

PROJET DE PHYSIQUE NUMÉRIQUE

Étude de la densité d'état du graphène

ALCOTTE Reynald
ANGE Etienne

21 avril 2013

Table des matières

1	Qu'est-ce que le graphène ?	2
1.1	Introduction	2
1.2	Carbone et liaisons $C - C$	2
2	Le graphène	3
2.1	Historique	3
2.2	Production	4
2.3	Propriétés macroscopiques	4
3	Structure microscopique	5
3.1	Réseau direct et réseau réciproque	5
3.1.1	Vecteurs de base du réseau direct	5
3.1.2	Réseau réciproque et première zone de Brillouin	6
3.2	Hamiltonien et énergie propre	7
3.2.1	Propriétés du Hamiltonien et approximations	7
3.2.2	Calcul des énergies propres	7
4	Programme et résultats expérimentaux	8
4.1	Relation de dispersion	8
4.2	Densité d'état	9
5	Conclusion	10
6	Le code	11

1 Qu'est-ce que le graphène ?

1.1 Introduction

Découvert il y a moins de dix ans à l'Université de Manchester, le graphène est un cristal bidimensionnel d'atomes de carbones organisés en réseau hexagonal, dans une structure dite en "nid d'abeille" (voir figure 1). Depuis sa découverte, le graphène fait l'objet d'une fascination toujours plus grande de la part des physiciens du monde entier et la quantité d'articles à son sujet augmente de jour en jour.

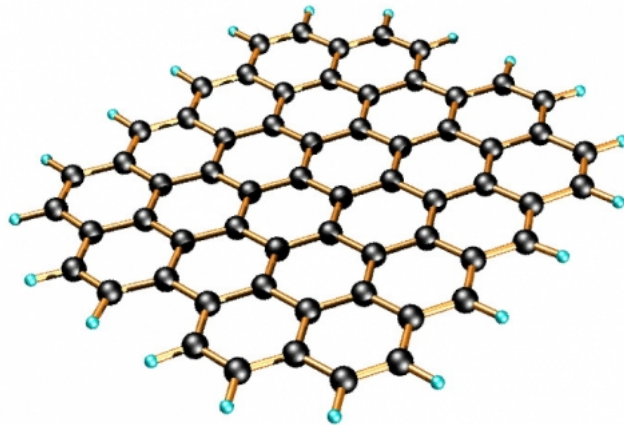


FIGURE 1 – Structure hexagonale du graphène

Cet intérêt est dû aux propriétés microscopiques et macroscopiques du graphène, singulières dans beaucoup de domaines. La maîtrise de sa production est donc aujourd'hui un enjeu majeur aussi bien dans le monde de la recherche que dans le monde de l'industrie.

Le but de ce projet est de retrouver par une méthode numérique la relation de dispersion du graphène, ainsi que sa densité d'état, dans le but de comprendre les propriétés exceptionnelles de ce matériau révolutionnaire.

1.2 Carbone et liaisons $C - C$

Le graphène est une structure composée d'atomes de carbone ($Z = 6$), de configuration électronique dans l'état fondamental

$$1s^2 2s^2 2p^2$$

Ce sont des atomes constitués de 4 électrons de valence. Pour former un cristal, on peut envisager que ces électrons se disposent selon différentes configurations d'orbitales :

- un arrangement d'orbitales sp^3 forme un cristal tridimensionnel, le *diamant*.
- une hybridation d'orbitales sp^n , $1 \leq n \leq 2$ forment des structures appelées *graphynes*. Bien qu'encore beaucoup moins célèbre que le graphène, le graphyne possède également des propriétés prometteuses.
- un arrangement d'orbitales sp^2 forme une structure bidimensionnelle, le *graphène*. On compte trois orbitales sp^2 , appelées orbitales σ , et une orbitale p , appelée orbitale π . Ces orbitales sont représentées dans la figure 2(a).

