

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes

Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité:

Physique des matériaux

Thème

**Etude avec code siesta des propriétés électroniques des nanorubans
de carbone
en fonction de la largeur**

Présentée par

M^{lle} SAFER Zohra

Soutenu le: 03/07/2018

Devant le Jury composé de:

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Amatousse	Nawel	Physique (Pr.)	Président
REZOUALI	Karim	Tronc commun SNV	Examineur
Mahtout	Sofiane	Physique (Pr)	Examineur
Boufala	Khaled	Physique (M.C.B.)	Encadreur

Année universitaire 2017/2018

Table des Matières

Introduction générale.....	7
I. Généralités sur les systèmes à base du carbone	10
I.1 Introduction.....	10
I.2 Quelques données Historiques	11
I.3 Du graphène au nanoruban	12
I.4 Structure cristallographique du graphène	12
I.5 Liaisons chimiques et structure atomique du graphène	13
I.6 Paradoxe d'existence	14
I.7 Structure de bandes d'énergie du graphène idéale	15
I.8 Structure électronique de graphène	16
I.9 Propriétés électroniques du graphène	17
I.10 Applications technologiques	18
a) Miniaturisation de l'électronique	18
b) Du graphène industriel	19
c) Ecran cristaux liquides (LCD) avec des électrodes transparentes en graphène ...	19
d) Agent de contraste pour la bio-imagerie	19
e) Stockage d'hydrogène sur du graphane	20
f) Papier à base d'oxyde de graphène	20
g) Ultra-condensateur électrique à base de graphène modifié chimiquement	21
I.11 Le graphène nanoruban	21
I.12 Nanorubans synthétisés	22
I.13 Méthodes de synthèse	23
a) Exfoliation mécanique	23
b) La méthode « C.V.D » (Chemical Vapor Deposition)	23
c) Désordre de bords d'un ruban	24

I.14 Structure électronique	24
a) Ruban type armchaire	25
b) Ruban type zigzag	26
I.15 conclusion	26
II. Formalisme théorique et code de calcul Siesta	
Introduction	29
Aperçu sur les modèles théoriques utilisés	29
2.1 Equation de Schrödinger indépendante de temps	29
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	31
2.3 Approximation de Hartree	31
2.4 Approximation de Hartree-Fock	32
2.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	33
2.5.1 Equation de Kohn-Sham	34
2.6 Fonctionnelle d'échange-corrélation	36
2.6.1 L'approximation par la densité locale (LDA)	36
2.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	37
2.7 Méthode des pseudopotentiels.....	37
2.7.1 Construction d'un pseudopotentiel	38
2.7.2 Pseudopotentiels à normes conservées	38
2.7.3 Détermination de l'état fondamentale électronique	39
2.8 Méthode des gradients conjugués	39
2.9 Aperçu sur la méthode des liaisons fortes	40
2.10 Aperçu sur le code siesta	41
Introduction	41
2.10.1 Le code siesta	42
2.10.2 Exécution du code siesta	42
2.10.3 Pseudo-potentiel	43

2.10.4 Fichier d'entrée	43
2.10.5 Base utilisée par Siesta	43

III. Résultats et discussions

Introduction	46
III.1. Etude du graphène	46
III.1.1 Paramètres de simulation	46
III.1.2 Structure géométrique	47
III.1.3 Structure de bandes	47
III.1.4 Optimisation des paramètres de calculs siesta	48
a. Le paramètre de meshcutoff	48
b. Optimisation du nombre de points-k	49
III. 2 Nanorubans de type armchaire	50
III.2.1 Structure électronique des nanorubans de carbone en fonction de la largeur.	52
III.2.2 Analyses de structures de bandes obtenues par siesta	53
III.3 Etude des nanorubans de type zigzag	56
III.3.1 Structure géométrique	56
III.3.2 Structures de bandes d'énergie	57
III.3.3 Le magnétisme aux bords	57
Conclusion	59
Conclusion générale	60
Bibliographie	62

Introduction générale

Chapitre I

Etudes Bibliographiques sur le graphène et nanorubans de carbone

I. Généralités sur les systèmes à base du carbone

I.1.Introduction

Le carbone est connu depuis l'antiquité à cause de son utilisation dans différents domaines, comme source d'énergie et mélangé à du fer donne ce qu'on appelle la fonte, acier très résistant. Cet élément chimique noté **C** de numéro atomique 6 possède trois isotopes naturels : ^{12}C , ^{13}C et ^{14}C ; les deux premiers sont stables tandis que le troisième est radioactif. Dans la nature, il peut exister sous plusieurs formes, ordonnées, à savoir, le graphite avec un empilement de plans dont les atomes sont situés au sommet d'une structure en nid d'abeilles ou sous forme de diamant selon les conditions de leurs formations et aussi en structure amorphe.

Ces deux structures Il se retrouve aussi sous plusieurs formes ou structures de diverses dimensions, nous appelons la famille des allotropies de l'élément **C**, cet ensemble des formes naturelles ou artificielles du carbone qui sont représentées dans la figure 1 ; désormais le diamant, le graphite, fullerènes, nanotubes, graphène, et les nanorubans.

- Le graphite, empilement de structures cristallines hexagonales et monoplans (graphène), et de couleur grise. C'est la forme stable à température et pression ambiante.
- Le diamant, de structure cristalline tétraédrique (structure type « diamant » est transparent. C'est la forme stable à haute température et haute pression, métastable à température et pression ambiante.
- Fullerène, représentent une nouvelle famille de molécules constituées par un assemblage d'atomes de carbone. pouvant prendre une forme géométrique rappelant celle d'une sphère.
- Les nanotubes de carbone découvert en 1991, sont composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube. Le tube peut être fermé ou non à ses extrémités par une demi-sphère.
- Le graphène élaboré pour la première fois en 2004 peut être simplement obtenu en prélevant un plan unique de carbone d'un cristal de graphite d'épaisseur monoatomique.
- Les nanorubans, sont des bandes de graphène de largeur inférieure à 50 nm.

Les deux premiers sont connus et étudiés depuis longtemps, par contre, les systèmes nanométriques aux symétries et dimensions réduites montrent de nouvelles propriétés fascinantes absentes dans les systèmes massifs qui ont fait l'objet de plusieurs travaux de

recherche. En effet, le graphène possède une bonne conductivité électrique qui dépasse celle du cuivre et du Silicium, ajouté à ça, le graphène est très léger avec une résistance mécanique dépassant celle de l'acier qui fait de lui un excellent candidat pour une multitude d'applications technologique en électronique et en aéronautique et autre domaine. Les nanotubes peuvent être utilisés pour la conception de nouveaux types de transistors plus performants que les transistors déjà connus en remplaçant le silicium par le carbone. Dans le cas des nanorubans qui vont faire l'objet de ce travail, leurs propriétés physiques dépendent fortement de leurs largeurs et aussi de l'arrangement des atomes situés aux bords. En effet, selon ces critères on peut avoir des systèmes dont les propriétés électroniques et magnétiques très différentes (semi-conducteurs, métalliques, magnétiques et non magnétiques).

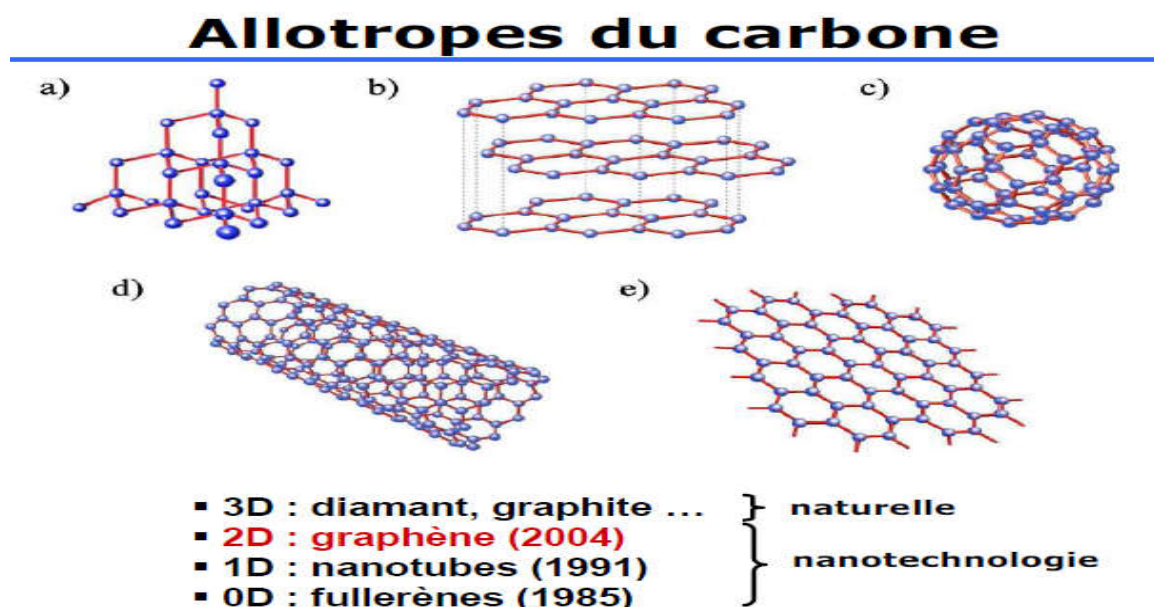


Figure (1.1) Structures allotropiques du carbone ; Diamant, Graphite, fullerène, Graphène, nanotubes et nanorubans.

I.2. Quelques données Historiques

L'étude théorique du graphène a été réalisée par P.R.WALLACE [1] en 1947, bien avant la première élaboration expérimentale de ce système effectué en 2004 par Kostya Novoselov et Andre Geim. Jusqu'en 1985, seulement deux états cristallins connus du carbone,

le graphite et le diamant, ensuite la découverte des fullerènes en 1985 et les nanotubes en 1991, la réalisation expérimentale du graphène étant récente.

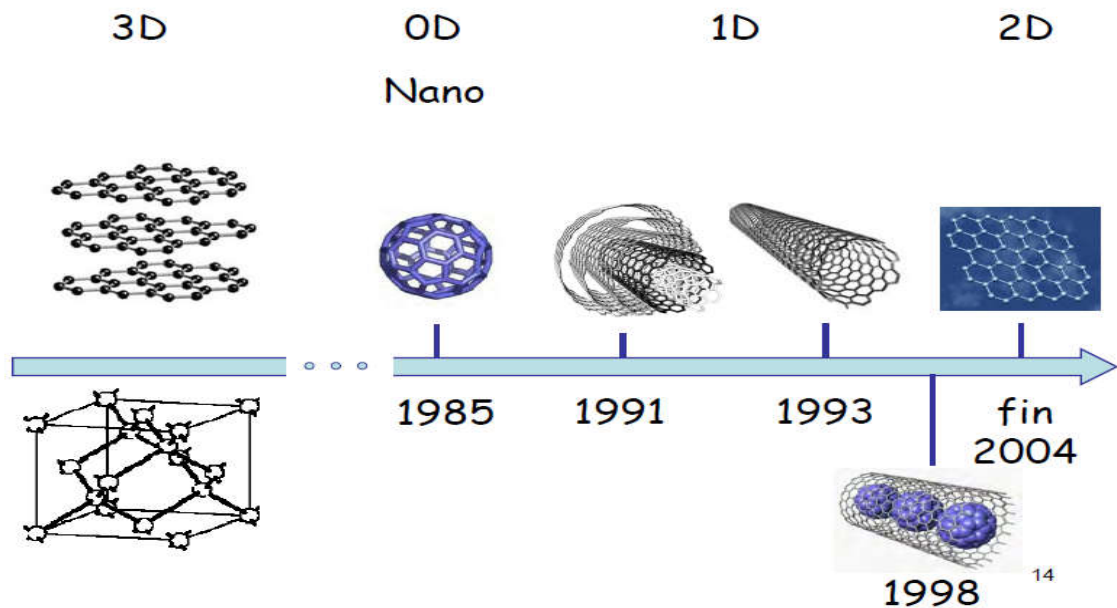


Figure (1. 2) Structures de carbone de différentes dimensions; 3D, 2D, 1D et 0 D.

I.3. Du graphène au nanoruban

Le graphène est constitué d'une monocouche d'atomes de carbone disposée en nid d'abeille, et a immédiatement attiré l'attention de beaucoup de chercheurs. Il présente des propriétés électroniques uniques et joue un rôle crucial dans une future génération de composants électroniques révolutionnaires. Cependant, son spectre à gap fermé le rend impropre à l'application directe comme semi-conducteur. Une façon de contourner ce problème consiste à concevoir des nanorubans de graphène (GNRs). Dans ces systèmes, un gap s'ouvre en fonction de la largeur et de la configuration géométrique des bords. On constate alors une bonne initiation dans le domaine d'industrie électronique.

I.4 Structure cristallographique du graphène

Le graphène, du point de vue théorique, est un système électronique bidimensionnel parfait. En effet, n'étant composé que d'une seule couche atomique, la dynamique des porteurs de charge est donc nécessairement confinée dans un système d'épaisseur infiniment petite. Les liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons covalentes hybridées sp_2 , la distance interatomique est $a = 1.42\text{\AA}$. La structure cristallographique du graphène se compose d'une

maille élémentaire triangulaire avec deux atomes par maille. Les vecteurs de base dans l'espace réel sont définis comme suit :

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \end{cases} \quad \text{avec } a=1.42\text{\AA}$$

Les vecteurs qui relient un atome B avec ces trois plus proches voisins sont définis comme suit :

$$\begin{cases} \delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \\ \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \\ \delta_3 = a(-1, 0) \end{cases}$$

Du point de vue de l'espace réciproque, les vecteurs de base sont :

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

Ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin,

Ou $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = \frac{4\pi}{3a} \approx 2.95\text{\AA}^{-1}$ et l'angle entre \vec{b}_1 et \vec{b}_2 vaut 120°

avec : $|\Gamma K| = |\Gamma K'| = \frac{4\pi}{3a\sqrt{3}} \approx 1.7\text{\AA}^{-1}$

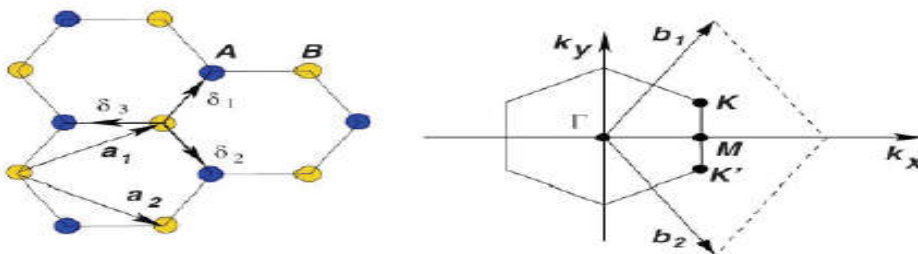


Figure (1.3) Réseau direct et réseau réciproque du graphène [2].

I.5 Liaisons chimiques et structure atomique du graphène

Les atomes de carbone dans le graphène présentent trois liaisons de valence sp^2 qui résultent de l'hybridation des orbitales $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ dans le plan du graphène. Les orbitales libres p_z , contenant le dernier électron de valence sont orientées perpendiculairement à ce plan. Le recouvrement latéral de ces orbitales avec celles des atomes plus proches voisins conduit à la formation des liaisons liantes et anti-liantes de type π . Dans ce cas, La relation de dispersion des électrons est décrite par la méthode dite des liaisons fortes, incorporant juste les interactions avec les premiers proches voisins. Cette approche est bien justifiée, du fait que les électrons de l'orbitale P_z sont fortement liés à l'atome et faiblement liés aux atomes voisins.

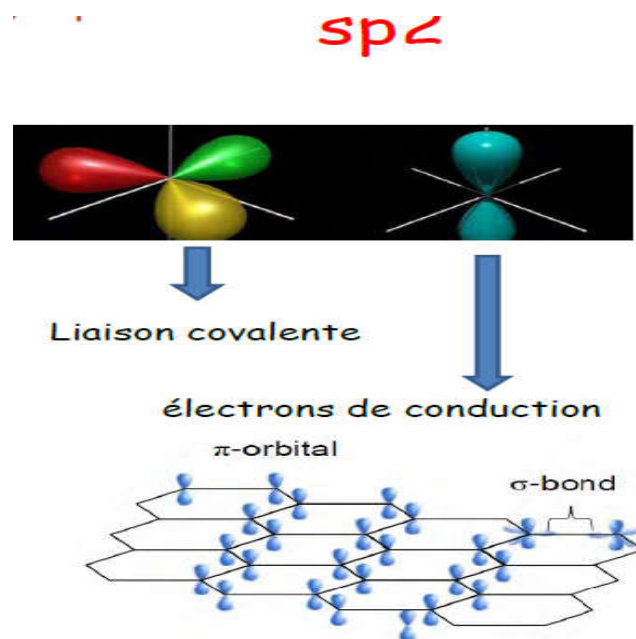


Figure (1.4) Représentation schématique de l'hybridation sp^2 et les liaisons σ et π ,

I.6 Paradoxe d'existence

Le graphène idéal purement bidimensionnel (2D), ne peut pas exister. Il y a plus de 70 ans, les travaux de Peirls et Landau [3] ont démontré que tout système strictement 2D est thermodynamiquement instable. Dans l'approximation harmonique et pour une température strictement supérieure au zéro absolu, les fluctuations thermiques détruisent l'ordre à grande distance et donc interdisent l'existence d'une structure exclusivement 2D comme le graphène. Toutefois, la théorie n'exclut pas qu'un système quasiment 2D puisse exister dans un espace tridimensionnel. Expérimentalement l'influence d'un substrat ou de déformation spatiale peut

suffire à stabiliser la structure, donc c'est la 3-D ondulation qui stabilise le cristal. Nous allons maintenant nous pencher sur la structure électronique du graphène idéal.

