

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université 8 Mai 1945, Guelma

Faculté des Mathématiques, de l'informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière



## THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Physique de la matière condensée

---

### **Etude des propriétés magnétiques de métal/carbone et de transport dans les multicouches**

---

Présentée Par :

**Mr. Maghnaoui Ahmed**

**Devant le jury**

Président: BENNECER Badis  
Encadreur: BOUFELFEL Ahmed  
Examineurs: HAROUN Abdelhalim  
ALLEG Safia  
Invités: BAADJI Nadjib  
ZANAT Kamel

Pr. Université de Guelma  
Pr. Université de Guelma  
Pr. Université de Sétif  
Pr. Université d'Annaba  
Dr. Université de M'sila  
Dr. Université de Guelma

Année Universitaire: 2013/2014

## *Remerciements*

*En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant ; car, en vérité, Sa faveur envers moi est grande. Ensuite, je tiens à remercier mes parents, dieu a dit: « أَنْ اشْكُرْ لِي وَلِوَالِدَيْكَ إِلَيَّ الْمَصِيرُ ».*

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire de physique de l'Université de Guelma, sous la direction du Professeur Ahmed BOUFELFEL, je veux remercier tout particulièrement mon directeur de thèse.*

*J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Badis BENNECER pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse. Je veux remercier Pr. Abdelhalim HAROUN, Pr. Safia ALLEG d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens également à remercier Dr. Nadjib BAADJI et Dr. Kamel ZANAT qui ont accepté l'invitation à ma soutenance.*

*Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce modeste mémoire et à tous les frères et amis.*



## Résumé

Nous avons étudié, les propriétés électroniques et magnétiques des nanotubes semi-conducteurs de carbure de silicium (SiCNTs) de zigzag (10,0) et armchair (6,6) dopés une fois avec du bore, de l'azote ou de l'oxygène. Nous avons examiné les deux scénarios possibles où l'hôte atome X (B, N, O), remplace le silicium  $X_{Si}$ , ou l'atome de carbone  $X_C$ , dans la cellule unité. Nous avons constaté que dans le cas d'un atome de Bore remplace d'un atome de carbone annoté par  $B_C$  donne un moment magnétique de  $1 \mu_B$ /cellule dans les deux nanotubes zigzag et armchair. Ainsi, l'atome du bore remplaçant le silicium, ( $B_{Si}$ ), induit un moment magnétique de  $0,46 \mu_B$ /cellule dans le zigzag (10,0), mais pas de moment magnétique dans l'armchair (6,6). Pour la substitution de l'azote; tous les deux défauts ( $N_C$  et  $N_{Si}$ ) ont produit un moment magnétique de  $1 \mu_B$ /cellule en armchair (6,6), tandis que en zigzag(10,0),  $N_{Si}$  provoque une valeur de  $0,75 \mu_B$ /cellule, et pas de moment magnétique pour  $N_C$ . En revanche le cas de  $O_C$  et de  $O_{Si}$  n'a produit aucun moment magnétique net dans les géométries zigzag et armchair.

Dans la deuxième partie en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité en spin polarisé, nous donnons une comparaison détaillée des énergies de liaison, des positions d'équilibre et les moments magnétiques de spin de la grappe d'hématite ( $Fe_2O_3$ ) adsorbé sur la surface extérieure de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT) (8,8) métalliques. Nous avons également étudié les propriétés de transport, notamment les caractéristiques voltage-courant et le spectre de transmission dans la tension de polarisation zéro. Nos structures stables optimisées sont classées en deux groupes principaux. Dans chaque groupe il y a sept configurations. La différence entre les groupes 1 et 2, est: dans le premier, la symétrie de la grappe après l'adsorption est maintenue, alors que dans le second elle disparaît. Les énergies de liaison indiquent que la configuration la plus stable dans le groupe 1, est quand la molécule est adsorbée sur le CNT par deux atomes d'oxygène et dans le groupe 2, c'est quand la grappe est adsorbé sur le CNT par un atome de fer et un atome d'oxygène. Les moments magnétiques les plus élevés sont apparus dans les configurations, dans la quelle la longueur de liaison entre les atomes de Fer est la plus longue. Les atomes de Carbone qui liés avec l'atome de Fer ont une polarisation opposée aux atomes de Fer, et nous n'avons vu aucune polarisation de spin sur les atomes de Carbone qui liés avec les atomes d'Oxygène. Pour les propriétés de transport, la réponse du courant à la tension appliqué est une réponse non linéaire. Le

spectre de transmission calculé à la tension de polarisation zéro révèle que, la transmission du système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}(8,8)$  est diminué par rapport au SWCNT (8,8) parfait, mais reste le même au niveau de Fermi.

## Abstract

We have studied, the electronic and magnetic properties of zigzag (10,0) and armchair (6,6) semiconductor silicon carbide nanotubes (SiCNTs) doped once at the time with boron, nitrogen, and oxygen. We have looked at the two possible scenarios where the guest atom X (B, N, O), replaces the silicon XSi, or the carbon atom XC, in the unit cell. We found that in the case of one atom B@SiCNT replacing a carbon atom position annotated by BC exhibits a magnetic moment of  $1 \mu_B$  / cell in both zigzag and armchair nanotubes. Also, B replacing Si, (BSi), induce a magnetic moment of  $0.46 \mu_B$  /cell in the zigzag (10,0) but no magnetic moment in armchair (6,6). For N substitution; (NC) and (NSi) each case induce a magnetic moment of  $1 \mu_B$  /cell in armchair (6,6), while NSi give rise to  $0.75 \text{ mB}$  / cell in zigzag (10,0) and no magnetic moment for NC. In contrast the case of OC and OSi did not produce any net magnetic moment in both zigzag and armchair geometries.

Using spin polarized density functional theory we give a detailed comparison of the binding energies, equilibrium positions and spin magnetic moments of hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) cluster adsorbed on outside surface of metallic (8,8) single-wall carbon nanotube (SWCNTs), in addition, we studied the transport properties, including the current-voltage characteristics and the spectrum of the transmission at zero bias voltage. Our optimized stable structures are classified into two main groups, and in each group there are seven configurations. The difference between group 1 and 2 is in the first the symmetry of the hematite after adsorption is maintained and in the second it is lost. Binding energies indicate that the most stable configuration in the group 1 is when  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cluster adsorbed on CNT by two oxygen atoms and in the group 2 is when  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cluster adsorbed on CNT by one iron and one oxygen atom. In the latter magnetism is induced by  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to the bonding carbon atoms with the same magnetic moment direction as for Fe but for earlier case opposite direction is found. For transport properties, the current response to the voltage applied is a non-linear response. The transmission spectrum calculated at the zero voltage bias reveals that

the transmission of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SWCNT system (8.8) is reduced compared to the pristine SWCNT (8.8), but remains the same at the Fermi level.

## ملخص

باستخدام نظرية تفعيل الكثافة مع الاستقطاب، نعطي مقارنة تفصيلية لطاقت الربط، وضعيات التوازن و العزم المغناطيسي للتدور لحزمة الهيماتيت (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) مكثفة على السطح الخارجي لأنبوب الكربون المعدني أحادية الجدار (SWCNTs) (8،8) ، وبالإضافة إلى ذلك ، درسنا خصائص النقل، بما في ذلك خصائص التوتري-التيار و طيف الانتقال عند التوتري الصفر. قمنا بتصنيف الهياكل الأمثل مستقرة لدينا إلى مجموعتين رئيسيتين، وفي كل مجموعة هناك سبعة الهياكل مستقرة. الفرق بين المجموعة 1 و 2، هو أنه في المجموعة الأولى حزمة الهيماتيت تحافظ على تماثل البنية بعد الإمتزاز بينما يتم فقدان ذلك في المجموعة الثانية. الطاقات الربط تشير إلى أن التكوين الأكثر استقرارا في المجموعة 1 هو عند انتكاثف حزمة الهيماتيت (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) على CNT بواسطة ذرتين من الأكسجين وفي المجموعة 2 هو عندما تتكاثف حزمة الهيماتيت (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) على CNT بواسطة ذرة واحدة من الحديد وذرة من الأوكسجين. في المجموعة الأخيرة المغناطيسية التي تسببها حزمة الهيماتيت (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) على روابط ذرات الكربون هي لها نفس اتجاه العزم المغناطيسي بالنسبة لذرات الحديد، أما في المجموعة الأولى وجدنا الاتجاه المعاكس. بالنسبة لخصائص النقل، وجدنا أن إستجابة التيار للجهد المطبق هي إستجابة غير خطية. الطيف انتقال المحسوب عند الجهد صفر كشف ع لى أن انتقال في نظام Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SWCNT هو تناقص بشكل كبير مقارنة مع SWCNT (8.8)، ولكن هو نفسه على مستوى فيرمي في النظامين.

كما قمنا أيضا بحساب الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية للأنايبب النانوية أنصاف النواقل المشكلة من كربيد السيليكون (SiCNTs) من نوعين مختلفين: الأولى هي (0،10) ذات الخط متعرج و الثانية (6،6) على شكل كرسى. قمنا بتقوية هذه الأخيرة بواسطة ذرة واحدة في كل مرة من البورون، النيتروجين، والأكسجين. درسنا ال سيناريوهين ممكنين حيث أن الذرة الهيكلية X (O، N، B) تحل محل ذرة السيليكون X<sub>Si</sub> ، أو محل ذرة الكربون X<sub>C</sub>، في وحدة الخلية.

وجدنا أن في حالة ذرة البورون تحل محل ذرة الكربون (B<sub>C</sub>) يظهر عزم مغناطيسي قدره (1) منيوطو بور/ وحدة الخلية) في كلا النوعين من الأنايبب ( ذات ال خط متعرج و شكل كرسى). أيضا وجدنا أن في حالة ذرة البورون تحل محل ذرة السيليكون (B<sub>Si</sub>) يظهر عزم مغناطيسي قدره (0.46) منيوطو بور/ وحدة الخلية) في الأنايبب ذات الخط المتعرج بينما لا يظهر أي تمغظ

في الأنابيب ذات شكل كروي. أما في حالة الحث بواسطة ذرة النيتروجين ( $N_C$ ) و ( $N_{Si}$ ) فإنه ينتج عزم مغناطيسي قدره (1 منيطو بور/ وحدة الخلية) في كلا الحالتين في الأنابيب ذات شكل الكروي، و عزم مغناطيسي قدره (0.75 منيطو بور/ وحدة الخلية) في الأنابيب ذات ذات الخط نتج عن  $N_{Si}$  و في المقابل لم يظهر أي تمغنط ناتج عن  $N_C$ . بالنسبة للتقوية بذرة الأوكسجين هي مخالفة لما سبق تماما، حيث أنه لم يظهر أي تمغنط في كل الحالات و في كلا النوعين من الأنابيب.