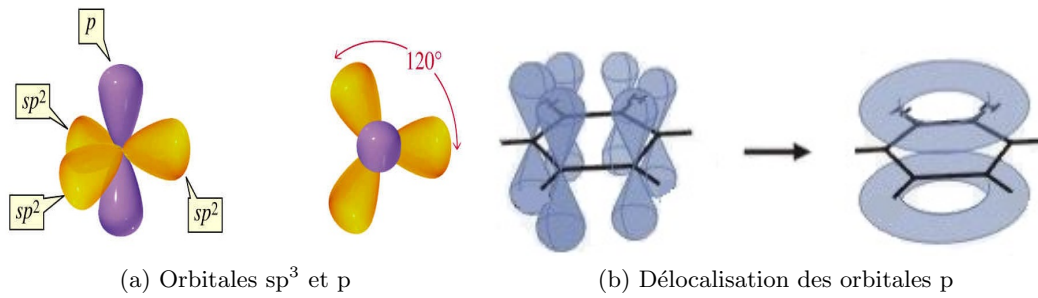


FIGURE 2 – Propriétés électroniques dans le graphène

Dans le cas du graphène, on remarque (figures 2(a) et 2(b)) que les orbitales σ sont contenues dans le plan de carbones, formant les liaisons covalentes $C - C$. Les orbitales p , orthogonales au plan de carbones, sont totalement délocalisées sur tout le cycle de carbone : ce sont elles qui participent à la conduction électronique (figure 2(b)).

Etant donné qu'il y a un électron π par atome de carbone, on voit qu'il existe un électron par atome qui participe à la conduction. Etant très délocalisé, c'est un électron très libre.

2 Le graphène

2.1 Historique

La première description théorique du graphène remonte à 1947. Dans l'article "*The Band Structure of Graphite*", P.R. Wallace décrit pour la première fois les propriétés d'un unique plan de graphite, qu'on appellera plus tard le graphène. Il y étudie la structure en nid d'abeille du plan de carbone, le réseau direct et le réseau réciproque, le Hamiltonien et les énergies propres, ainsi que les propriétés de transport électronique.

Il faut attendre 1985 pour qu'une unique couche de carbone soit isolée expérimentalement. Ce sont les chercheurs Kroto, Curl et Smalley qui découvrent une forme 0 D de mono-couche de carbone, qu'on appelle le *fullerène*. Cette découverte leur vaudra le Prix Nobel en 1996.

En 1991, les *nanotubes* de carbone, forme 1 D de mono-couche de carbone, sont découverts.

Treize ans plus tard, en 2004, les chercheurs de l'Université de Manchester, Andre Geim et Konstantin Novoselov parviennent pour la première fois à isoler une couche de graphène, un plan bidimensionnel de carbones, par une méthode appelée *exfoliation*. Ils seront récompensés de cette découverte par le Prix Nobel de Physique en 2010.

Depuis, la course s'accélère autour de la découverte des propriétés et de la fabrication du graphène. Un nombre toujours croissant d'articles est produit chaque année à ce sujet, et plusieurs techniques sont expérimentées pour améliorer la production de graphène, en vue des innombrables applications industrielles potentielles que le matériau semble promettre.

2.2 Production

Le graphène aujourd'hui est produit essentiellement pour le moment par deux techniques : l'exfoliation et l'épitaxie.

- Le graphène exfolié est obtenu en arrachant une fine couche de graphite car, comme nous le savons, le graphite est une succession de plans de graphène. Ainsi, réussir à isoler un plan unique revient à produire du graphène.

Pour réaliser cette séparation, on applique un ruban adhésif (scotch) sur notre échantillon de graphite ; puis on répète l'opération scotcher-déscotcher plusieurs fois pour obtenir du graphène, que l'on identifie grâce à un microscope électronique sur une plaque de dioxyde de Silicium.