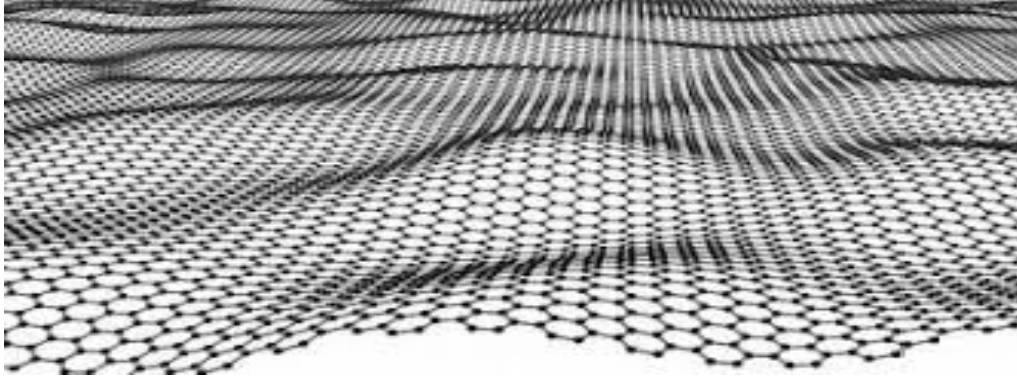


Figure (1.5) Représente du graphène avec des ondulations [4].

I.7 Structure de bandes d'énergie du graphène idéal

Le niveau de Fermi est ramené à 0 eV. La figure à gauche représente la structure de bandes du graphène suivant les directions de haute symétrie le long d'un trajet Γ -M-K- Γ , les flèches violettes indiquent les bandes σ , la flèche orange la bande π , la flèche verte la bande π^* . Des bandes σ^* sont visibles au-dessus de 3 eV au niveau du point Γ . Les bandes π et π^* se touchent au niveau de Fermi en un point appelé, point de Dirac. L'image de droite représente la première zone de Brillouin hexagonale. Les états forment des poches plus au moins circulaires autour des points K et K'. On dit que les états sont localisés dans les vallées K et K'.

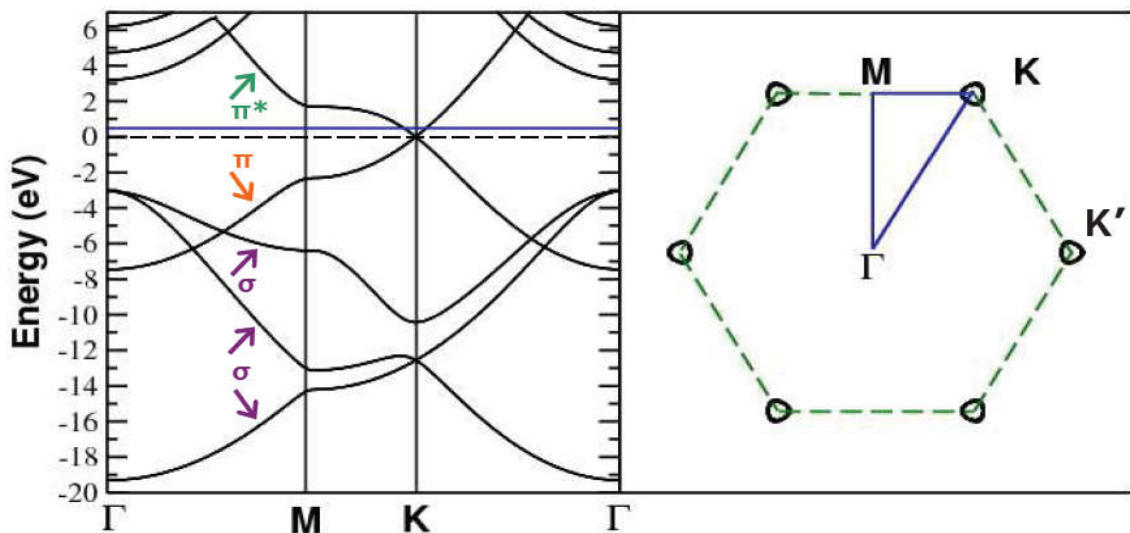


Figure (1.6) Structure de bande de graphène par le calcul ab initio [5].

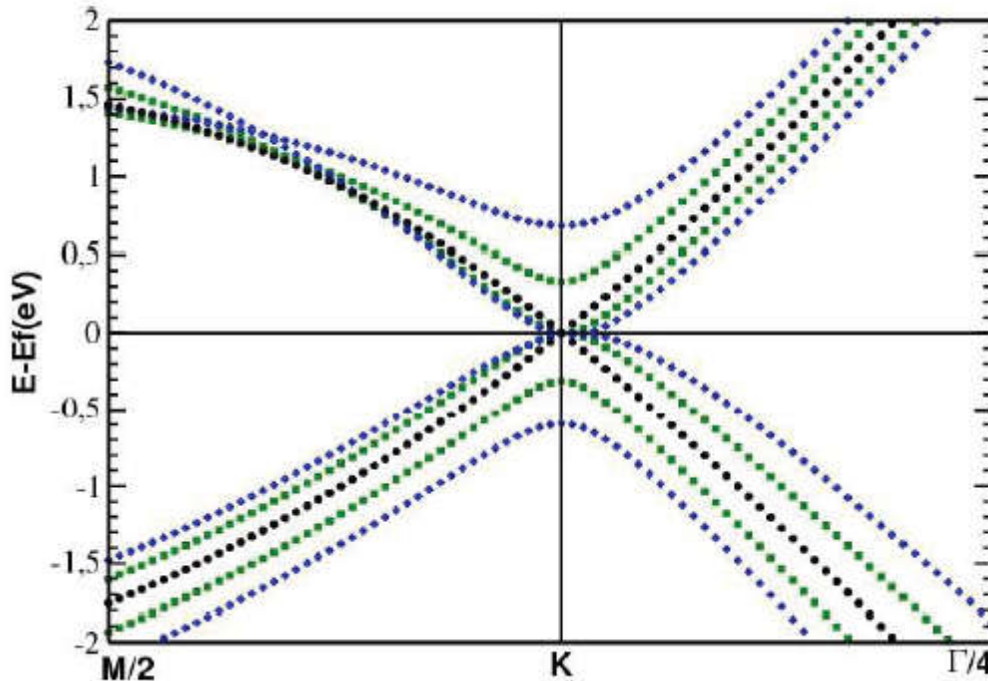


Figure (1.7): Comparaison des structures de bandes calculées ab initio du graphène (points noirs), du biplan de graphène (carrés verts) et du graphite (points bleus) à proximité du point K et au voisinage du niveau de Fermi. [6]

I.8 Structure électronique de graphène

Chaque atome de carbone comporte 6 électrons et présente la configuration $1s^2 2s^2 2p^2$ à l'état fondamental. Les atomes de carbone présentent trois liaisons de valence σ hybridées sp^2 dans le plan de graphène. Les orbitales libres p_z , contenant le dernier électron de valence sont perpendiculaires à ce plan vont s'hybrider avec les plus proches voisins, pour former des liaisons π liantes et π^* anti-liantes. La structure de bande électronique du graphène peut calculée par la méthode des liaisons fortes Wallace(1947)[7]. En prenant en compte deux orbitales p_z localisées sur les atomes A et B dans la maille élémentaire et un couplage seulement entre atomes premiers voisins, l'équation de dispersion des bandes d'énergie est la suivante :

$$E_{\pm}^{\pm}(k_x; k_y) = \pm\gamma_0 \left[1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \right]^{1/2} \quad (1.1)$$

$K=(k_x, k_y)$: un vecteur du réseau réciproque

- E : l'énergie de saut entre les atomes premiers voisins (ou $\gamma_0 \approx 2.7$ eV).
- (« - » ou « + ») : correspond à la bande de valence (bande de conduction).

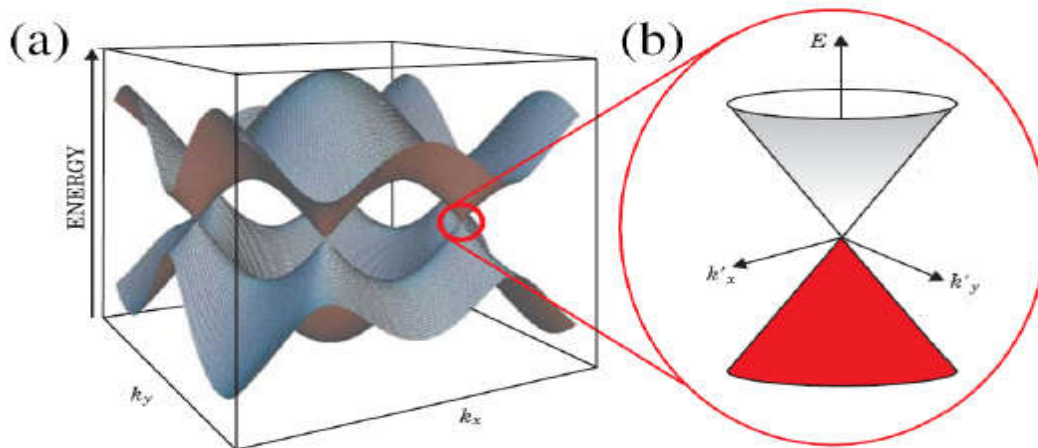


Figure (1.8) La structure de bandes en 3D du graphène isolé obtenue par la méthode des liaisons fortes : (a) Relation de dispersion des bandes π et π^* issue de la relation (1.1), (b) Zoom effectué au point K et à proximité du niveau de Fermi. La structure de bandes est en première approximation linéaire et isotrope. Les porteurs de charge (trous et électrons) ne possèdent donc pas de masse effective. Ce sont des porteurs dite quasi-particules a la forme d'un cône de Dirac [8].

La dispersion en énergie simulée par la méthode des liaisons fortes est représentée sur les deux Figures précédentes. Les bandes de conduction et de valence du graphène se rejoignent aux points K et K' de la zone de Brillouin. Cette particularité fait que le graphène peut être vu comme un semi-conducteur (densité d'états électroniques nulle au niveau de Fermi) et à la fois comme un semi-métal (contact en un point des bandes de valence et de conduction). Le graphène est alors souvent dénommé « semi-conducteur à gap nul ».

I.9 Propriétés électroniques du graphène

Les propriétés électroniques remarquables du graphène peuvent s'expliquer à partir de la dispersion d'énergie dans la zone de Brillouin. Cette zone est la plus petite maille élémentaire de l'espace réciproque. Le réseau hexagonal des atomes de carbone engendre une zone de Brillouin hexagonale également. Compte tenu de la symétrie, elle possède certains

points particuliers : Γ , le centre de la zone de Brillouin ; K, les sommets de l'hexagone et M les milieux des arêtes de l'hexagone. Les travaux de Wallace ont montré que la première zone de Brillouin du graphène possède une dispersion d'énergie avec deux bandes π et π^* . Au niveau des points K qui correspondent au sommet de l'hexagone, il y a contact des deux bandes donnant ainsi une bande interdite nulle grâce à ces propriétés électroniques originales couplées à une faible résistivité ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) et une forte mobilité des électrons ($10\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [9], le graphène est très prometteur pour développer des dispositifs électroniques tels que des transistors plus rapides que ceux existants déjà ou des ensembles donneur-accepteur.

I.10 Applications technologiques

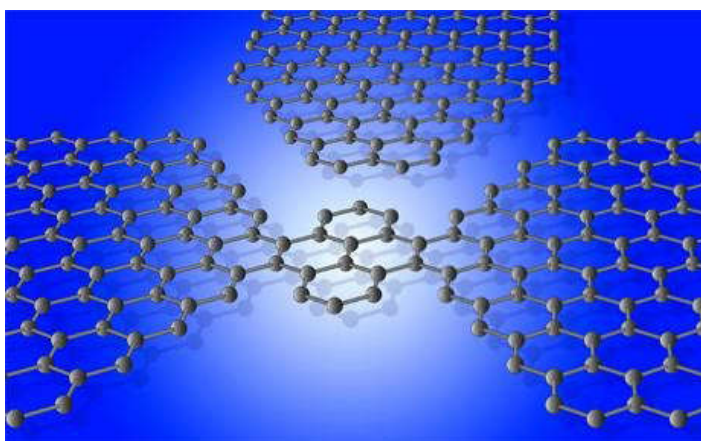
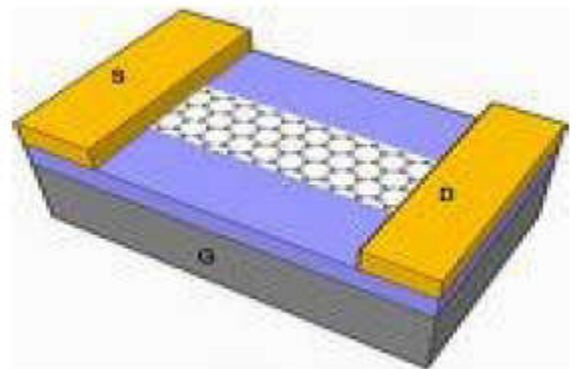
a) Miniaturisation de l'électronique

- Nanoruban de graphène = fil électrique nanométrique (capillaire électrique)

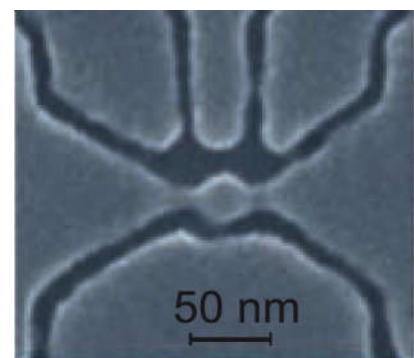
Tailler les rubans pour graver directement des circuits électroniques.

Le graphène a le potentiel de remplacer le silicium (qui est actuellement à la base de l'électronique).

Le transistor le plus petit au monde: largeur de 10 atomes, épaisseur d'1 seul atome, alors que, le transistor le plus petit était au silicium ne devrait pas aller en dessous de 10 nanomètres = 30 atomes.



(a)



(b)

Figure (1.9)(a) un transistor à base de graphène, (b) une image macroscopique du transistor à bas de graphène.[10]

b) Du graphène industriel

Il existe plusieurs petites entreprises vendent du graphène (à Manchester, à Atlanta...). Et autres grandes entreprises de l'électronique/informatique s'intéressent au graphène (Intel, IBM, HP, Samsung, etc.) pour remplacer les matériaux composites et les batteries pour une meilleure conductivité.

c) Ecran cristaux liquides (LCD) avec des électrodes transparentes en graphène

Graphène = membrane souple, transparente et conductrice 30 microns [11]

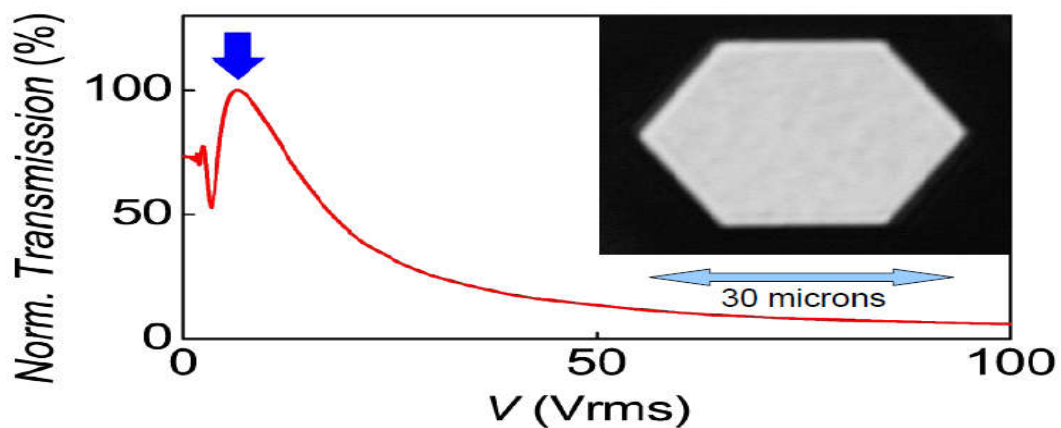


Figure (1.10) Dispositif à cristaux liquides avec des électrodes en graphène avec différentes tensions appliquées. [12]

d) Agent de contraste pour la bio-imagerie

Des modalités d'imagerie hybride, telles que la tomographie photo-acoustique (PA) et la tomographie thermo-acoustique (TA) ont été développées pour des applications de bio-

imagerie. Combine les avantages de l'échographie pure et de l'imagerie, offrant une bonne résolution spatiale, une grande profondeur de pénétration et un contraste élevé des tissus mous. GNR synthétisé par décompresser des nanotubes de carbone à une ou plusieurs parois ont été rapportés comme agents de contraste pour l'imagerie photo-acoustique et thermo-acoustique et la tomographie.

e) Stockage d'hydrogène sur du graphane

Autre application: le graphane est un isolant, il a un gap non-nul. Utile pour l'électronique.

