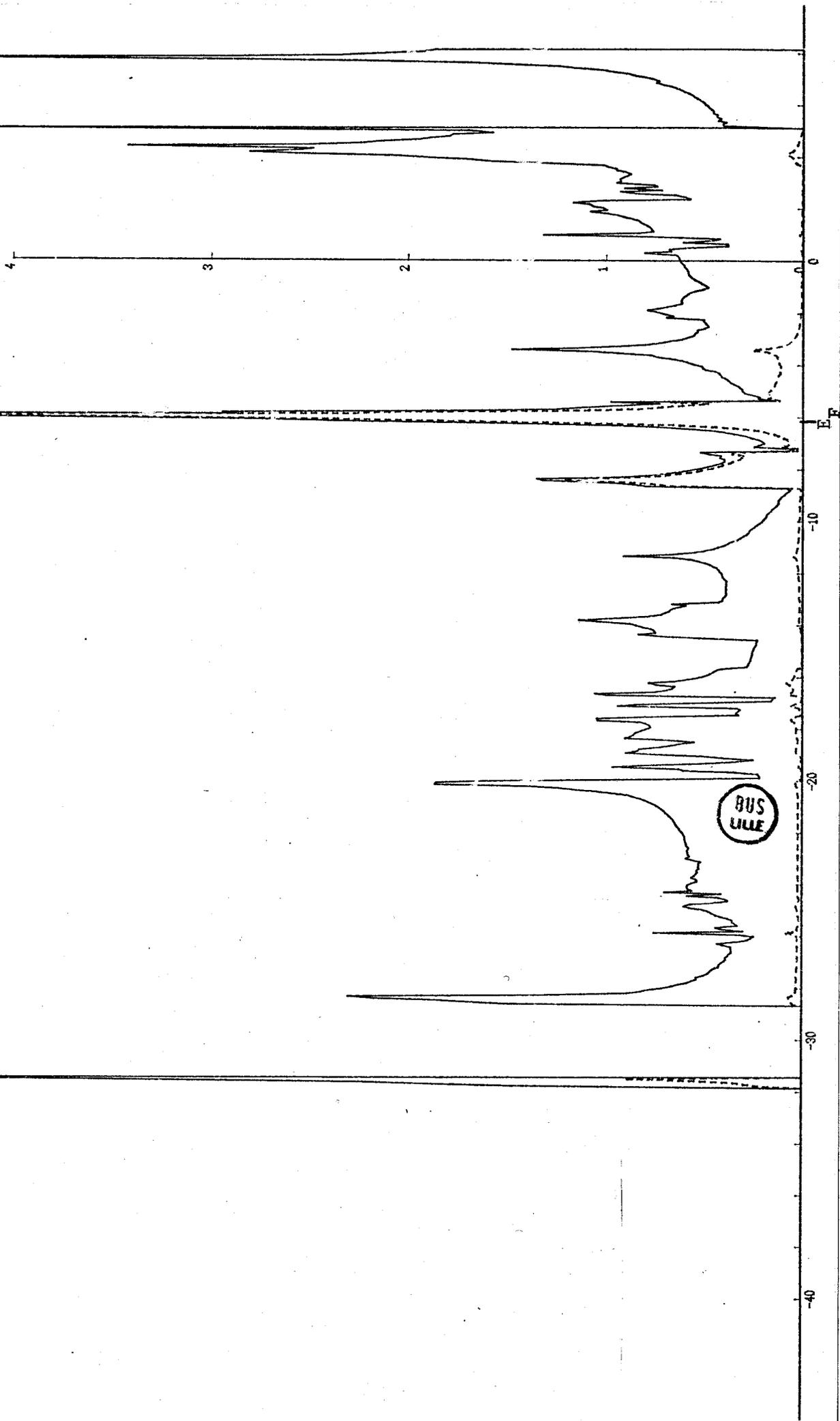
En utilisant des ondes de Bloch puisque nous étudions des structures périodiques (2.1.2) et (2.1.3) nous obtenons les courbes de densité d'état du graphite avec recouvrement 1/6 (figure 18) et recouvrement 1/2 (figure 19).

On remarque une forte augmentation de la densité d'état aux environs du niveau de Fermi. Cela concorde avec les résultats de S. Gregory [20] qui, lorsqu'il étudie la susceptibilité magnétique de l'oxygène adsorbé sur graphite constate un fort paramagnétisme. Ceci indique une forte augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi due à la présence de l'adsorbat. L'état s de l'oxygène situé plus bas en énergie que celui du carbone interviendra peu. Par contre nous verrons au paragraphe A3 que, pour des raisons de self-consistance, les transferts de charge entre l'atome adsorbé et ses voisins doivent être faibles et donc que les états p doivent se positionner près du niveau de Fermi.

On remarque aussi que l'état lié obtenu à faible recouvrement s'est très faiblement élargi en bande pour le recouvrement 1/6. Ceci montre que l'interaction entre deux adatoms est faible. Ceci n'est plus vrai pour le recouvrement 1/2 car bien qu'il soit introduit par la présence de l'adsorbat,

Figure 18

Densité d'état du graphite avec recouvrement 1/6



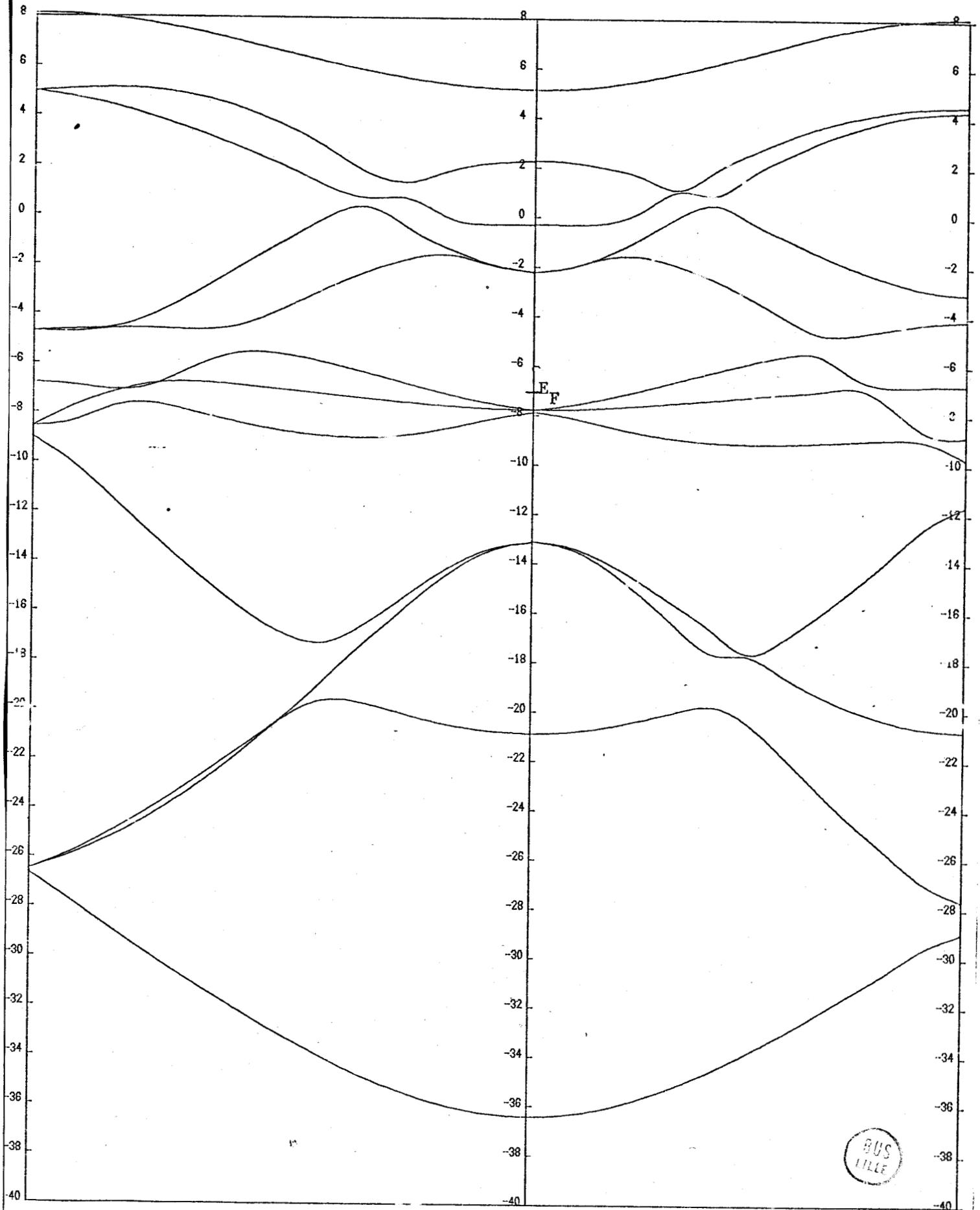


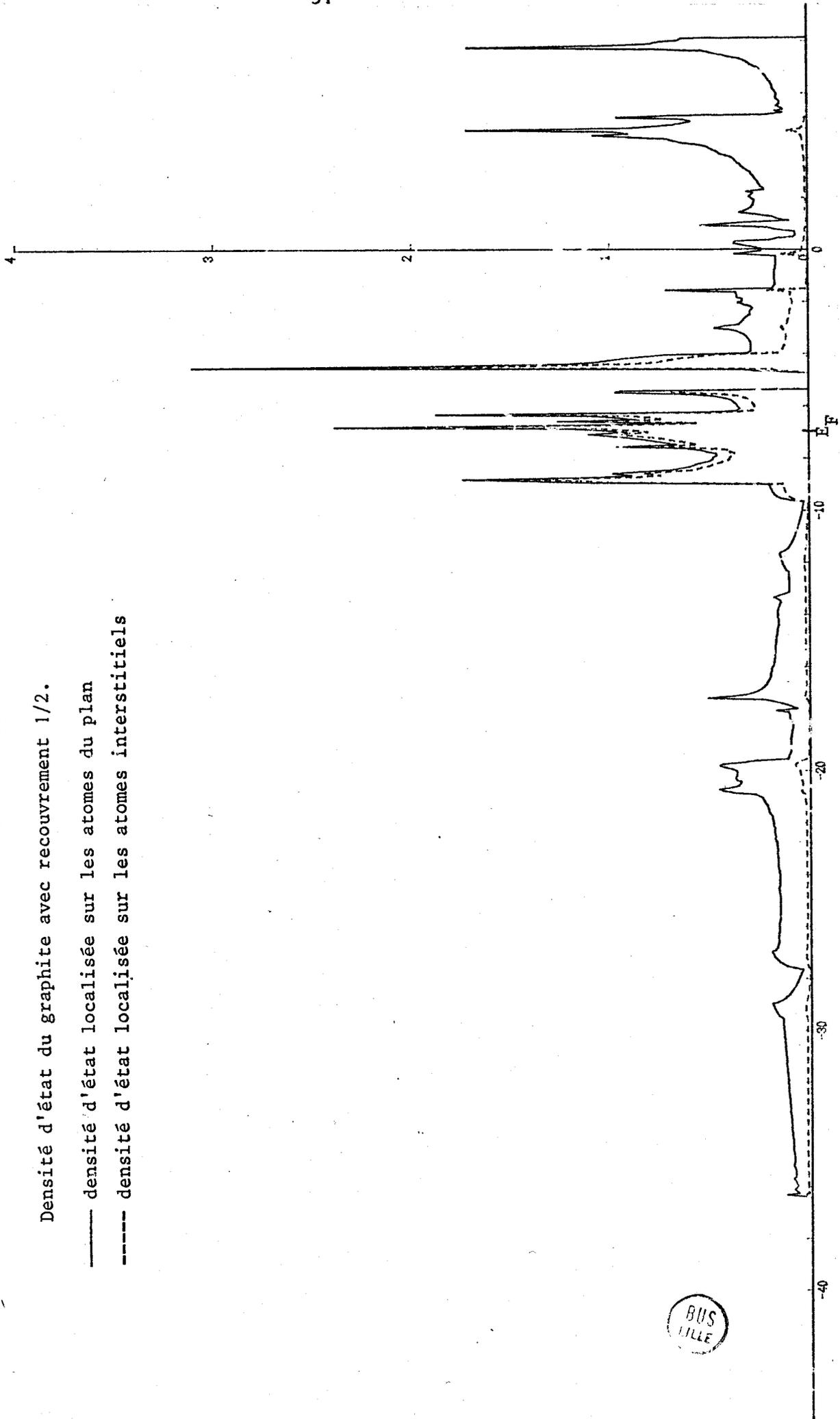
Figure 19-a

Courbes de dispersion d'énergie du graphite avec recouvrement 1/2

Figure 19-b

Densité d'état du graphite avec recouvrement 1/2.

- densité d'état localisée sur les atomes du plan
- densité d'état localisée sur les atomes interstitiels



BUS
LILLE

l'état lié se trouve principalement dans le plan. Quant aux bandes d'énergie pour le recouvrement 1/2 (fig. 19.a), leur allure est peu modifiée par rapport à celles du graphite pur (fig. 7.a).

Après avoir étudié les densités d'état du graphite avec des atomes de carbone interstitiels (pour différents taux de recouvrement), nous obtenons un accord raisonnable avec les expériences déjà réalisées. Il serait intéressant de réaliser des expériences de photoémission pour pouvoir observer les états occupés du graphite et notamment les états liés sous la bande de valence. Nous pouvons maintenant nous intéresser aux calculs d'énergie de cohésion afin de pouvoir les comparer pour différentes configurations.

CHAPITRE 3

CALCUL DE L'ÉNERGIE DE LIAISON DES CARBONES INTERSTITIELS

Nous calculerons tout d'abord la contribution électronique aux énergies de cohésion, puis nous lui ajouterons l'énergie de répulsion entre atomes. Nous obtiendrons ainsi les énergies de liaison des carbones interstitiels pour les différents taux de recouvrement étudiés ($\theta = 0, \theta = 1/6, \theta = 1/2$). Nous étudierons ainsi la stabilité en fonction du taux de recouvrement. Ensuite nous nous intéresserons aux variations de l'énergie de liaison d'un carbone interstitiel, en fonction de l'altitude de l'adsorbat par rapport au plan graphitique, ceci dans le cas des très faibles recouvrements.

3.1 CONTRIBUTION ÉLECTRONIQUE AUX ÉNERGIES DE COHÉSION.

3.1.1 CAS DU CRISTAL PARFAIT.

L'énergie de cohésion (ou de sublimation) par atome n'est autre que la différence entre les énergies des électrons s et p dans le cristal et dans l'atome libre

$$\epsilon = \int_{-\infty}^{E_F} E n(E) dE - (2 E_s + 2 E_p) \quad (3.1)$$

où E désigne l'énergie, E_F le niveau de Fermi et $n(E)$ la densité d'états. Le second terme dans (3.1) représente la somme des énergies des deux électrons s et des deux électrons p de l'atome libre qui, rappelons-le, a une configuration $s^2 p^2$. Dans cette expression la densité d'états $n(E)$ est normée à deux fois (à cause de la dégénérescence de spin) le nombre d'orbitales par atome, soit ici à 8. Il faut noter que dans (3.1) on calcule une somme d'énergies à un électron. On suppose donc que les interactions électron-électron sont identiques dans le cristal et l'atome libre.