- Le graphène épitaxié est produit à partir d'un cristal de carbure de Silicium, que l'on chauffe à une température d'environ 1300°C sous vide. Sous l'effet du chauffage, les atomes de Silicium des couches externes s'évaporent : les atomes de carbone à la surface se réarrangent alors en graphène.

La principale différence entre le graphène obtenu par ces méthodes réside dans l'organisation des atomes au sein du réseau.

D'autres techniques de production du graphène commencent à voir le jour, dans le but d'arriver à une production à grande échelle pour un coût moindre. On compte parmi ces méthodes nouvelles la production de graphène par voie chimique et par CVD.

- Le principe de la production par voie chimique est d'oxyder du graphite dans un milieu acide (acide sulfurique), puis d'utiliser un solvant réducteur (l'hydrazine) pour ainsi purifier le graphène.
- L'idée de la production par CVD réside dans la décomposition catalytique d'un gaz carboné à haute température sur un métal. La décomposition du gaz carboné à la surface du métal produit des atomes de carbone qui interagissent pour former du graphène à la surface.

2.3 Propriétés macroscopiques

Le graphène possède des propriétés macroscopiques qui le rendent très intéressants pour l'industrie :

- Il possède une excellente résistance mécanique : 42 GPa , soit $42 \cdot 10^9\text{ N/m}^2$.
- La mobilité électronique théorique est de $200000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui fait du graphène un matériau particulièrement attractif pour l'électronique haute fréquence ($\sim\text{ THz}$).
- Les électrons se déplacent dans le graphène à une vitesse de 1000 km/s , ce qui est environ 150 fois la vitesse des électrons dans le Silicium. Cette vitesse fait du graphène un bien meilleur conducteur que le Silicium pour l'électronique.
- Le graphène possède une résistance à la rupture 200 fois supérieure à celle de l'acier, alors qu'il est 6 fois plus léger.
- Les propriétés thermiques du graphène sont également exceptionnelles : possédant une conductivité thermique de $5300\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à température ambiante, ce matériau bat tous les records dans ce domaine. (A température équivalente, il écrase par exemple le Cuivre, pourtant bon conducteur thermique avec $400\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
- Enfin, le fait que le graphène ne soit constitué que d'une seule couche d'atomes en fait un matériau transparent d'un point de vue optique.

3 Structure microscopique

3.1 Réseau direct et réseau réciproque

Dans notre projet, on va s'intéresser aux propriétés de structure du graphène dans l'espace réciproque, en s'intéressant à la première zone de Brillouin notamment. Regardons donc la structure dans l'espace réel et dans l'espace réciproque, afin d'essayer de caractériser le réseau d'atomes.

3.1.1 Vecteurs de base du réseau direct

Comme nous l'avons dit précédemment, le graphène est un réseau d'atomes de carbone disposés en "nid d'abeille", c'est-à-dire en hexagones. La figure 3 représente le réseau direct du graphène. On y a représenté deux vecteurs de base possibles \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de ce réseau.

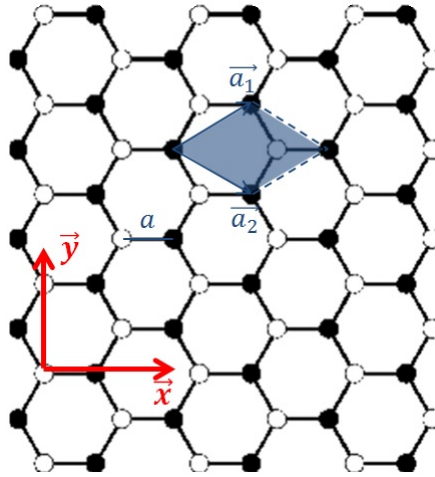


FIGURE 3 – Réseau direct du graphène

En notant a la longueur du côté d'un hexagone (distance minimale entre deux atomes de carbone et longueur d'une liaison $C - C$), on peut exprimer les coordonnées de \vec{a}_1 et \vec{a}_2 dans la base orthonormée (\vec{x}, \vec{y}) (par exemple) :

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} \frac{3}{2}a \\ \frac{\sqrt{3}}{2}a \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} \frac{3}{2}a \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}a \end{pmatrix}$$

En prenant pour maille la surface formée par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , on remarque qu'elle est constituée de deux types d'atomes différents : les carbones de type A (atomes noirs), et les carbones de type B (atomes blancs). Ce détail est important pour la suite, car il permettra de simplifier l'expression du Hamiltonien.