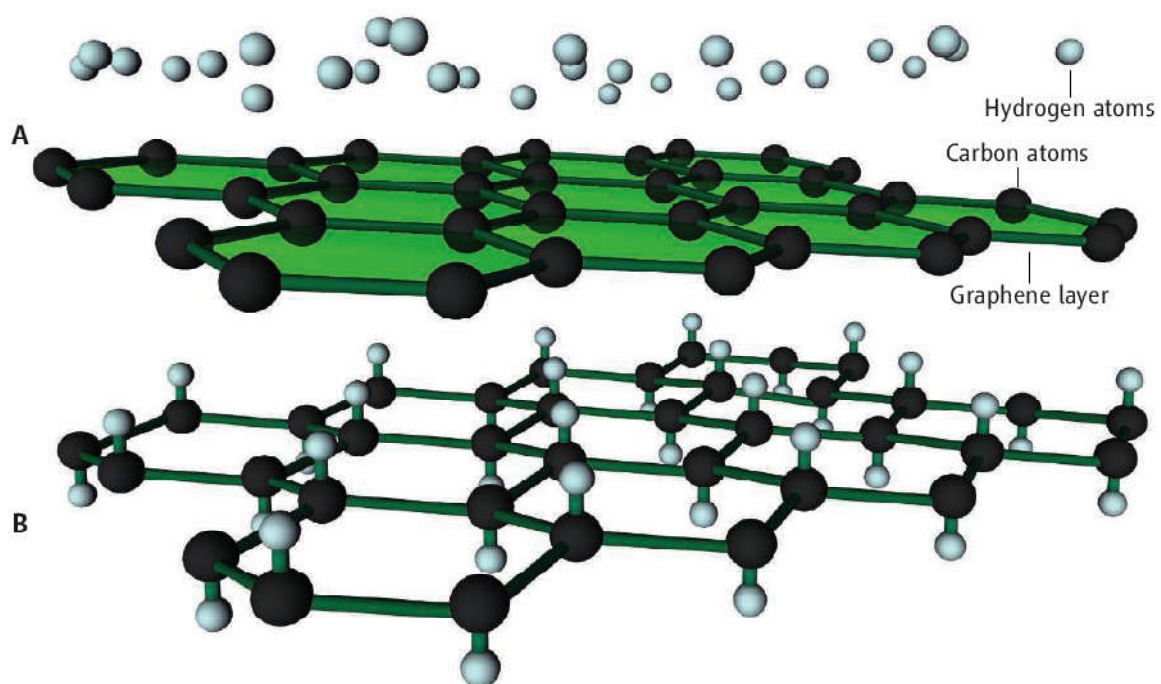


Figure (1.11) Déposition de l'hydrogène sur du graphène pour obtenir du graphane.

f) Papier à base d'oxyde de graphène :

Les nanorubans de graphène et leurs homologues oxydés appelés nanorubans d'oxyde de graphène ont été étudiés en tant que nano-charges pour améliorer les propriétés mécaniques des nano composites polymères

Millefeuille d'oxyde de graphène (épaisseur finale = 5 microns) Propriétés mécaniques remarquables (rigidité et résistance à la rupture) [13]

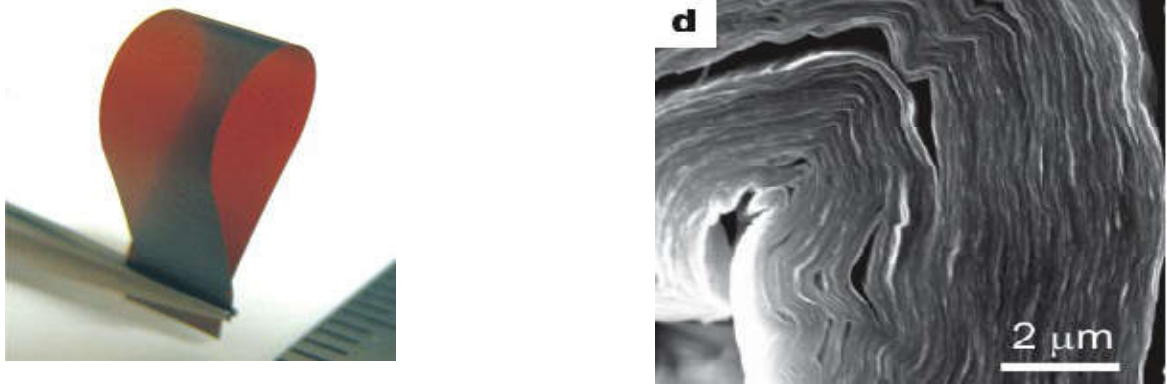


Figure (1.12) Représente millefeuille d'oxyde de graphène.

f) Ultra-condensateur électrique à base de graphène modifié chimiquement :

Sorte de super batterie électrique à base de graphène modifié chimiquement. Utilise le rapport surface/masse.

Papier ordinaire = 80 grammes/mètre², Graphène = 0,8 milligramme/mètre².

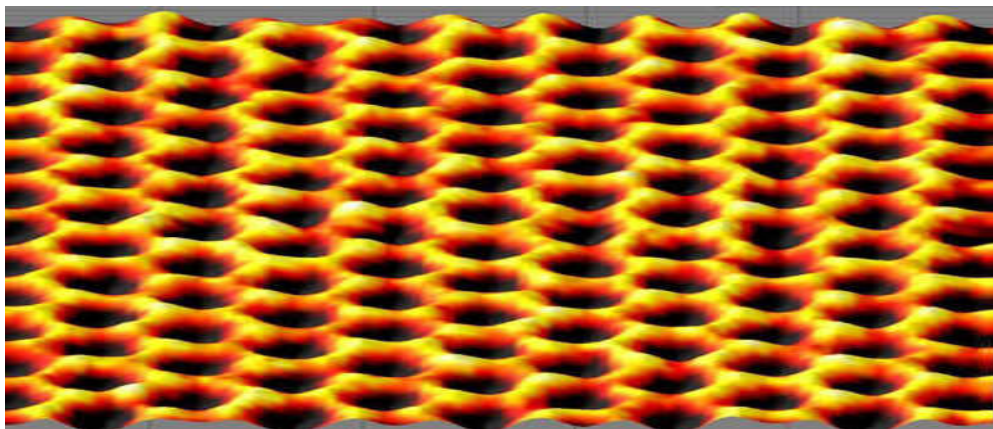


Figure (1.13) Batterie électrique à base de graphène.

I.11. Le graphène nanoruban

Les nanorubans de graphène sont obtenus en "découpant" un feuillet de graphène selon une direction particulière. De nombreuses méthodes existent pour effectuer cette opération. La relation de dispersion électronique des rubans de largeur inférieure à 100nm est dominée par les effets de confinement 1D. La structure de bande dépend aussi fortement de la direction suivant laquelle le feuillet a été découpé, et donc de la configuration des atomes de carbone à ses bords. Il existe deux types de configuration de bords "armchair" et "zigzag".

Dans la coupe zigzag on retrouve au bord successivement des atomes A et B alors que dans la coupe armchaire un bord ne contient que des atomes A et l'autre bord ne contient que des atomes B, Ces deux configurations résultent d'une différence de 30° de l'axe de découpe du plan de graphène Voir figure 8 :

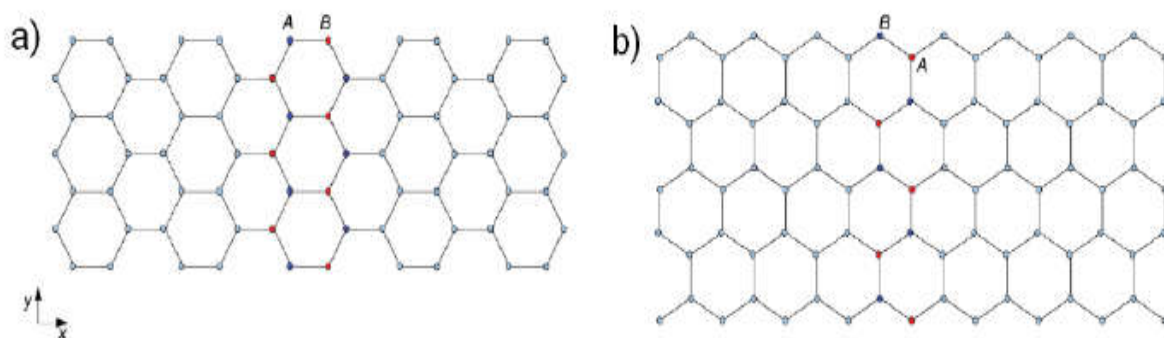


Figure (1.14) (a) Structure cristallographique d'un ruban de type "armchaire". (b) Structure cristallographique d'un ruban de type zigzag. Les atomes non équivalents de la maille élémentaire sont référencés A et B [14]

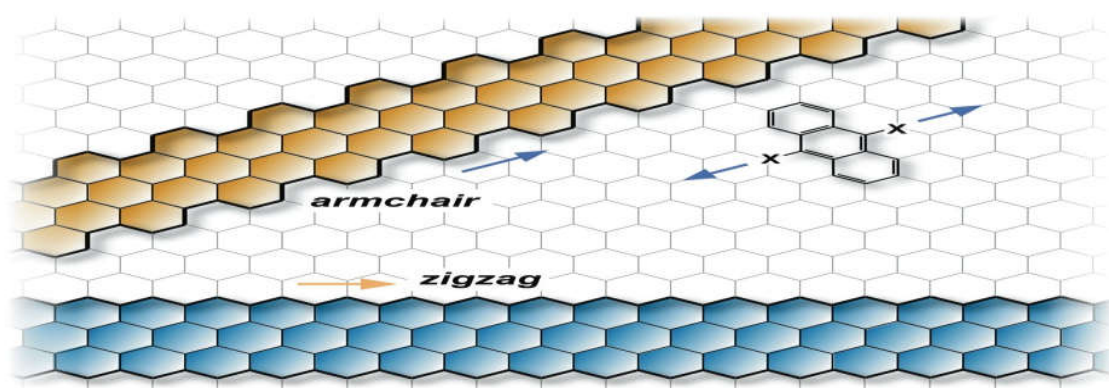


Figure (1.15) : «Coupe-type» d'un nanoruban de graphène. Suivant la direction de l'axe du ruban, les nanorubans de graphène ont un bord en forme de chaise (armchaire) ou en forme de zigzag.

I.12. Nanorubans synthétisés

Une équipe de chercheurs ont réussi récemment à produire pour la première fois en 2010 des nanorubans de graphène (NRG). La taille de ces nanorubans est de quelques nanomètres et avec des bords de forme très précise. Pour cela ils ont fait «croître» ces rubans de manière ciblée sur une surface métallique à partir de molécules précurseurs, Il faut mettre tout en place de manière qu'il ne se forme qu'un seul produit, Avec des molécules en forme

de U qu'ils ont laissées s'assembler en une ligne ondulée pour perfectionner la forme des bords en zigzag. Plus ces rubans sont étroits, plus leur bande interdite, est large.

Les chercheurs sont aussi parvenus par la suite à «doper» ces nanorubans, c'est-à-dire à y introduire à des emplacements précis des atomes étrangers tel que des atomes d'azote, afin d'influencer encore davantage les propriétés électroniques (spintronique) qui permettent dans certains cas l'ouverture du gap. A partir de molécules de carbone appropriées et d'un processus de production perfectionné, ils ont synthétisé des nanorubans de graphène, possédant des bords en forme de zigzags parfaits qui présentent une géométrie bien précise sur la longueur de l'axe longitudinal du ruban. Un pas important, car c'est la géométrie et surtout la structure des bords qui permettent aux chercheurs de conférer diverses propriétés aux nanorubans de graphène.

Les scientifiques ont alternés simulations sur ordinateur et expérimentations pour développer la meilleure voie de synthèse, ils ont finalement établi un «plan» pour la synthèse de nanorubans de graphène possédant des bords en zigzag parfaits. Les chercheurs ont vérifié la précision à l'aide d'un microscope à force atomique. Ils sont aussi parvenus à caractériser les états électroniques des bords au moyen de la spectroscopie tunnel à balayage.

I.13. Méthodes de synthèse

Exfoliation mécanique et C.V.D sont les méthodes de synthèses du graphène les plus connues utilisées également pour élaborer des nanorubans du carbone.

a) Exfoliation mécanique :

La méthode d'exfoliation, mise au point par l'équipe de Geim et Novoselov, s'appuie sur la faible énergie de liaison qui existe entre les feuillets de carbone dans le graphite. En effet, elles sont lié entre eux par des forces de Van der Waals. Le but de la manipulation est de décrocher un unique feuillet de carbone, donc de graphène, à l'aide de scotch. Pour pouvoir utiliser le graphène, on le transfère ensuite sur un substrat composé d'une couche de silicium et d'une couche de silicium oxydée par exemple.

Les propriétés du graphène ainsi obtenu sont les plus proches du graphène idéal.

b) La méthode « C.V.D » (Chemical Vapor Deposition) :

On peut obtenir du graphène par une autre technique : la croissance par CVD. Pour cela on doit faire adsorber des atomes de carbone sur une surface métallique. Ceci consiste à faire craquer des hydrocarbures tels que le méthane par exemple dont la température de craquage est de l'ordre de 1000°C.

On laisse ensuite refroidir l'échantillon lentement. Ceci permet aux atomes de carbone adsorbés de se réorganiser pour former le graphène. Cependant le graphène est posé sur un métal, ce qui empêche de faire des mesures correctes de transport et de l'utiliser directement dans l'électronique. Pour résoudre ce problème, on recouvre tout d'abord le graphène d'un polymère (comme le PMMA ou le PDMS par exemple) puis on utilise un acide pour attaquer la couche métallique. Une fois le métal soustrait on enlève le PMMA et on obtient une couche de graphène.

c) Désordre de bords d'un ruban

A la différence du graphène bidimensionnel et des nanotubes unidimensionnels avec des bords homogène, les nanorubans sont soumis à l'imperfection de leurs bords. La régularité des bords d'un nanoruban est très difficile à contrôler expérimentalement, et les méthodes de fabrication actuelles ne peuvent empêcher l'apparition d'une rugosité (défaut sur le bord). A l'aide de la microscopie à effet tunnel [12] ou de microscopie à force atomique [15], la présence de ce désordre de bord a été mise en évidence. On définit la création d'un défaut de bord comme la suppression d'une paire C-C au bord de l'échantillon.

I.14. Structure électronique

Les états électroniques des GNR dépendent largement des structures de bord (armchaire ou zigzag). Dans les bords en zigzag, chaque segment de bord successif est à l'opposé du précédent. Dans les bords de la structure armchaire, chaque paire de segments subit une rotation de 120° / -120° degrés de la paire précédente. Les bords en zigzag fournissent l'état localisé du bord avec des orbitales moléculaires non-liées à proximité de l'énergie de Fermi. On s'attend à ce qu'ils aient de grands changements dans les propriétés optiques et électroniques de la quantification (confinnement).

Les calculs basés sur la théorie des liaisons fortes prédisent que les GNR en zigzag sont toujours métalliques alors que ceux d'armchaire peuvent être soit métalliques, soit semi-conducteurs, en fonction de leur largeur.

a) Ruban type armchaire :

Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrent que les nanorubans de type armchair sont semi-conducteurs avec un écart d'énergie proportionnel à l'inverse de la largeur du GNR [16]. Les expériences montrent que les écarts d'énergie diminuent avec la largeur. Des études selon lesquelles les nanorubans de graphène à orientation contrôlée des bords ont été fabriqués par lithographie en utilisant la microscopie à balayage, montrent qu'il existe des écarts d'énergie allant jusqu'à 0,5 eV dans un ruban de type armchair de 2,5 nm de largeur.

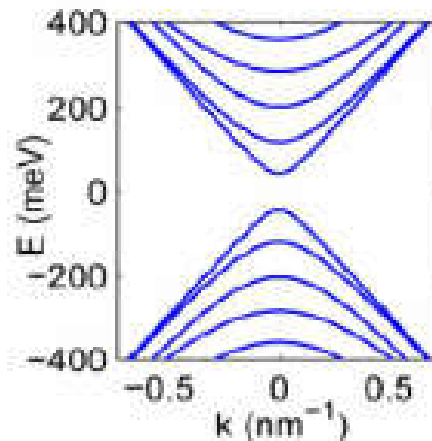


Figure (1.16) Structure de bande 1D pour un nanoruban de type armchair [17]

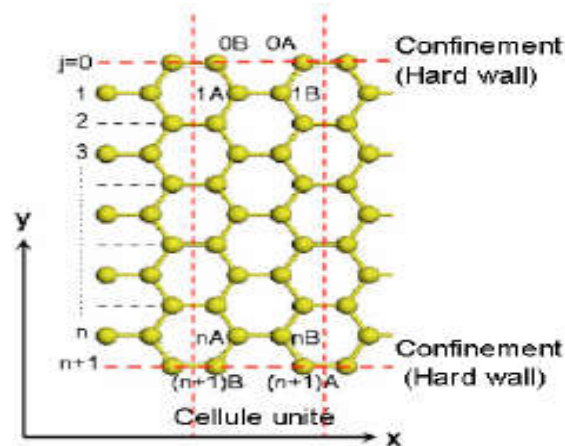


Figure (1.17) Structure d'un ruban armchair avec les 2 sous-réseaux A et B. La largeur du ruban est L . Toutes les cellules unités contiennent N atomes de type

A et B [18].