On peut aussi exprimer l'énergie de cohésion en fonction de l'intégrale de la densité d'états. Après intégration par parties on obtient :

$$\epsilon = [E N(E)]_{-\infty}^{E_F} - \int_{-\infty}^{E_F} N(E) dE - 2 (E_s + E_p) \quad (3.2)$$

Puisque $N(E_p)$ est égal à 4, on a :

$$\epsilon = 2(2E_F - E_s - E_p) - \int_{-\infty}^{E_F} N(E) dE \quad (3.3)$$

Du point de vue calcul numérique, l'erreur sur $N(E)$ est plus faible que sur sa dérivée $n(E)$. Aussi on diminue l'erreur sur ϵ en utilisant l'expression (3.3) qui fait intervenir l'intégrale $N(E)$. Cette expression est valable pour calculer les énergies de cohésion du graphite pur, et celles du graphite avec recouvrement 1/6 et 1/2.

3.1.2 CAS DE L'INTERSTITIEL.

L'énergie du système varie en fonction du nombre d'atomes adsorbés M , ou du recouvrement θ . L'énergie d'adsorption E_I sera égale à :

$$E_I = E(M+1) - [E(M) + 2 E_s + 2 E_p] \quad (3.4)$$

où $E(M+1)$ et $E(M)$ sont respectivement les énergies du système après et avant adsorption du $(M+1)$ ième atome. Le terme supplémentaire $2 E_s + 2 E_p$ représente l'énergie électronique de l'atome libre que l'on va adsorber. Supposons que l'on obtienne, avec $(M+1)$ atomes, les configurations étudiées précédemment en (2.1.2) (2.1.3) et (2.4.2) (recouvrements 1/6 et 1/2), E_I sera simplement égale à l'opposé de l'énergie de formation d'une lacune dans le plan parfait d'atomes interstitiels. C'est bien cette quantité : $-E_I$ qui nous intéresse (soit la dérivée de l'énergie de cohésion) et non l'énergie de cohésion brute, pour l'étude de la stabilité des différentes configurations. Dans le cas des très faibles recouvrements, E_I sera donnée par la variation de densité d'états due à l'adsorption d'un atome sur un plan infini de graphite.

a) Cas de la lacune dans le plan d'interstitiels.

Lorsqu'il y a création de lacune, cela entraîne la disparition de quatre électrons, la densité d'états subit une variation $\delta n(E)$. Dans un calcul non autocohérent, c'est-à-dire qui néglige les variations de charge

et de potentiel dues au défaut, on a une variation du niveau de Fermi qui passe de E_{F_0} à E_F . Dans un calcul autocohérent, le niveau de Fermi est constant. On peut montrer que cette différence a peu d'importance sur le calcul de l'énergie [21]. Aussi nous utiliserons un calcul non autocohérent.

Soit N le nombre total d'atomes avant création de la lacune

$$\int_{-\infty}^{E_{F_0}} N n(E) dE = 4N \quad (3.5)$$

Après création de la lacune, on a :

$$\int_{-\infty}^{E_F} [N n(E) + \delta n(E)] dE = 4N - 4 \quad (3.6)$$

$$\int_{-\infty}^{E_{F_0}} N n(E) dE + \int_{E_{F_0}}^{E_F} N n(E) dE + \int_{-\infty}^{E_F} \delta n(E) dE = 4N - 4 \quad (3.7)$$

En utilisant (3.5) on obtient :

$$\int_{-\infty}^{E_F} \delta n(E) dE = -4 - N \int_{E_{F_0}}^{E_F} n(E) dE \quad (3.8)$$

L'expression (3.8) montre que la différence $(E_F - E_{F_0})$ est d'ordre $\frac{1}{N}$; on peut donc écrire (en utilisant la formule de Taylor au premier ordre)

$$\int_{E_F}^{E_{F_0}} \delta n(E) dE = (E_F - E_{F_0}) n(E_{F_0}) \quad (3.9)$$

En utilisant (3.9), (3.8) devient :

$$\int_{-\infty}^{E_F} \delta n(E) dE = -4 - (E_F - E_{F_0}) N n(E_{F_0}) \quad (3.10)$$

L'énergie de création de lacune, $-E_I$, s'écrit :

$$-E_I = \int_{-\infty}^{E_F} E (N n(E) + \delta n(E)) dE - \int_{-\infty}^{E_{F_0}} E \cdot N \cdot n(E) dE \quad (3.11)$$

$$-E_I = \int_{E_{F_0}}^{E_F} E \cdot N \cdot n(E) dE + \int_{-\infty}^{E_F} E \delta n(E) dE \quad (3.12)$$

En faisant le même type d'approximation que précédemment :

$$\int_{E_{F0}}^{E_F} E n(E) dE = (E_F - E_{F0}) E_{F0} n(E_{F0}) \quad (3.13)$$

Alors (3.12) devient :

$$-E_I = E_{F0} N n(E_{F0}) (E_F - E_{F0}) + \int_{-\infty}^{E_F} E \delta n(E) dE \quad (3.14)$$

En utilisant (3.10) il vient :

$$-E_I = -4 E_{F0} - \int_{-\infty}^{E_F} E_{F0} \delta n(E) dE + \int_{-\infty}^{E_F} E \delta n(E) dE \quad (3.15)$$

$$-E_I = -4 E_{F0} + \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_{F0}) \delta n(E) dE \quad (3.16)$$

Intégrons par parties :

$$-E_I = -4 E_{F0} + [(E - E_{F0}) \delta N(E)]_{-\infty}^{E_F} - \int_{-\infty}^{E_F} \delta N(E) dE \quad (3.17)$$

$$-E_I = -4 E_{F0} + (E_F - E_{F0}) \delta N(E_{F0}) - \int_{-\infty}^{E_F} \delta N(E) dE \quad (3.18)$$

en utilisant le même type d'approximation qu'en (3.9)

$$(E_F - E_{F0}) \delta N(E_{F0}) = \int_{E_{F0}}^{E_F} \delta N(E) dE \quad (3.19)$$

Alors (3.18) devient

$$-E_I = -4 E_{F0} - \int_{-\infty}^{E_{F0}} \delta N(E) dE \quad (3.20)$$

à cette quantité il faut ajouter l'énergie de l'atome libre obtenu après création de la lacune.

$$-E_I = 2(E_s + E_p - 2E_{F0}) - \int_{-\infty}^{E_{F0}} \delta N(E) dE \quad (3.21)$$

Dans l'équation (3.21) $\delta N(+\infty)$ est égal à 8.

b) Cas d'un atome isolé sur un plan de graphite.

On utilise un calcul similaire au précédent :

avant adsorption de 1'atome on a N atomes :

$$\int_{-\infty}^{E_{Fo}} N n(E) dE = 4N \quad (3.22)$$

après adsorption :

$$\int_{-\infty}^{E_F} [N n(E) + \delta n(E)] dE = 4N + 4 \quad (3.23)$$

$$N \int_{-\infty}^{E_{Fo}} n(E) dE + N \int_{E_{Fo}}^{E_F} n(E) dE + \int_{-\infty}^{E_F} \delta n(E) dE = 4N + 4 \quad (3.24)$$

en utilisant (3.22) on obtient :

$$N \int_{E_{Fo}}^{E_F} n(E) dE + \int_{-\infty}^{E_F} \delta n(E) dE = 4 \quad (3.25)$$

L'énergie d'adsorption d'un atome s'écrit :

$$E_I = \int_{-\infty}^{E_F} E [N n(E) + \delta n(E)] dE - \int_{-\infty}^{E_{Fo}} E N n(E) dE \quad (3.26)$$

$$E_I = N \int_{E_{Fo}}^{E_F} E n(E) dE + \int_{-\infty}^{E_F} E \delta n(E) dE \quad (3.27)$$

Comme $(E-E_{Fo})$ est de l'ordre de $1/N$, on approxime :

$$\int_{E_{Fo}}^{E_F} E N(E) dE = \int_{E_{Fo}}^{E_F} E_{Fo} n(E) dE \quad (3.28)$$

Soit encore en utilisant (3.25) :

$$N \int_{E_{Fo}}^{E_F} E N(E) dE = 4 E_{Fo} - \int_{-\infty}^{E_F} E_{Fo} \delta n(E) dE \quad (3.29)$$

et en réinjectant dans (3.27) :

$$E_I = 4E_{Fo} - \int_{-\infty}^{E_F} E_{Fo} \delta n(E) dE - \int_{-\infty}^{E_F} E \delta n(E) dE \quad (3.30)$$

De même que l'on passe de (3.15) à (3.20), on passe de (3.30) à (3.31) :

$$E_I = 4 E_{F0} - \int_{-\infty}^{E_{F0}} \delta N(E) dE \quad (3.31)$$

A cette énergie il faut retirer l'énergie de l'atome qui était libre avant de s'adsorber sur le plan graphitique.

$$E_I = 2 (2 E_{F0} - E_s - E_p) - \int_{-\infty}^{E_{F0}} \delta N(E) dE \quad (3.32)$$

Si l'on tient compte du fait que les $\delta N(E)$ créés par la lacune dans un plan interstitiel parfait et par le défaut au-dessus d'un plan de graphite pur sont similaires, mais de valeurs opposées, en considérant (3.21) et (3.32) on remarque que E_I s'exprime de la même façon dans les deux cas.

3.2 ENERGIE DE RÉPULSION ENTRE ATOMES.

Les calculs précédents, en liaisons fortes, donnent l'énergie électronique due à l'élargissement en bandes des niveaux atomiques. Ce terme ne tient pas compte de la répulsion des noyaux [22].

3.2.1 ENERGIE DE COHESION E_C DU GRAPHITE PUR.

Nous avons donc :

$$E_C = E_A + E_R \quad (3.33)$$

L'énergie d'attraction E_A est celle calculée en (3.3). Elle est négative et varie en fonction de la distance R entre atomes comme les intégrales de recouvrement :

- Soit suivant l'hypothèse de Harisson [16]

$$E_A = E_{A0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^2 \quad (3.34)$$

- Soit en exponentielle négative [23-25] :

$$E_A = E_{A0} e^{-q(R-R_0)} \quad (3.35)$$

R_0 est la distance entre atomes à l'équilibre ($R_0 = 1.42 \text{ \AA}$). On utilisera en fait la première hypothèse.

L'énergie de répulsion due aux noyaux, E_R , est approximée par un potentiel de paires de Born Mayer [24]

$$E_R = E_{R_0} e^{-p(R-R_0)} \quad (3.36)$$

A cause de termes d'orthogonalisation des fonctions d'ondes [26], il est difficile d'évaluer précisément la valeur absolue de l'énergie de cohésion. On peut espérer que ses variations dépendront moins de l'orthogonalisation.

Les valeurs de p et E_{R_0} seront donc ajustées aux valeurs expérimentales de la distance interatomique R_0 et de la constante de force radiale entre premiers voisins k .

A la position d'équilibre R_0 , on a :

$$\left(\frac{\partial E_c}{\partial R} \right)_{R_0} = 0 \quad (3.37)$$

La constante de force radiale est donnée par

$$3/2 k = \left(\frac{\partial^2 E_c}{\partial R^2} \right)_{R_0} \quad (3.38)$$

Le facteur 3/2 vient du fait que E_A est calculée par atome et que, par atome, on a 3/2 liaisons dans le plan.

Il est donc nécessaire d'exprimer E_c en fonction de R . En utilisant (3.33), (3.34) et (3.36) on obtient :

$$E_c(R) = - |E_{A_0}| \left(\frac{R_0}{R} \right)^2 + E_{R_0} e^{-p(R-R_0)} \quad (3.39)$$

(3.37) devient alors :

$$0 = \frac{2}{R_0} |E_{A_0}| \left(\frac{R_0}{R_0} \right)^2 - p E_{R_0} e^{-p(R_0-R_0)} \quad (3.40)$$

$$0 = \frac{2|E_{A_0}|}{R_0} - p E_{R_0} \quad (3.40')$$

d'où

$$E_{R_0} = \frac{2|E_{A_0}|}{pR_0} \quad (3.41)$$

(3.38) devient

$$3/2 k = \frac{-6}{R_o} |E_{A_o}| + p^2 E_{R_o} \quad (3.42)$$

En réinjectant (3.41) dans (3.42)

$$3/2 k = |E_{A_o}| \left(-\frac{6}{R_o} + \frac{2p}{R_o} \right) \quad (3.43)$$

De plus

$$E_c(R_o) = - |E_{A_o}| \left(1 - \frac{2}{pR_o} \right) \quad (3.44)$$

On peut effectuer le même genre de calculs en partant de l'hypothèse (3.35). On ajuste alors q aux mêmes valeurs expérimentales ainsi qu'à l'énergie de cohésion, et l'on obtient $q = 1.84 \text{ \AA}^{-1}$

3.2.2 ENERGIE DE CREATION DE DEFAUT (lacune ou interstitiel).

Dans ce cas, la contribution électronique E_{AD} provient de la variation de densité d'états calculée en (2.25) et (3.21).