3.1.2 Réseau réciproque et première zone de Brillouin

Maintenant que nous connaissons la structure du graphène dans l'espace direct, essayons de passer dans l'espace réciproque.

Il existe des relations entre les vecteurs de base du réseau réciproque (\vec{b}_1, \vec{b}_2) et ceux du réseau direct (\vec{a}_1, \vec{a}_2) :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Cela nous donne l'expression des vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 :

$$\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{3a} \\ \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{3a} \\ -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \end{pmatrix}$$

A partir de cette base de vecteurs réciproques, on peut construire la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin est définie comme la cellule de Wigner-Seitz dans l'espace réciproque. Pour la construire, on trace les combinaisons linéaires des vecteurs de base de l'espace réciproque $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_1 + \vec{b}_2, -\vec{b}_1, -\vec{b}_2, -\vec{b}_1 - \vec{b}_2)$ et on trace les médiatrices de chacun de ces vecteurs. La surface formée par l'intersection de ces médiatrices est la première zone de Brillouin.

Dans le cas du graphène, on constate que la première zone de Brillouin est un hexagone. On nomme certains points particuliers de la première zone de Brillouin :

- Γ le centre de l'hexagone : $\Gamma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$.
 - K et K' les sommets de l'hexagone (selon qu'ils correspondent à un carbone A ou B) :
 $K = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}, K' = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}$ (ainsi que leurs rotations d'angle $\frac{2\pi}{3}$).
 - M le milieu du côté de l'hexagone : $M = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ (ainsi que leurs rotations d'angle $\frac{\pi}{3}$).
- Tous ces points sont représentés en figure 4.

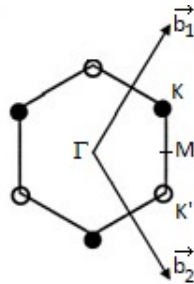


FIGURE 4 – Première zone de Brillouin

3.2 Hamiltonien et énergie propre

3.2.1 Propriétés du Hamiltonien et approximations

Dans l'espace réciproque, les éléments de matrice du Hamiltonien s'écrivent de la manière suivante :

$$H_{\mu\nu}(\vec{k}) = \langle \vec{k} \mu | \hat{H} | \vec{k} \nu \rangle = \sum_{\vec{R}} \gamma e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{0} \mu | \hat{H} | \vec{R} \nu \rangle$$

où $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$, $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$.

γ est appelé paramètre de saut. Il représente la probabilité de passer d'un atome à un autre.

Par ailleurs, on peut montrer que le Hamiltonien ne couple que des états de même vecteur d'onde \vec{k} . Cela se traduit par la relation

$$\langle \vec{k} \mu | \hat{H} | \vec{k}' \nu \rangle \propto \delta_{kk'} \begin{cases} = 0 & \text{si } \vec{k} \neq \vec{k}' \\ \neq 0 & \text{si } \vec{k} = \vec{k}' \end{cases}$$

On peut enfin montrer que le Hamiltonien ne couple que des états sur des atomes de types différents, soit, $\forall \vec{R}$

$$\langle \vec{0} \mu | \hat{H} | \vec{R} \nu \rangle = t(1 - \delta_{\mu\nu})$$

Pour finir, on se placera dans l'approximation des plus proches voisins, c'est-à-dire qu'on ne s'intéressera qu'au couplage entre les atomes les plus proches. On se limite ainsi aux couplages

$$\vec{R} = \vec{a}_1, \quad \vec{R} = \vec{a}_2, \quad \vec{R} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2$$