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Généralités sur les nanotubes.....</b>	<b>6</b>
1.1 Les procédés de synthèse des nanotubes de carbone.....	6
1.2 Structure d'un nanotube de carbone et de carbure de silicium.....	7
1.3 La chiralité: un concept pour décrire les nanotubes.....	9
1.4 Le réseau de CNT.....	11
1.3.1 Le vecteur chiral $C_h$ , et l'angle chiral $\theta$ .....	11
1.3.2 Le vecteur de translation T.....	13
1.5 Le réseau réciproque et la zone de Brillouin de CNT.....	16

## Bibliographie

<b>2. Méthodes théoriques.....</b>	<b>26</b>
<b>2.1 Théorie du Pseudo-potentiel.....</b>	<b>26</b>
2.4.1 Introduction.....	26
2.4.4 Procédure de génération d'un pseudo-potentiel.....	28
2.4.6 Corrections non linéaires de cœur.....	32
2.4.7 Potentiel semi-local et potentiel de Kleinman–Bylander.....	33
2.4.7.1 Potentiel semi-local.....	36
2.4.7.2 Potentiel de Kleinman–Bylander.....	37
<b>2.2 Principaux concepts de transport quantique des électrons.....</b>	<b>39</b>
2.2.1 Le courant dans la mécanique quantique.....	39
2.2.2 Les régimes de transport.....	40
2.2.2.1 Régime de transport balistique.....	42
2.2.2.2 Régime de transport élastique et cohérent.....	42
2.2.2.3 Régime de transport inélastique et incohérent.....	42
2.2.3 La formule de Landauer.....	43
2.2.4 La méthode des fonctions de Green hors équilibre (NEGF).....	45
2.2.4.1 Découpage du système.....	46

2.2.4.2 Les fonctions de Green et l'auto-énergie.....	46
2.2.5 L'équation de Schrödinger et la matrice de densité.....	49
2.2.6 La réponse à une onde incidente .....	53
2.2.7 La transmission.....	54

## **Bibliographie.**

<b>3. Mise en œuvre des codes SIESTA et TranSIESTA.....</b>	<b>60</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>60</b>
<b>3.2 Le Pseudo-potentiel.....</b>	<b>61</b>
3.2.1 Création et teste d'un pseudo-potentiel.....	63
<b>3.3 Base des orbitales localisées.....</b>	<b>67</b>
3.3.1 Le nombre d'orbitales par atome (La taille « Size »).....	69
3.3.2 Rayon de coupure des orbitales « Range ».....	71
3.3.3 La forme.....	71
<b>3.4 L'Hamiltonien électronique en SIESTA.....</b>	<b>72</b>
<b>3.5 Outils pour l'étude électronique.....</b>	<b>73</b>
3.5.1 Densité électronique.....	73
3.5.2 Analyse de charge : Analyse de Mulliken.....	74
<b>3.6 L'échantillonnage de la zone de Brillouin : kgrid_cutoff.....</b>	<b>77</b>
<b>3.7 L'échantillonnage de l'espace réel : Mesh_cutoff .....</b>	<b>77</b>
<b>3.8 L'optimisation des géométries.....</b>	<b>78</b>
<b>3.9 Implémentation de la théorie NEGF.....</b>	<b>79</b>
3.9.1 Le simulateur TRANSIESTA.....	79
3.9.2 Mise en place du système pour le calcul du transport en NEGF .....	79
3.9.2.1 Calcul des électrodes.....	81
3.9.2.2 Calcul de la région de diffusion.....	81
3.9.3 Grille du contour complexe d'intégration.....	83

## **Bibliographie**

<b>4. Les propriétés magnétiques de nanotubes de carbure de silicium mono-parois dopés avec du bore, de l'azote et de l'oxygène.....</b>	<b>88</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>88</b>
<b>4.2 Méthodologie.....</b>	<b>89</b>
<b>4.3. Nanotubes parfait de SiC.....</b>	<b>91</b>
<b>4.4. Impuretés de bore dans les nanotubes de SiC.....</b>	<b>93</b>
4.4.1 Propriétés structurales.....	93
4.4.2 Propriétés électroniques magnétiques.....	95
4.4.3 Energie de formation.....	98
<b>4.5. Impuretés de nitrogène dans les nanotubes de SiC.....</b>	<b>99</b>
4.5.1 Propriétés structurales.....	99
4.5.2 Propriétés électroniques magnétiques.....	100
4.5.3 Energie de formation.....	104
<b>4.6 Impuretés d'oxygène dans les nanotubes de SiC.....</b>	<b>105</b>
4.6.1 Propriétés structurales.....	105
4.6.2 Propriétés électroniques magnétiques.....	106
4.6.3 Energie de formation.....	108

## **Bibliographie**

<b>5. Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et de transport d'une molécule d'oxyde de fer (<math>Fe_2O_3</math>) adsorbée sur le nanotube de carbone mono-paroi.....</b>	<b>111</b>
<b>5.1 Introduction.....</b>	<b>111</b>
<b>5.2 Méthode de calcul.....</b>	<b>113</b>
<b>5.3 Résultats et discussion.....</b>	<b>114</b>
5.3.1 Optimisation structurale.....	114
5.3.1.1 $\alpha-Fe_2O_3$ .....	114
5.3.1.2 $\alpha-Fe_2O_3/CNT$ : Groupe 1.....	116
5.3.1.3 $\alpha-Fe_2O_3/CNT$ : Groupe 2.....	121
5.3.2 Les propriétés magnétiques.....	125
5.3.3 Les propriétés de transport.....	130

**Bibliographie**

**Conclusion.....138**



# Introduction:

La miniaturisation continue des appareils électroniques a conduit à des progrès rapides dans la construction de dispositifs de plus en plus rapides et plus petits au cours des dernières décennies [1]. Cependant, ce processus, atteindra tôt ou tard, les limites techniques et fondamentales des matériaux semi-conducteurs actuels. C'est pourquoi les chercheurs étudient des alternatives pour construire des dispositifs de prochaine génération. Les nanotubes de carbone mono-parois (structures unidimensionnelles (quasi-) cylindrique) sont des candidats prometteurs. L'ère captivante de la science de nanomatériaux de carbone a commencé en 1991 quand les nanotubes de carbone (NTCs) ont été rapportés la première fois par Iijima [2] dans leur forme multi-parois. Après un couple d'années, He et Donald Bethune ont synthétisé les premiers nanotubes mono-paroi (SWCNT) [3, 4]. Avec une forme de cylindres creux en une ou plusieurs feuilles de graphite, les nanotubes de carbone sont généralement de plusieurs  $\mu\text{m}$  de long et environ 1 nm de diamètre. Le long de l'axe du cylindre, ils peuvent donc être considérées comme infiniment long ( $\approx 10^4$  atomes par 1  $\mu\text{m}$ ) alors que leur circonférence ne contient que de très peu d'atomes ( $\approx 20$ ). Les dérivations premières des propriétés électriques des nanotubes de carbone ont été réalisées par Saito et al. en 1992 [5]. Où un modèle de liaison forte a été appliqué à une feuille enroulée du graphène, afin de modéliser le NTCs. Ces objets nouvellement découverts sont censés avoir des propriétés physiques uniques causés par leur structure unidimensionnelle. En outre, deux nanotubes de carbone avec des diamètres égaux peuvent posséder des propriétés électroniques complètement différentes: soit métallique ou semi-conducteur cela dépend seulement de la structure géométrique individuelle [6-8]. Les nanotubes de carbone offrent des propriétés physiques remarquables tels que la capacité de conduction de la densité du courant électrique énorme jusqu'à 109 A/cm<sup>2</sup> [9, 10], ou leur résistance mécanique est extraordinaire. Le module d'élasticité de la corde de nanotube est  $\approx 1$  TPa et son module de cisaillement est d'environ 1 GPa [11, 12]. Une forte bande interdite de photoluminescence de CNT semi-conducteurs individuels [13], les propriétés de transport d'électrons [14] et des caractéristiques d'émission de champ [15] rendent ces objets très prometteurs du point de vue application d'éventuelles. Quelques dispositifs électroniques à base de nanotubes simples tels que les transistors à effet champ [16] ont été développés récemment. Quelques idées d'applications tels que les écrans à base de

nanotubes, des sources de rayons X, des lampes, des amplificateurs, et les composites électrochimiques, ont déjà été réalisés à l'échelle industrielle.

Les nanotubes magnétiques (MNTs) sont des objets intéressants technologiquement dans les recherches physiques avec de nombreuses applications prometteuses telles que les matériaux des futures générations de dispositifs nanoélectroniques à magnétisme permanent, enregistrement magnétique, et spintronics [17-19]. Les perspectives de la préparation de MNT peuvent être réalisées, en général, dans plusieurs directions. La façon la plus évidente est une synthèse des nanotubes de précurseurs magnétiques, tels que  $\text{NiCl}_2$ , [20]  $\text{FePb}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , [21]  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , [22], etc. Une autre conception possible des MNT peut être réalisée par une fonctionnalisation des nanotubes non magnétiques (NT), c'est-à-dire, par l'ingénierie de leurs propriétés magnétiques par adsorption de dopants magnétiques (de préférence par des atomes ou clusters magnétiques de métaux de transition ferromagnétiques) sur les parois extérieures des nanotubes ou par l'insertion de ces espèces à l'intérieur de leur cavité [23]. Récemment, dans la plupart des études théoriques et expérimentales, les formes fonctionnalisées de carbone nanotubes (CNT) non magnétiques ont été discutés [23-25]. Par exemple, lors d'une fonctionnalisation soi-disant exohedral [26], c'est à dire par la décoration des parois extérieures latérales de CNTs par des chaînes  $\text{Fe}_n$ , les composites magnétiques tubulaires  $\text{Fe}_n/\text{C}$ -nts sont obtenus [27]. Une vaste famille des matériaux tubulaires magnétiques est basée sur les nanotubes de carbone fonctionnalisés endohedrallement [28], qui contiennent dans leur cavité intérieure des clusters encapsulés ou des nanofils de métaux magnétiques (Fe, Mn, Co, Ni, etc, [29-31]), des alliages [ $\text{FeCo}$  et  $\text{FeNi}$  (Réf. [30])] ou des composés [métallocène, cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  (Réf. [32])]. En plus des nanotubes de carbone, de façon similaire (dopage exo- ou endohédral par des espèces magnétiques) ont été appliquées avec succès aux nanotubes de BN (ou connexes  $\text{AlN}$  et  $\text{GaN}$ ) semi-conducteurs dans la recherche de nouveau composites tubulaire magnétique [33-35]. Les possibilités pour la fabrication des nouveaux MNTs en introduisant des ions étrangers dans les parois du tube sous forme d'impuretés sont beaucoup plus rarement utilisées [36]. Dans ce cas, les impuretés sont également présentées par des atomes magnétiques, qui remplacent des atomes de la paroi du tube [37, 38], par exemple, l'aimantation des tubes de  $\text{GaN}$  dopés par Mn [37], résulte principalement de la polarisation de spin des orbitales 3d de Mn et, en plus, de l'aimantation induite dans les atomes d'azote voisins.