Quant aux répulsions entre un atome du plan de graphite et l'atome interstitiel, elles sont du même type que celles entre atomes du plan, à un terme correctif près, dû à la variation de distance : $e^{-p\Delta R}$

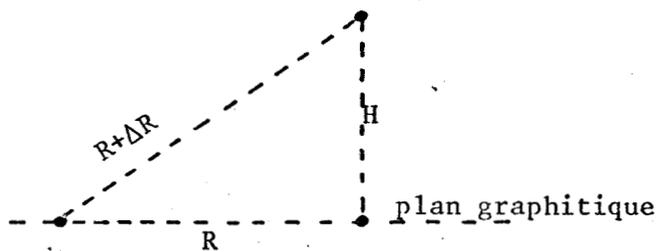


Figure 20

Allongement de la distance entre deux atomes
(vue de profil)

Dans le plan, pour l'énergie de cohésion, on avait 3/2 répulsions par atome. Cette fois l'adsorption d'un atome de carbone entraîne six répulsions d'où l'expression :

$$E_{RD} = \frac{E_{R_o}}{3/2} \times 6 e^{-p\Delta R} \quad (3.45)$$

$$E_{RD} = 4 E_{R_o} e^{-p\Delta R}$$

On a alors, en utilisant (3.33) et (3.41)

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{AD}} + |E_{A_0}| \frac{8}{pR_0} e^{-p\Delta R} \quad (3.46)$$

3.3 APPLICATION AU CAS DE LA LACUNE.

3.3.1 CALCUL DE L'ENERGIE DE FORMATION DE LACUNE.

Nous avons établi en (2.25) que la variation de densité d'état $\delta n(E)$ associée à la lacune est donnée par la relation :

$$\delta n(E) = -\frac{1}{\pi} \left(\text{Arc tg} \frac{\text{Im det } (I - G_0 V)}{\text{Re det } (I - G_0 V)} \right) = -\frac{1}{\pi} \text{Arg det } (I - G_0 V) \quad (3.47)$$

L'expression de la matrice de perturbation est très simple dans le cas d'une lacune : pour retirer un atome, il suffit d'imposer un potentiel infini sur les orbitales du site considéré [20-21]. Ceci annule sur le site de la lacune les composantes de la fonction d'onde du cristal. V est donc une matrice 4×4 diagonale dont on fait tendre les termes non nuls vers l'infini. On montre alors [27] que le calcul de la variation de densité d'états se ramène à un déterminant 4×4 (dans le cas où l'on a 4 orbitales de base par atome) :

$$\det (I - G_0 V) = \det (I_4 - V G_0 \text{ ads}) \quad (3.48)$$

où I_4 représente la matrice identité d'ordre quatre, et $G_0 \text{ ads}$ la partie de l'opérateur de Green concernant un adsorbat :

$$G_0 \text{ ads} = \begin{pmatrix} G_{ss} & 0 & 0 & G_{sz} \\ 0 & G_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{yy} & 0 \\ G_{sz} & 0 & 0 & G_{zz} \end{pmatrix}$$

Pour des raisons de symétrie, G_{xx} est égal à G_{yy} , et les termes autres que G_{ss} , G_{sz} , G_{xx} et G_{zz} sont nuls.

Alors on obtient :

$$\det (I - G_0 V) = (1 - V G_{xx})^2 [(1 - G_{ss} V)(1 - G_{zz} V)(1 - G_{zz} V) - V^2 G_{sz}^2] \quad (3.49)$$

Figure 21

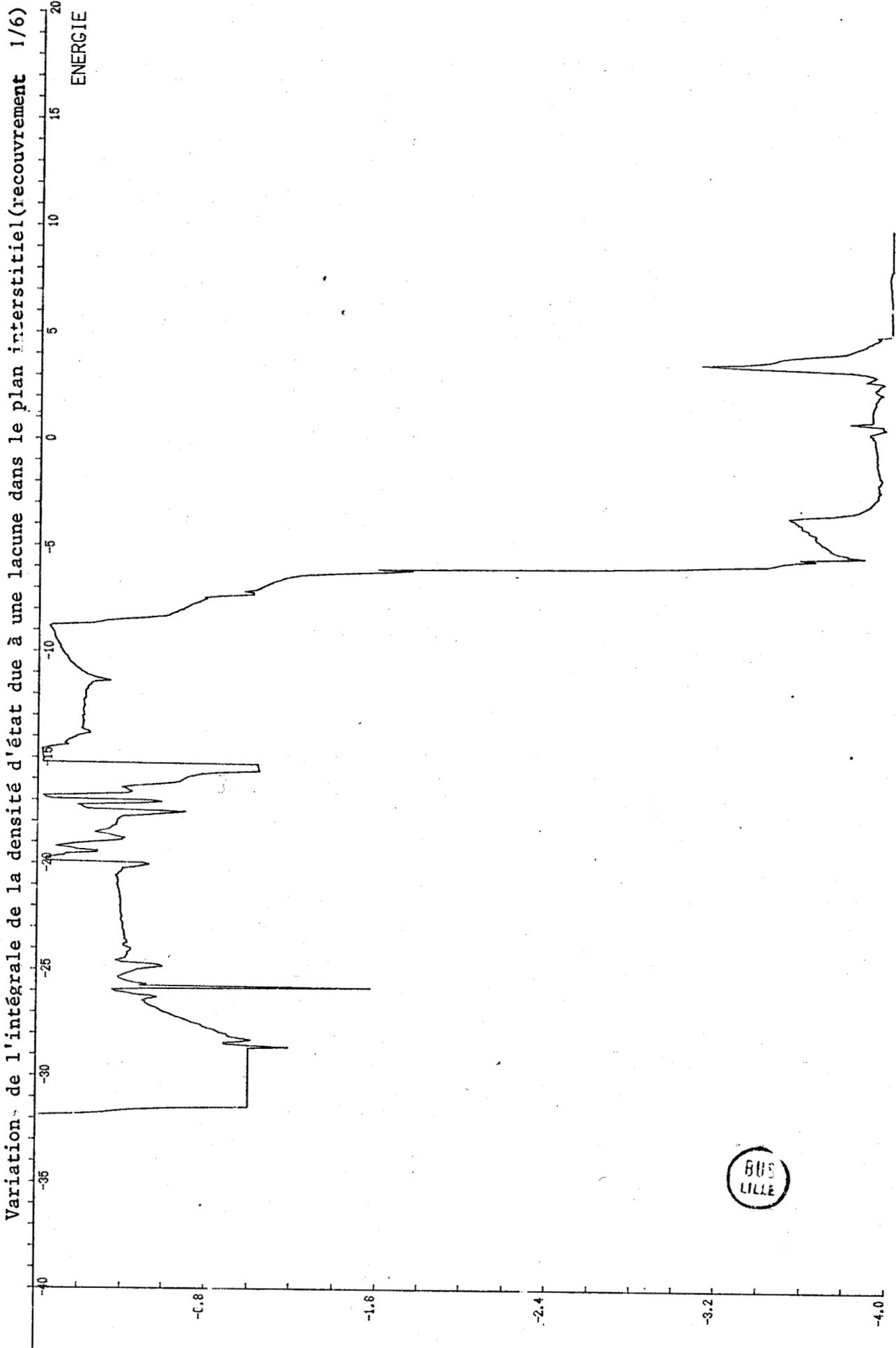
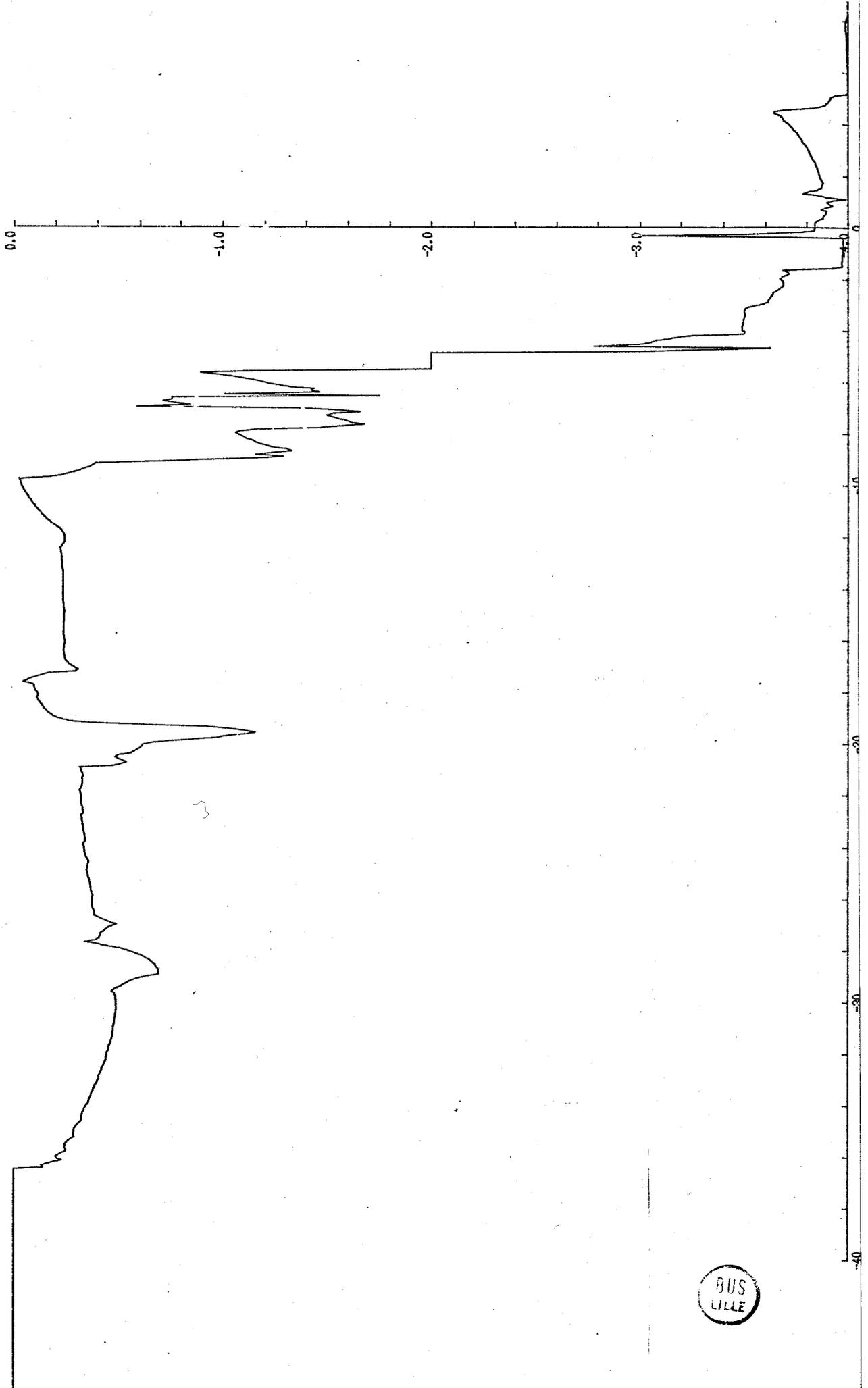


Figure 22
Variation de l'intégrale de la densité d'état due à une lacune dans le plan interstitiel (recouvrement 1/2)



BUS
LILLE

comme $V \rightarrow \infty$, la seule partie jouant un rôle dans l'argument est le coefficient de V^4 soit :

$$G_{xx}^2 (-G_{sz}^2 + G_{ss} G_{zz})$$

On a donc

$$\delta N(E) = -\frac{1}{\pi} [2 \operatorname{Arg} G_{xx} + \operatorname{Arg} (G_{ss} G_{zz} - G_{sz}^2)] \quad (3.50)$$

3.4 VARIATION DE L'ÉNERGIE EN FONCTION DU RECOUVREMENT.

Les énergies données ci-dessous représentent en fait la partie électronique de l'énergie (le terme correctif dû aux répulsions étant le même, quelque soit le taux de recouvrement, il ne changera pas l'allure de la courbe étudiée).

Les figures 21 et 22 représentent la variation, en fonction de l'énergie, de l'intégrale de la densité d'états lorsque l'on retire un des atomes du plan interstitiel (ces courbes ont été obtenues par application de la formule (3.50)). Pour le recouvrement 1/6, les atomes interstitiels sont assez distants les uns des autres; l'interaction entre deux adsorbats sera très faible, aussi il n'y aura pas de grande différence entre les variations de densité d'états pour le cas des recouvrements 1/6 et 0. On peut vérifier ceci en comparant les courbes 22 et 12.c.

L'ensemble des résultats est récapitulé dans le tableau 23.

taux de recouvrement	0	1/6	1/2
E_{Ao} (partie électronique de l'énergie de cohésion)	-41.0	-35.7	-31.8
E_F (niveau de Fermi)	-7.7	-6.1	-6.9
E_{AD} (énergie liée à un atome interstitiel)	-14.2	-12.2	-13.1

Tableau 23

Variation des énergies en fonction du recouvrement (les énergies sont toutes exprimées en eV).

Le nombre de recouvrements dont on dispose est trop faible pour permettre de déduire du tableau 23 quel sera le taux de recouvrement le plus favorable en énergie : on dispose de trois points par lesquels on peut faire passer une infinité de courbes différentes. La différence entre les énergies E_{Ad} pour les recouvrements $\theta = 0$ et $\theta = 1/6$ semble provenir plutôt de la différence des niveaux de Fermi que d'une interaction entre interstitiels.

3.5 VARIATION DE L'ÉNERGIE EN FONCTION DE L'ALTITUDE.

Si on étudie le graphite pur, en liaisons fortes, la contribution électronique à l'énergie est égale à -41 eV (cf tableau 23). Lorsque l'on ajoute la répulsion due aux noyaux, en appliquant (3.44) on obtient :

$$E_c = -23. \text{ eV} \quad (3.51)$$

On remarque que celle-ci est plus grande que la valeur expérimentale voisine de 7 eV [12]. Cela n'est pas tellement surprenant car il est notoire que si la méthode des liaisons fortes donne de bons résultats pour la structure de bandes et pour les densités d'états (allure générale), les valeurs d'énergies obtenues dans le cas des covalents ont toujours un facteur 2 ou 3 de différence avec les valeurs observées expérimentalement. Cela tient surtout au fait que l'on a supposé que les fonctions d'ondes sont orthogonales [26]. On peut cependant espérer que cela ne modifiera pas trop l'allure de la courbe de l'énergie d'un atome interstitiel en fonction de l'altitude, mais seulement sa valeur absolue. La variation en fonction de l'altitude est donnée par la courbe 24. On obtient un minimum proche de la valeur expérimentale 1.2 Å. Le paramètre "p" caractéristique de la décroissance des répulsions est choisi égal à 3.3 \AA^{-1} , ce qui donne une constante de force radiale équivalente à celle du benzène [12]. L'étude a été faite avec l'hypothèse de Harisson (3.34) sur la variation des intégrales de résonance en R^{-2} . L'hypothèse (3.35) donnait le même genre de résultats mais il était difficile d'obtenir un minimum.