3.2.2 Calcul des énergies propres

Avec ces approximations, le Hamiltonien du système dans l'espace réciproque prend la forme suivante :

$$\hat{H}_{\mu\nu}(\vec{k}) = \begin{bmatrix} 0 & t(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}) \\ t(e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}) & 0 \end{bmatrix}$$

Étant donné qu'il n'y a que deux types d'atomes différents dans le graphène (atomes A et atomes B, comme nous l'avons vu précédemment), on remarque que le Hamiltonien prend ici la forme d'une matrice 2×2 .

On peut calculer les énergies propres E du système en diagonalisant ce Hamiltonien :

$$\det(\hat{H} - E\hat{I}) = 0$$

soit

$$\begin{vmatrix} -E & t(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}) \\ t(e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}) & -E \end{vmatrix} = 0$$

Cela nous donne l'équation

$$\begin{aligned} E^2(\vec{k}) &= t^2 \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} \right) \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} \right) \\ &= t^2 \left(3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)) \right) \end{aligned}$$

soit

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2))}$$

On peut simplifier cette relation en remplaçant les expressions des vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 :

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \left(\cos^2 \left(k_y \frac{a\sqrt{3}}{2} \right) + \cos \left(k_x \frac{3a}{2} \right) \cos \left(k_y \frac{a\sqrt{3}}{2} \right) \right)}$$

On peut d'ores et déjà remarquer à partir de cette expression qu'il existe des points particuliers, pour laquelle l'énergie est nulle :

$$K = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad K' = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

Ces points, sommets de l'hexagone formant la première zone de Brillouin, sont appelés **points de Dirac**.

4 Programme et résultats expérimentaux

4.1 Relation de dispersion

Nous pouvons utiliser cette expression de l'énergie en fonction du vecteur d'onde \vec{k} pour simuler numériquement la relation de dispersion du graphène.

Pour cela, on va créer un maillage de la première zone de Brillouin. Ainsi, on crée un réseau de vecteurs \vec{k} , dont le pas peut-être modifié selon la précision recherchée. Pour chaque vecteur d'onde, on calcule la valeur de l'énergie correspondante. Les énergies positive et négative correspondent respectivement la bande antiliante π^* (courbe rouge sur la figure 5) et la bande liante π (courbe verte sur la figure 5).

La relation de dispersion en 3 dimensions ($E = E(k_x, k_y)$) est représentée dans la figure 5.

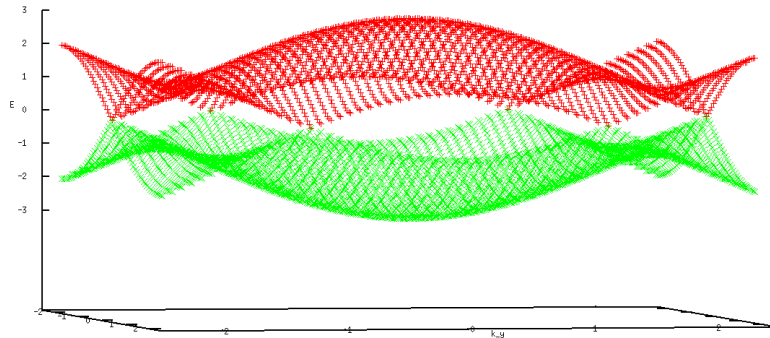


FIGURE 5 – Relation de dispersion dans l'espace (k_x, k_y)

On retrouve sur cette courbe que l'énergie est nulle pour les 6 points K et K' , qui correspondent aux sommets de l'hexagone formant la première zone de Brillouin. On remarque également, qu'à proximité de ces points, la relation de dispersion devient linéaire.