Malgré la bonne description des propriétés électroniques obtenues par le modèle des liaisons fortes limitées aux premiers voisins du graphène 2D, quelques caractéristiques particulières liées principalement aux effets de la configuration des bords des nanorubans, ne peuvent être décrites par ce modèle.

En effet, la distorsion qui affecte la longueur des liaisons carbone-carbone sur les bords de l'échantillon et les effets dus aux interactions avec les atomes voisins d'ordres supérieurs, modifient les propriétés électroniques des nanorubans de type "armchaire". Des termes supplémentaires doivent être pris en compte dans le modèle des liaisons fortes pour s'accorder aux simulations *ab-initio*.

b) Ruban type zigzag

Les nanorubans en zigzag sont différents de ceux de type « armchaire ». Les premiers ont un comportement métallique, où la bande de conduction et la bande de valence se recouvrent au voisinage du niveau de Fermi, et présentent des bords polarisés en spin, et un couplage antiferromagnétique entre les moments magnétiques des atomes de carbone est observé à proximité des bords.

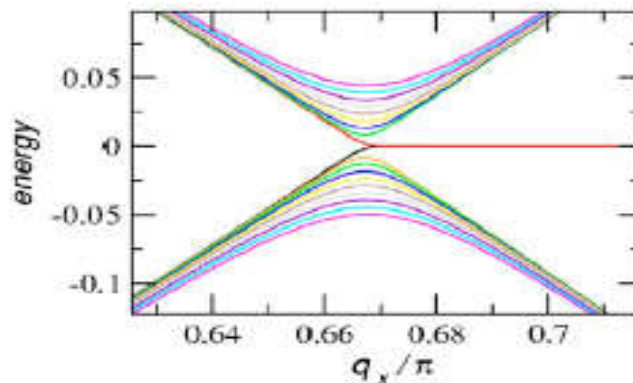


Figure (1.18) : Structure de bande 1D pour un nanoruban de type zigzag, Tiré de [19]. Cette figure est obtenue par le modèle des liaisons fortes.

I.15 conclusion

L'étude théorique sur le graphène et les nanorubans montre qu'ils possèdent des propriétés électroniques et magnétiques très différentes et cela est dû sans aucun doute à leurs structures géométriques différentes et le degré du confinement. Les propriétés physiques de ces systèmes sont liées étroitement à leurs structures géométriques et leurs tailles, ce qui les rendent de très bons candidats pour des applications technologiques de pointes dans divers domaines, comme la miniaturisation des composants électroniques, dans le domaine de la spintronique et autres. Par ailleurs, l'avancée remarquable dans le formalisme théorique et les moyens de calcul permettent aussi de lever le voile sur une multitude de propriétés ignorées jusqu'alors.

Dans ce chapitre, nous avons présenté plusieurs résultats liés aux nanorubans qui montrent que ce domaine est très récent et prometteur.

Les nanorubans de graphène possèdent des propriétés semi-conductrices et peuvent être une alternative technologique aux semi-conducteurs de silicium.

Grace à ces propriétés exceptionnelles, cette découverte permettra à l'humanité d'avancer dans le domaine électronique, informatique et mécanique.

Chapitre II
Formalisme
théorique et code
de calcul Siesta

Introduction :

En matière condensée, les modèles servants au traitement des problèmes atomiques, moléculaires et des solides sont développés pour permettre un calcul avec un nombre réduit d'atomes non-équivalents tout en intégrant le plus grand nombre possible d'interactions. Les propriétés physiques des matériaux sont rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que représentent ces systèmes à plusieurs particules. En effet, la résolution des problèmes dit à « N corps » a recours à des approximations non seulement pour simplifier les calculs mais aussi pour une bonne approche plus réaliste des systèmes physiques.

L'objectif principal recherché en physique du solide consiste à traiter un système composé de n électrons et N noyaux. Dans le cas d'un solide, cela nécessiterait la résolution simultanée d'un grand nombre d'équations différentielles. La méthode de la DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) a connu une révolution à cause du développement du formalisme théorique de calcul avec des approximations de plus en plus précises et des moyens de calcul puissants pouvant aller à plusieurs milliards d'opérations par seconde, ajouté à cela l'avancé remarquable des techniques expérimentales de pointe qui permettent l'exploration de la matière à l'échelle de l'électron.

Dans ce chapitre, nous allons aborder dans la première partie, l'enchaînement chronologique des différentes approches visant à réduire la complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger en introduisant des approximations justifiées physiquement. La deuxième partie consiste à présenter le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de densité et la méthode des pseudo-potentiels. La dernière partie sera consacrée au code siesta utilisé dans nos calculs.

Aperçu sur les modèles théoriques utilisés :**2.1 Equation de Schrödinger indépendante de temps :**

Une description rigoureuse de tous les systèmes microscopiques à l'échelle de l'électron doit forcément passer par la résolution de l'équation de Schrödinger

indépendante du temps à l'état fondamentale donnée par (1.1). Cela consiste à résoudre un système d'équations lié à un système formé de N noyaux et n électrons en interaction déterminé par l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] suivante :

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

Avec :

E : l'énergie électronique.

Ψ : fonction d'onde du système.

H : Le Hamiltonien du système (N noyaux et N électron) qui s'écrit sous la forme suivante :

$$H = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1.2)$$

Les deux premiers termes de l'Hamiltonien représentent les operateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques.

Le troisième terme représente l'interaction électrostatique attractive électron-noyau, et l'interaction électrostatique répulsive électron-électron (potentiel de Hartree) et l'interaction noyau-noyau.

Elle peut s'écrire de manière générale sous la forme suivant :

$$H = T_n + V_{n-n} + T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (1.3)$$

T_n : énergie cinétique des noyaux.

T_e : énergie cinétique des électrons.

V_{e-n} : potentiel d'interaction électron-noyau.

V_{e-e} : potentiel d'interaction électron-électron.

V_{n-n} : potentiel d'interaction noyau-noyau.

Le potentiel V_{e-e} varie suivant la loi $(1/r_{ij})$ très compliqué à résoudre analytiquement voire impossible, ce qui implique que les coordonnées des différents électrons ne peuvent pas être séparés, ce problème est connu sous le nom « problème à N corps » n'a pas de solution analytique

Pour cela, plusieurs approches étaient proposées par plusieurs chercheurs afin de contourner ce problème et réduire le nombre de degrés de liberté

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de la BOA (Born- Oppenheimer Approximation)[2], permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux et l'équation de Schrödinger comporte alors un ensemble de noyaux figés dans des positions fixes. Cette approximation est bien justifiée du fait de la différence remarquable des masses des électrons et celles des noyaux. Les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons avec un rapport des masses de 1800. L'électron possédant une grande vitesse voit le noyau immobile et par conséquent suit instantanément son mouvement. Cette approximation est dite adiabatique introduite en 1927 [Born-1927].

L'énergie cinétique des noyaux devient nulle, $T_N=0$ et le potentiel d'interaction noyau-noyau V_{N-N} devient alors constant [3].

$$H=Te+Vn-e+Ve-e. \quad (1.4)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais reste encore insuffisante à cause de l'existence du terme d'interaction électron – électron et du nombre important d'électrons. D'autres approximations furent proposées par d'autres chercheurs à savoir celle de Hartree et Hartree-Fock pour décrire les électrons en interaction dans le cadre de la théorie du champ moyen.

2.3 Approximation de Hartree :

D'après Hartree, cette approximation permet de ramener le problème d'interaction à N-corps à celui des électrons indépendants individuels en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu décrite par le produit de toutes les fonctions mono-électroniques. $\psi(r) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N)$ Si on ne tient pas compte du terme d'interaction électron-électron, le Hamiltonien sera écrit comme une somme de termes mono-électroniques. L'approche développée par Hartree [3] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif V_H (dit de Hartree) agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons et la fonction d'onde sera le produit des fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (1.5)$$

L'équation de Schrödinger est composée de l'opérateur de l'énergie cinétique, potentiel d'interaction électron-noyau V_N et électron-électron dit de Hartree V_H .

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_N + V_H^i \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.6)$$

Avec :

$$V_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$$

Hartree propose une solution auto-cohérente au problème du système électronique. En effet, à partir d'un jeu de fonctions d'onde monoélectroniques arbitraires on obtient la densité de charge par la relation $\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) * \psi_i(r)$

Le Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions et la fonction d'onde n'est pas antisymétrique. Cette approche ne tient pas compte du fait que les électrons sont des particules identiques indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli, et la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons. L'approximation qui tient compte de cette propriété est dite de Hartree-Fock.

2.4 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock proposa une nouvelle approximation en gardant l'Hamiltonien inchangé mais avec une fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater construit sur les états mono-électroniques ; en tenant compte de la nature des électrons et du principe de Pauli, faut d'être antisymétrique (les électrons étant des fermions), la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états mono-électronique :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \dots & \dots & \dots & \Psi_1(n) \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & \dots & \dots & \dots & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix}$$

Conduisant au système d'équations de Hartree-Fock suivant :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_i \right] \phi_i(r) + V_{ex} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

Le principe variationnelle permet de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'onde mono-électroniques Ψ_i [3]. Cette approximation tient compte de l'interaction d'échange mais incapable de décrire l'énergie d'échange-corrélation, ce qui présente l'échec majeur de cette théorie.

Les meilleures fonctions d'ondes sont déterminées par la méthode LCAO (combinaison linéaire des orbitales atomiques).

Cette méthode consiste à exprimer une orbitale moléculaire (MO) comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques pour construire les orbitales moléculaires.

$$\Psi_{mol\acute{e}culaire} = \sum_{i=1}^N C_i \phi_i$$

N représente le nombre d'orbitales atomiques dans chaque orbitale moléculaire. C_i représente les coefficients calculés par le principe de variationnel.

2.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

Cette théorie est un outil mathématique, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly-électroniques corrélés, en général et des solides cristallins en particulier. La DFT [5,6] a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste à remplacer le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système en exprimant son énergie en fonction de sa densité .

Elle est basée sur les deux théorèmes suivants :

Théorème 1 :

Le potentiel externe est uniquement déterminé, à un constant près par la densité des particules dans l'état fondamental [Varchon François. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium PhD thésis, l'université de bordeaux, 2008]

L'énergie totale E d'un gaz d'électrons soumis à un potentiel externe $V_{ext}(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E[V_{ext}(r)] = E(\rho)$$

Théorème 2 :

Pour tout potentiel externe V_{ext} , il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité de particules $\rho(r)$. la valeur qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental. La densité qui lui est associée est la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental. [14,16]

$$E(\rho_0) = E_{\min}(\rho)$$

Avec :

$E(\rho)$: l'énergie de l'état fondamental.

Avec $E(\rho_0)$ est l'énergie de l'état fondamental.

Le principe développé dans cette méthode consiste à utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree Fock.

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tentés d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

2.5.1 Equation de Kohn-Sham :

la solution unique pour la densité de l'état fondamental, consiste à trouver la façon de la calculer. En 1965, Kohn et Sham [Kohn-Sham-1965], ont réussi à réaliser ce calcul de manière approchée, leur idée était de remplacer le système de particules réelles (en interaction), par un système équivalent à particules indépendantes, à la condition qu'à l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité, après le système de départ sera remplacé par un système fictive, de particules indépendantes plongée dans un potentiel, pour lequel on obtient la densité associée. La densité de Kohn Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres décrite par un système comme suit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho)$$

La densité de Kohn et Sham s'écrit :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N (\rho_i(r))^2$$

Avec :

T_{KS} : L'énergie cinétique

$E_H(\rho)$: l'énergie de Hartree tel que :

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

E_{xc} : C'est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange et corrélation.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_x[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right] |\phi_i(r)\rangle = \epsilon_i |\phi_i(r)\rangle$$

Correspondant aux équations de Kohn et Sham, La fonctionnelle d'échange et corrélation doit tenir compte en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Déterminer la fonctionnelle de manière exacte est équivalent a trouver la solution exacte du problème a N corps, une tâche impossible jusqu'à maintenant et des approximations s'imposent pour l'approcher.

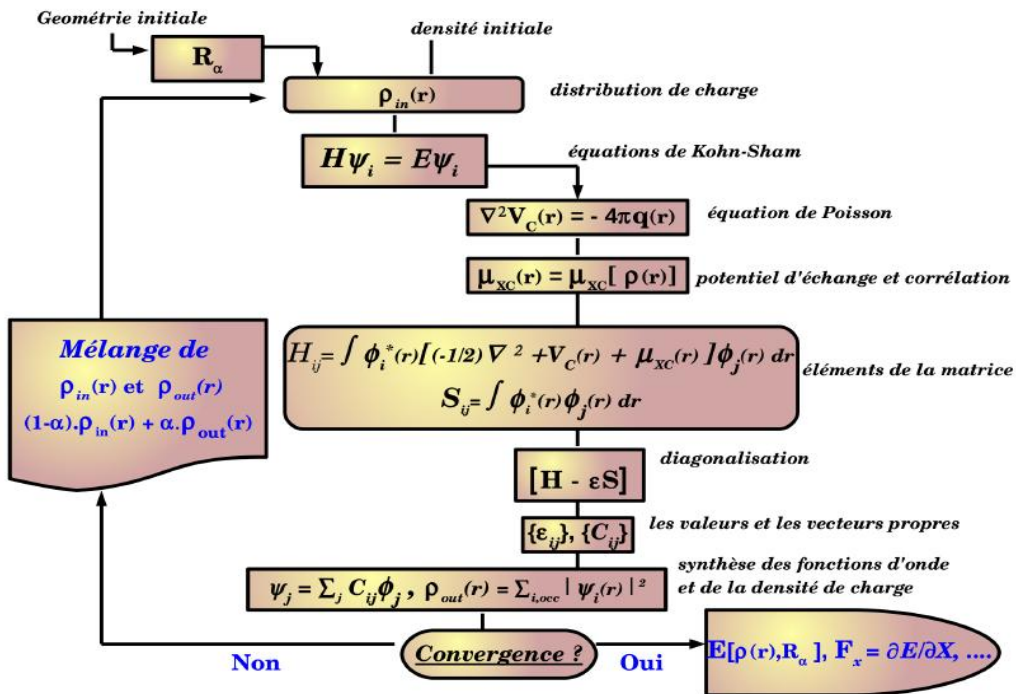


Figure (1.2): Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique et géométrique d'un système d'atomes.

2.6 Fonctionnelle d'échange-corrélation :

2.6.1 L'approximation par la densité locale (LDA)

Kohn et Sham de 1965 proposent l'approximation de la densité locale (LDA)[1], où ils supposaient que la variation de la densité électronique est suffisamment lente pour qu'elle soit celle d'un gaz localement homogène avec une énergie donnée par :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] dr^3 \quad (2-16)$$

Où $\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(n)$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité n , et autour de chaque point r , on remplace le système réel par un gaz homogène de densité $\rho(r)$. la fonction $\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(n)$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\mathcal{E}_x^{\text{hom}}(n)$ et de corrélation $\mathcal{E}_c^{\text{hom}}(n)$. La contribution d'échange se calcule à partir de la fonctionnelle

$$\text{d'énergie d'échange formulée par Dirac : } -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3r$$

L'approximation LDA est largement utilisée car elle a donné de très bons résultats corrects que dans un cas assez particulier (densités varient faiblement), par exemple la LDA donne qu'un cas mauvaise estimation du gap des isolants (environ 100% d'erreur).

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantiques établis par Ceperley [Ceperley-1978] et par Ceperley et Alder [Alder-1980] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations telles que celles de Hedin-Lundqvist, Perdew-Zunger [Perdew-1981] ou Volkov-Wilkes-Nusair [Wilkes-1980].

2.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Après l'application de la LDA, une autre approximation a été développée, il s'agit de la GGA (Generalized Gradient Approximation). pour pouvoir traiter tous les problèmes à N corps, le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient |

$\nabla\rho(r)$), elle a tendance à prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Alors l'expression de l'énergie d'échange corrélation est :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f([\rho(r)], \nabla\rho(r)) dr^3$$

On trouve différentes para-métrisations pour la GGA et la plus utilisée est celles de Perdew, Burke et Ernzerhof [Perdew-B-E-1998].

2.7 Méthode des pseudopotentiels

La notion des pseudopotentiels [27, 28, 29] est introduite dans le but de réduire le temps de calcul tout en gardant une précision acceptable. L'idée exacte de cette méthode consiste à diviser les électrons en deux catégories; les électrons du cœur et les électrons de valence. Les électrons du cœur localisés près du noyau ne participent pas aux liaisons chimiques et ne déterminent pas les propriétés physiques des matériaux, contrairement aux électrons de valence qui sont généralement responsables de toutes les propriétés mesurables, à savoir, la formation des liaisons, les propriétés magnétiques, électroniques et structurelles. Pour cette la théorie des pseudopotentiels dite aussi du cœur gelé est introduite en regroupant le système (noyau + électrons de cœur) dans un pseudopotentiel effectif et la résolution des équations de Kohn et Sham s'effectuera uniquement sur les électrons de valence, ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur.

2.7.1 Construction d'un pseudopotentiel

Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence d'un atome isolé aux mêmes valeurs propres que celles obtenues dans un calcul AE de l'atome isolé, le calcul est réalisé par la DFT sur tous les électrons de l'atome considéré. Les fonctions d'ondes doivent être les mêmes au delà d'un rayon choisie appelé rayon de coupure r_c .