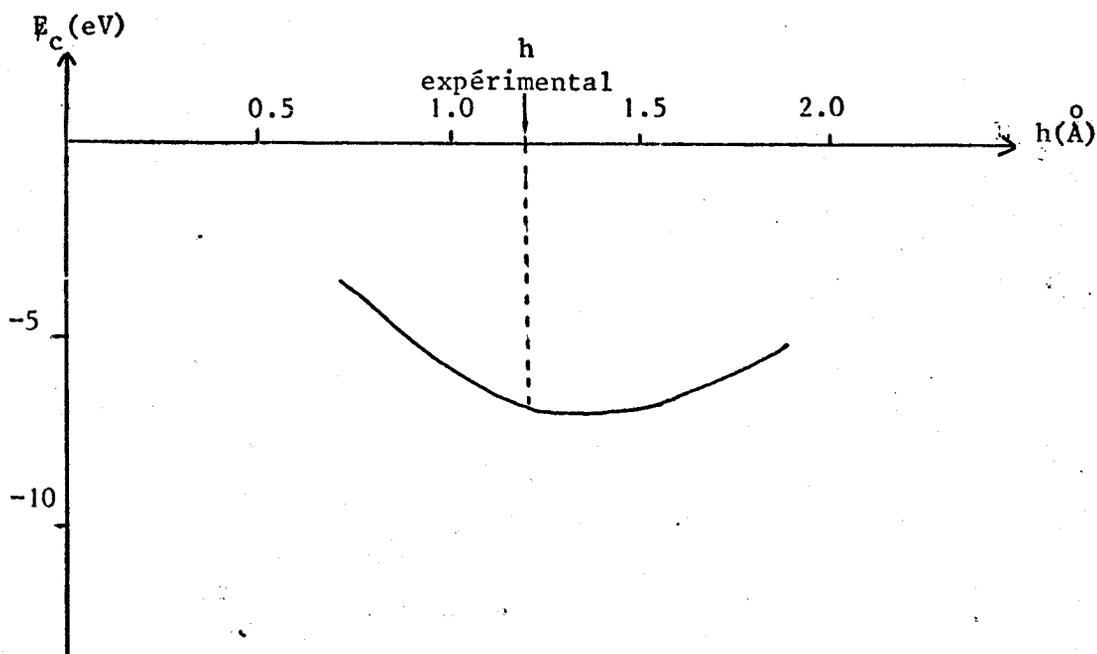


Figure 24

Variation de l'énergie de cohésion en fonction de l'altitude de l'adsorbat à faible recouvrement.

CONCLUSION

Nous avons étudié la structure électronique des atomes de carbone interstitiels dans le graphite pour différents taux de recouvrement. Nous nous sommes surtout intéressés aux variations de densités d'états électroniques introduites par la présence d'interstitiels.

Le calcul a été réalisé en appliquant la méthode des liaisons fortes et le formalisme des fonctions de Green. Nous avons tout d'abord obtenu les courbes de dispersion d'énergie du graphite pur et du graphite avec des atomes de carbone interstitiels (taux de recouvrement $\theta = 1/2$), et les densités d'états électroniques associées (graphite pur, $\theta = 1/2$ et $\theta = 1/6$). Nous avons ensuite étudié l'influence de la présence d'un atome de carbone en position interstitielle au-dessus d'un plan de graphite pur. Nous avons donc calculé la courbe de variation de l'intégrale de la densité d'états électronique correspondant à cette configuration ($\theta = 0$). Le résultat obtenu est en accord avec les quelques résultats expérimentaux disponibles. Nous retrouvons le même résultat en traitant la molécule de coronène avec un atome de carbone adsorbé en son centre. Ensuite nous avons calculé l'énergie liée à un atome interstitiel pour différents taux de recouvrement (0, $1/6$ et $1/2$). Cette étude comparative ne peut être menée à terme car on disposait de peu de configurations de recouvrements différents, et l'étude d'autres configurations aurait imposé des calculs trop longs.

Par contre, nous avons étudié, dans le cas des très faibles recouvrements, l'influence de l'altitude de l'adsorbat par rapport au plan de graphite. Nous avons ainsi obtenu un équilibre pour une altitude voisine de la valeur expérimentale 1.2 \AA . Il faut cependant noter que les résultats obtenus dépendent très fortement du modèle et des paramètres utilisés. Nous n'avons pas utilisé ici un calcul autocohérent, car les moyens qu'il nécessitait (temps de calcul) n'auraient pas été en rapport avec l'amélioration de précision obtenue.

Le calcul a été mené pour l'adsorption de carbone sur graphite, mais il serait applicable à d'autres adsorbats sur le graphite tels l'oxygène ou à d'autres interstitiels comme les alcalins.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.E. FISHER, T.E. THOMPSON, *Physics Today*, July, 36 (1978).
2. L.A. GIRIFALCO, N.A.W. HOLZWARTH, *Mater. Sci. Engng.*, 31, 201 (1977).
3. N.A.W. HOLZWARTH, S. RABII, *Mater. Sci. Engng.*, 31, 195 (1977).
4. G. VOLPILHAC, J. HOARAU, *J. Phys. C (Solid. Stat. Phys.)* 13, 2281 (1980).
5. I.L.SPAIN, D.J. NAGEL, *Mater. Sci. Engng.*, 31, 185 (1977).
6. J.E. FISHER, *Mater. Sci. Engng.*, 31, 211 (1977).
7. A. JULG, M. RAJZMAN, *Carbon*, 17, 335 (1979).
8. J.P. ROUCHY, L. GATINEAU, *Carbon*, 14, 97 (1976).
9. J.P. ROUCHY, L. GATINEAU, *Carbon*, 13, 267 (1975).
10. D.E. EASTMAN, E.J. HIMPSEL, J.A. KNAPP
Phys. Rev. Lett., 44, 95 (1980).
11. J. RATH, A.J. FREEMAN, *Phys. Rev. B*, 11, 2100 (1975).
12. A. ZUNGER, *Phys. Rev. B*, 17, 626 (1978).
13. J.C. SLATER, G.F. KOSTER, *Phys. Rev.* 94, 1498 (1954).
14. F.J. CORBATO, Third biennial carbon conference (Nov. 1957).
15. G.S. PAINTER, D.E. ELLIS, *Phys. Rev. B*, 1, 4747 (1970).
16. W.A. HARRISSON, German Physical Society, Münster, Germany (March 1977).
17. B. LANG, *Surface Science*, 80, 38 (1979).
18. R.F. WILLIS, B. FITTON, G.S. PAINTER, *Phys. Rev. B*, 9, 1926 (1974).
19. B. LANG, *Surface Science*, 66, 527 (1977).
20. S. GREGORY, *Phys. Rev. Lett.* 40, 723 (1978).
21. M. LANNOO, G. ALLAN, *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 637 (1971).
22. M. LANNOO, *Le Journal de Physique*, 40, 461 (1979).
23. K.C. PANDEY, J.C. PHILLIPS, *Phys. Rev. Lett.* 32, 1433 (1974).
24. E. KAUFFER, P. PECHEUR, M. GERL, *J. Phys. C*, 9, 2319 (1976).
25. E. KAUFFER, P. PECHEUR, M. GERL, *Phys. Rev. B*, 15, 4107 (1977).
26. P.R. UNDERHILL, J.A.D. MATTHEW, *J. Phys. C (Solid Stat. Phys.)*, 13, L791 (1980).
27. G.F. KOSTER, J.C. SLATER, *Phys. Rev.* 95, 1167 (1954).
28. Défauts ponctuels dans les solides - Ecole d'été Confolant 1977 p. 64.

29. G. ALLAN, M. LANNOO, J. Phys. Chem. Solids, 37, 699 (1976).

30. G. ALLAN, Thèse, Ann. Phys. 5, 169 (1970).

31. J. FRIEDEL, Nuevo Cimento suppl., 7, 287 (1958).

Pour des raisons de symétrie dans la maille, les 784 termes de la matrice se réduisent à 20 termes différents que nous avons déterminés numériquement. La matrice de l'opérateur de Green G_0 fait l'objet de la figure 26.

1	2	2	3	4	4	5	7	6	8	10	9	11	6	12	13	14	4
1	2	4	13	14	15	5	12	10	16	10	12	5	15	14	13	4	
1	4	14	13	12	6	11	9	10	8	6	7	5	4	4	3		
	1	2	2	13	4	14	12	11	6	8	9	10	5	6	7		
		1	2	4	3	4	6	5	7	9	8	10	12	11	6		
			1	14	4	13	12	15	5	10	10	16	15	12	5		
				1	2	2	13	14	4	5	12	15	16	10	10		
					1	2	14	13	4	6	11	12	10	8	9		
						1	4	4	3	7	6	5	10	9	8		
							1	2	2	3	4	4	5	7	6		
								1	2	4	13	14	15	5	12		
									1	4	14	13	12	6	11		
										1	2	2	13	4	14		
											1	2	4	3	4		
												1	14	4	13		
													1	2	2		
														1	2		
															1		

la matrice est
symétrique



1/E

1/E

1/E

17 18 19 20 19 18

17 18 19 20 19

17 18 19 20

17 18 19

17 18

17

1/E

Figure 26

Matrice de l'opérateur de Green, en fonction des 20 fonctions de Green indépendantes.



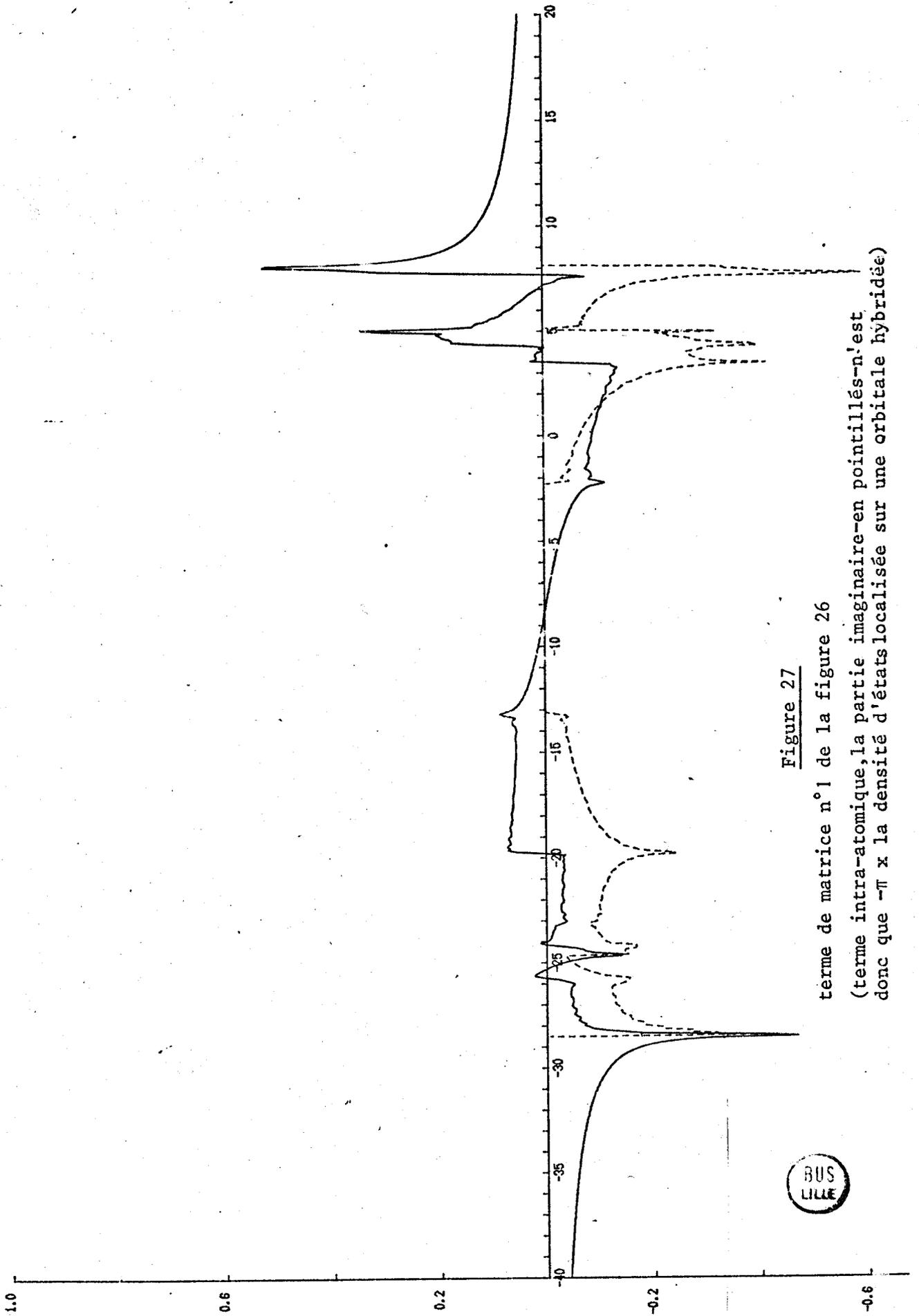


Figure 27

terme de matrice n°1 de la figure 26

(terme intra-atomique, la partie imaginaire-en pointillés-n'est donc que $-\pi$ x la densité d'états localisée sur une orbitale hybridée)

BUS
LILLE

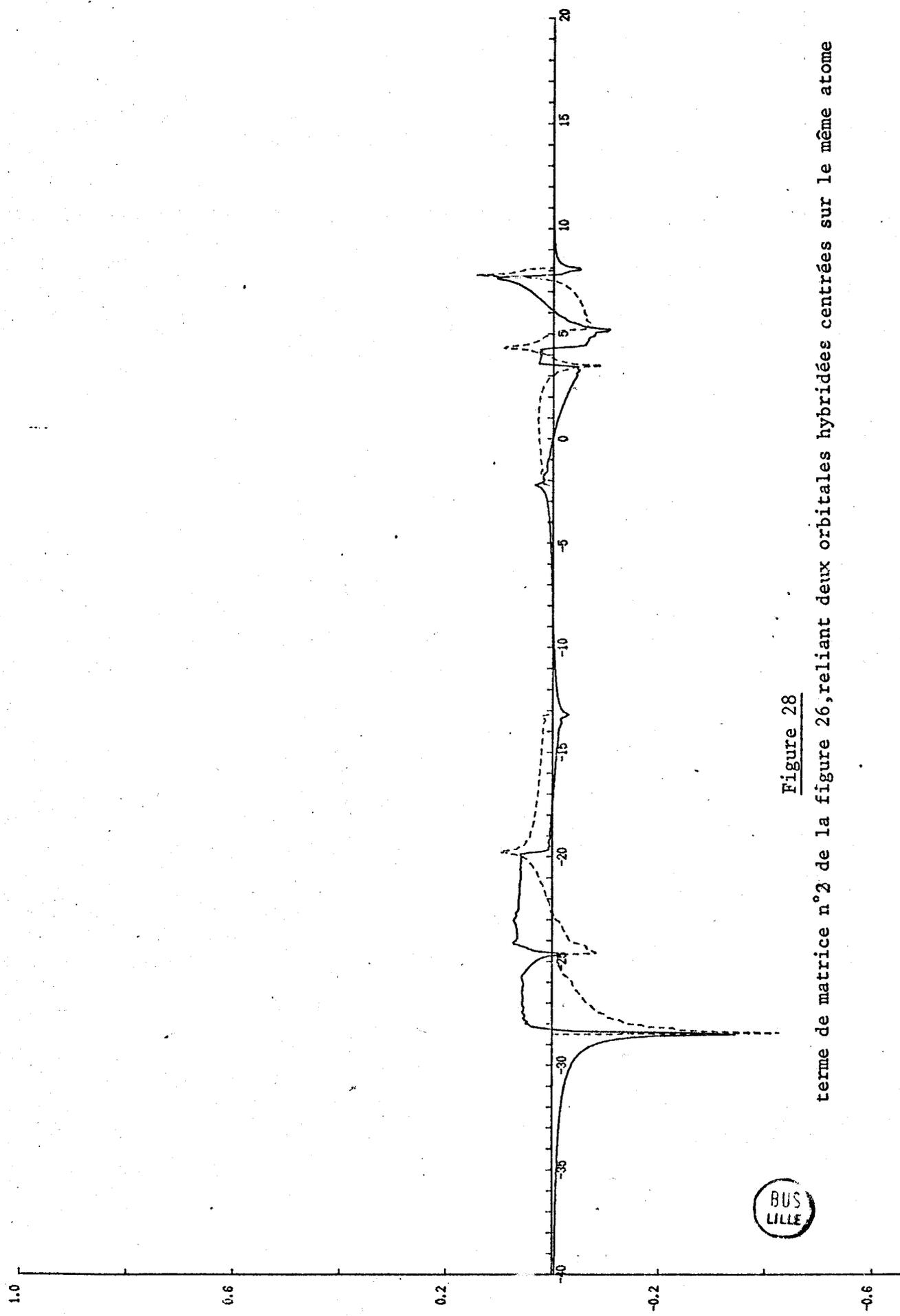


Figure 28

terme de matrice n°2 de la figure 26, reliant deux orbitales hybridées centrées sur le même atome