Pour s'en rendre mieux compte, déterminons la relation de dispersion en suivant certaines directions de la première zone de Brillouin. La figure 6 représente l'évolution de l'énergie en fonction du vecteur d'onde, suivant certaines directions : la direction ΓM d'abord, puis la direction MK . (Pour ce faire, on maille à nouveau les directions qui nous intéressent et on calcule l'énergie correspondant à chaque vecteur d'onde du maillage).

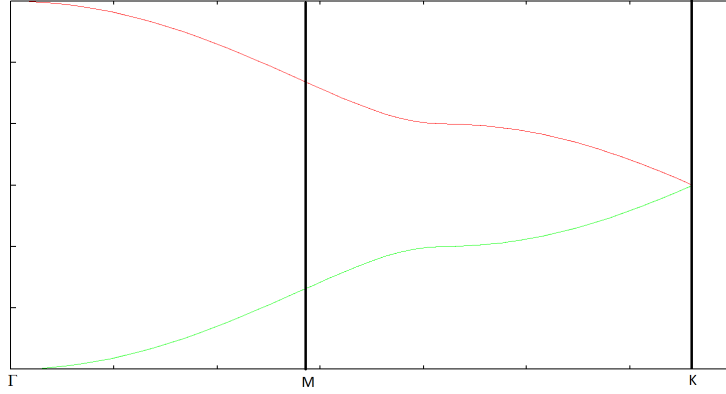


FIGURE 6 – Relation de dispersion suivant certaines directions de l'espace réciproque

On constate ici distinctement l'évolution linéaire de la relation de dispersion au voisinage du point K . Aux alentours de ces points, la relation est de la forme

$$E = \hbar v |\vec{k}|$$

où v est la vitesse effective des électrons au voisinage des points K .

Cette relation nous rappelle la relation de dispersion des particules relativistes, $E = pc$. On constate donc qu'au voisinage des points K , les électrons se comportent comme des particules ultrarelativistes, de masse effective nulle. En effet,

$$E = \sqrt{\hbar^2 v^2 k^2 + m^{*2} c^4} = \hbar v k \implies m^* = 0$$

On les appelle **électrons de Dirac** (d'où le nom des points K , points de Dirac).

4.2 Densité d'état

Intéressons-nous maintenant au calcul de la densité d'état des électrons. Pour cela, on va compter le nombre d'états N pour chaque énergie E , suivant la formule

$$N(E) = \sum_n \delta(E - E_n)$$

où E_n sont les états propres du système.

Pour calculer numériquement ce nombre d'états, on va approximer le dirac par une lorentzienne, de largeur ε ($\varepsilon \rightarrow 0$). L'expression devient alors

$$N(E) = \sum_n \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{(E - E_n)^2 + \varepsilon^2}$$

Comme pour la relation d'états, on va une nouvelle fois mailler l'espace réciproque en un réseau régulier de vecteurs d'onde, calculer pour chacun l'énergie correspondante, et ranger toutes ces énergies dans un certain intervalle, et ainsi en déduire le nombre d'état pour chaque intervalle d'énergie.

Le résultat est donné dans la figure 7.