Dans ce document, nous discutons les différentes manières de l'ingénierie des nanotubes magnétiques, c'est-à-dire, l'aimantation de tubes non magnétiques induite soit par des impuretés magnétiques ou non magnétiques. Spécialement, les propriétés électroniques et magnétiques des nanotubes du carbure de silicium (SiCNTs) dopés avec le Bore, l'Azote et l'Oxygène. Aussi, l'étude théorique des propriétés électroniques, magnétiques, et de transport de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec une grappe (cluster) d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres. Le premier chapitre porte sur le travail bibliographique et regroupe les connaissances actuelles sur les nanotubes de carbone. La première partie est consacrée aux différentes formes allotropiques du carbone. Nous avons mis l'accent particulièrement sur la structure de graphène car elle est à l'origine de la structure des nanotubes. Dans la seconde partie, nous exposons brièvement la structure et les procédés de synthèse des NTs de carbone. Le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail et les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) sont exposés dans le deuxième chapitre. Dans le premier temps, nous allons étudier les techniques de simulation atomistique, et en particulier la théorie de la fonctionnelle de densité, qui est utilisée dans ce travail. Par la suite, les approximations du terme d'échange corrélation couramment utilisées y sont recensés. Enfin, nous présentons le concept du pseudopotentiel. Dans le chapitre 3, nous présentons le code SIESTA, utilisé pour effectuer nos calculs d'énergie totale. Nous expliquons brièvement quelques-uns des principes fondamentaux de SIESTA et comment nous avons construit l'ensemble de base pour chaque atome dans notre système.

Les deux derniers chapitres sont consacrés aux résultats. Dans le quatrième chapitre les propriétés électroniques et magnétiques de nanotubes de carbure de silicium dopé avec le Bore, l'Azote et l'Oxygène sont abordées. Dans le cinquième chapitre, les principaux résultats obtenus pour le système composé d'un nanotube de carbone et une grappe d'hématite de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont présentés et expliqués en détail. Les résultats de ces systèmes sont abordés en trois temps. Dans un premier temps les propriétés géométriques du système sont présentées, puis dans un second temps les propriétés électroniques et magnétiques sont décrites et finalement nous présenterons les propriétés de transport.

Finalement, une conclusion générale est proposée en fin de travail pour faire le point sur les résultats présentés dans notre thèse.

## Bibliographie

- [1] P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos. *Nature*, 2(10):605, 2007.
- [2] S. Iijima. *Nature* 354, 56 (1991).
- [3] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. *Nature*, 363(6430):603, 1993.
- [4] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. *Nature*, 363(6430):605, 1993.
- [5] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus. *Applied Physics Letters*, 60(18):2204, 1992.
- [6] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem B* 104, 2794 (2000).
- [7] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* 391, 59 (1998).
- [8] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature* 391, 62 (1998) .
- [9] M. Radosavljević, J. Lefebvre, and A. T. Johnson. *Phys. Rev. B* **64**, 241307 (R) (2001).
- [10] S.-B. Lee, K. B. K. Teo, L. A. W. Robinson, A. S. Teh, M. Chhowalla, *et al. Journal of Vacuum Science and Technology B* **20**, 2773 (2002).
- [11] J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, *et al. Phys. Rev. Lett.* **82**, 944 (1999).
- [12] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. *Nature* **381**, 678 (1996).
- [13] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman. *Science* **297**, 2361 (2002).
- [14] S. B. Cronin, R. Barnett, M. Tinkham, S. G. Chou, O. Rabin, M. S. Dresselhaus, *et al. Appl. Phys. Lett.* **84**, 2052 (2004).
- [15] G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, and W. I. Milne. *Nanotechnology* **13**, 1 (2002).
- [16] P. Avouris. *Acc. Chem. Res.* **35**, 1026 (2002).
- [17] I. Zutic, J. Fabian, and S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [18] L. Fu, L. Cao, Y. Liu, and D. Zhu, *Adv. Colloid Interface Sci.* **111**, 133 (2004).
- [19] G. Lu, P. Chang, and Z. Fan, *Mater. Sci. Eng., R.* **52**, 49 (2006).

- [20] Y. R. Hacoheh, R. Popovitz-Biro, E. Grunbaum, Y. Prior, and R. Tenne, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) **14**, 1075 (2002); Y. R. Hacoheh, R. Popovitz-Biro, Y. Prior, S. Gemming, G. Seifert, and R. Tenne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1644 (2003).
- [21] Y. C. Sui, R. Skomski, K. D. Sorge, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **95**, 7151 (2004).
- [22] T. Li, Sh. Yang, L. Huang, B. Gu, and Y. Du, *Nanotechnology* **15**, 1479 (2004).
- [23] S. Ciraci, S. Dag, T. Yildirim, O. Gulseren, and R. T. Senger, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R901 (2004).
- [24] M. Burghard, *Surf. Sci. Rep.* **58**, 1 (2005).
- [25] A. Hirsch and O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **245**, 193 (2005).
- [26] G. G. Wildgoose, C. E. Banks, and R. G. Compton, *Small* **2**, 182 (2006).
- [27] S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Micro-electron. J.* **34**, 481 (2004).
- [28] Y. Hu, O. A. Shenderova, Z. Hu, C. W. Padgett, and D. W. Brenner, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 1847 (2006).
- [29] C.-K. Yang, J. Zhao, and J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257203 (2003).
- [30] H. Terrones, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, J. A. Rodríguez-Manzo, A. Zamudio, A. L. Elías, and M. Terrones, *Solid State Sci.* **8**, 303 (2006), and references therein.
- [31] Y.-L. Mao, X.-H. Yan, and Y. Xiao, *Nanotechnology* **16**, 3092 (2005).
- [32] S. Karmakar, S. M. Sharma, P. V. Teredesai, and A. K. Sood, *Phys. Rev. B* **69**, 165414 (2004).
- [33] D. Golberg, F.-F. Xu, and Y. Bando, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **76**, 479 (2003).
- [34] H. J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, *New J. Phys.* **7**, 39 (2005).
- [35] N. Koia, T. Okua, and M. Nishijima, *Solid State Commun.* **136**, 342 (2005).
- [36] R. Q. Wu, G. W. Peng, L. Liu, and Y. P. Feng, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 559 (2006).
- [37] S. Hao, G. Zhou, J. Wu, W. Duan, and B.-L. Gu, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 47 (2005).
- [38] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **73**, 205320 (2006).

# Chapitre 1

## Généralités sur les nanotubes

### 1.1 Les procédés de synthèse des nanotubes de carbone:

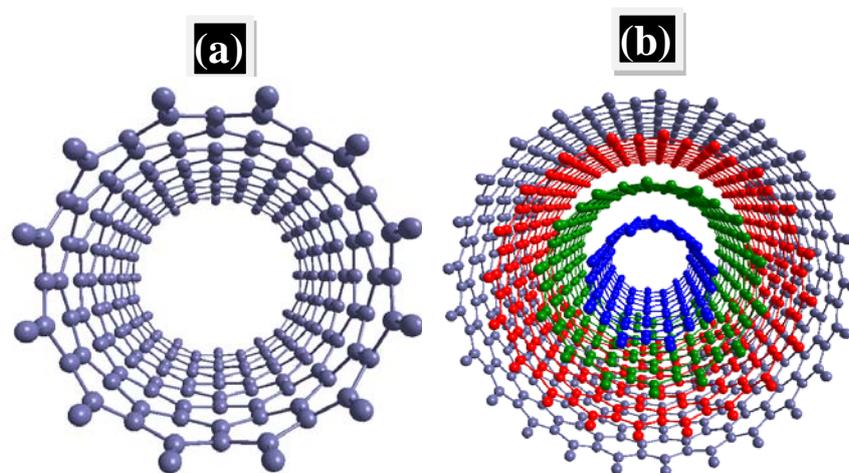
Les propriétés physiques étonnantes des nanotubes de carbone, tant au point de vue électronique que de la résistance mécanique, ont suscité un nombre de recherche croissant en ce qui concerne les procédés de synthèse. Depuis leur découverte, différentes techniques ont été développées, ces techniques sont classées en deux grandes catégories, dans la première; sont regroupées les techniques à haute température ( $T > 3000^{\circ}\text{C}$ ). Ces méthodes de hautes températures ont été les premières méthodes développées depuis la découverte des nanotubes de carbone par Iijima en 1991 [1]. En effet, les échantillons qu'il avait observés avaient été produits par arc électrique. Par la suite de nombreuses équipes de chercheurs ont réussi à produire ces nanotubes par d'autres techniques haute température comme l'ablation laser [1] ou la voie solaire [2]. Les conditions de synthèse ont été optimisées afin d'améliorer le rendement. Ces études ont aussi montré, dans tous les cas, que la présence de catalyseur métallique était nécessaire à la production des nanotubes de carbone monofeuillets, contrairement au cas des nanotubes multifeuillets. Ces techniques hautes températures sont basées sur la condensation d'atomes de carbone générés par l'évaporation d'une source de carbone sous forme solide (graphite). Les températures mises en jeu sont de l'ordre de 3000-4000°C ou plus, et sont proches de la température de sublimation du graphite.