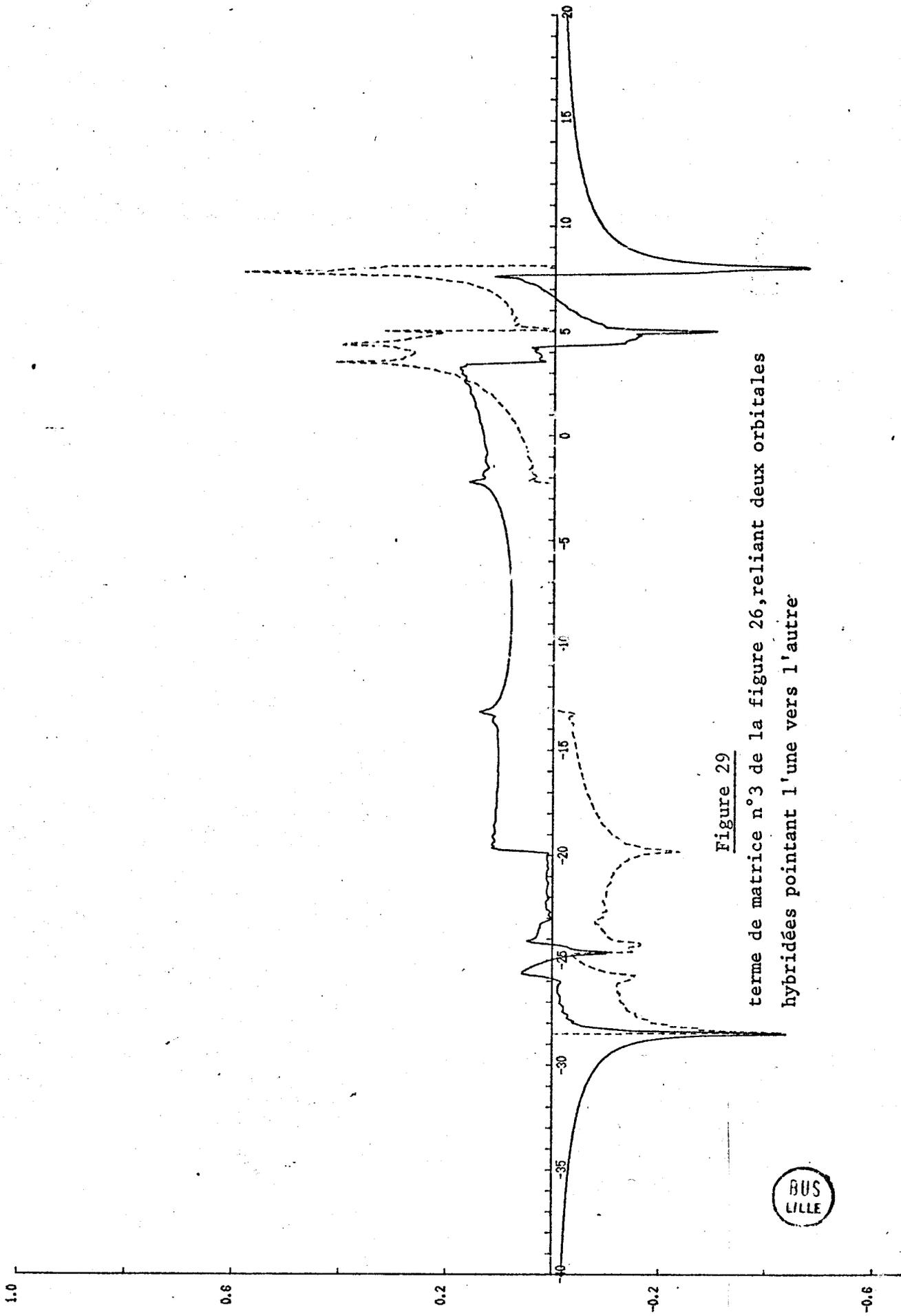


Figure 29

terme de matrice n°3 de la figure 26, reliant deux orbitales hybridées pointant l'une vers l'autre

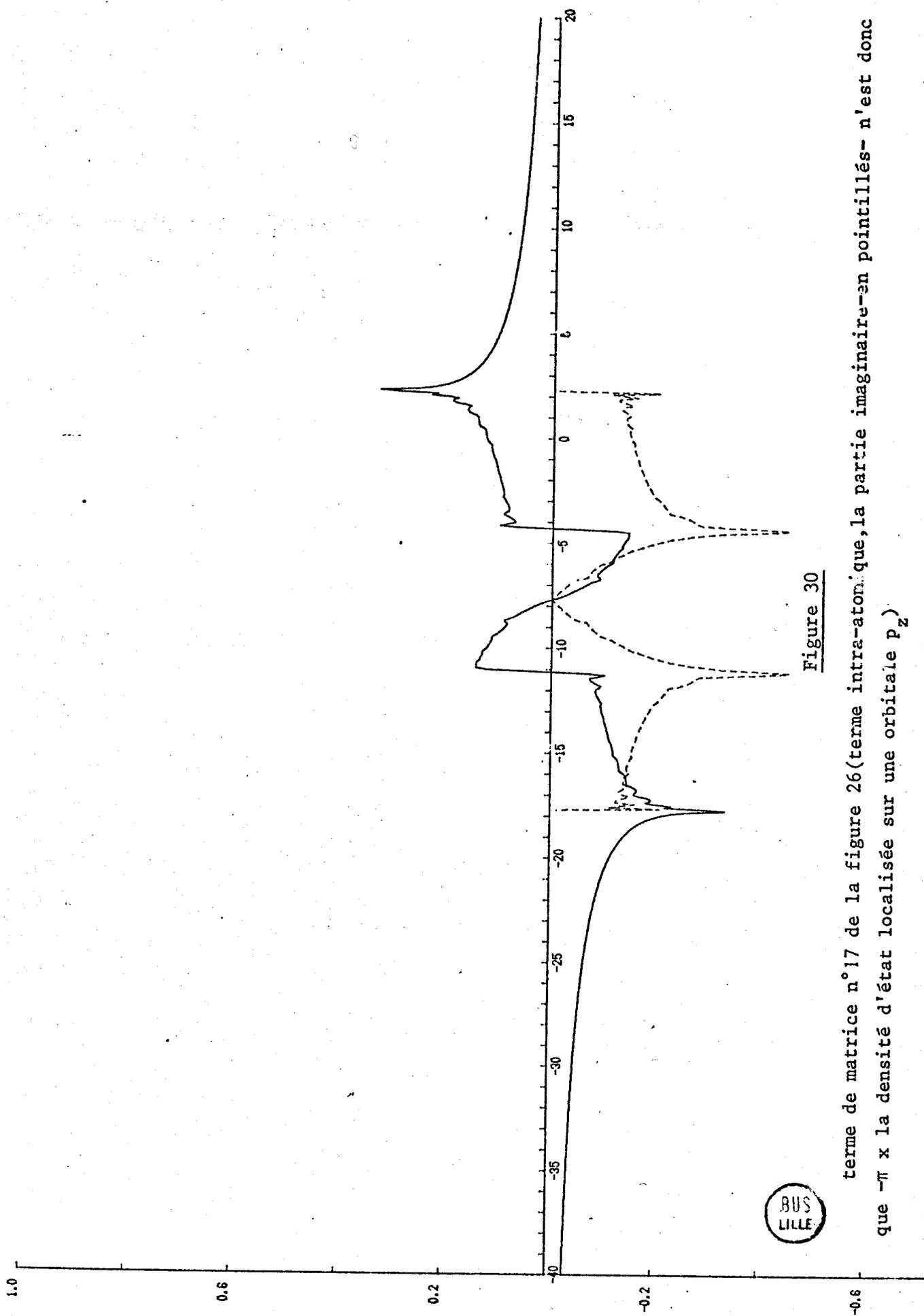


Figure 30

terme de matrice n° 17 de la figure 26 (terme intra-atomique, la partie imaginaire-en pointillés- n'est donc que $-\pi$ x la densité d'état localisée sur une orbitale p_z)

BUS
LILLE

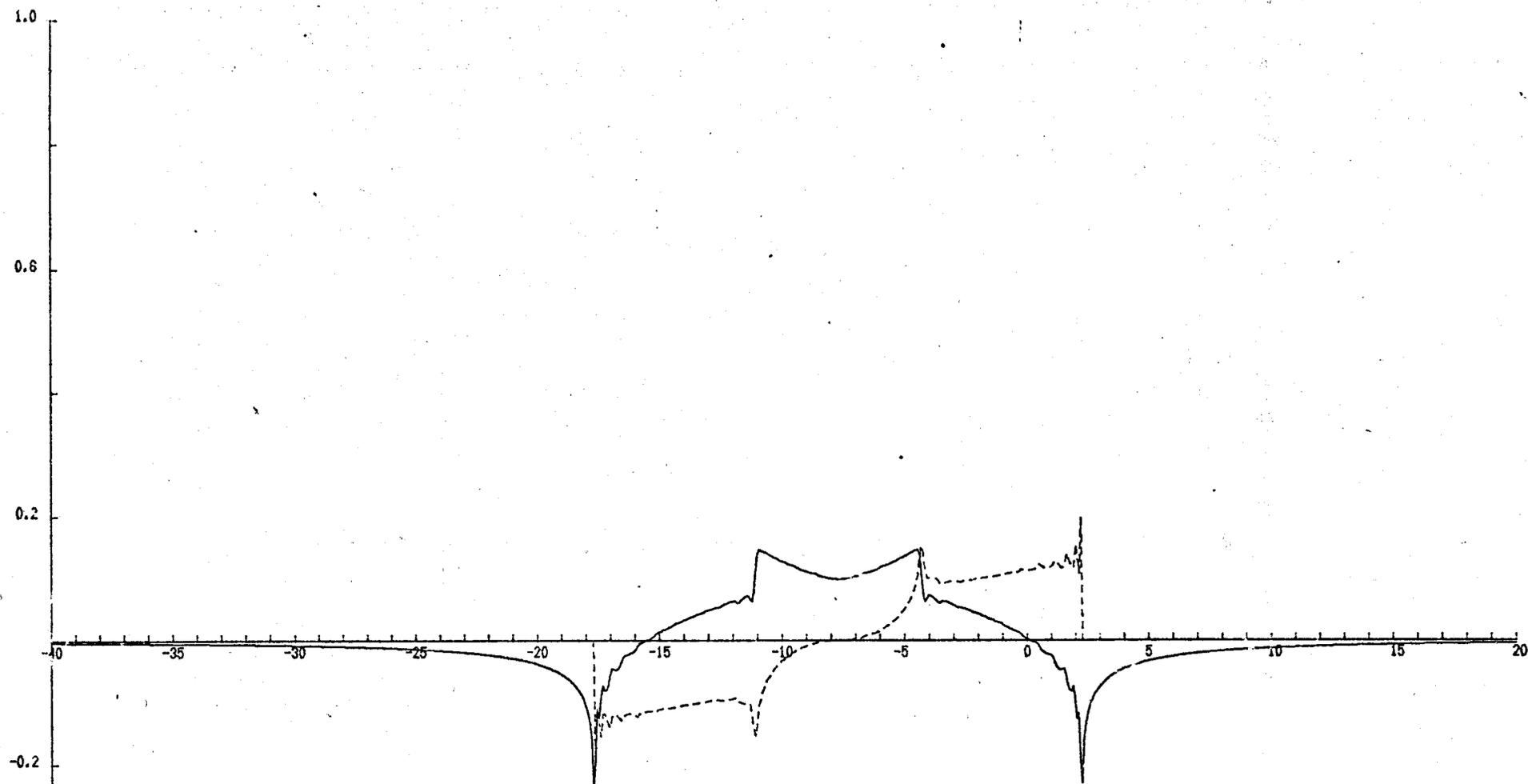


Figure 31

terme de matrice n°18 de la figure 26, reliant deux orbitales p_z centrées sur des atomes voisins



Les figures 27 à 31 représentent les principaux éléments de matrice de l'opérateur de Green (les autres éléments ont des valeurs beaucoup plus faibles). Les parties imaginaires ont été calculées par intégration sur la zone de Brillouin réduite en effectuant des interpolations linéaires sur les énergies et sur la fonction à intégrer analogues à celles utilisées en 1.1.2 pour calculer les densités d'états. On déduit ensuite les parties réelles par une transformée de Hilbert (2.18).

A.2 CALCUL DES FONCTIONS DE GREEN POUR UN TREILLIS DE BETHE.

On peut obtenir une bonne approximation des fonctions de Green en simulant le réseau de graphite par un treillis de Bethe [28]. Les résultats obtenus permettront de vérifier que les fonctions de Green calculées par intégration sur la première zone de Brillouin ont une allure correcte. En pratique ils ont joué un bon rôle de détecteur d'erreurs dans le calcul des fonctions de Green du graphite pur. Notons que le résultat obtenu ne peut être qu'approximatif car on ne considère que trois termes de résonance :

Δ entre deux orbitales hybridées centrées sur le même atome
 β entre orbitales hybridées pointant l'une vers l'autre
 et β_{π} entre orbitales p_z centrées sur des atomes voisins

On part chaque fois de l'équation de Dyson :

$$G = G_0 + G_0 V G \quad (A.1)$$

soit encore :

$$G_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta}^0 + \sum_{i,j} G_{\alpha i}^0 V_{ij} G_{j\beta} \quad (A.2)$$

a) *Eléments de la matrice de Green entre orbitales sp_2 .*

L'origine des énergies est choisie en E_{sp_2} .

Calculons tout d'abord le terme de Green pour une orbitale pendante (fig. 32).