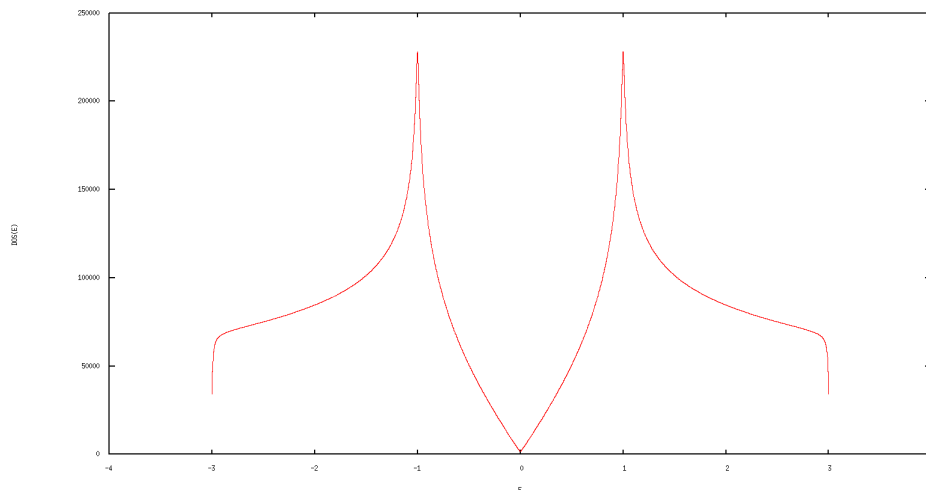


FIGURE 7 – Densité d'états du graphène

On constate une nouvelle fois sur cette figure le caractère linéaire de la densité d'état autour des états d'énergie $E = 0$, qui correspondent aux points de Dirac. Cela montre une nouvelle fois le caractère ultrarelativiste des électrons au voisinage des points de Dirac.

On peut calculer la vitesse de ces électrons. Elle vaut environ

$$v = 1000 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

5 Conclusion

À travers les différentes parties, on a mis en évidence les propriétés spécifiques au graphène, à savoir une relation de dispersion linéaire et des électrons quantiques ultrarelativistes. Les conséquences de ces propriétés microscopiques sont des propriétés macroscopiques.

On peut alors se demander en quoi ces propriétés rendent le graphène aussi intéressant pour la communauté scientifique et quelles applications nous pourrions en tirer. Les applications potentielles sont nombreuses : augmentation des performances en micro-électronique et pour les cellules photovoltaïques, renforcement de la résistance des matériaux, etc... .

En conclusion, nous pouvons dire que le graphène est un matériau qui permettrait de changer notre vie au vu des innombrables applications qu'on peut en faire, dans tous les domaines.