Dans la deuxième catégorie; on retrouve les techniques à moyenne température ( $200^{\circ}\text{C} < T < 1200^{\circ}\text{C}$ ). Ces méthodes semblent prometteuses pour la production de nanotubes de haute qualité et à grande échelle. De plus, le contrôle de la croissance par CVD (Déposition Chimique en phase Vapeur) sur des substrats présentant des motifs permet la croissance localisée d'architectures de nanotubes et de dispositifs intégrés utiles pour des caractérisations fondamentales et des applications potentielles des nanotubes. Les méthodes CVD ont été utilisées avec succès depuis plus de 30 ans pour la synthèse de fibres de carbone et de filaments de carbone avant d'être aujourd'hui utilisées pour la synthèse de nanotubes. Ces techniques sont largement employées pour la synthèse des nanotubes de carbone multifeuillets, mais aussi pour la synthèse de nanotubes de carbone mono-feuillets.

Pour avoir de plus amples détails sur les techniques de synthèse des nanotubes de carbone, voir mon mémoire du magistère, où nous avons effectué une étude détaillée sur la préparation des nanotubes de carbone par la méthode CVD [3].

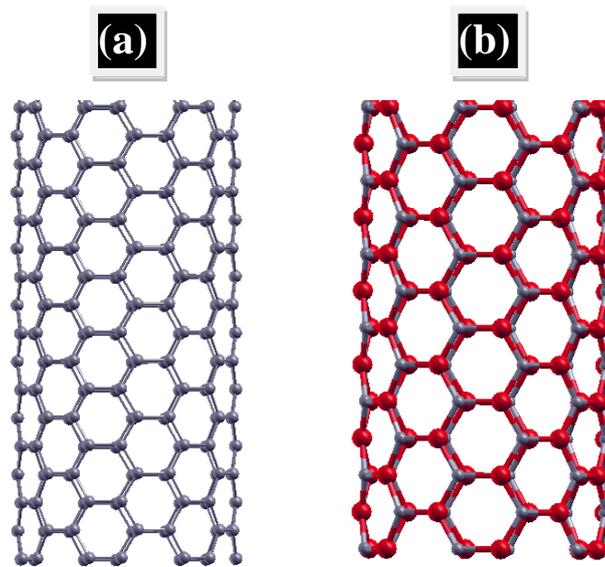
## 1.2 Structure d'un nanotube de carbone et de carbure de silicium

Grâce à une étude en microscopie électronique des sous-produits de la synthèse de fullerènes, Iijima découvre, en 1991, les nanotubes de carbone (CNTs) [4]. Les nanotubes de carbone sont des molécules constituées de carbone pur. Ils peuvent être considérés comme une feuille de graphite qui a été roulée dans un tube transparent. Il existe deux familles de nanotubes de carbone, à savoir CNT à mono-paroi (SWCNT) et CNT multi-parois (MWCNT), tel qu'illustré à la figure 1.1.



**Figure 1.1** : Exemples de structures de nanotubes de carbone. (a) nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT), et (b) nanotubes de carbone multi-paroi (MWCNT).

Un CNT mono-paroi est une structure cylindrique creuse d'atomes de carbone avec un diamètre qui varie entre 0,5 à 5 nm et des longueurs de l'ordre de micromètres à un centimètre. MWCNT est une structure semblable à un CNT à mono-paroi mais présente de multiples parois cylindriques, imbriquées et concentriques. L'espacement entre les parois est comparable à la distance entre les couches de graphite, d'environ 0,34 nm. De manière analogue, un nanotube de carbure de silicium (SiCNT) peut être décrit comme l'enroulement d'une ou plusieurs feuilles de SiC (forme hexagonale) comme le montre dans la Figure 1.2.



**Figure 1.2 :** Schéma représentatif de: (a) nanotubes de carbone (CNT), et (b) nanotubes de carbure de silicium (SiCNT) mono-paroi.

Un nanotube est ainsi un nano-objet essentiellement unidimensionnel. De la même manière que dans les nanostructures de semiconducteurs comme les puits, les fils et les boîtes quantiques, les électrons dans les nanotubes se trouvent confinés. Leur mouvement est restreint à l'espace à deux dimensions que constitue le cylindre de graphène. En outre, les fonctions d'onde électroniques sont nécessairement périodiques le long de la circonférence, ce qui conduit à une quantification du vecteur d'onde selon la direction orthoradiale. A l'inverse, le vecteur d'onde est quasi-continu à l'échelle de la première zone de Brillouin, car la longueur du nanotube est grande devant le diamètre. La longueur ne joue donc pas de rôle dans les propriétés électroniques.

De nombreuses propriétés des nanotubes peuvent être dérivées de celles du graphène, en particulier la structure de bandes. Leur structure géométrique est décrite dans la base des vecteurs définissant le maillage hexagonal du graphène. Mais le confinement quantique confère aux nanotubes leurs propriétés particulières, foncièrement différentes du graphène.

### **1.3 La chiralité: un concept pour décrire les nanotubes**

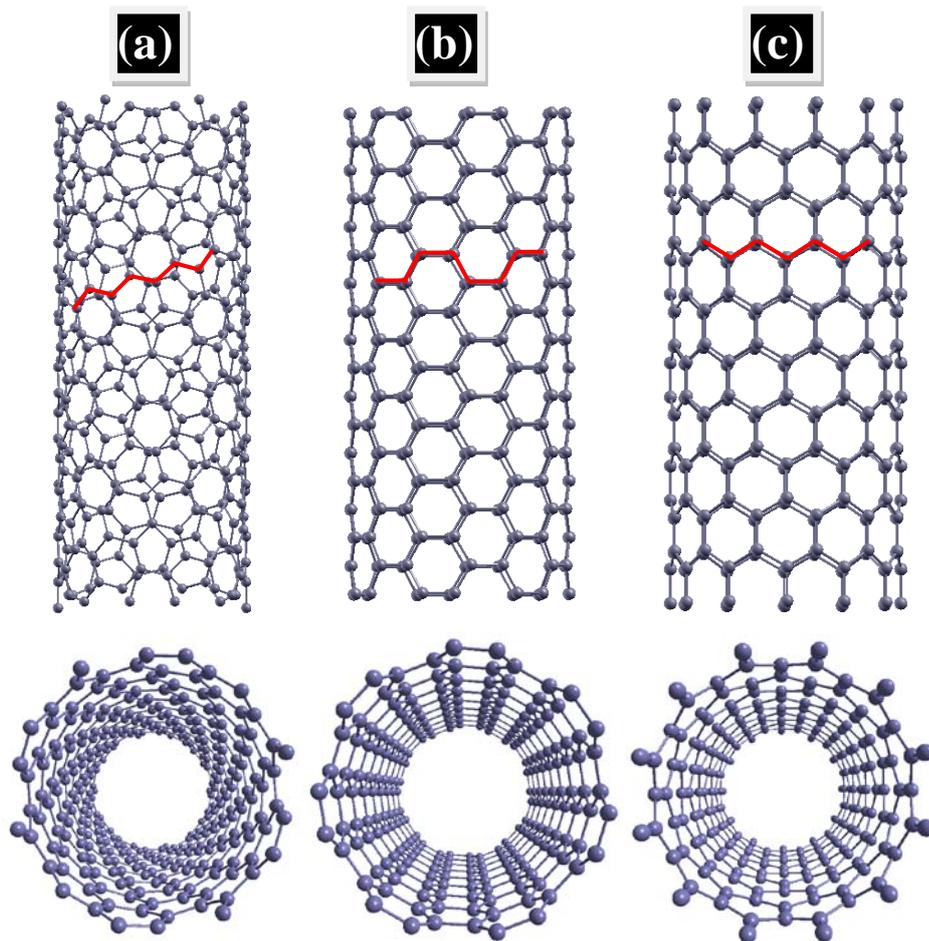
La chiralité est le concept clé utilisé pour identifier et décrire les différentes configurations des nanotubes de carbone (CNTs) et leur structure de bande électronique qui en résulte. Comme le concept de chiralité est d'une importance fondamentale et souvent peu familier aux ingénieurs <sup>1</sup>, prenons un moment pour introduire le concept de chiralité avant de discuter de la façon dont il est appliqué pour décrire la structure CNT. Le terme « chiralité » est dérivé du terme grec pour la main, et il est utilisé pour décrire la symétrie de réflexion entre un objet et son image de miroir <sup>2</sup>. Formellement, un objet chiral est un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir, et inversement, un objet achiral est un objet qui est superposable à son image dans un miroir.

Par exemple, considérons la main gauche, son image de miroir est la main droite et nous constatons qu'il n'est pas possible de superposer les deux mains ou les images telles que toutes les caractéristiques coïncident avec précision. Par conséquent, la main de l'homme est un objet chiral. Maintenant, considérons un cercle comme un autre exemple, son image de miroir est aussi un cercle identique qui se superpose exactement au-dessus de l'image d'origine. Par conséquent, un cercle est un objet achiral. Dans une utilisation générale, la chiralité est invoquée pour mettre en évidence la présence ou l'absence de symétrie miroir qui est très utile à la compréhension des phénomènes. Comprendre le concept de chiralité est essentiel, car il est utilisé pour classer la structure physique et électronique des nanotubes de carbone.

---

<sup>1</sup> chiralité (ou impartialité) a été définie par Lord Kelvin en 1884 pour décrire la symétrie de réflexion de molécules. Il s'agit d'un concept largement utilisé dans la chimie, la physique des particules, et dans l'étude des groupes de symétrie dans les sciences mathématiques.

<sup>2</sup> Soins doivent être pris lors de l'examen de l'image miroir d'un objet en ce qui concerne la chiralité. Pour l'exemple de la main gauche, le plan contenant la main doit être perpendiculaire à la glace.



**Figure 1.3:** Vue de côté et vue de dessus de: (a) un nanotube chirale, (b) un nanotube de structure chaise, et (c) un nanotube de structure zigzag.