Considérons comme état initial deux chaînes se terminant par une orbitale pendante (fig. 32.a), et comme état final ces deux chaînes reliées par un atome extrême, possédant à nouveau une orbitale pendante (fig. 32.b).

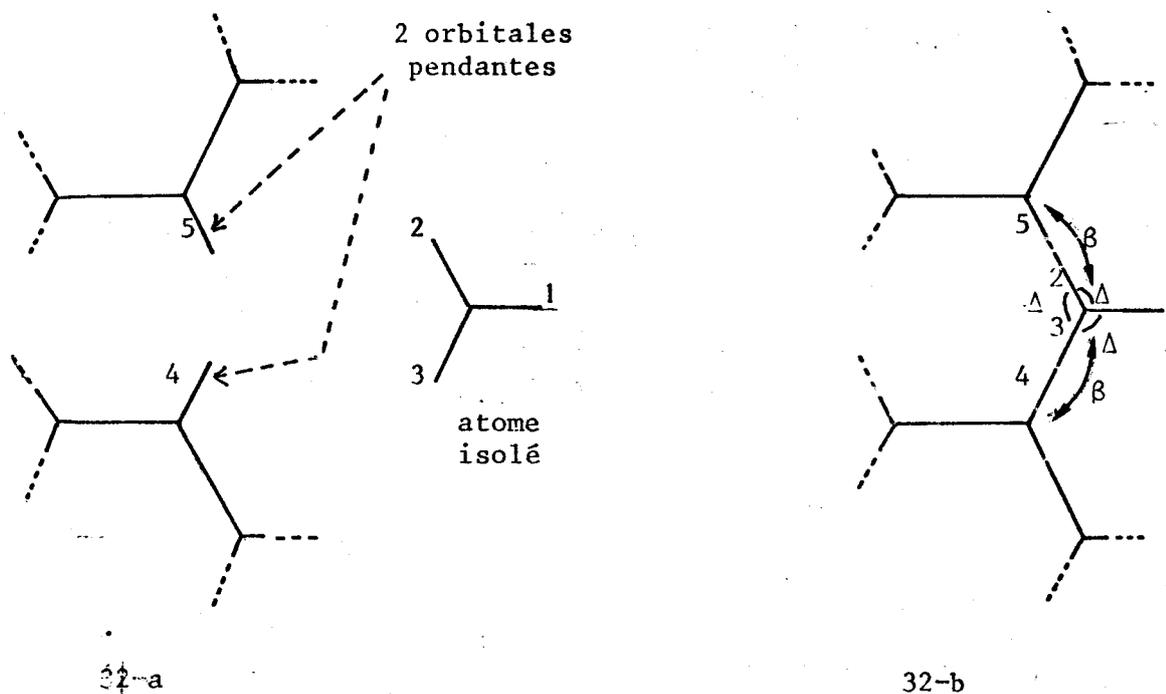


Figure 32

Configurations initiale (a) et finale (b) utilisées pour le calcul du terme de Green pour une orbitale pendante.

Nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 g_{11} = & g_{11}^0 + g_{11}^0 V_{12} g_{21} + g_{12}^0 V_{21} g_{11} \\
 & + g_{11}^0 V_{13} g_{31} + g_{13}^0 V_{31} g_{11} \\
 & + g_{12}^0 V_{23} g_{31} + g_{13}^0 V_{32} g_{21} \\
 & + g_{14}^0 V_{43} g_{31} + g_{13}^0 V_{34} g_{41} \\
 & + g_{12}^0 V_{25} g_{51} + g_{15}^0 V_{52} g_{21}
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

Dans (A.3) le seul terme g_{ij}^0 non nul est g_{11}^0 :

$$g_{11} = g_{11}^0 + g_{11}^0 V_{12} g_{21} + g_{11}^0 V_{13} g_{31} \tag{A.4}$$

or : $V_{12} = V_{13} = \Delta$

et $g_{31} = g_{21}$ (par symétrie)

(A.4) devient alors :

$$g_{11} = g_{11}^{\circ} + 2\Delta g_{11}^{\circ} g_{21} \quad (\text{A.5})$$

Calculons g_{21}

$$g_{21} = g_{21}^{\circ} + g_{22}^{\circ} V_{21} g_{11} + g_{22}^{\circ} V_{23} g_{31} + g_{22}^{\circ} V_{25} g_{51} \quad (\text{A.6})$$

(dorénavant, on ne reportera que les termes g_{ij}° non nuls)

$$g_{21}^{\circ} = 0$$

$$g_{22}^{\circ} = g_{11}^{\circ}$$

$$V_{21} = V_{23} = \Delta$$

$$V_{25} = \beta$$

$$g_{31} = g_{21}$$

(A.6) devient :

$$g_{21} = g_{11}^{\circ} [\Delta (g_{11} + g_{21}) + \beta g_{51}] \quad (\text{A.7})$$

Calculons g_{51} :

$$g_{51} = g_{51}^{\circ} + g_{55}^{\circ} V_{52} g_{21} \quad (\text{A.8})$$

$$g_{51}^{\circ} = 0$$

$$g_{55}^{\circ} = g_{11}^{\circ}$$

$$V_{52} = \beta$$

d'où

$$g_{51} = g_{11}^{\circ} \beta g_{21} \quad (\text{A.9})$$

que nous reportons dans (A.7)

$$g_{21} = g_{11}^{\circ} [\Delta (g_{11} + g_{21}) + \beta^2 g_{21} g_{11}] \quad (\text{A.10})$$

$$g_{21} [1 - \Delta g_{11}^{\circ} - \beta^2 g_{11}^{\circ} g_{11}] = g_{11}^{\circ} \Delta g_{11} \quad (\text{A.10}')$$

Utilisant (A.10'), (A.5) devient

$$g_{11} = g_{11}^{\circ} + 2\Delta^2 g_{11}^{\circ 2} \frac{g_{11}}{1 - \Delta g_{11}^{\circ} - \beta^2 g_{11}^{\circ} g_{11}} \quad (\text{A.11})$$

Remplaçons g_{11}^0 par sa valeur $1/E$, et multiplions (A.11) par E , il vient alors :

$$E g_{11} = 1 + \frac{2\Delta^2}{E} \frac{g_{11}}{1 - \frac{\Delta}{E} - \frac{\beta^2}{E} g_{11}} \quad (\text{A.12})$$

$$g_{11} \left(E - \frac{2\Delta^2}{E - \Delta - \beta^2 g_{11}} \right) = 1 \quad (\text{A.12'})$$

$$g_{11} = \frac{1}{E - \frac{2\Delta^2}{E - \Delta - \beta^2 g_{11}}} \quad (\text{A.13})$$

On obtient en fait une équation du second degré en g_{11} qui s'écrit :

$$g_{11}^2 (-\beta^2 E) + g_{11} [E(E-\Delta) + \beta^2 - 2\Delta^2] - (E - \Delta) = 0 \quad (\text{A.14})$$

et qui admet comme solutions :

$$\| g_{11} = \frac{1}{2\beta^2 E} [E - (E-\Delta) + \beta^2 - 2\Delta^2] \pm \{ [E(E-\Delta) + \beta^2 - 2\Delta^2]^2 - 4\beta^2 E(E-\Delta) \}^{1/2} \quad (\text{A.15})$$

Le choix entre le signe + et le signe - sera discuté au paragraphe A.2b, où l'on se trouve en présence d'une expression similaire, mais plus simple, ce qui facilite la discussion.

A partir de ce terme de Green pour une orbitale pendante, on peut calculer les termes de Green dans le cristal assez facilement.

Les notations prises ici sont cohérentes avec celles du paragraphe précédent, ainsi G_{ij} signifiera le terme de la $i^{\text{ème}}$ ligne et de la $j^{\text{ème}}$ colonne de l'opérateur de Green, et l'on pourra comparer aux termes obtenus par la méthode du paragraphe A.1.

Nous imaginons maintenant deux nouvelles configurations initiale et finale décrites par la figure 33 :

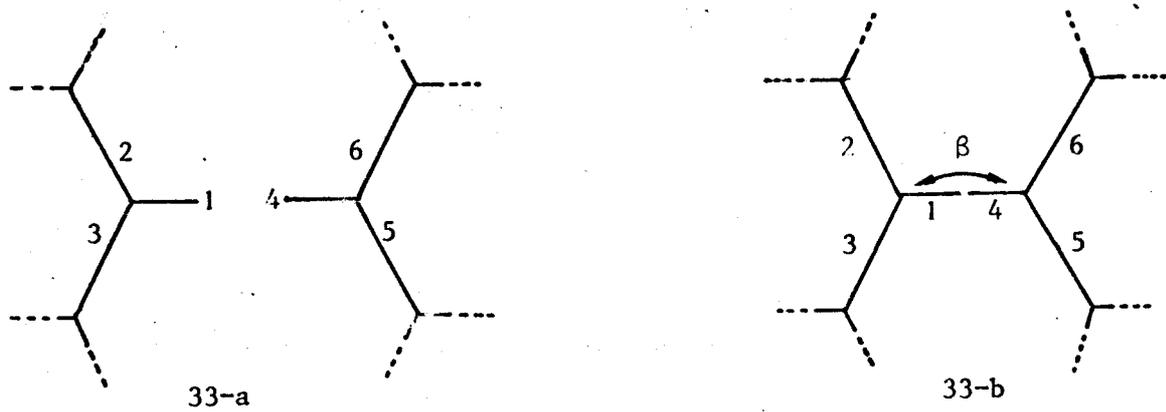


Figure 33

Configurations initiale et finale utilisées pour le calcul des termes de Green dans le plan.

$$G_{11} = G_{11}^0 + G_{11}^0 V_{14} G_{41} + G_{14}^0 V_{41} G_{11} \quad (\text{A.16})$$

$$G_{41} = G_{41}^0 + G_{41}^0 V_{14} G_{41} + G_{44}^0 V_{41} G_{11} \quad (\text{A.17})$$

G_{41}^0 est nul (avant perturbation, il n'y a pas de couplage entre les deux orbitales pendantes)

$$G_{11} = G_{11}^0 + G_{11}^0 V_{14} G_{44}^0 V_{41} G_{11} \quad (\text{A.18})$$

$$G_{11}^0 = G_{44}^0 = g_{11}$$

$$V_{14} = V_{41} = \beta$$

d'où :

$$G_{11} = \frac{G_{11}^0}{1 - \beta^2 (G_{11}^0)^2} \quad (\text{A.19})$$

$$G_{41} = \frac{-\beta (G_{11}^0)^2}{1 - \beta^2 (G_{11}^0)^2} \quad (\text{A.20})$$

$$G_{12} = G_{13} = G_{23} = G_{45} = G_{46} = G_{56} \quad (\text{A.21})$$

$$G_{12} = G_{12}^0 + G_{11}^0 V_{14} G_{42} + G_{14}^0 V_{41} G_{12} \quad (\text{A.22})$$

$$G_{42} = G_{42}^0 + G_{41}^0 V_{14} G_{42} + G_{44}^0 V_{41} G_{12} \quad (\text{A.23})$$

$$G_{42}^0 = G_{41}^0 = G_{14}^0 = 0$$

On obtient alors :

$$\| G_{12} = \frac{G_{12}^0}{1 - (G_{11}^0)^2 \beta^2} \quad (\text{A.24})$$

$$\| G_{42} = \frac{-\beta G_{11}^0 G_{12}^0}{1 - (G_{11}^0)^2 \beta^2} \quad (\text{A.25})$$

$$G_{35} = G_{35}^0 + G_{34}^0 V_{41} G_{15} + G_{31}^0 V_{14} G_{45} \quad (\text{A.26})$$

$$G_{35}^0 = G_{34}^0 = 0$$

$$G_{13}^0 = G_{12}^0$$

$$G_{45} = G_{12}$$

d'où

$$\| G_{35} = G_{12}^0 \beta G_{12} \quad (\text{A.27})$$

$$G_{11}^0 = g_{11} \quad \text{donné par (A.15)}$$

$$G_{12}^0 = g_{12} \quad \text{donné par (A.5)}$$

$$g_{12} = \frac{g_{11} - g_{11}^0}{2\Delta g_{11}^0} \quad (\text{A.28})$$

qui devient : $\| G_{12}^0 = \frac{EG_{11}^0 - 1}{2\Delta} \quad (\text{A.28'})$

b) Termes de Green pour les orbitales p_z

Tout d'abord nous calculons le terme de Green pour une orbitale p_z en bout de chaîne.

Plaçons cette fois l'origine des énergies en E_p

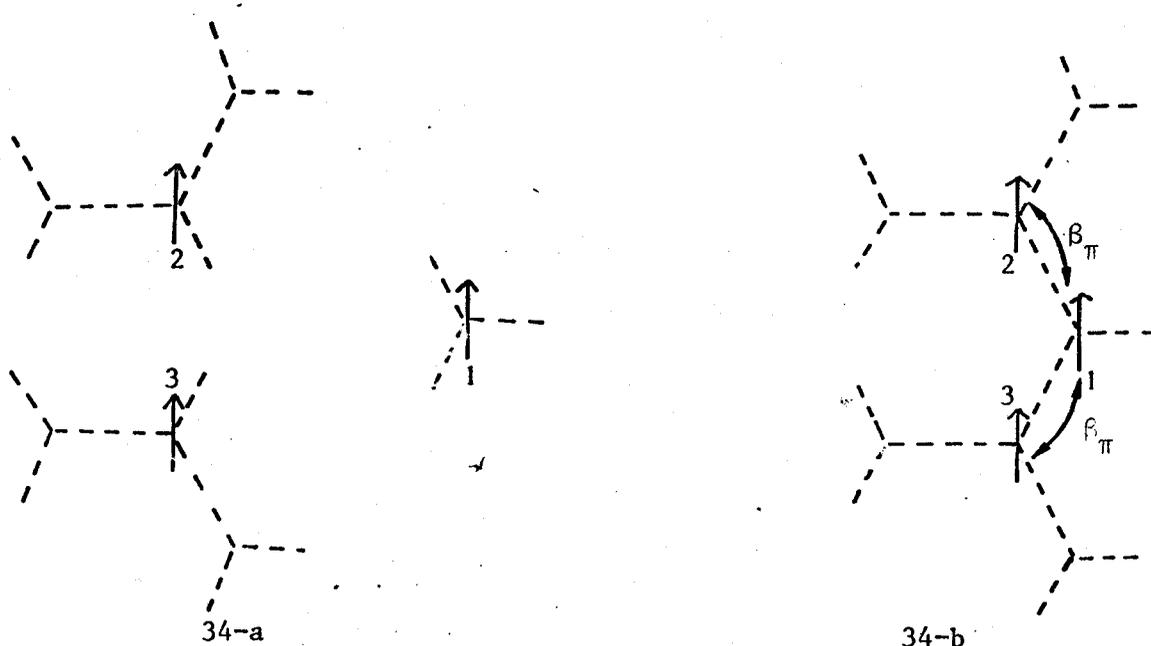


Figure 34

Configurations finale et initiale utilisées pour le calcul du terme de Green pour une orbitale p_n en bout de chaîne.