2.7.2 Pseudopotentiels à normes conservées

Les Pseudopotentiels à norme conservée doivent vérifier les conditions suivantes :

- 1- Egalité des valeurs propres pseudo (ps) et réelle (AE) pour une configuration donnée :

$$\mathcal{E}_{n,l}^{AE} = \mathcal{E}_{n,l}^{ps}$$

- 2- Les fonctions d'ondes réelles et pseudo sont égales au delà du rayon de coupure r_c .

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{ps}(r) \quad \text{Pour } r > r_c.$$

- 3- Les pseudos fonctions ne possèdent pas de nœuds.
- 4- La conservation de la norme pour chaque état de valence.

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad 2-19$$

2.7.3 Détermination de l'état fondamentale électronique

Déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale. Une seule méthode peut être réalisable pour construire la densité électronique et le Hamiltonien de Kohn-Sham correspondant. A partir d'un jeu de fonctions d'ondes initiales, un grand nombre d'opérations s'effectue à chaque itération. Après la convergence de la densité, les résultats permettent d'obtenir les forces et les potentiels, qui seront à leur tour injecté dans un autre programme afin de minimiser l'énergie et obtenir la structure géométrique la plus stable. Dans ce travail, nous avons opté pour la méthode du gradient conjugué implémenté dans siesta.

2.8 Méthode des gradients conjugués :

Cette méthode, consiste à minimiser une fonction à plusieurs variables spatiales, qui est l'énergie. A trois dimensions, l'énergie en fonction de \vec{r} est représenté par une surface qui possède des reliefs comme des minimums, maximums, des pentes et des vallées. L'objectif étant de déterminer le minimum global par le chemin le plus court possible suivant la ligne correspondante à la plus grande pente. Elle est basée sur le

même principe que la méthode de step descente (direction opposée au gradient d'énergie).

L'inconvénient majeur de la méthode du gradient conjugué est son incapacité d'obtenir systématiquement le minimum global avec un risque de tomber sur un minimum local (voir la figure ci-dessous). Pour contourner ce problème, il faut étudier un grand nombre de configurations géométriques initiales afin de se rapprocher le plus possible de la structure la plus stable. Cette méthode convient à notre travail, car notre système possède une structure géométrique unique.

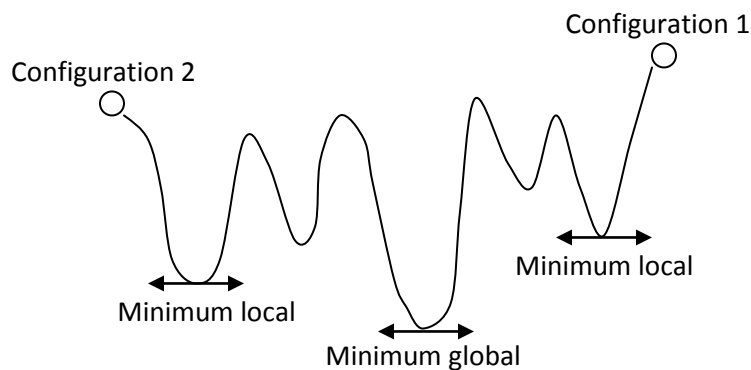


Figure (2.1) : Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie.

Afin de parvenir à résoudre les équations de Kohn et Sham numériquement, il est indispensable de choisir une base, pour décrire les fonctions d'ondes monoélectroniques, comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de cette base. En général, les différents codes de simulation utilisent deux grands types de bases : la base d'ondes planes et la base d'orbitales atomiques localisées. Pour les codes utilisant la base d'ondes planes, on peut citer les logiciels PW, SCF et ABINIT, et pour ceux qui utilisent la base d'orbitales localisées, on citera le code GAUSSIAN et le code SIESTA. C'est ce dernier qu'on va utiliser dans l'étude des propriétés électroniques des nanorubans de carbone.

2.9 Aperçu sur la méthode des liaisons fortes

Nous allons donner dans cette partie, un aperçu bref sur la méthode des liaisons fortes qui nous permettra d'expliquer qualitativement les propriétés électroniques obtenus dans le cas du graphène et des nanorubans de carbone qu'on va présenter au chapitre 3 de ce travail. Cette méthode s'applique dans le cas où les électrons sont fortement liés au noyau (orbitales localisées) et moins liés aux atomes plus proches voisins du système. Dans le cas du graphène, les seules orbitales qui vérifient cette condition sont les orbitales P_z orientées perpendiculairement au plans et qui forment des liaisons π et π^* très faibles et qui justifient cette approche. Ajouter à ça que les branches π et π^* se coupent exactement au niveau de Fermi.

La forme de l'Hamiltonien dans ce cas s'écrit :

$$H = H_{at} + \Delta u(\vec{r}),$$

le r en gras représente le vecteur

Avec
$$H_{at} \psi_n = E_n \psi_n$$

H_{at} est l'Hamiltonien atomique et ψ_n sont les orbitales atomiques

$\Delta u(\vec{r})$ est un terme qui regroupe les corrections nécessaires au potentiel atomique.

Dans le cadre de cette méthode r est considéré très petit devant une distance interatomique.

Les fonctions d'onde doivent être sous forme de fonctions de Bloch centrées sur les sites atomiques:

$$\psi = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R})$$

Dans le cas où les interactions entre les atomes sont considérées faibles, les états propres ϕ se rapprochent des états atomiques qui peuvent être développés sous forme de combinaisons linéaires d'un petit nombre de ces états.

$$\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r})$$

Dans ce cas l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme

$$(H_{at} + \Delta u(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r})$$

On multipliant par ψ_m^* et après intégration sur \vec{r} , on obtient l'équation :

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_{orb} + \frac{-\beta + \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}}}{1 + \sum_{\vec{R}} \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}}}$$

Avec :

$$\alpha(\vec{R}) = \int \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}, \quad \beta = - \int \Delta u(\vec{r}) |\phi(\vec{r})|^2 d\vec{r}, \quad \gamma(\vec{R}) = \int d\vec{r} \phi^*(\vec{r}) \Delta u(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R})$$

En considérant α très petit, on aura l'équation de la structure de bande suivante :

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_{orb} - \beta + \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}}$$

Dans le cas du graphène, cette relation s'applique en considérant uniquement l'orbitale P_z et trois plus proches voisins. Cette relation sera développer d'une manière plus détaillée au chapitre 3.

2.10 Aperçu sur le code siesta

Introduction :

Dans le but de comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques des matériaux, il est indispensable de faire des calculs et des simulations numériques qui vont nous permettre de décrire les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Dans notre travail, nous avons choisit de travailler avec le code de calcul ab-initio « siesta », (**S**panish **I**ntiative for **E**lectronic **S**imulation with **T**housand of **A**toms), élaboré et développé par **Soler** et **al** en 2002. C'est un code gratuit téléchargeable, la version la plus récente est siesta4.1-b3. **[30,31,32,33]**

2.10.1 Le code siesta : C'est un ensemble de programmes informatiques écrits en deux langage ; Le C⁺ et le gfortran. Il est utilisé spécialement pour la simulation des propriétés physique et chimique des matériaux, il effectue des calculs de structures électroniques et des simulations de dynamique moléculaire ab-initio des molécules et des solides, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

Il utilise des pseudos potentiels à normes conservée et une base constituée d'orbitales atomique numérisées. Afin de calculer le potentiel de Hartree et les potentiels

d'échange-corrélation, il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur une grille de l'espace réel

Ce code nous fournit des informations sur :

- Les densités d'état totales et densité projeté sur les orbitales atomiques de valence.
- Structures de bandes électroniques
- Moments magnétiques
- Le moment dipolaire.
- Grace à des programmes de minimisations d'énergie implémentés dans siesta, on peut obtenir la géométrie de basse énergie adapté avec les calculs DFT.

2.10.2 Exécution du code siesta : Pour exécuter un calcul avec siesta, trois fichiers sont indispensables, à savoir :

1. Le fichier d'entrée avec l'extension <<fdf>> qui contient les informations relatives au travail de simulation (types d'atomes, coordonnées des atomes, symétries...etc.
2. Le pseudo-potentiel sous forme d'un fichier non formaté avec une extension de type <<psf>> ou <<vps>>.
3. L'exécutable du programme siesta obtenu après la compilation du code siesta 3.0 source.

A la fin de l'exécution du programme SEISTA, un ensemble de fichiers sont créés dans le même répertoire et contiennent des informations diverses.

Le fichier de sortie généré contient les résultats du calcul, comme la structure relaxée, magnétisme, énergie totale ...etc. la structure de bandes, les densités d'état et les densités de charges dans sont données dans des fichiers indépendants qu'on peut exploiter grâce à des utilitaires disponibles dans les différentes versions de siesta.

Durant l'exécution du calcul, le code SIESTA cherche à trouver la position d'énergie minimale pour laquelle les propriétés physiques seront déterminées après convergence des calculs (cycles auto-cohérents et relaxation de la géométrie.

2.10.3 Pseudo-potentiel :

Pour chaque espèce atomique définie au fichier d'entrée (système.fdf), On utilise un pseudopotentiel généré avec le programme « atome » implémenté dans siesta. Le fichier d'entrée utilisé contient des données qu'on fixe selon chaque type de calcul adapté à chaque système. On introduit la configuration atomique de la valence, on choisit la fonction échange-corrélation et les rayons de coupure. Le fichier généré aura une extension psf. Ces paramètres sont le minimum à déclarer pour générer un pseudopotentiel avec siesta, d'autres paramètres plus poussés sont nécessaires dans le cas des systèmes plus compliqués.

Les fichiers pseudo-potentiels doivent porter les mêmes noms indiqués par les symboles chimiques des atomes impliqués dans le calcul.

2.10.4 Fichier d'entrée :

Le fichier d'entrée standard contient toutes des informations sur le système, des paramètres de simulation (maillage par exemple) et les grandeurs physiques ou chimiques qu'on souhaite calculer après convergence du calcul.

Le fichier possède une extension fdf de format spécial développé par Alberto Garcia et José M. Soler, qui permet sa lecture dans n'importe quel ordre et utilise les valeurs par défaut en cas de non déclaration. Ce fichier est organisé soit par des instructions, soit sous forme de blocs comme la structure de bande ou la densité et d'autres.

Concernant les instructions et les blocs utilisés par siesta, on renvoie le lecteur au manuel de siesta disponible gratuitement sur le net et dans le code source.

2.10.5 Base utilisée par Siesta

Siesta utilise une base de fonctions composée d'orbitales atomiques de valence des atomes impliqués dans le calcul. Pour des considérations physiques et numériques, ces fonctions doivent s'annuler à partir d'un certain rayon et donc avoir une extension spatiale finie pour chaque orbitale. Le nombre de fonctions dépend de la configuration atomique de valence qui peut être augmenté de plusieurs manières selon le besoin et selon la nature du système. En effet, la taille de la base peut être augmentée en dupliquant les fonctions associées à chaque orbitale impliquée (simple zeta, double zeta et triple zeta; trois fonctions pour chaque orbitale), ou on ajoutant des orbitales de

polarisation. Avec siesta on peut soit déclarer uniquement la taille de la base, ou l'écrire sous forme d'un bloc appelé `PAO.Basis` et dans le cas de la triple zeta, il est obligatoire..

PAO.BasisSize: il détermine les tailles habituelles de la base. Il est utile seulement quand le bloc **PAO.Basis** est absent et uniquement dans les cas de la SZ et de la DZ.

Les commandes **latticeConstant**, **latticeParametres** et **latticeVectors**, servent à définir la taille de la cellule et si rien n'est indiqué, siesta construit une cellule cubique dans laquelle les atomes résideront comme un cluster.

LatticeConstant (longueur réelle) : Permet d'introduire le paramètre de maille du réseau cristallin.

LatticeVectors(bloc de donnée) : les vecteurs de la cellule sont lus en unité du paramètre de réseau. ils sont lus comme une matrice `CELL(ixyz ,ivector)`, chaque vecteur s'écrit sur une ligne.

Valeur par défaut :

```
1.0  0.0  0.0
0.0  1.0  0.0
0.0  0.0  1.0
```

SpinPolarized : Variable logique qui permet le choix entre un calcul avec spin polarisé (.true.) ou non polarisé (.false.). C'est-à-dire cas magnétique ou non magnétique.

Valeur par défaut : false.

Chapitre III
Résultats
et
discussions

Introduction

Notre travail consiste à faire une étude de simulation sur le graphène nanoruban et ses propriétés physiques, en utilisant l'approche ab initio implantée dans le code siesta dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif principal étant d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques en variant la largeur des nanorubans de carbone. Dans cette étude, nous avons choisis les deux configurations géométriques qu'un nanoruban peut avoir, à savoir le type dit armchair et zigzag.

Ce chapitre est composé de trois principales parties. Nous avons consacré la première partie sur l'étude du graphène qui va nous permettre de tester le pseudopotentiel de carbone, en comparant les résultats obtenus par la simulation en terme de paramètre de maille et structure de bande à ceux obtenus expérimentalement disponibles dans la bibliographie. Ensuite, nous avons réalisé une série de calculs sur un nanoruban de 14 atomes afin d'optimiser les paramètres les plus importants, qui vont nous permettre de minimiser les fluctuations liées à la variation de ces paramètres. Dans la troisième partie, nous allons aborder l'évolution des propriétés électroniques et magnétiques des nanorubans (armchair et zigzag) en fonction de la largeur.

III.1. Etude du graphène

III.1.1 Paramètres de simulation

Le graphène possède une structure géométrique en nid d'abeille avec une maille élémentaire composée de deux atomes et deux translations décrite par deux vecteurs dans le plan (voir le chapitre I). Le pseudopotentiel est généré dans le cadre de l'approximation du gradient conjugué (GGA) avec la configuration atomique de valence ; $2s^2 2p^2$ avec les rayons de coupure r_c égales à 1.25 Bohr. Le maillage de la grille (meshcutoff) est fixé à 350Ry et 10X10 point k pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Le feuillet de graphène est isolé suivant la direction oz de 15 Å. Pour la relaxation de la géométrie, nous avons opté pour la méthode du gradient conjugué avec un critère de convergence de la force égale à 10^{-3} eV/Å. Les points de hautes symétries sur lesquels on trace la structure de bande sont $\Gamma(0, 0, 0)$, $M(0.667, 0, 0)$, $K(0.667, 0.3849, 0.0)$, $K'(0.667, -0.3849, 0.0)$.

III.1.2 Structure géométrique

La structure géométrique du graphène en nid d'abeilles avec deux sous réseaux A et B distinguées en couleurs différentes (rouge et bleu).

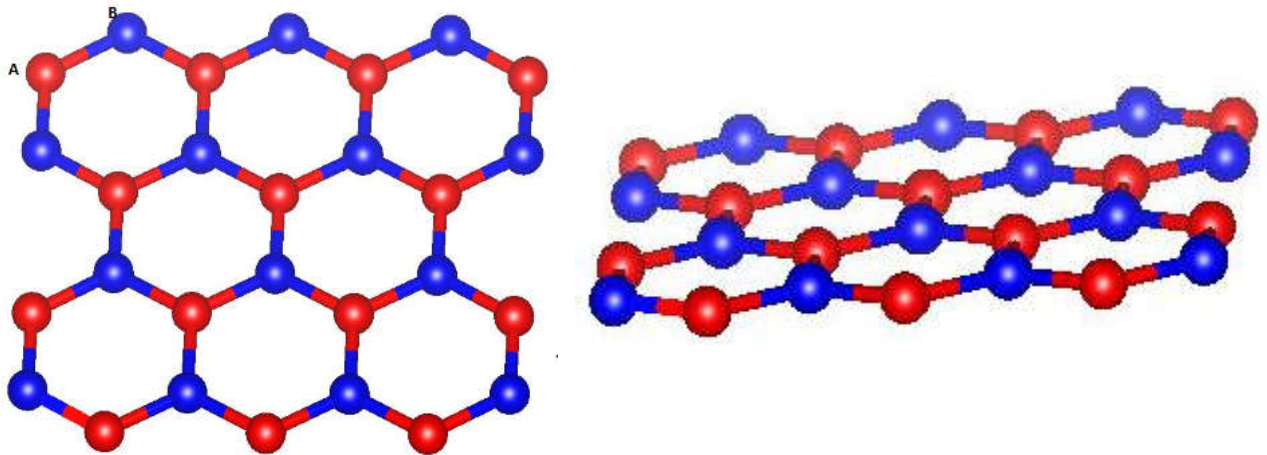


Figure 3.1: Structure géométrique du graphène tracé avec le logiciel de visualisation VESTA.

Paramètre de maille

Après simulation et relaxation de la géométrie, le paramètre de maille obtenu est 1.417 \AA très proche de la valeur obtenue expérimentalement qui est égale à 1.42 \AA

III.1.3 Structure de bandes

La figure ci-dessous représente la structure de bandes du graphène le long des directions de hautes symétries Γ -M-K- Γ -K'. On remarque que les deux bandes π et π^* se touchent aux points de haute symétrie k et k' au niveau de l'énergie de Fermi $E_f = -4.716$), ces points caractéristiques sont appelés « points de Dirac ». Le graphène peut être considéré comme un semi-conducteur à gap nul et métal (contact de bande valence (VB) avec bande de conduction (CB)). Ces points ont une importance capitale dans les propriétés de transport avec une conductivité plus élevée que celle du silicium et celle du cuivre. D'après la structure de bande obtenue par siesta, on voit qu'elle reproduit exactement les résultats expérimentaux et théoriques déjà réalisés, ce qui nous permet de dire que le pseudopotentiel de carbone utilisé convient pour nos systèmes.