Les nanotubes de carbone qui sont superposables à leur image de miroir propres sont classés comme des nanotubes de carbone achiraux, et tous les autres nanotubes qui ne sont pas superposables sont classés comme des nanotubes de carbone chiraux. Pour être plus clair, les nanotubes de carbone à mono-paroi sont soit chiraux ou achiraux. En outre, les CNT achiraux sont encore classés comme des CNTs chaise ou des CNTs zigzag, selon la géométrie de la coupe circulaire de nanotube. Pour résumer brièvement, il ya trois types de CNTs mono-paroi: CNTs chiraux CNTs chaise, et CNTs zigzag, dont les deux derniers sont achiraux et leur symétrie rend souvent plus facile à explorer et d'obtenir un aperçu plus large. Les trois types de CNTs mono-paroi et leurs géométries de la section transversale associé sont montrés dans la Figure 1.3.

## 1.4 Le réseau de CNT

En raison de la relation étroite entre la structure microscopique des nanotubes de carbone et de graphène<sup>3</sup>, les tubes sont habituellement classés en termes de vecteurs de réseau de graphène. Dans les sections suivantes nous montrons que par cette référence au graphène de nombreuses propriétés des nanotubes de carbone peuvent être dérivées.

Nous avons introduit le concept de chiralité pour classer les différents types de CNTs dans la section précédente, mais il n'est pas clair pourquoi les CNTs arrangés pour former une géométrie chiral ou achiral. Heureusement, il est en fait assez facile de comprendre l'origine des différents types de CNT en considérant qu'un CNT résulte d'un pliage ou emballage d'une feuille de graphène. Pour voir comment s'effectue l'opération de pliage, nous commençons de la maille directe du graphène, puis on définit une construction mathématique qui plie la maille de graphène dans un CNT. De plus, cette construction mathématique de pliage mène directement à déterminer exactement la maille primitive de nanotubes de carbone, qui est l'information requise afin d'obtenir la structure de bande de CNT. Il est très important de garder à l'esprit que le pliage du graphène pour former un CNT est tout simplement une idée pratique conceptuelle pour étudier les propriétés de base de nanotubes de carbone. En réalité, les CNT croissent naturellement comme une structure cylindrique, souvent à l'aide d'un catalyseur, qui n'implique pas de pliage de graphène dans n'importe quel sens physique.

Le CNT est caractérisé par trois paramètres géométriques, le vecteur chiral  $C_h$ , l'angle chiral  $\theta$ , et le vecteur de translation  $T$ , comme le montre la Figure 1.4.

### 1.4.1 Le vecteur chiral $C_h$ , et l'angle chiral $\theta$ :

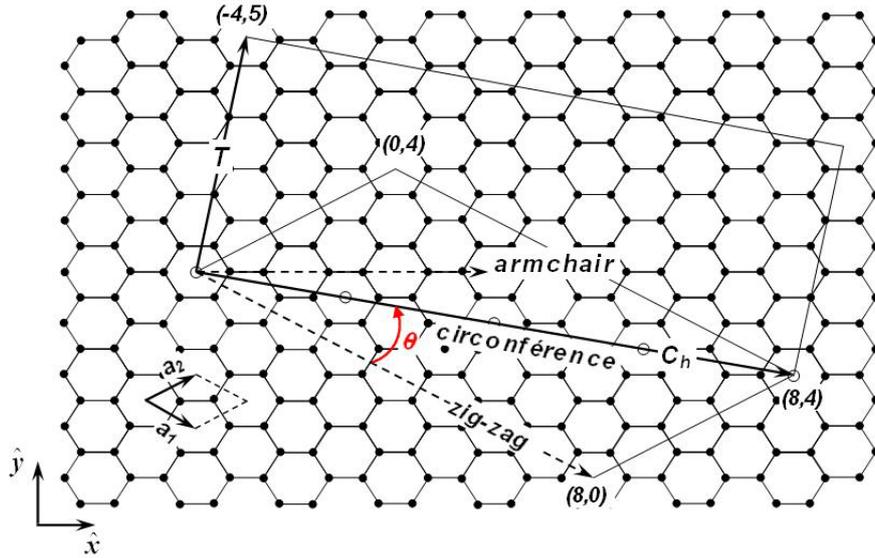
La Figure 1.4 montre la maille en nid d'abeille du graphène et les vecteurs de la maille élémentaire  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ , défini sur un plan avec les vecteurs unitaires  $\hat{x}$  et  $\hat{y}$ .

$$\mathbf{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (1.1)$$

La cellule unitaire est engendré par les deux vecteurs  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  et contient deux atomes de carbone dans les positions  $\frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$  et  $\frac{2}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$ , où les vecteurs de base de longueur  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a = 2.46\text{\AA}$  et forment un angle de  $60^\circ$ .

---

<sup>3</sup> Le Graphène est une seule couche de graphite bidimensionnel.



**Figure 1.4:** Le réseau du graphène en nid d'abeille avec les vecteurs du réseau  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ . Le vecteur chiral  $\mathbf{C}_h = 8\mathbf{a}_1 + 4\mathbf{a}_2$  du tube (8,4) est représenté avec les 4 points de la maille de graphène indiqués par des cercles, le premier et le dernier coïncident si la feuille est enroulée. Perpendiculairement à  $\mathbf{C}_h$  est l'axe  $z$  du tube, la période minimale de translation est donnée par les vecteurs  $\mathbf{T} = -4\mathbf{a}_1 + 5\mathbf{a}_2$ . Les vecteurs  $\mathbf{C}_h$  et  $\mathbf{T}$  forment un rectangle, qui est la cellule unitaire du tube, s'il est roulé le long de  $\mathbf{C}_h$  dans un cylindre. Les modèles de zigzag et de chaise sont le long du vecteur chiral de tubes zigzag et armchair, respectivement.

Dans les nanotubes de carbone, la feuille de graphène est enroulée de telle sorte qu'un vecteur de réseau de graphène  $\mathbf{C}_h$  devient la circonférence du tube, et leur formule générale est:

$$\mathbf{C}_h = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 \quad (1.2).$$

Ce vecteur circonférentiel  $\mathbf{C}_h$ , qui est généralement désigné par le couple d'entiers  $(n_1, n_2)$ , est appelé le vecteur chiral et définit uniquement un tube particulier. Nous verrons au-dessous que nombreuses propriétés des nanotubes, comme leur structure de bande électronique ou la symétrie, varient considérablement avec le vecteur chiral, même pour les tubes qu'ont le même diamètre et la même direction du vecteur chiral, par exemple, le tube (10,10) contient 40 atomes dans la maille élémentaire et est métallique; et le tube le plus proche (10,9) avec 1084 atomes dans la maille élémentaire est un tube semi-conductrice.

Dans la Figure 1.4, le vecteur chiral  $\mathbf{C}_h = 8\mathbf{a}_1 + 4\mathbf{a}_2$  d'un tube (8,4) est représenté. Les cercles indiquent les quatre points sur le vecteur chiral qui sont des vecteurs de réseau de graphène; le premier et le dernier cercle coïncident si la feuille est enroulée sur lui-même. Le nombre de points du réseau sur le vecteur chiral est donnée par le plus grand commun diviseur de  $n$  de

$(n_1, n_2)$ , où  $\mathbf{C}_h = n(\frac{n_1}{n}\mathbf{a}_1 + \frac{n_2}{n}\mathbf{a}_2) = n\mathbf{C}'_h$  est un multiple d'un autre vecteur de réseau de graphène  $\mathbf{C}'_h$ .

La direction du vecteur chiral est mesurée par l'angle chiral  $\theta$ , qui est défini comme l'angle entre  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{C}_h$ . L'angle chiral  $\theta$  peut être calculée de:

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{C}_h}{|\mathbf{a}_1| \cdot |\mathbf{C}_h|} = \frac{2n_1 + n_2}{2\sqrt{n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2}} \quad (1.3)$$

Pour chaque tube avec  $\theta$  entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$  il existe un tube équivalent avec  $\theta$  entre  $30^\circ$  et  $60^\circ$ , mais l'hélicité de points de réseau de graphène autour du tube change de droite à hélicité gauche. En raison de la symétrie sextuple de rotation du graphène, pour tout vecteur chiral il existe un autre équivalent avec  $\theta \leq 60^\circ$ . Nous allons donc nous limiter au cas  $n_1 \geq n_2 \geq 0$  (or  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ ). Les tubes du type  $(n, 0)$  c.à.d. ( $\theta = 0$ ) sont appelés tubes zig-zag, car ils présentent un motif zig-zag le long de la circonférence, voir Figure 1.4. Les tubes  $(n, n)$  sont appelés tubes chaise; leur angle chiral est  $\theta = 30^\circ$ . Les deux tubes, zig-zag et chaise sont des tubes achiraux, contrairement aux tubes chiraux généraux.

La géométrie du réseau graphène et le vecteur chiral du tube déterminent ses paramètres structuraux comme la cellule unitaire, le diamètre, et le nombre de ses atomes de carbone, ainsi que la taille et la forme de la zone de Brillouin. Le diamètre du tube est donné par la longueur du vecteur chiral:

$$d = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2} = \frac{a}{\pi} \sqrt{N} \quad (1.4)$$

Avec  $N = n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2$ .