$$g_{11}^o = g_{11}^o + g_{11}^o V_{12} g_{21} + g_{12}^o V_{21} g_{11} + g_{11}^o V_{13} g_{31} + g_{13}^o V_{31} g_{11} \quad (\text{A.29})$$

$$g_{12}^o = g_{13}^o = 0$$

$$g_{13} = g_{21} \text{ par symétrie}$$

$$V_{12} = V_{13} = \beta_\pi$$

d'où

$$g_{11} = g_{11}^o + 2\beta_\pi g_{21} g_{11}^o \quad (\text{A.30})$$

$$g_{21} = g_{21}^o + g_{21}^o V_{12} g_{21} + g_{22}^o V_{21} g_{11} + g_{21}^o V_{13} g_{31} + g_{23}^o V_{31} g_{11} \quad (\text{A.31})$$

$$g_{22}^o = g_{11}^o$$

$$g_{21}^o = g_{23}^o = 0$$

d'où

$$g_{21} = \beta_\pi g_{11}^o{}^2 \quad (\text{A.32})$$

Utilisant (A.32), (A.30) devient :

$$2\beta_{\pi}^2 g_{11}^2 - E g_{11} + 1 = 0 \quad (\text{A.33})$$

qui admet comme solutions :

$$g_{11} = \frac{E \pm \sqrt{E^2 - 8\beta_{\pi}^2}}{4\beta_{\pi}^2} \quad (\text{A.34})$$

Le choix du signe + ou - dans l'expression (A.34) est déterminé comme suit :

Soient α_1 et α_2 les racines du discriminant de (A.33), on distingue alors trois zones :

* $E > \alpha_1$ - qui contient $E \rightarrow +\infty$ - : $\lim_{E \rightarrow \infty} G(E)$ doit être finie et tendre vers $\frac{1}{E}$, on doit donc choisir le signe -

* $E \in]\alpha_2, \alpha_1 [$: comme la partie imaginaire de G représente la densité d'états affectée d'un coefficient $-\pi$, elle doit être négative (car $n(E)$, qui représente une probabilité de présence, est forcément positive). Ceci impose le choix du signe -

* $E < \alpha_2$ - qui contient $E \rightarrow -\infty$ - : G doit ici encore rester finie, c'est pourquoi l'on choisit le signe +

Nous pouvons maintenant calculer les différents termes de Green entre orbitales p_z .



Figure 35

le g_{11} donné par (A.34) n'est autre que le G_{11}^0 de la configuration de la figure 35.

$$G_{11} = G_{11}^0 + G_{11}^0 V_{12} G_{21} + G_{12}^0 V_{21} G_{11} \quad (\text{A.35})$$

$$G_{12}^0 = 0 \text{ d'où}$$

$$G_{11} = G_{11}^0 (1 + \beta_{\pi} G_{21}) \quad (\text{A.36})$$

$$G_{21} = G_{21}^0 + G_{21}^0 V_{12} G_{21} + G_{22}^0 V_{21} G_{11} \quad (\text{A.37})$$

$$G_{21}^0 = 0$$

$$G_{22}^0 = G_{11}^0$$

$$G_{21} = \beta_{\pi} G_{11} G_{11}^0 \quad (\text{A.38})$$

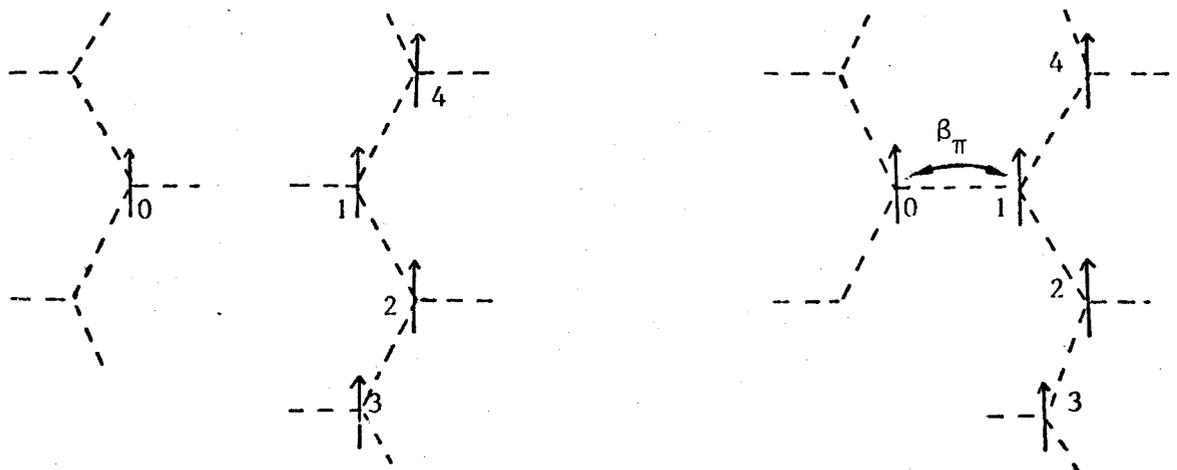
$$G_{11} = G_{11}^0 (1 + \beta_{\pi}^2 G_{11} G_{11}^0) \quad (\text{A.39})$$

d'où

$$G_{11} = \frac{G_{11}^0}{1 - \beta_{\pi}^2 G_{11}^0} \quad (\text{A.40})$$

$$G_{21} = \beta_{\pi} \frac{G_{11}^0{}^2}{1 - \beta_{\pi}^2 G_{11}^0} \quad (\text{A.41})$$

Pour des termes de Green entre orbitales p_z centrées sur des atomes seconds ou troisièmes voisins on utilise les configurations décrites par la figure 36.



36-a

36-b

Figure 36

$$G_{20} = G_{20}^0 + G_{20}^0 V_{01} G_{10} + G_{21}^0 V_{10} V_{00} G_{00} \quad (\text{A.42})$$

$$G_{00} = G_{11}$$

$$G_{20}^0 = 0$$

$$G_{20} = G_{21}^0 V_{01} G_{11} \quad (\text{A.43})$$

G_{21}^0 est donné par la formule (A.32) qui devient

$$G_{21}^0 = \beta_{\pi} G_{11}^0{}^2 \quad (\text{A.44})$$

d'où

$$\parallel G_{20} = \beta_{\pi}^2 G_{11}^0{}^2 G_{11} \quad (\text{A.45})$$

$$G_{03} = G_{03}^0 + G_{00}^0 V_{01} G_{13} + G_{01}^0 V_{10} G_{03} \quad (\text{A.46})$$

$$G_{30}^0 = G_{01}^0 = 0$$

$$G_{03} = G_{00}^0 V_{01} G_{13}$$

$$G_{03} = g_{11} \beta_{\pi} G_{20} \quad (\text{A.47})$$

soit encore :

$$\parallel G_{03} = \beta_{\pi}^3 G_{11}^0 G_{11} \quad (\text{A.48})$$

Les figures 37 à 41 donnent les fonctions de Green déduites des expressions analytiques (A.15 à A.48). On a choisi de représenter les cinq fonctions correspondant à celles des figures 27 à 31.

La comparaison de ces deux séries de figures montre que les résultats sont assez voisins pour les principaux termes. Pour les autres fonctions de Green, la comparaison est beaucoup plus délicate. En effet, par les réseaux de Bethe, on n'utilise que des intégrales de saut de type Δ , β et β_{π} . Ainsi, pour les orbitales 1 et 6, par exemple, (cf. figure 42) dans le calcul complet, on passe de l'une à l'autre par l'intégrale β_{π} , alors qu'en réseaux de Bethe il faut d'abord sauter de 1 à 4 par β , puis de 4 à 6 par Δ , ce qui modifie le comportement de la fonction de Green à l'infini.