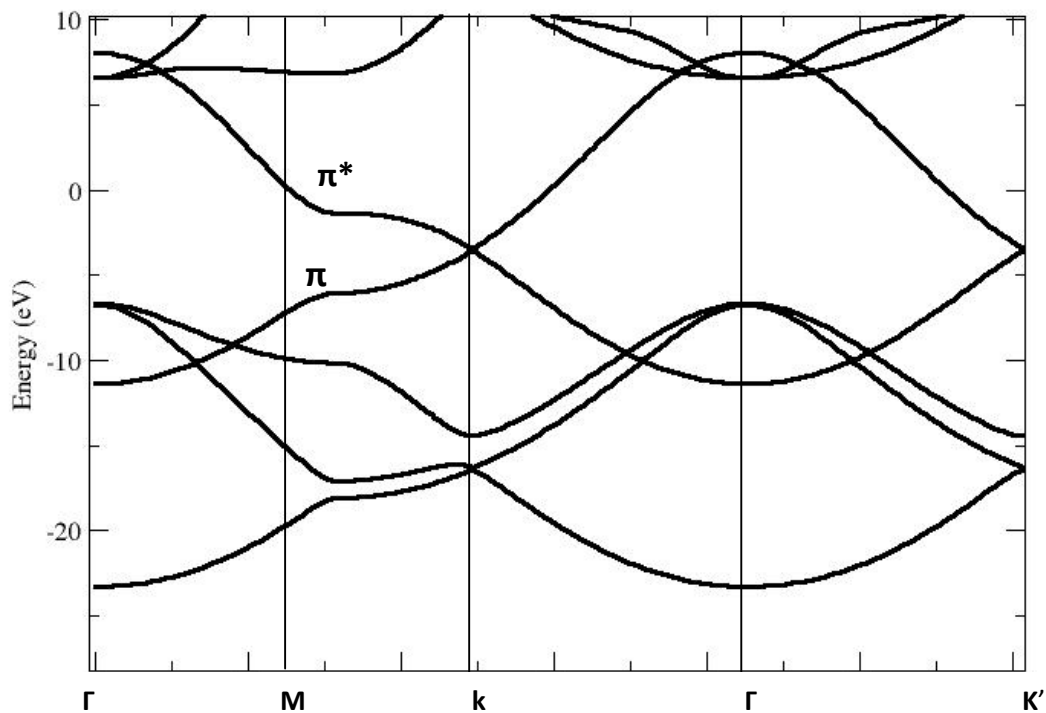


Figure 3.2 : Structure de bandes d'énergie du graphène, obtenue avec le code Siesta dans le cadre de ce travail.

Les bandes de valence et conduction se touchent en un seul point, et on voit les deux branches π et π^* se croisent d'une manière linéaire (une équation linéaire de la forme $a.k$) donc on peut faire appel à l'équation de Dirac qui gouverne l'évolution des particules sans masse effective.

III.1.4 Optimisation des paramètres de calculs siesta

a. Le paramètre de meshcutoff :

Le choix du paramètre de maillage de la grille n'est pas aléatoire, mais il doit garantir une précision satisfaisante sans pour autant alourdir d'avantage les calculs.

Pour cela, nous avons effectué une série de calculs sur un nanorubans de taille moyenne en faisant varier le paramètre « meshcutoff » de 100 à 350 Ry. Dans notre cas nous avons testé ces différentes valeurs sur un nanoruban de type armchaire à

14 atomes et tracer la courbe de l'évolution de l'énergie en fonction de ce paramètre (Figure 3.3).

Le graphe montre de grandes fluctuations de l'énergie pour les petites valeurs de meshcutoff, qui diminue progressivement en augmentant le paramètre jusqu'à se stabiliser à partir d'une valeur égale à 300Ry. pour cela nous avons choisi 350Ry comme paramètre de calcul afin d'assurer une précision assez bonne.

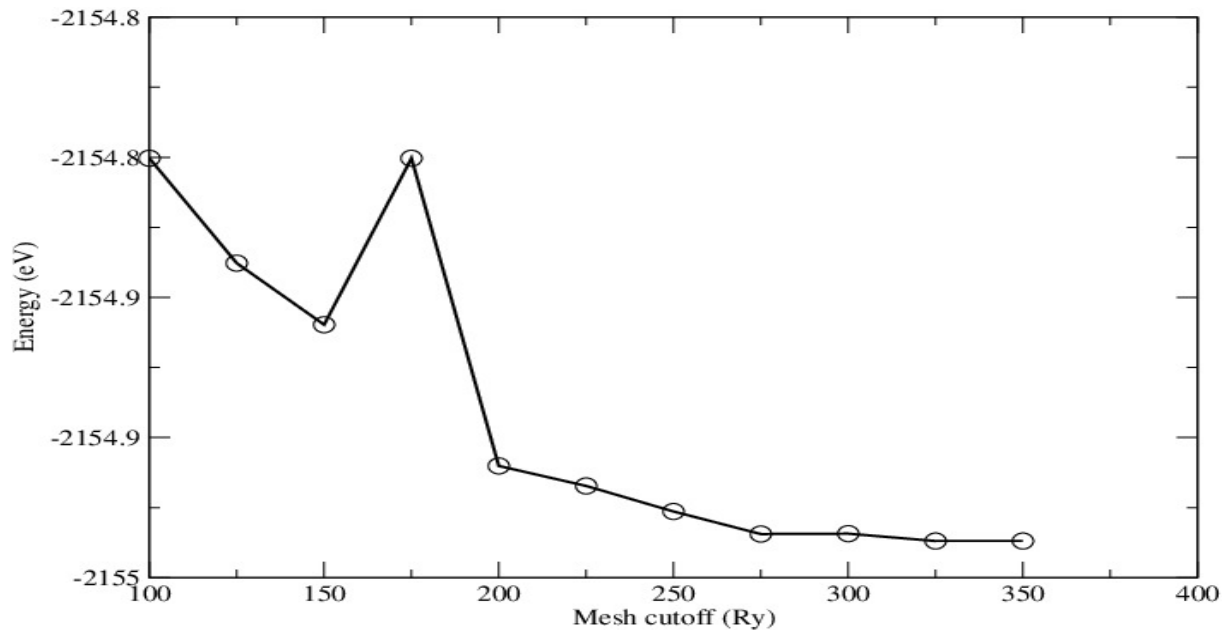


Figure (3.3) : la courbe représente la variation de l'énergie totale en fonction de meshcutoff, réalisé sur un nanoruban de type armchaire contenant 14 atomes.

b. Optimisation du nombre de points-k

Comme dans le cas du meshcutoff, il est nécessaire aussi de faire un bon choix de nombres de points-k pour avoir une grille assez fine mais si on prend une grande valeur il peut que le calcul s'alourdit alors on revient à faire des tests en variant le nombre de points k, la courbe obtenue montre l'évolution de l'énergie totale, on remarque que pour des petites valeurs la différence d'énergie est grande mais qu'elle diminuent en augmentant le nombre de points k, jusqu'à se stabiliser à partir d'une valeur égale à 10.

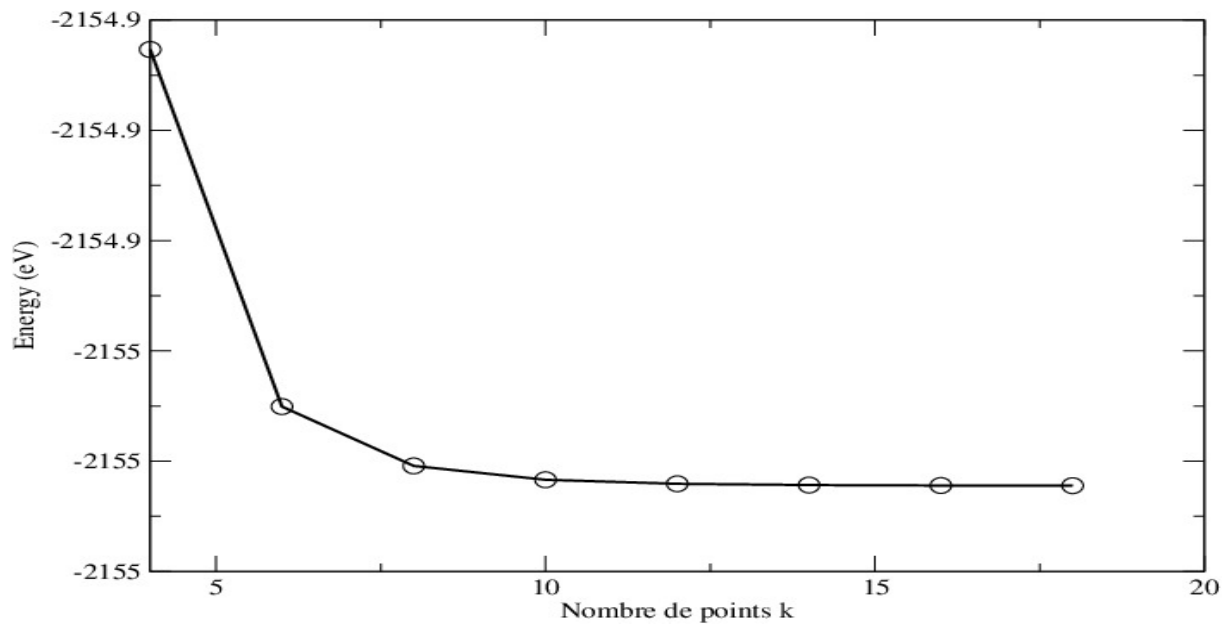


Figure (3.4) : La courbe représente la variation de l'énergie en fonction du nombre de points-k, réalisé sur un nanoruban de type armchaire contenant 14 atomes.

III. 2 Nanorubans de type armchaire

La structure cristallographique d'un nanoruban de type "armchaire" est constituée, comme celle du graphène, des deux sous-réseaux d'atomes A et B. La cellule unité contient alors N atomes de type A et N atomes de type B.

La figure 3.5, représente un nanoruban de graphène de type « armchaire ». On voit que la maille conventionnelle est composée de deux sous réseaux (atomes rouges et bleus). Pour réaliser le calcul avec siesta, nous avons choisi un paramètre de maille suffisamment grand dans la direction OX et OZ de telle sorte que les images de cette maille n'interagissent pas suivant ces directions et un seul point k sera considéré. Le réseau se reproduit uniquement suivant la direction OY avec un vecteur de translation $\vec{T} = 3a\vec{j}$ dans le réseau directe.

Notre travail consiste à étudier l'effet de la largeur L du nanoruban sur les propriétés électroniques et magnétiques. A cet effet plusieurs calculs de différentes largeurs sont lancés.

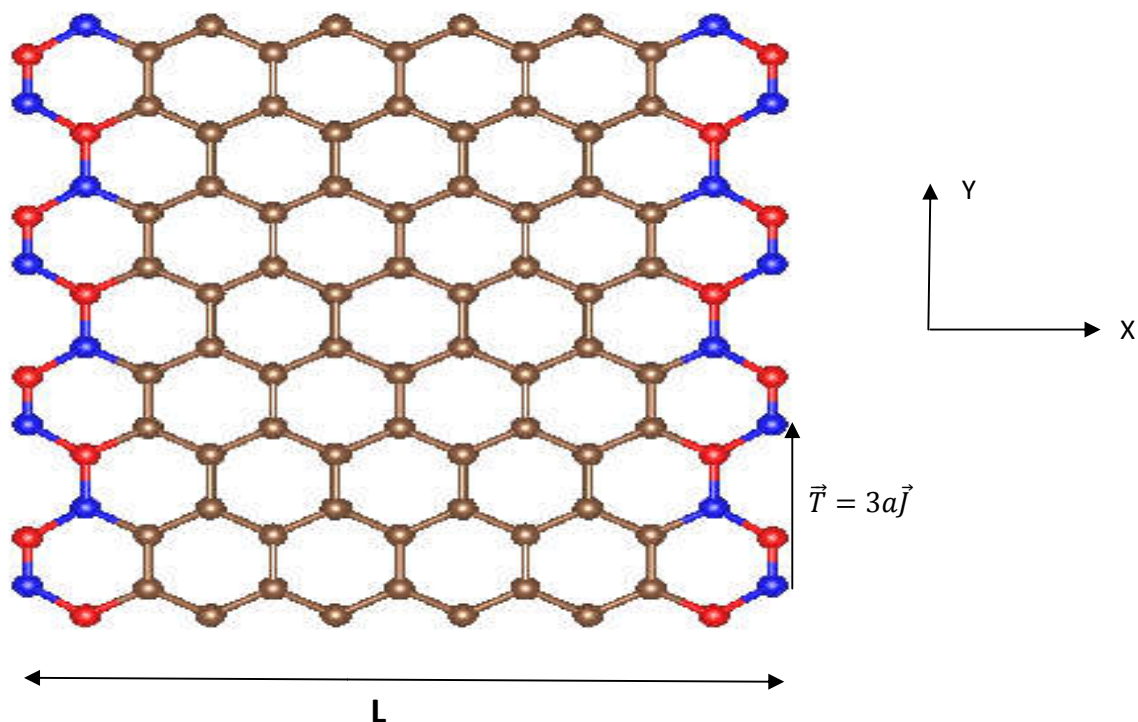


Figure 3.5 : Structures géométrique d'un nanoruban de type armchaire.

La figure 3.6 représente les structures géométriques des la mailles conventionnelles que nous avons utilisée dans le calcul siesta obtenue après relaxation. Pour les positions initiales déclarées dans le fichier .fdf, nous avons utilisé celles du graphène relaxées. Les atomes en couleurs (Bleu et rouge) représentent celles du bord.

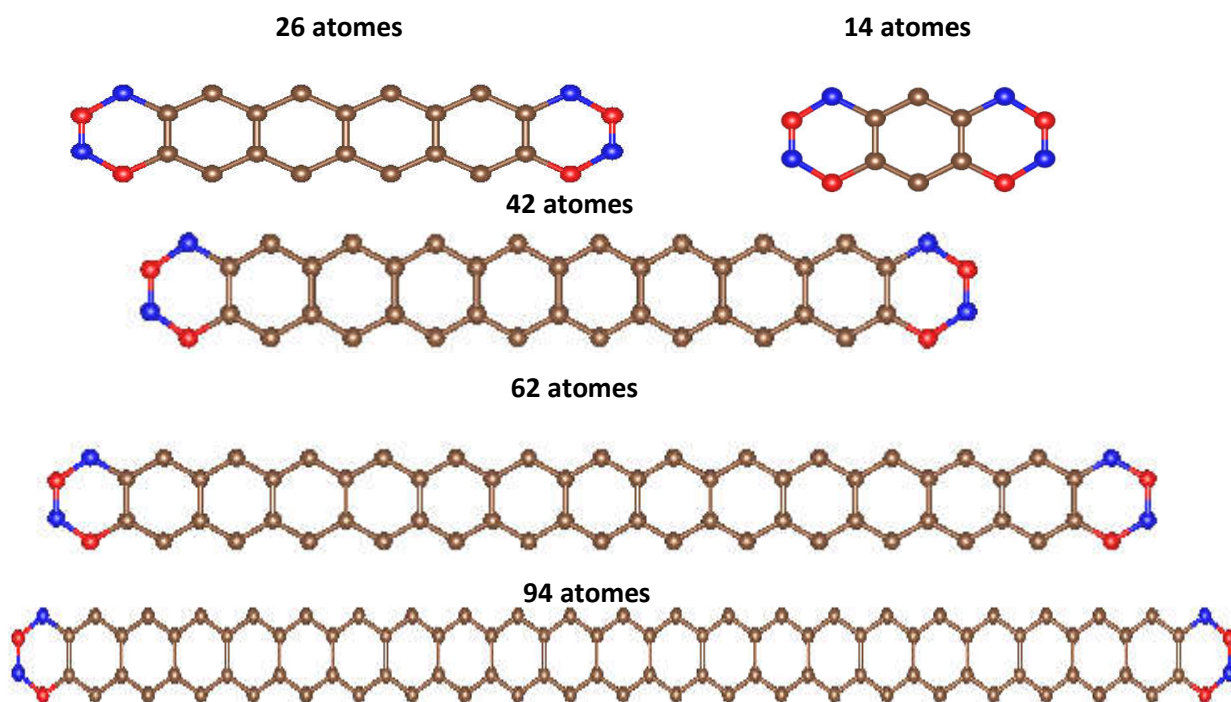


Figure (3.6): les mailles des nanorubans de différentes largeurs.

Dans cette partie, plusieurs structures de différentes tailles ont été simulées, à savoir, 14, 26, 42, 62 et 94 atomes. Ces structures ont été choisies pour étudier l'effet de la largeur sur les propriétés électronique et magnétiques.