### 1.4.2 Le vecteur de translation $\mathbf{T}$ :

Afin de déterminer la maille primitive du CNT, nous devons considérer le vecteur de translation qui définit la périodicité du réseau le long de l'axe tubulaire. Géométriquement,  $\mathbf{T}$  est le plus petit vecteur du réseau du graphène perpendiculaire au  $\mathbf{C}_h$ . Comme on peut le voir à la Figure 1.4  $\mathbf{T} = (-4, 5)$ . Le vecteur de translation pour tous les nanotubes zigzag peut être visuellement déduit que  $\mathbf{T} = (1, -2)$ . De même, pour tous les nanotubes chaise, le vecteur de translation est  $\mathbf{T} = (1, -1)$ . D'une façon générale, le vecteur de translation peut être calculé à

partir de la condition d'orthogonalité  $C_h \cdot \mathbf{T} = 0$ . Soit  $\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2$ , où  $t_1$  et  $t_2$  sont des entiers. Par conséquent:

$$C_h \cdot \mathbf{T} = t_1(2n_1 + n_2) + t_2(n_1 + 2n_2) = 0 \quad (1.5)$$

La détermination de la solution acceptable pour  $t_1$  et  $t_2$  nécessite un jeu subtil impliquant l'analyse mathématique et la perspicacité visuelle. Il ya deux directions orthogonales ( $\pm 90^\circ$ ) relier  $\mathbf{T}$  à  $C_h$ , et la solution pour l'une ou l'autre direction mène à une solution équivalente pour le vecteur de translation. Restreignons le sens à  $+90^\circ$  comme le montre dans la Figure 1.4. Ensuite, selon la définition de l'orientation des vecteurs de réseau  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ ,  $t_1$  doit être un entier positif et  $t_2$  doit être un entier négatif pour que  $\mathbf{T}$  soit perpendiculaire à  $C_h$ . Avec cet aperçu, un ensemble de nombres entiers satisfont l'Éq. (1.5) est  $(t_1, t_2) = (2n_2 + n_1, -2n_1 - n_2)$ . Cependant, une réflexion plus approfondie révèle qu'il existe plusieurs ensembles de nombres entiers qui sont également des solutions de l'Éq. (1.5). Par exemple, considérons un CNT (8, 2),  $(t_1, t_2) = (12, -18)$  est une solution, aussi sont  $(t_1, t_2) = (12, -18)/2$ ,  $(t_1, t_2) = (12, -18)/3$ , et  $(t_1, t_2) = (12, -18)/6$ . La solution acceptable qui conduit au vecteur de translation le plus court est  $(t_1, t_2) = (12, -18)/6 = (2, -3)$ , où le facteur de 6 est le plus grand diviseur commun de 12 et 18. Par conséquent, la solution acceptable pour l'Éq. (1.5) est

$$\mathbf{T} = (t_1, t_2) = \left( \frac{2n_2 + n_1}{gd}, -\frac{2n_1 + n_2}{gd} \right) \quad (1.6)$$

où  $gd$  est le plus grand diviseur commun de  $2n_2 + n_1$  et  $2n_1 + n_2$ . La longueur du vecteur de translation est

$$|\mathbf{T}| = T = \frac{\sqrt{3}|C_h|}{gd} = \frac{\sqrt{3}\pi d_t}{gd} \quad (1.7)$$

Les vecteurs chiral et translation définir la maille primitive du CNT, qui est un cylindre de diamètre  $d_t$  et de longueur  $T$ . Des résultats auxiliaires qui sont utiles notamment pour le calcul de la surface de la cellule unitaire CNT, le nombre d'hexagones par maille, et le nombre d'atomes de carbone par maille. La surface de la cellule unitaire primitive de CNT est l'aire du rectangle défini par les vecteurs  $C_h$  et  $\mathbf{T}$ ,  $|C_h \times \mathbf{T}|$ . Le nombre d'hexagones par maille  $N$  est l'aire de surface divisée par la surface d'un hexagone:

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2)}{gd} = \frac{2|\mathbf{C}_h|^2}{a^2 gd} \quad (1.8)$$

Ceci simplifie à  $N = 2n$  pour les deux nanotubes zigzag et chaise. Puisqu'il ya deux atomes de carbone par hexagone, il y a un total de  $2N$  atomes de carbone dans chaque cellule unitaire de CNT. Un résumé des paramètres géométriques et les équations associées pour les nanotubes CNT sont énumérés dans le Tableau 1.1.

**Tableau 1.1:** Tableau des paramètres et les équations associées pour CNTs. Les vecteurs primitifs de base  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  sont définies selon l'équation. (1.1). cCNT signifie CNT chirale, aCNT pour le CNT chaise, et zCNT pour le CNT zigzag.

Symbole	Nom	cCNT	aCNT	zCNT
$\mathbf{C}_h$	vecteur chiral	$\mathbf{C}_h = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 = (n_1, n_2)$	$\mathbf{C}_h = (n_1, n_2)$	$\mathbf{C}_h = (n_1, 0)$
$C_h$	longueur du vecteur chiral	$C_h =  \mathbf{C}_h  = a\sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2}$	$C_h = a\sqrt{3}n$	$C_h = an$
$d_t$	diamètre	$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2}$	$d_t = \frac{an}{\pi} \sqrt{3}$	$d_t = \frac{an}{\pi}$
$\theta$	angle chiral	$\cos \theta = \frac{2n_1 + n_2}{2\sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2}}$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 0^\circ$
$gd$	grand diviseur commun	$gd \equiv \text{gcd}(2n_2 + n_1, 2n_1 + n_2)$	$gd = 3n$	$gd = n$
$\mathbf{T}$	vecteur de translation	$\mathbf{T} = \frac{2n_2 + n_1}{gd} \mathbf{a}_1 - \frac{2n_1 + n_2}{gd} \mathbf{a}_2$	$\mathbf{T} = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$	$\mathbf{T} = \mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2$
$T$	longueur du vecteur de translation	$T =  \mathbf{T}  = \frac{\sqrt{3}C_h}{gd}$	$T = a$	$T = a\sqrt{3}$
$N$	nombre d'hexagones/maille	$N = \frac{2C_h^2}{a^2 gd}$	$N = 2n$	$N = 2n$

## 1.5 Le réseau réciproque et la zone de Brillouin de CNT

Une manière élémentaire à voir l'existence d'un réseau réciproque est de rappeler que les nombres, les fonctions, et les matrices ont tous des équivalents réciproques, généralement liés par  $[X^{-1}] \cdot [X] = 1$ , où  $X$  peut symboliser des nombre, fonctions et matrices et  $[X^{-1}]$  est l'équivalent réciproque. De même, l'espace temporel a le domaine fréquentiel comme son réciproque, et le réseau direct (ce qui n'est rien de plus qu'un espace de position avec une périodicité) a le réseau réciproque a son équivalent réciproque. Le réseau réciproque satisfait la relation de base :

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (1.9)$$

où  $\mathbf{K}$  est l'ensemble des vecteurs d'onde qui déterminent les positions des points du réseau réciproque, et  $\mathbf{R}$  est le vecteur position de réseau de Bravais. Dans l'espace de trois dimensions (3D) les vecteurs primitifs du réseau réciproque ( $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ , et  $\mathbf{b}_3$ ) sont déterminés à partir des vecteurs primitifs de la maille directe:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{a_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{a_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{a_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (1.10)$$

Cependant, nous nous intéressons à l'espace de deux dimensions (2D) pour la description du réseau du graphène et des nanotubes de carbone. Pour calculer les vecteurs du réseau réciproque à deux dimensions, considérons un plan de 2D défini par les vecteurs  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ , les vecteurs réciproques correspondants sont  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$ .

Au départ, nous pourrions être tentés de simplement mettre  $\mathbf{a}_3 = 0$ , mais le résultat n'a pas de sens (le dénominateur de l'Éq. (1.10) s'annule). Pour résoudre ce dilemme, nous devons repenser que le sens deux dimensions signifie mathématiquement. Géométriquement, toute la matière existe dans un espace de 3D indépendamment du fait que la matière est une molécule maigre ou une montagne gigantesque. Pour le plan 2D d'intérêt, l'approximation de disparition d'épaisseur implique que les vecteurs  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  ont des composantes nulles dans la troisième dimension. En outre, le vecteur  $\mathbf{a}_3$  n'existe que dans la troisième dimension, c'est à dire il est fini dans la troisième dimension, mais disparaît dans les autres dimensions. Imposer ces conditions à l'Éq. (1.10) permet de la réécrire à deux dimensions en utilisant des opérateurs de vecteur:

$$b_1 = 2\pi \frac{R_{90}(a_2)}{\det(a_1, a_2)}, \quad b_2 = 2\pi \frac{R_{90}(-a_1)}{\det(a_1, a_2)} \quad (1.11)$$

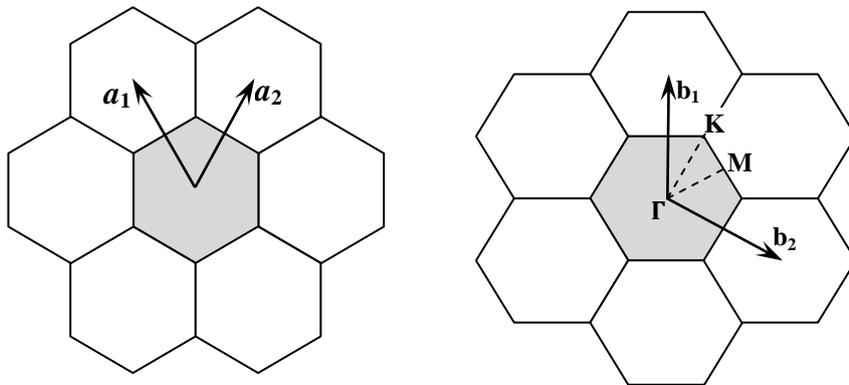
où  $R_{90}$  est un opérateur de rotation qui fait tourner le vecteur dans le sens des aiguilles d'une montre par  $\pi/2$  (par exemple, si le vecteur  $V = v_1\hat{x} + v_2\hat{y}$ , donc  $R_{90}(\pm V) = \pm(v_2\hat{x} - v_1\hat{y})$ ) et  $\det$  est le déterminant, qui est géométriquement l'aire du parallélogramme formé par  $a_1$  et  $a_2$ , et sert de facteur de normalisation. De l'opérateur de rotation, il est évident que les vecteurs primitifs du réseau réciproque sont normaux ou parallèles aux vecteurs primitifs du réseau directs, correspondant à  $b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij}$ , ( $\delta_{ij} = 1$  si et seulement si  $i=j$ , et  $\delta_{ij} = 0$  si  $i \neq j$ ).

Considérons le réseau hexagonal de 2D pour démontrer la construction du réseau réciproque et la première zone de Brillouin. Le réseau hexagonal dans l'espace direct et la maille de Wigner-Seitz associé sont présentés dans la Figure 1.5a.

Les vecteurs primitifs du réseau réciproque peuvent être calculés à partir de vecteurs primitifs de réseau direct de la relation (1.1):

$$b_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad b_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.12)$$

Le réseau réciproque résultant généré par  $b_1$  et  $b_2$  et la première zone de Brillouin associés sont présentés dans la Figure 1.5b. La maille de Wigner-Seitz et la première zone de Brillouin sont des hexagones. Il est clairement visible de la figure que le réseau réciproque et la première zone de Brillouin sont tournés de  $90^\circ$  par rapport à la maille directe.