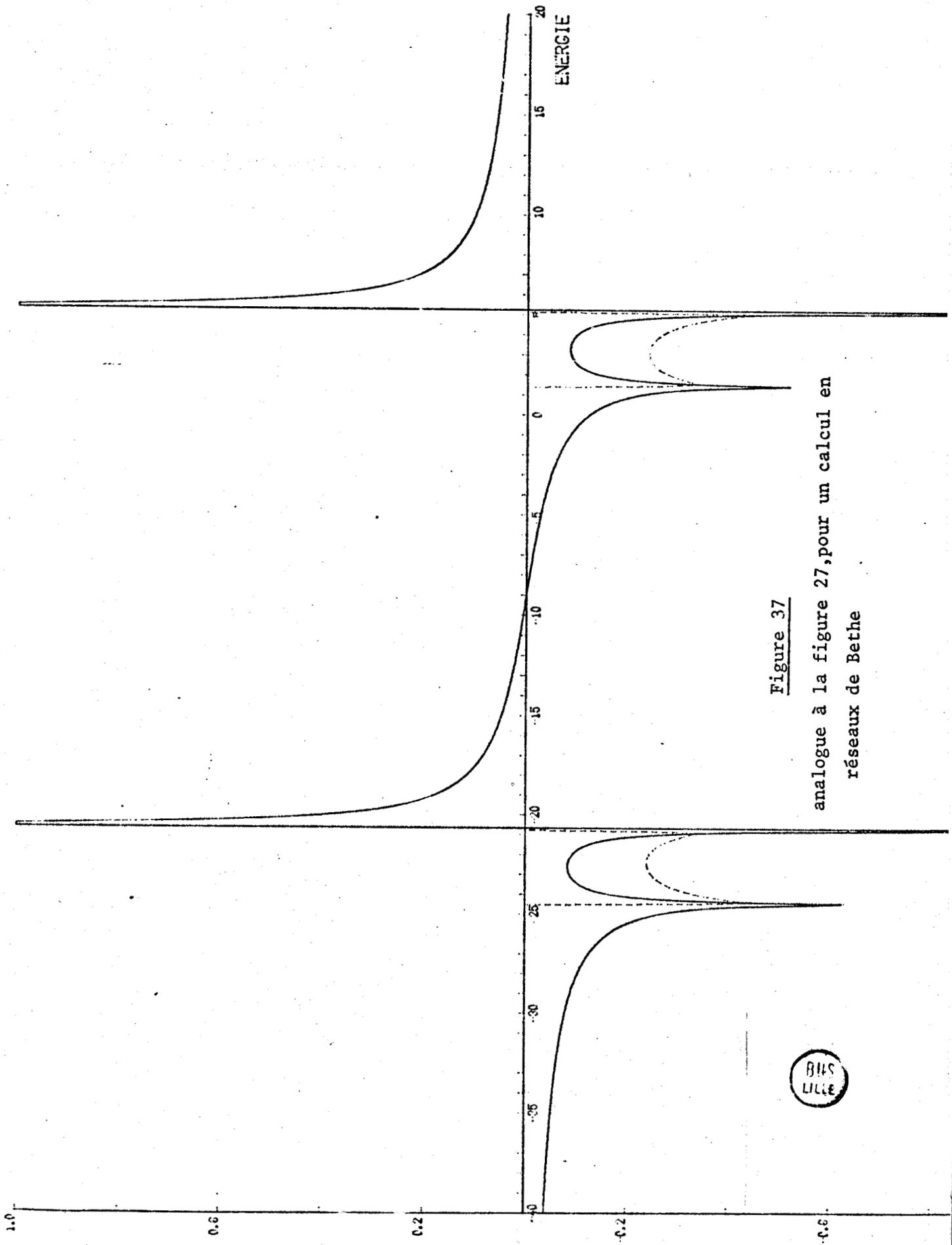


Figure 37

analogue à la figure 27, pour un calcul en réseaux de Bethe



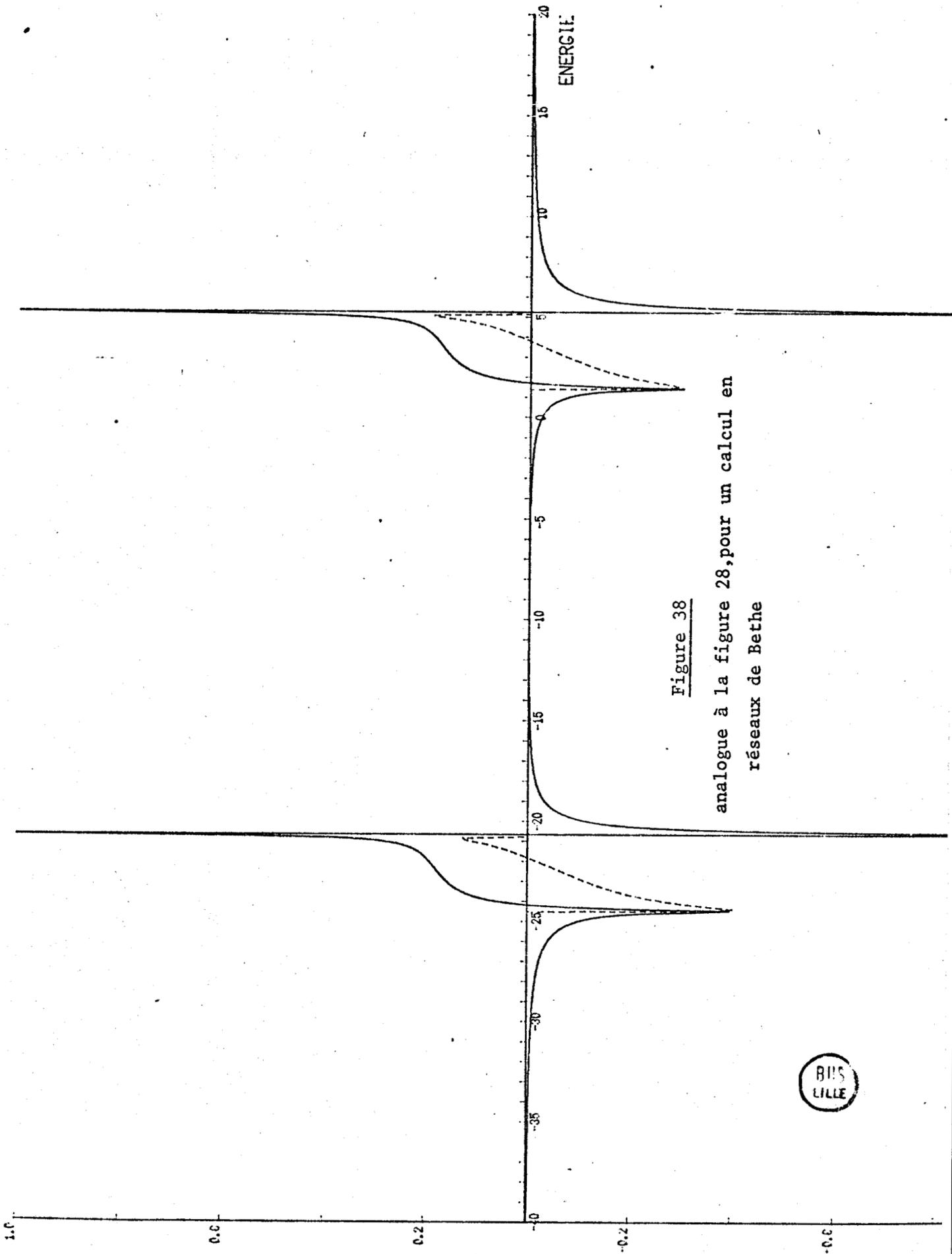


Figure 38

analogue à la figure 28, pour un calcul en réseaux de Bethe



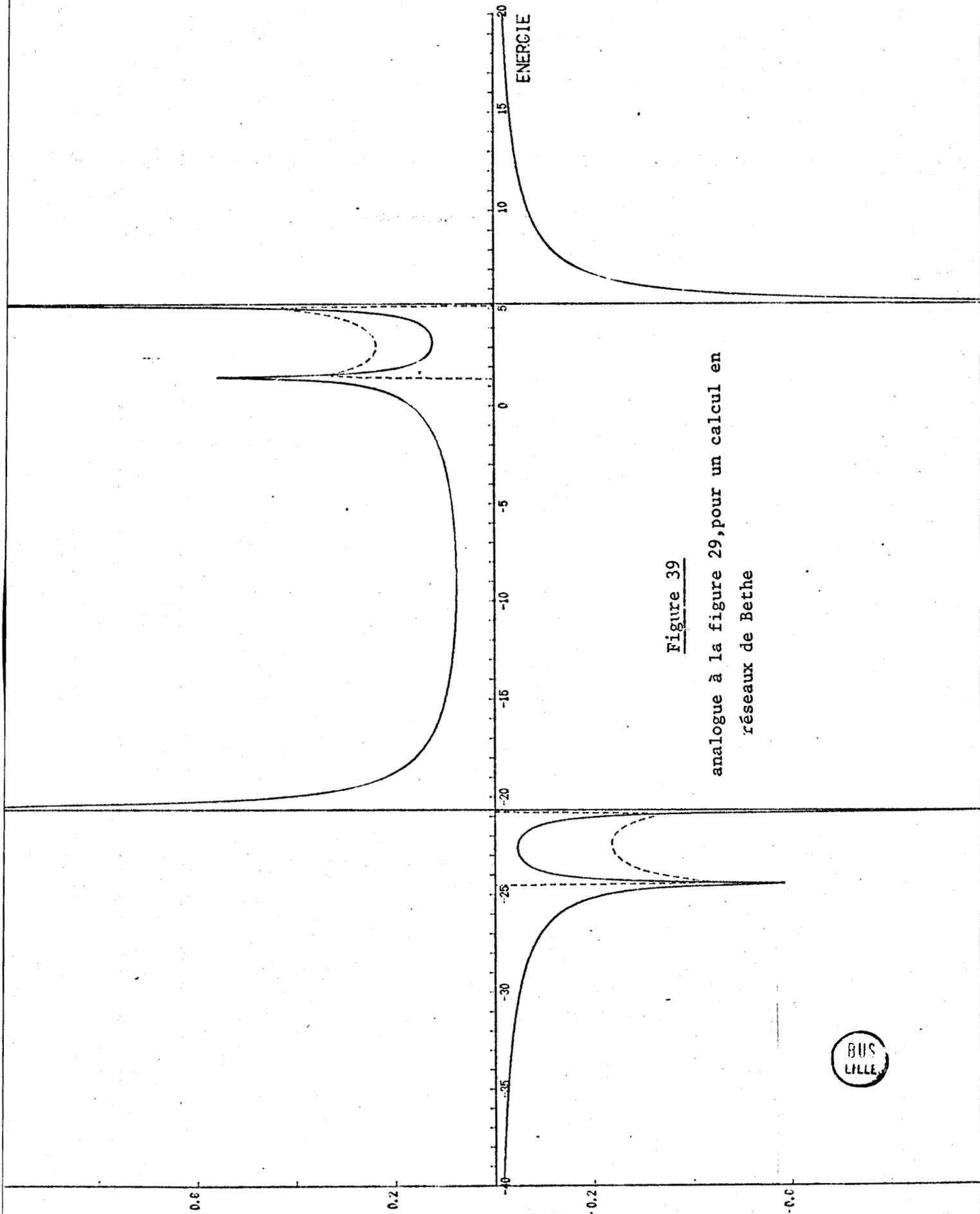


Figure 39
analogue à la figure 29, pour un calcul en
réseaux de Bethe



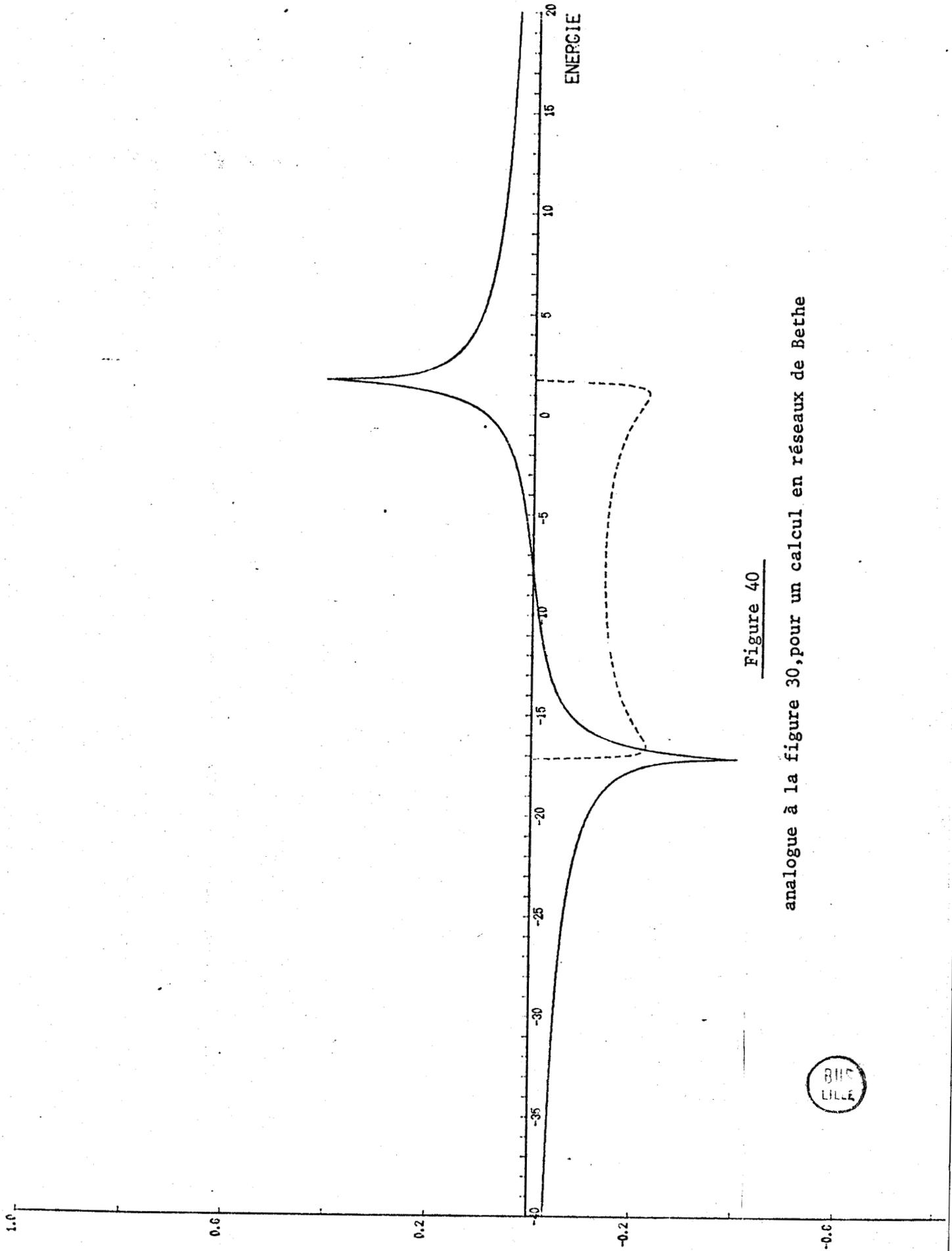
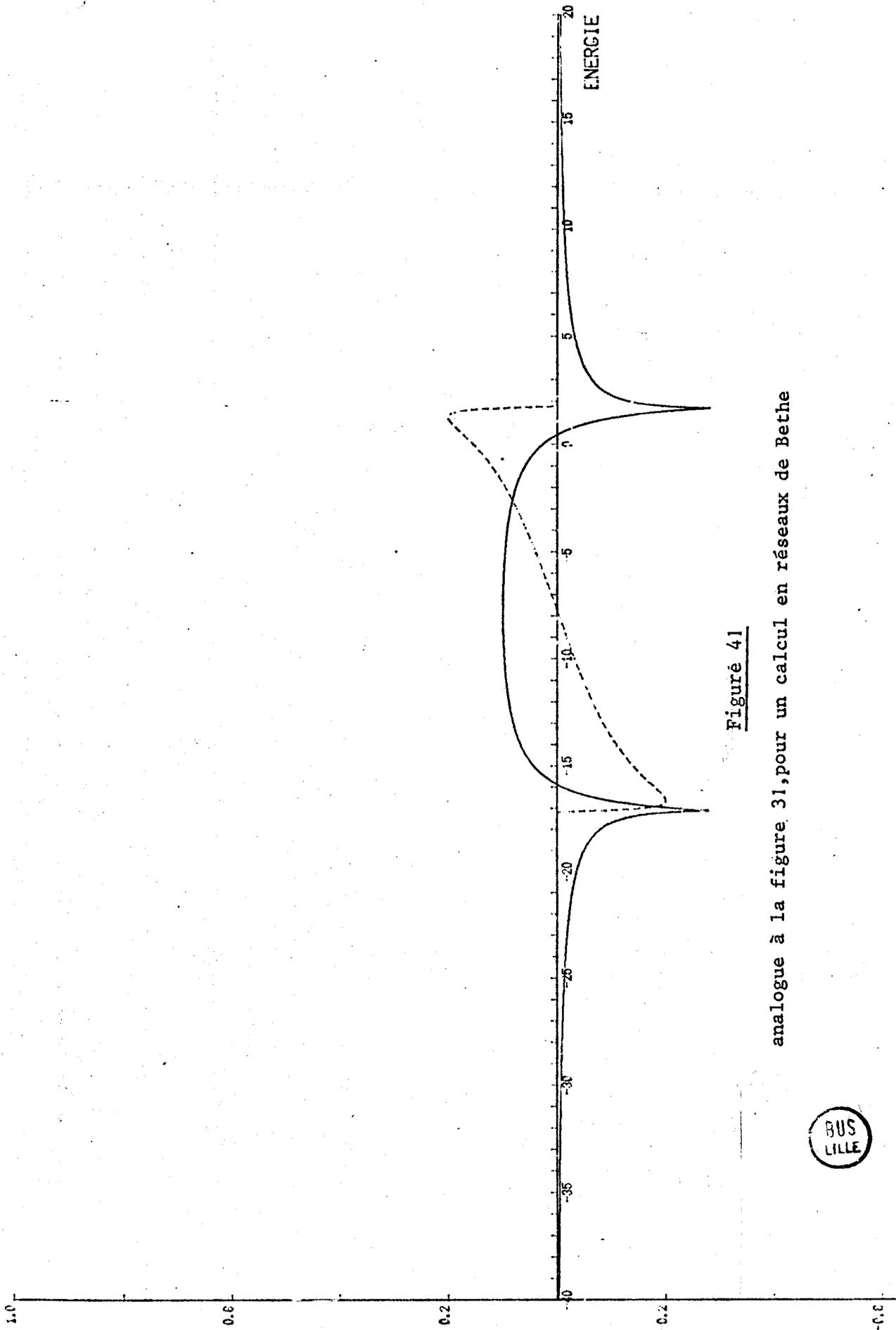


Figure 40

analogue à la figure 30, pour un calcul en réseaux de Bethe





Figuré 41

analogue à la figure 31, pour un calcul en réseaux de Bethe





Figure 42

Intégrales de saut passant d'une orbitale de type 1 à une orbitale de type 6, dans le calcul complet (a), et dans le calcul en réseau de Bethe (b).

A.3 TRAITEMENT AUTOCOHERENT [28 - 30],

Lorsque l'on adsorbe un atome ou que l'on crée une lacune, on engendre une nouvelle répartition de charge. De celle-ci découle un nouveau potentiel, aussi faudrait-il :

- 1) faire le calcul pour un potentiel simple,
- 2) en déduire le changement de charge (donnée par l'intégrale, jusqu'au niveau de Fermi, de la densité d'état électronique localisée, multipliée par la charge électronique),
- 3) de cette variation de charge retrouver, par l'intermédiaire de l'équation de Poisson, le nouveau potentiel,
- 4) refaire le calcul pour le nouveau potentiel (on revient au stade 1) etc... jusqu'à ce que le problème devienne autocohérent, c'est-à-dire que l'on retrouve en 4) le potentiel utilisé en 1)).

En pratique, à cause des interactions d'échange et de corrélation, le potentiel n'est pas uniquement donné par le terme de Coulomb.

Dans le cas des métaux ($n(E_F) \neq 0$), lorsque la variation de potentiel est très localisée, on peut l'ajuster par la règle de somme de Friedel (31). Celle-ci impose que le niveau de Fermi soit constant, donc que $\delta N(E_F)$, la variation de l'intégrale de la densité d'états au niveau de Fermi, soit nulle.

Pour le graphite pur, qui est un isolant à 0°K ($n(E_F) = 0$), la règle de somme de Friedel n'est donc pas applicable.

Pour les recouvrements 1/2 et 1/6, une autre approximation serait possible. Dans la pratique, on s'aperçoit qu'un traitement autocohérent réduit fortement les transferts de charge. On peut donc choisir un potentiel local annulant la charge sur le site. Cela n'est pas nécessaire pour le recouvrement 1/6

($Q_{ads} = 3.98 e \sim 4 e$ donc $V \sim 0$). Pour le recouvrement 1/2, cela serait plus utile ($Q_{ads} = 3.66 e$). Mais, de fait, la première correction calculée (V localisé sur l'adsorbat = .15 eV) n'était pas suffisante ($Q_{ads} = 3.67 e$), et avait peu changé $n(E)$ et E_c . Il aurait fallu recommencer le processus, mais cela aurait été long et coûteux, trop par rapport à la précision obtenue. Aussi n'avons nous pas poussé le traitement plus loin.