III.2.1 Structure électronique des nanorubans de carbone en fonction de la largeur

Dans cette partie, nous avons étudié la structure de bandes dans la moitié de la première zone de Brillouin allant du point Γ au point X, telle que $\Gamma X = 1/3$ par unité de π/a . Sur ce segment, nous avons choisi 50 points k. Les différentes structures de bandes correspondantes aux différents nanorubans de type armchair sont représentées sur la figure (3.7). Les différentes structures de bandes montrent un comportement semi-conducteur indépendamment de la largeur du nanorubans avec un niveau de Fermi situé au milieu de la bande interdite. Il est important de souligner que le nombre de branches est très dense comparé au cas du graphène, ce qui reflète un éclatement des niveaux d'énergies dû au confinement supplémentaire suivant la direction OX. Ce confinement impose à la fonction d'onde des conditions aux bords du nanoruban, ce qui fait apparaître des états supplémentaires. Le gap calculé pour les différentes structures diminue avec l'augmentation de la largeur des nanorubans (voir le tableau 1). Ce comportement est dû au confinement supplémentaire suivant la direction ox. Pour expliquer ce résultat, nous avons utilisé une loi de dispersion ($E(k)$) obtenue avec les liaisons fortes avec des conditions aux limites imposés sur la fonction d'onde. La relation est :

$$E(k, q_y) = \pm |\gamma_0 (2e^{ika/2} \cos(\sqrt{3}q_y a/2) + e^{-ika})| \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{Avec : } q_y = \frac{2p\pi}{\sqrt{3}a(N+1)}$$

Le signe \pm dénote respectivement la bande de conduction et de valence. Ces deux branches représente les bandes liantes et anti-liantes

Nous avons tracé la courbe de la fonction donnée par (1) pour trois valeurs distinctes de N correspondantes à trois nanorubans de largeurs différentes. Le N dans le modèle est proportionnel au nombre d'atomes du nanoruban, ce qui traduit qualitativement la variation de la largeur. On remarque sur les courbe de la figure 3.7

que lorsque le nombre N augmente, le gap diminue jusqu'à zéro pour $N=20$, qui représente le cas du graphène avec un gap fermé.

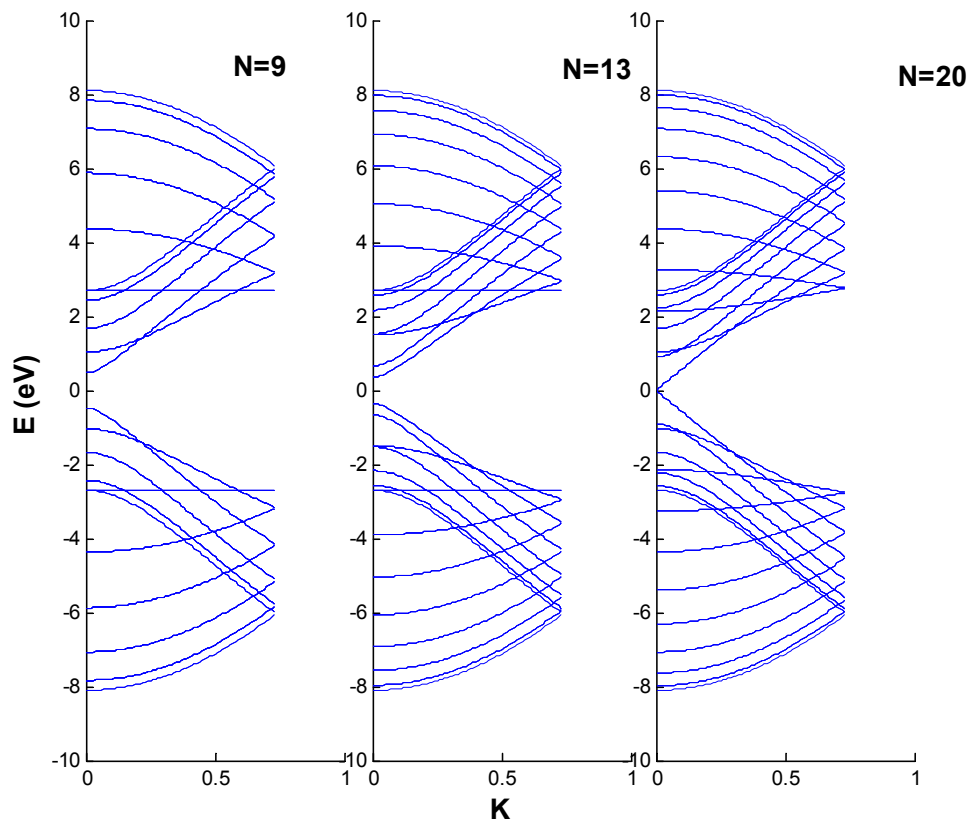


Figure (3.7) : Le graphe de la fonction (1) réalisée par Matlab pour trois valeurs de N . montre un écart du gap d'énergie au niveau de Fermi en augmentant nombre d'atomes (la largeur).

III.2.2 Analyses de structures de bandes obtenues par siesta

Les résultats obtenus par simulation sont représentés sur la figure 3.7. En comparant avec les figures 3.6 obtenues par la méthode des liaisons fortes, on peut dire que ces deux approches décrivent qualitativement l'évolution du gap en fonction de la largeur du nanoruban. La diminution du gap avec l'augmentation de la largeur est due au confinement à 1D des porteurs de charge qui impose à la fonction d'onde des conditions supplémentaires induits par les bords.

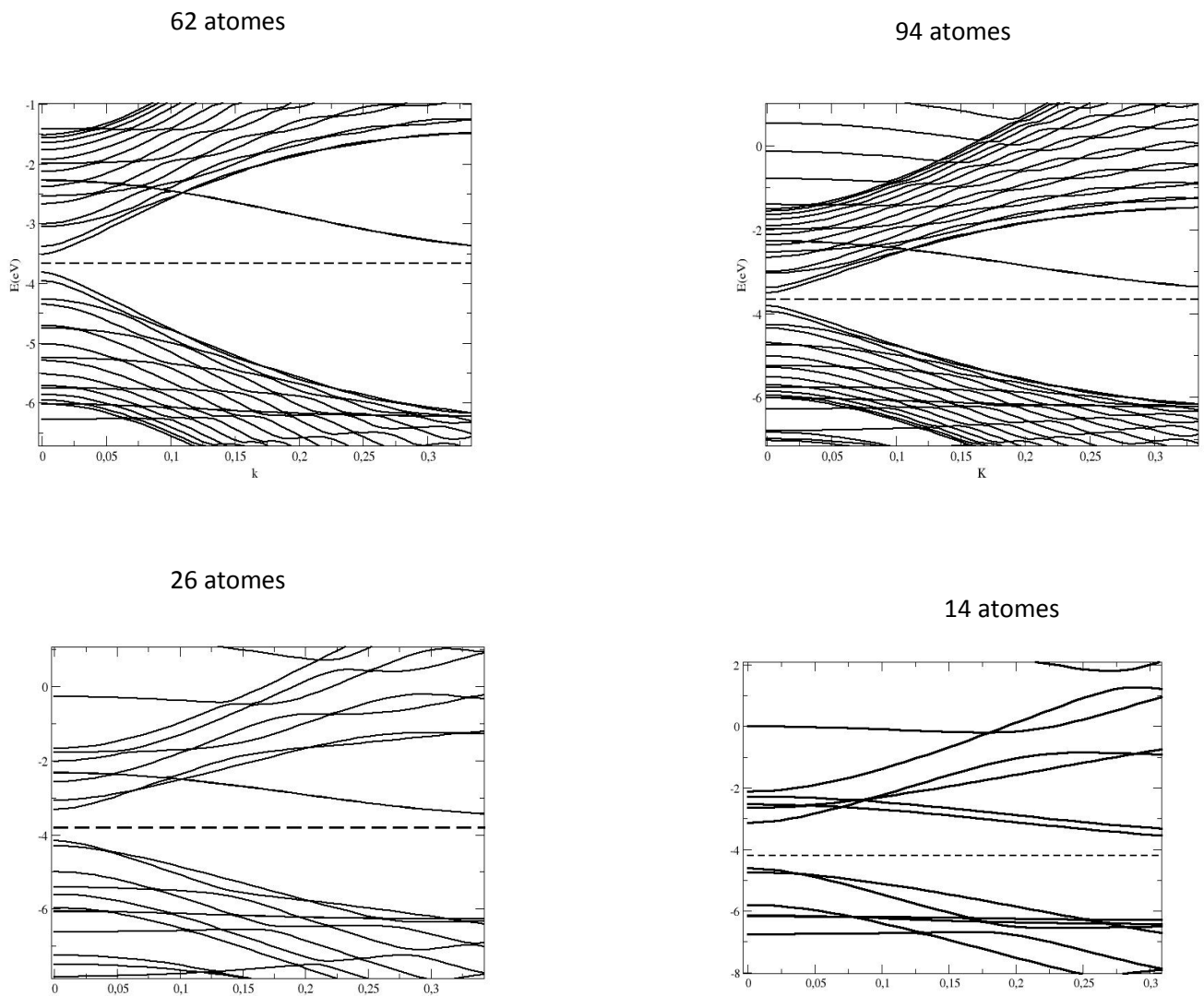


Figure (3.8) : Les structures de bande des nanorubans de différentes largeurs.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs du gap et celles de l'énergie de Fermi en fonction de la largeur du nanoruban. On remarque que le niveau de Fermi augmente avec l'augmentation de la largeur, ce qui signifie qu'il y a une levée de la dégénérescence dans le cas des petites largeurs ce qui conduit à la création de nouveaux états d'énergies (éclatement des niveaux) et le remplissage s'effectue à partir des niveaux les plus bas. Ce phénomène conduit à la diminution de l'énergie de Fermi qui représente le plus niveau occupé à 0 K.

La largeur L (Å)	1/L (Å ⁻¹)	Energie (eV) de gap	Energie de fermi E _F
7.28	0.13723068	1.48	-4.21
14.76	0.06771856	0.84	-3.8
37.24	0.02685285	0.3	-3.66
57.07	0.01752234	0.24	-3.6

Tableau 1 : Le gap et le niveau de Fermi en fonction de la largeur

Les valeurs du gap mentionnés sur le tableau 1, sont représentées dans le graphe ci-dessous, la courbe montre une évolution linéaire du gap d'énergie en fonction de l'inverse de la largeur, la ligne passe approximativement par l'origine, on constate alors que lorsque la largeur du nanoruban augmente et tend vers l'infini (cas d'un plan de graphène) son gap diminue et tend vers zéro.

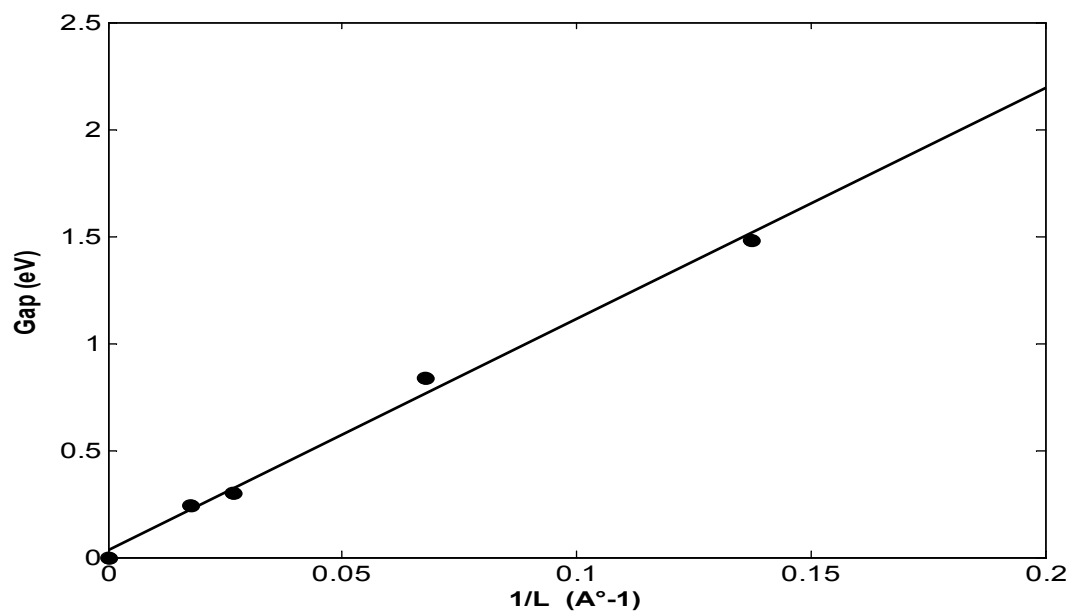


Figure 3.9 : La variation du gap en fonction de l'inverse de la largeur.

III.3 Etude des nanorubans de type zigzag

III.3.1 Structure géométrique

La structure géométrique d'un ruban de type zigzag est différente de celle d'armchair, les atomes de carbone ont une structure géométrique en nid d'abeilles comme le graphène, mais chaque bord contient un seul type d'atomes, c'est à dire les atomes du sous réseau A d'un coté et ceux du sous réseau B de l'autre coté. Le ruban est obtenu après une translation de $\vec{T} = \sqrt{3}a\vec{j}$.

La structure relaxée est stable avec une géométrie plane. Les longueurs de liaisons des atomes situées au milieu s'approchent de celles du graphène, tandis que les longueurs des liaisons orientées selon ox atteignent un maximum aux bords puis diminuer graduellement pour s'approcher de celle du graphène. Les autres liaisons augmentent au fur et à mesure qu'on s'approche du centre. En effet dans le cas d'un nanoruban de type 'zigzag' avec 35 atomes, la longueur des liaisons horizontales au bord et au centre sont de 1.46\AA et 1.42\AA respectivement. Les autres liaisons varient de 1.39 à 1.42 en allant du bord vers le centre.

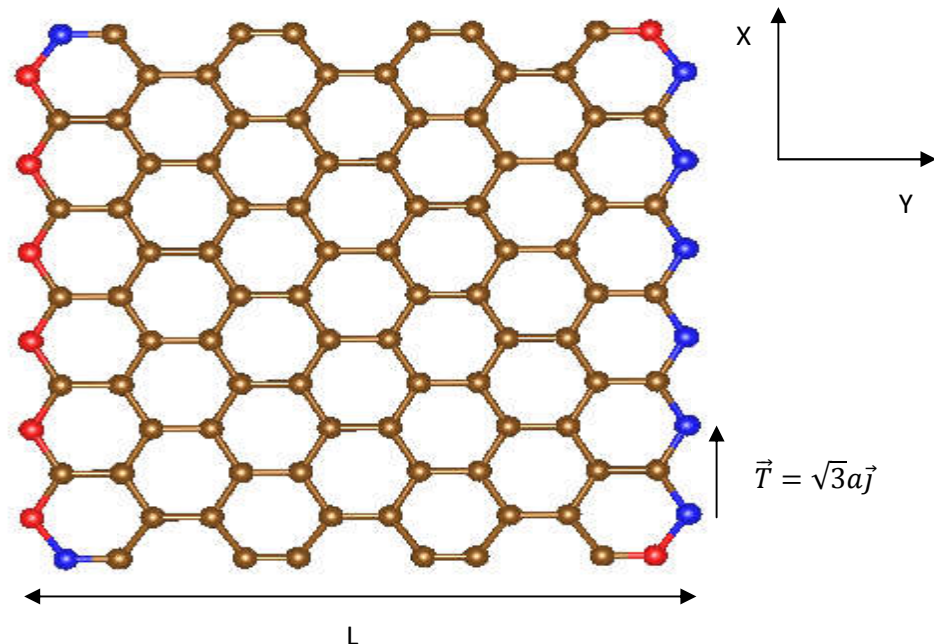


Figure (3.10) : structure cristallographique d'un nanoruban de type zigzag obtenu par translation de la maille conventionnelle suivant la direction oy

III.3.2 Structures de bandes d'énergie

La figure (3.9) présente les structures de bandes d'énergie d'un ruban type zigzag, on remarque un chevauchement au niveau de l'énergie de Fermi, on constate alors que les nanorubans en zigzag ont un comportement métallique.

On remarque aussi que le nombre de branches augmente en diminuant le nombre d'atomes, donc il y a un éclatement de bande d'énergies lorsque la taille du nanoruban diminue

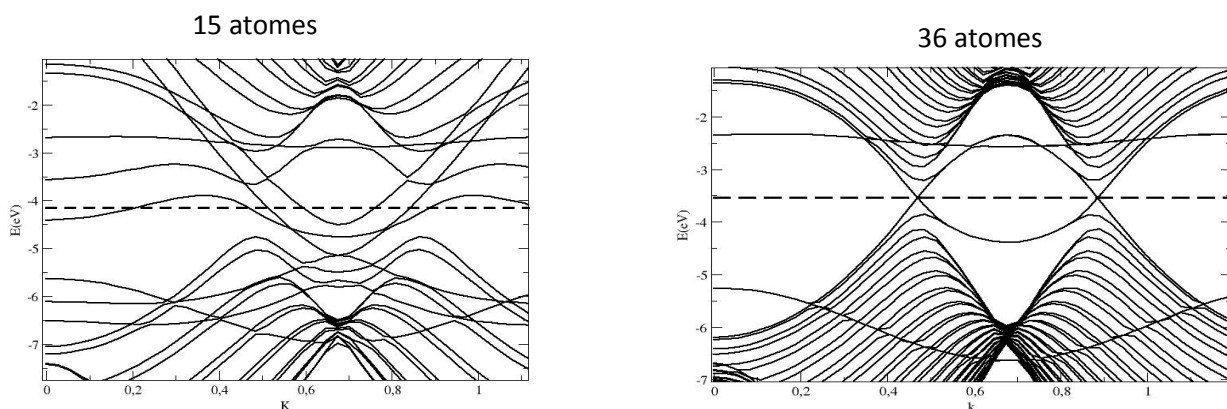


Figure (3.11) : Structure de bandes de deux nanorubans de type zigzag.