6 Le code

grap.f90
~/Graphène/

1/3
21/04/2013

```
program graphene
  implicit none
  !Variables utiles pour le calcul de la relation de dispersion
  integer n
  double precision step,pi,a,t
  parameter (t=1.d0,a=1.d0,n=30,step=1.d0/dfloat(n),pi=4.d0*datan(1.d0))
  integer i,j
  double precision k(2),Ek

  !Variables utiles pour le calcul de la densité d'état
  integer nmax
  double precision lor,dos,E,w,scal
  parameter (nmax=8000,w=0.01d0)
  double precision b1(2),b2(2)

  !Vecteurs de base du réseau réciproque
  b1=[2.d0*pi/(3.d0*a), &
      2.d0*pi/(dsqrt(3.d0)*a)]
  b2=[2.d0*pi/(3.d0*a), &
      -2.d0*pi/(dsqrt(3.d0)*a)]

  !Relation de dispersion
  open(1,file='E.dat')
  do i=-n,n
    do j=-n,n
      write(1,*) k,Ek(k),-Ek(k)
      k=[dfloat(i)*step*b1(1), &
         dfloat(j)*step*2.d0*b1(2)/3.d0]
    enddo
  enddo
  close(1)

  !Relation de dispersion 2D

  !K -> Gamma
  open(3,file='E2.dat')
  do i=1,n
    do j=1,n
      k=[dfloat(i)*step*b1(1), &
         dfloat(j)*step*b1(2)/3.d0]
      write(3,*) -dsqrt(scal(k,k)),Ek(k)
    enddo
  enddo

  !Gamma -> M
  do i=1,n
    k(1)=dfloat(i)*step*b1(1)
    write(3,*) k(1),Ek([k(1),0.d0]),-Ek([k(1),0.d0])
  enddo

  !M -> K
  do j=1,n
    k(2)=dfloat(j)*step*b1(2)/3.d0
    write(3,*) b1(1)+k(2),Ek([b1(1),k(2)]),-Ek([b1(1),k(2)])
  enddo
  close(3)

  !Script Gnuplot - Relation de dispersion
  !1D
  open (300,file='disp2.gnu')
  write(300,*) 'set xlabel "k"'
  write(300,*) 'set ylabel "E"'
  write(300,*) 'plot "E2.dat" using 1:2 w l,&
               "E2.dat" using 1:3 w l'
  write(300,*) 'pause -1'
  close(300)

  call system('gnuplot disp2.gnu')

  !Script Gnuplot - Relation de dispersion
  !3D
  open (100,file='disp.gnu')
  write(100,*) 'set xlabel "k_x"'
  write(100,*) 'set ylabel "k_y"'
  write(100,*) 'set zlabel "E"'
```

```

write(100,*)'splot "E.dat" using 1:2:3 w p, &
                    "E.dat" using 1:2:4 w p'
write(100,*)'pause -1'
close(100)

call system('gnuplot disp.gnu')

!Calcul de la densité d'état
open(2,file='dos.dat')
do i=0,nmax+1
    E=3.d0*t*dfloat(i)/dfloat(nmax)
    write(2,*) E,dos(E,w),-E
enddo
close(2)

!Script Gnuplot - Densité d'état
open(200,file='dos.gnu')
write(200,*)'set xlabel "E"'
write(200,*)'set ylabel "DOS(E)"'
write(200,*)'plot "dos.dat" using 1:2 w l 1,&
                    "dos.dat" using 3:2 w l 1'

write(200,*)'pause -1'
close(200)

call system('gnuplot dos.gnu')

end program graphene

!Fonction produit scalaire
function scal(x,y)
    implicit none
    double precision scal
    double precision x(2),y(2)
    scal=x(1)*y(1)+x(2)*y(2)
end function scal

!Fonction relation de dispersion
function Ek(x)
    implicit none
    double precision Ek,scal
    double precision a1(2),a2(2),a,t
    double precision x(2)
    t=1.d0
    a=1.d0

    !Vecteurs de base du réseau direct
    a1=[3.d0*a/2.d0,&
        dsqrt(3.d0)*a/2.d0]
    a2=[3.d0*a/2.d0,&
        -dsqrt(3.d0)*a/2.d0]

    Ek= t*dsqrt(3.d0+2.d0*(dcos(scal(x,a1))+dcos(scal(x,a2))&
        +dcos(scal(x,a1-a2))))
    ! Ek=t*dsqrt(1.d0+4.d0*dcos(3.d0*x(1)*a/2.d0)*dcos(dsqrt(3.d0)*x(2)*a/2.d0)&
    !      +4.d0*(dcos(x(2)*a*dsqrt(3.d0)/2.d0))**2)

end function Ek

!Fonction lorentzienne
function lor(E,E0,w)
    implicit none
    double precision pi
    parameter(pi=4.d0*datan(1.d0))
    double precision D,E,E0,w,lor
    D=(E-E0)**2+w**2
    lor=w/(pi*D)
end function lor

!Fonction densité d'état
function dos(E,w)

```

```
implicit none
double precision DOSi,lor,E,Ek,w,dos
integer i,j,n
double precision k(2)
double precision b1(2),b2(2)
double precision pi,a
parameter (a=1.d0,pi=4.d0*datan(1.d0),n=500)

b1=[2.d0*pi/(3.d0*a), &
    2.d0*pi/(dsqrt(3.d0)*a)]
b2=[2.d0*pi/(3.d0*a), &
    -2.d0*pi/(dsqrt(3.d0)*a)]

DOSi=0.d0
do i=0,n-1
    do j=0,n-1
        k=(dfloat(i)*b1+dfloat(j)*b2)/dfloat(n)
        DOSi=DOSi+lor(E,Ek(k),w)
    enddo
enddo
dos=DOSi
end function dos
```