**Figure 1.5:** (a) Le réseau hexagonal et la maille de Wigner-Seitz (gris hexagone) du graphène. (b) Le réseau réciproque correspondant, la première zone de Brillouin (gris hexagone), et les points de haute symétrie.

Compte tenu de la maille primitive de nanotubes de carbone développés dans la section précédente, nous sommes maintenant en mesure de construire le réseau réciproque et la zone de Brillouin de CNT. L'accent sera principalement mis sur la première zone de Brillouin, qui contient les valeurs uniques des vecteurs d'onde permis et les énergies. D'une manière analogue à la voie suivie dans la section précédente pour construire la structure physique de CNT à partir du réseau hexagonal du graphène, nous allons découvrir que la zone de Brillouin de nanotubes de carbone est composé d'une série de coupes ou des lignes coupées du réseau réciproque du graphène. Les vecteurs de base du réseau réciproque graphène sont:

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.13)$$

Les vecteurs d'onde définissant la première zone de Brillouin de CNT sont les inverses des vecteurs primitifs de maille donnés par la condition de réciprocity mentionné au dessus l'Éq. (1.9):

$$e^{i(\mathbf{K}_a + \mathbf{K}_c) \cdot (\mathbf{C}_h + \mathbf{T})} = 1 \quad (1.14)$$

Où  $\mathbf{K}_a$  est le vecteur du réseau réciproque le long de l'axe de nanotubes et  $\mathbf{K}_c$  est le long de la direction circonférentielle, les deux données en termes des vecteurs de base de réseau réciproques de graphène ( $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ ). L'Éq. (1.14) se simplifie en:

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_c = 2\pi, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_c = 0, \quad (1.15)$$

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_a = 0, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_a = 2\pi. \quad (1.16)$$

Utilisant les expressions de  $\mathbf{C}_h$ ,  $\mathbf{T}$  et  $\mathbf{N}$  dans le Tableau 1.1, les vecteurs d'onde peuvent être dérivés algébriquement:

$$\mathbf{K}_a = \frac{1}{N} (n_2 \mathbf{b}_1 - n_1 \mathbf{b}_2), \quad (1.17)$$

$$\mathbf{K}_c = \frac{1}{N} (-t_2 \mathbf{b}_1 + t_1 \mathbf{b}_2). \quad (1.18)$$

Les longueurs des vecteurs d'onde du réseau réciproque sont inversement proportionnelles aux dimensions du réseau de CNT, c.-à-d.  $\mathbf{K}_a = \frac{2\pi}{\mathbf{T}}$  et  $\mathbf{K}_c = \frac{2\pi}{\mathbf{C}_h}$ . Où  $\mathbf{K}_a$  et  $\mathbf{K}_c$  décrivent la zone de Brillouin de nanotube.

L'étape suivante consiste à déterminer les vecteurs d'ondes autorisés dans la zone de Brillouin qui conduisent à des fonctions d'onde de Bloch. Nous considérons un nanotube de longueur  $L_t = N_{uc}T$  où  $N_{uc}$  est le nombre de cellules unitaires de CNT dans le nanotube.

Les vecteurs d'ondes  $k$  autorisés le long de la direction axiale, sont obtenus à partir des conditions aux limites périodiques sur les fonctions d'ondes de Bloch:

$$\psi(0) = \psi(L_t) = e^{ikN_{uc}T} \psi(N_{uc}T), \Rightarrow e^{ikN_{uc}T} = 1, \quad (1.19)$$

résultant de l'ensemble des vecteurs d'onde

$$k = \frac{2\pi}{N_{uc}T} l, \quad l = 0, 1, \dots, N_{uc} - 1. \quad (1.20)$$

Où la valeur maximale du nombre entier  $l$  est déterminée à partir de la condition que des solutions uniques pour  $k$  est limité à la première zone de Brillouin, c'est à dire  $\max(k) < |\mathbf{K}_a| = 2\pi/T$ . Dans la limite où la CNT est très longue, par exemple  $L_t \gg T$  ou  $N_{uc} \gg 1$ , alors l'espacement entre les valeurs de  $k$  disparaît, et  $k$  peut être considéré comme une variable continue le long de la direction axiale:

$$k = \left( \frac{-\pi}{T}, \frac{\pi}{T} \right) \quad (1.21)$$

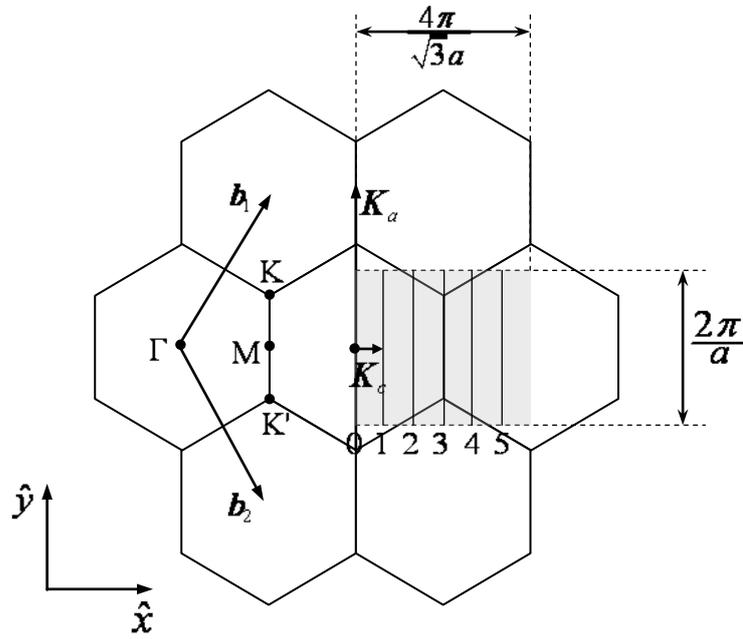
où le vecteur d'onde a été recentré pour être symétrique par rapport à zéro conformément à la zone de Brillouin.

En appliquant les mêmes conditions aux limites périodiques pour déterminer les vecteurs d'onde  $q$  permis

$$\psi(0) = \psi(C_t) = e^{iqC_t} \psi(0), \Rightarrow e^{iqC_t} = 1, \quad (1.22)$$

$$q = \frac{2\pi}{C_h} j = \frac{2}{d_t} j = j|\mathbf{K}_c|, \quad j = 0, 1, \dots, j_{\max}. \quad (1.23)$$

Nous observons que les valeurs de  $q$  sont séparées par un espace qui est beaucoup plus grand que l'espacement dans les valeurs de  $k$ , c.-à-d.  $2\pi/C_t \gg 2\pi/L_t$  pour un CNT long, avec une longueur  $L_t \gg C_t$ .

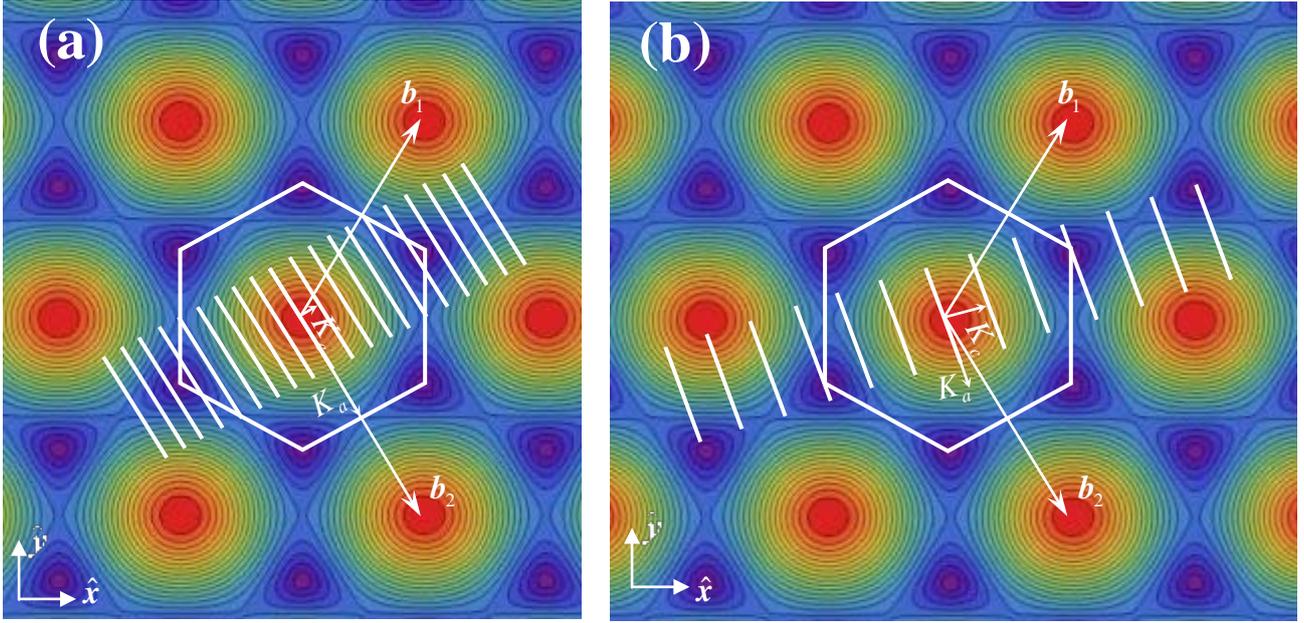


**Figure 1.6:** La zone de Brillouin (rectangle hachuré) d'un CNT chaise (3, 3) superposée sur le réseau réciproque de graphène. Les chiffres se rapportent à  $j = 0, 1, \dots, 5$  pour un total de  $N = 6$  bandes 1D dans la zone de Brillouin CNT. L'hexagone central est la première zone de Brillouin du graphène, et les points de haute symétrie ( $\Gamma$ , M et K) de la zone de Brillouin de graphène sont également indiqués. L'aire de la zone de Brillouin de CNT est égale à l'aire de la zone de Brillouin de graphène.

Par conséquent, la variable  $q$  est quantifié de façon discrète espacée par rapport à la variable  $k$  qui est relativement continue, ce qui implique que les vecteurs d'onde autorisés de CNT dans la zone de Brillouin sont composés d'une série de lignes comme représentées sur la Figure 1.6. Ces lignes sont essentiellement de 1D coupent le réseau réciproque du graphène. La dernière question que nous devons résoudre pour obtenir l'ensemble complet de lignes 1D est la valeur maximale de  $j$  dans l'Éq. (1.23) qui donne l'ensemble total des valeurs uniques pour  $q$ .