III.3.3 Le magnétisme aux bords

Les résultats obtenus sur le magnétisme sont résumés dans le tableau 2. Contrairement au cas du nanoruban armchair non magnétique, celui de type zigzag possède un moment magnétique plus prononcé aux bords qui diminue rapidement en se dirigeant vers le centre. On tient à souligner que les spins atomiques s'arrangent d'une manière colinéaire avec un couplage antiferromagnétique. L'apparition du magnétisme aux bords du nanoruban zigzag peut être expliquée par le nombre faible de coordinations des atomes du bord, ajouté à ça une longueur de liaisons relativement grande (1.39 \AA) comparée au cas armchair (1.25 \AA); ces éléments réduisent le couplage magnétique. On remarque une apparition d'un moment magnétique aux bords indépendant de nombre d'atomes du système.

On remarque aussi que $M_{\text{Gauche}} = M_{\text{Droite}}$, quand la structure de la maille conventionnelle choisie est symétrique, et $M_{\text{Gauche}} \neq M_{\text{Droite}}$ lorsque la maille n'est

pas symétrique, ce qui signifie que le magnétisme est lié étroitement à la forme géométrique des bords. .

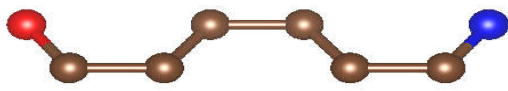
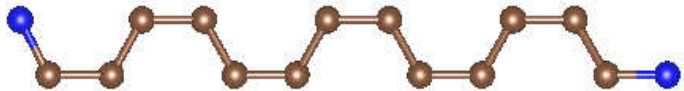


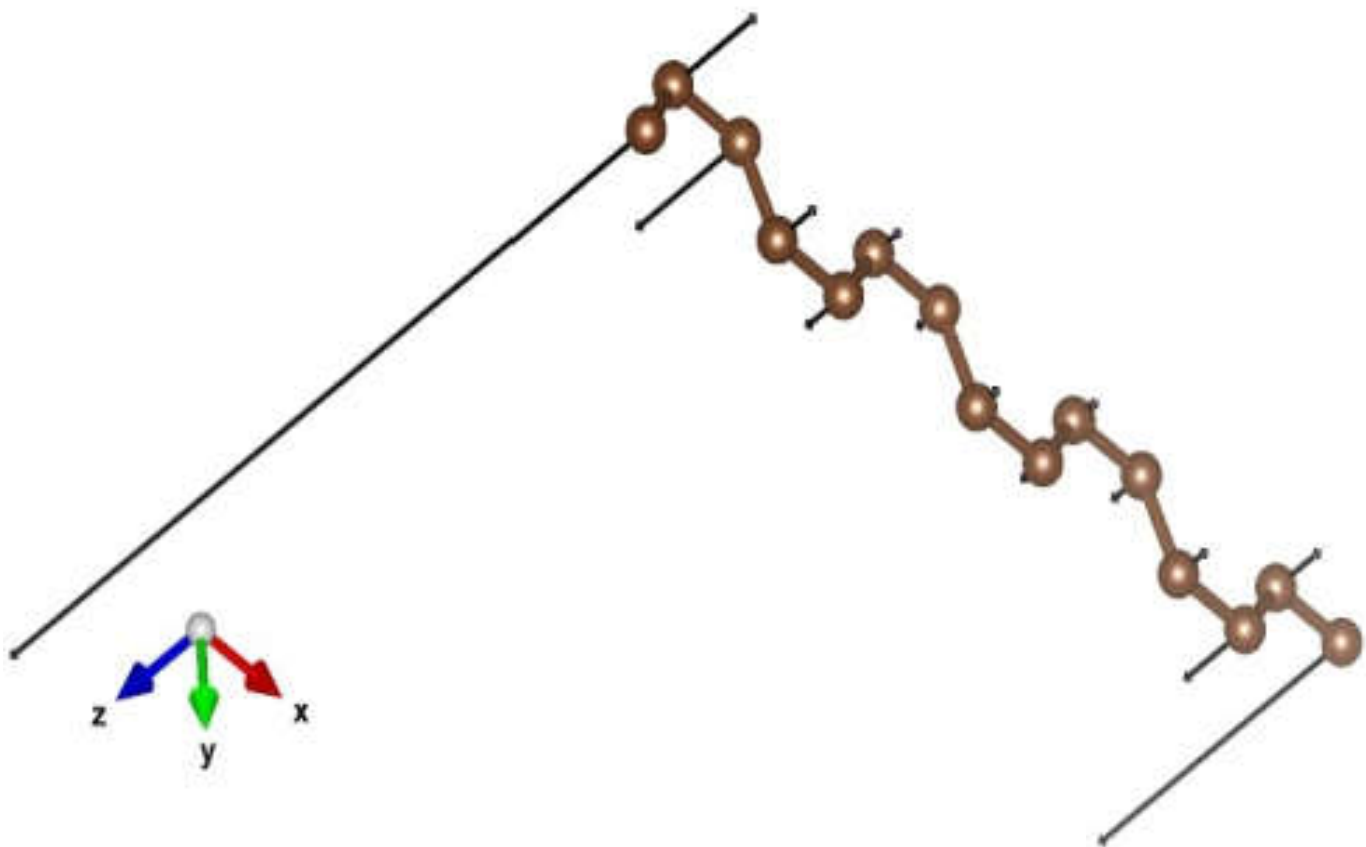
Nombre d'atomes	M_{Gauche} (μ_B)	M_{Droite} (μ_B)	Structure géométrique
8	1.278	1.278	
15	1.278	0.46	
16	1.278	1.278	
36	1.278	1.278	

Tableau 2 : représente le magnétisme aux bords avec les mailles conventionnelles.



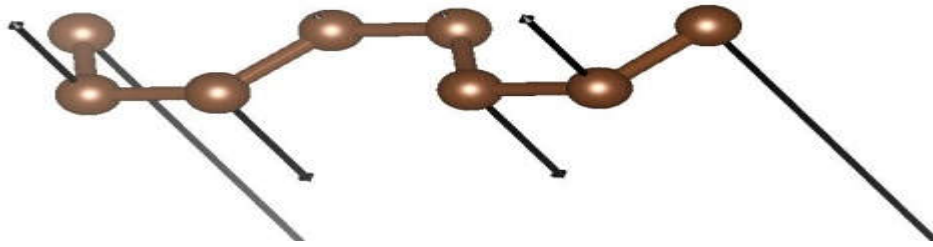


Figure (3.12): Représentation des moments de spin atomiques, a : structure symétrique, b : structure non symétrique

Conclusion

Dans ce chapitre, nous obtenons des résultats concernant les propriétés électroniques et magnétiques. Ces propriétés rendent les nanorubans de graphène particulièrement intéressants pour des applications et composants spintroniques qui utilisent aussi bien la charge que le spin des électrons. Une combinaison que les chercheurs espèrent voir déboucher sur des composants entièrement nouveaux, tels que des mémoires magnétiques adressables qui puissent conserver les informations stockées même après l'arrêt de l'alimentation électrique.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé des calculs sur deux types de nanorubans ; armchair et zigzag avec des structures géométriques et des bords différents. Notre travail se résume à l'étude des propriétés électroniques des nanorubans de carbone en utilisant l'approche ab initio par simulation réalisée par le code siesta. Tous les objectifs fixés au départ sont réalisés, et principalement l'évolution des propriétés électroniques et magnétiques en fonction de la largeur, ajouté à ça l'influence de la structure des bords. La première partie est consacrée à l'optimisation des paramètres de calcul et la vérification de la validité des pseudopotentiels de carbone utilisés. Ces tests sont importants dans la mesure où ils permettent d'avoir des résultats corrects qui s'approche de la réalité et du coup assurer la convergence de nos calculs. Nous avons simulé les propriétés électroniques du graphène afin de comparer aux résultats obtenus dans la partie des nanorubans.

Les principaux résultats obtenus dans ce travail sont :

1/ Les structures géométriques obtenues montrent que les nanorubans peuvent exister et garder leurs formes planes avec des bords réguliers. Ce résultat est confirmé par des travaux antérieurs et aussi par l'expérimentation qui ouvre une voie d'améliorer et de proposer d'autres structures hybrides.

2/ Les structures de bandes des deux nanorubans de carbone étudiés montrent qu'ils sont très différents; le nanoruban de type armchair est semi-conducteur avec un gap qui diminue avec la largeur et celui de type zigzag possède un comportement nettement métallique. Ajouter à cela que ce dernier est magnétique et montre un couplage antiferromagnétique suivant la largeur portée par les atomes, qui diminue à mesure qu'on s'approche du centre.

3/ Le gap calculé dans le cas des structures armchair varie linéairement avec l'inverse de la largeur et logiquement il doit s'annuler pour des largeurs suffisamment grandes et atteindre le cas du graphène.

4/ L'augmentation du niveau de Fermi montre que l'effet des bords (confinement supplémentaire suivant la largeur) conduit à la levée de dégénération des niveaux d'énergies au fur et à mesure que la largeur diminue.

Actuellement dans le domaine électronique, des matériaux comme le graphène et autres nanostructures dominent l'industrie électronique à cause de la grande mobilité que possèdent ces systèmes, et rendre le graphène comme un semi-conducteur reste un objectif majeur. Les résultats obtenus montrent qu'il y a ouverture du gap initialement fermé dans le cas du graphène, qui augmente avec la diminution de la largeur du feuillet (cas armchair). Ce comportement peut ouvrir des voies dans le domaine d'électroniques et permettent la fabrication de transistors plus rapides et plus petits que ceux existants déjà.

L'autre objectif recherché à travers ce manuscrit est aussi pédagogique, qui va permettre aux étudiants de s'initier dans ce nouveau domaine et aussi de comprendre le fonctionnement du code siesta.

Liste des figures

Figure (1.1): Structures allotropiques du carbone ; Diamant, Graphite, fullerène, Graphène, nanotubes et nanorubans.

Figure (1.2) : Structures de carbone de différentes dimensions; 3D, 2D, 1D et 0 D.

Figure (1.3) : Réseau direct et réseau réciproque du graphène.

Figure (1.4) : représentation schématique de l'hybridation sp_2 et les liaisons σ et π ,

Figure (1.5): Représente du graphène avec des déformations spatiales.

Figure (1.6) : structure de bande de graphène par le calcul ab initio.

Figure (1.7): Comparaison des structures de bandes calculées ab initio du graphène (points noirs), du biplan de graphène (carrés verts) et du graphite (points bleus) à proximité du point K et au voisinage du niveau de Fermi.

Figure (1.8): La structure de bandes en 3D du graphène isolé obtenue par la méthode des liaisons fortes.

Figure (1.9) :(a) un transistor à base de graphène, (b) une image microscopique du transistor à base de graphène.

Figure (1.10):Dispositif à cristaux liquides avec des électrodes en graphène avec différentes tensions appliquées

Figure (1.11): Déposition de l'hydrogène sur du graphène pour obtenir du graphane.

Figure (1.12): Représente millefeuille d'oxyde de graphène.

Figure (1.13): Batterie électrique à base de graphène.

Figure (1.14): (a)Structure cristallographique d'un ruban de type "armchair". (b) Structure cristallographique d'un ruban de type zigzag.

Figure (1.15) : «Coupe-type» d'un nanoruban de graphène. Suivant la direction de l'axe du ruban, les nanorubans de graphène ont un bord en forme de chaise (armchair) ou en forme de zigzag.

Figure (1.16) : Structure de bande 1D pour un nanoruban de type armchaire [19]

Figure (1.17): Structure d'un ruban armchaire avec les 2 sous-réseaux A et B.

Figure (1.18) : Structure de bande 1D pour un nanoruban de type zigzag, Tiré de [19]. Cette figure est obtenue par le modèle des liaisons fortes.

Figure (2.1) : Représentation d'un parcours de minimisation d'énergie.

Figure 3.1: Structure géométrique du graphène tracé avec le logiciel de visualisation VESTA.

Figure 3.2 : Structure de bandes d'énergie du graphène, obtenue avec le code Siesta dans le cadre de ce travail.

Figure (3.3) : la courbe représente la variation de l'énergie totale en fonction de meshcutoff, réalisé sur un nanoruban de type armchaire contenant 14 atomes.

Figure (3.4) : La courbe représente la variation de l'énergie en fonction du nombre de points-k, réalisé sur un nanoruban de type armchaire contenant 14 atomes.

Figure 3.5 : Structures géométrique d'un nanoruban de type armchaire.

Figure (3.6): les mailles des nanorubans de différentes largeurs.

Figure (3.7) : Le graphe de la fonction (1) réalisée par Matlab pour trois valeurs de N. montre un écart du gap d'énergie au niveau de Fermi en augmentant nombre d'atomes (la largeur).
15 atomes
26 atomes

Figure (3.8) : Les structures de bande des nanorubans de différentes largeurs.

Figure (3.9) : La variation du gap en fonction de l'inverse de la largeur.

Figure (3.10) : structure cristallographique d'un nanoruban de type zigzag obtenu par translation de la maille conventionnelle suivant la direction oy.

Figure (3.11) : structure de bandes de deux différents nanorubans type zigzag

Figure (3.12): Représentation des moments de spin atomiques, a : structure symétrique, b : structure non symétrique

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. R. Wallace. The Band Theory of Graphite. Phys. Rev., vol. 71, no. 9, pages 622_634, May 1947.
- [2] A H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electric properties of graphene. Review of Modern Physics, page Volume 81, Jan 2009.
- [3] Jannik C Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. Nature, page 05545, March 2007.
- [4] Allard andrien. Etude Ab-initio des phonons du graphène sur substrats métallique. PhD thesis, université des sciences et technologie de Lille, 2011.
- [5] Bennacer Keyan. Transport électronique dans le graphène. PHD thesis Paris XI, 2011.
- [6] R. Ruoff et coll., Nano Letters 2008.
- [7] [Das Sarma 2010b] S. Das Sarma, E. H. Hwang et E. Rossi. Theory of carrier transport in bilayer graphene. Phys. Rev. B, vol. 81, no. 16, page 161407, Apr 2010.
- [8] Sean-Marie Poumirol. Etude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétiques intenses. PhD thesis, L'université de Toulouse, 2011
- [9] Fuchs Jean-Noel. L'électronique de demain sera-t-elle au graphène?, mars 2009.
- [10] Geim et coll., Nano Letters 2008.
- [11] Groupe de physique mésoscopique, université de Manchester.
- [12] R. Ruoff et coll., Nature 2007
- [13] Alessandro Cresti, Norbert Nemeč, Blanca Biel, Gabriel Niebler, Francois.
- [14] S. Banerjee, M. Sardar, N. Gayathri, A. K. Tyagi et Baldev Raj. Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces containing ribbons and edges. Phys. Rev. B, vol. 72, no. 7, page 075418, Aug 2005.

- [15] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada et Hiroshi Fukuyama. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges. *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 8, page 085421, Feb 2006.
- [16] *Barone, V.; Hod, O.; Scuseria, G. E. (2006). "Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons"*.
- [17] Jean-Marie Poumirol, Alessandro Cresti, Stephan Roche, Walter Esco_er, Michel Goiran, Xinran Wang, Xiaolin Li, Hongjie Dai et Bertrand Raquet. Edge magnetotransport _ngerprints in disordered graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 4, page 041413, Jul 2010.
- [18] Huaixiu Zheng, Z. F.Wang, Tao Luo, Q. W. Shi et Jie Chen. Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Rev.B*, vol. 75, no. 16, page 165414, Apr 2007.
- [19] N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto et F. Guinea. Conductance quantization in mesoscopic graphene. *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 19, page 195411, May 2006.
- [20] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Annealen der Physik*, vol. 389, (1927) p. 457-484.
- [21] L. H. Thomas, « The calculation of atomic field », *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. Vol. 23*, (1927) p. 542-548.
- [22] E. Fermi, « Un methodo statistico per determinazione di alcune priorita dell'atome », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6 (1927) p. 602-607.
- [23] P. Hoenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 B864 (1964).
- [24] W. Kohn et J. Sham, *Phys. Rev.* 140 A1133 (1965).
- [25] D. Ceperley, « Ground state of the fermions one-component plasma : A Monte Carlo study in two and three dimensions », *Phys. Rev. B*, vol. 18 (1978), p. 3126-3138.
- [26] D. Ceperley et B.J. Alder, « Ground state of the electron gas by a stochastique method », *Phys. Rev. Lett. Vol. 45* (1980) p. 566-569.
- [27] J.P. Perdew and A. Zugner, « Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems », *Phys. Rev. B*, vol 23, (1981), p. 5048-5079.
- [28] S.H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis », *Can. J. Phys.*, vol. 58, (1980) p. 1200-1211.

- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 80, 891 – Published 26 January 1998.
- [31] [30] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto Garcia, Javier Junquera, Pablo Ordejon and Daniel Sanchez-Portal, the SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, J. Phys.condens.Matter 14 2745- 2779,2002.
- [32] E. Fermi dans Nouvo Cimento , 1934, volume 11,P .157.
- [33] H.Hellmann, and W.Kassatotschkin (1925) Acta Physicocochim.U.R.s.s.5, 23.