Pour répondre à cette question, puisque les vecteurs d'onde uniques sont un ensemble discret de lignes coupés de réseau réciproque du graphène, alors toutes deux lignes coupées ou les valeurs de  $q$  qui sont séparés par un vecteur du réseau réciproque du graphène doivent être équivalentes. Le vecteur du réseau réciproque le plus court de graphène qui est un multiple entier  $\mathbf{K}_c$  est  $N\mathbf{K}_c$ . En conséquence, la valeur maximale de  $q$  est inférieure à  $N|\mathbf{K}_c|$ , et par conséquent :

$$q = \frac{2\pi}{|\mathbf{C}_h|} j, \quad j = 0, 1, \dots, N-1. \quad (1.24)$$



**Figure 1.7:** La zone de Brillouin de (a) CNT (10, 0) et (b) CNT (4, 1), Le fond est un traçage de contour de la structure de bande électronique du graphène (adapté de [5]) (La couleur rouge indique le maximum d'énergie). La zone de Brillouin de nanotubes de carbone consiste en une série de lignes blanches représentant le N (20 et 14 respectivement) des bandes 1D. La zone de Brillouin du graphène est l'hexagone. Les longueurs des lignes sont  $|\mathbf{K}_a| = 2\pi/T$ .

La Figure 1.7 montre les zones de Brillouin pour les nanotubes de carbone (10, 0) (Figure 1.7(a) et (4, 1) Figure 1.7(b)). L'aire de la zone de Brillouin d'un nanotube est égale à l'aire de la zone de Brillouin de graphène  $8\pi^2/\sqrt{3}a^2$ , qui est une conséquence du fait que les vecteurs d'onde de CNT de 1D sont des coupes de la zone de Brillouin de graphène de 2D. Le Tableau 1.2 est un résumé des expressions des vecteurs du réseau réciproque et des vecteurs d'onde définis dans cette section.

Nous allons maintenant chercher à combiner des expressions pour les vecteurs d'onde axiale et circonférentiel autorisés de la zone de Brillouin (Éqs (1.20) et (1.24), respectivement) afin de générer une expression de n'importe quel état ou vecteur d'onde arbitraire autorisés à l'intérieur de la zone de Brillouin. Ce vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  général de la zone de Brillouin est celui qui va être utilisé pour calculer les énergies autorisées dans la structure de bande des nanotubes de carbone et il est donné par

$$\mathbf{k} = k \frac{\mathbf{K}_a}{|\mathbf{K}_a|} + q \frac{\mathbf{K}_c}{|\mathbf{K}_c|} \quad (1.25)$$

Où  $\mathbf{K}_a/|\mathbf{K}_a|$  et  $\mathbf{K}_c/|\mathbf{K}_c|$  sont les vecteurs unitaires dans les directions axiales et circonférentielles, respectivement. En remplaçant  $|\mathbf{K}_a|, |\mathbf{K}_c|$  et  $q$  du Tableau 1.2, l'Éq (1.25) devient:

$$\mathbf{k} = k \frac{\mathbf{K}_a}{2\pi/T} + j\mathbf{K}_c, \quad \left( j = 0, 1, \dots, N-1, \text{ et } -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \right) \quad (1.26)$$

En résumé, chaque valeur de  $j$  correspondant à une ligne ou une bande 1D avec des vecteurs d'onde  $k$  allant de  $-\pi/T$  à  $+\pi/T$ .

**Tableau 1.1:** Résumé des vecteurs du réseau réciproque et des vecteurs d'onde de la zone de Brillouin de CNT. Les vecteurs primitifs de base  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$  sont défini selon l'équation (1.13).  $j$  est un nombre entier de 0 à  $N-1$ .

Symbole	Nom	cCNT	aCNT	zCNT
$\mathbf{K}_c$	vecteur de réseau circonférentiel	$\mathbf{K}_c = \frac{(n_2+2n_1)\mathbf{b}_1+(n_1+2n_2)\mathbf{b}_2}{2(n_1^2+n_1n_2+n_2^2)}$	$\mathbf{K}_c = \frac{\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2}{2n}$	$\mathbf{K}_c = \frac{2\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2}{2n}$
$ \mathbf{K}_c $	longueur du $\mathbf{K}_c$	$ \mathbf{K}_c  = \frac{2\pi}{C_h}$	$ \mathbf{K}_c  = \frac{2\pi}{\sqrt{3}an}$	$ \mathbf{K}_c  = \frac{2\pi}{an}$
$\mathbf{K}_a$	vecteur de réseau axial	$\mathbf{K}_a = \frac{n_2\mathbf{b}_1-\mathbf{b}_2}{N}$	$\mathbf{K}_a = \frac{\mathbf{b}_1-\mathbf{b}_2}{2}$	$\mathbf{K}_a = -\frac{\mathbf{b}_2}{2}$
$ \mathbf{K}_a $	longueur du $\mathbf{K}_a$	$ \mathbf{K}_a  = \frac{2\pi}{T}$	$ \mathbf{K}_a  = \frac{2\pi}{a}$	$ \mathbf{K}_a  = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$
$k$	le vecteur d'onde axial de la zone de Brillouin	$k = \left(-\frac{\pi}{T}, \frac{\pi}{T}\right)$	$k = \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$	$k = \left(-\frac{\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{\pi}{\sqrt{3}a}\right)$
$q$	le vecteur d'onde circonférentiel de la zone de Brillouin	$q = \frac{2\pi}{C_h} j$	$q = \frac{2\pi}{\sqrt{3}an} j$	$q = \frac{2\pi}{an} j$
$\mathbf{k}$	le vecteur d'onde de la zone de Brillouin	$\mathbf{k} = k \frac{\mathbf{K}_a}{ \mathbf{K}_a } + q \frac{\mathbf{K}_c}{ \mathbf{K}_c }$	$\mathbf{k} = \frac{k}{2\pi/a} \mathbf{K}_c + j\mathbf{K}_c$	$\mathbf{k} = \frac{k}{2\pi/\sqrt{3}a} \mathbf{K}_c + j\mathbf{K}_c$

### ***Observations générales de la zone de Brillouin:***

Dans la section précédente, nous avons vu que la largeur finie de  $C_h$  de CNT conduit à une quantification de la zone de Brillouin CNT, ce qui se traduit essentiellement dans la zone de Brillouin CNT étant composé d'une série de 1D coupés du réseau réciproque du graphène. Cela implique que la structure de bande CNT sera une section transversale de 1D de la structure de bande du graphène.

Dans le graphène, les bandes de conduction et de valence se rencontrent aux points K où les niveaux occupés les plus hauts correspondant au niveau de Fermi.

La dégénérescence des bandes ou le chevauchement au point K conduit à l'absence d'une bande interdite qui explique le comportement métallique du graphène. A tous les autres points de la zone de Brillouin du graphène, il existe un gap d'énergie entre la bande de valence et de conduction. On peut alors s'attendre à ce que si l'une des bandes de 1D de CNT ou les lignes de la zone de Brillouin coupent le réseau réciproque du graphène à un point K, le nanotube sera métallique, sinon le nanotube aura un gap entre la bande de conduction et la bande de valence et, par conséquent, être semi-conducteur. Par exemple, la quatrième bande du nanotube chaise (3, 3) coupe deux points d'angles d'hexagonale du graphène (voir K et K' Dans la Figure 1.6) conduisant à la conclusion que le CNT (3, 3) est métallique. En effet, il est facile de montrer que les CNTs chaise (n, n) arbitraires sont métalliques. Pour calculer cela, rappelons-nous le vecteur du point  $\Gamma$  vers les autres points de haute symétrie de la zone de Brillouin hexagonale du graphène:

$$\Gamma M = \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{2} = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0 \right), \quad \Gamma K = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right) \quad (1.27)$$

La longueur des bandes de 1D d'un CNT est  $2\pi/a$ , qui est plus grande que les longueurs des côtés de l'hexagonale de la zone de Brillouin du graphène ( *longueur* =  $4\pi/3a$  ). En conséquence, si l'une des bandes de 1D des nanotubes chaise coupe en un point M de l'hexagone, il sera également simultanément coupe en un point K. Par conséquent, pour une bande de 1D d'un CNT chaise pour être métallique, le vecteur  $\Gamma M$  doit être un multiple entier de  $\mathbf{K}_c$ . Mathématiquement, cette condition est équivalente à 10.

$$j|\mathbf{K}_c| = j \frac{2\pi}{\sqrt{3}an_1} \equiv |\Gamma M|, \quad \therefore j = n. \quad (1.28)$$

Cette condition est satisfaite par tout les nanotubes chaise par la bande de  $j = n^{\text{ième}}$  ou ligne de la zone Brillouin à  $k = \pm 2\pi/3a$ . Par conséquent, en général, les CNTs chaise sont métalliques.

De même, on peut appliquer le même raisonnement aux nanotubes zigzag afin de déterminer les conditions dans lesquelles ils sont métalliques. La zone de Brillouin d'un CNT zigzag (10,0) a été précédemment montrée dans la Figure 1.7a révélant que les bandes de 1D sont perpendiculaires au vecteur  $\Gamma K$ . Donc, pour qu'un nanotube zigzag soit métallique, le vecteur  $\Gamma K$  doit être un multiple entier de  $\mathbf{K}_c$ :

$$j|\mathbf{K}_c| = j \frac{2\pi}{an_1} \equiv |\Gamma K|, \quad \therefore j = \frac{2}{3}n. \quad (1.29)$$

Cette condition est satisfaite lorsque  $j = 2n_1/3$  à  $k = 0$ . Cependant, puisque  $j$  est limitée à des valeurs de nombre entier (voir l'Éq. (1.24)), seul un CNT zigzag avec une chiralité qui est un multiple entier de 3 (c.à.d.  $n_1/3$  est un nombre entier) est métallique, sinon le CNT zigzag est semi-conducteur. Par exemple, (12, 0), (15, 0), (18, 0) sont des CNT métalliques, tandis que (10, 0), (11, 0), et (13, 0) sont des CNT semi-conducteurs. En général, un CNT chirale arbitraire est métallique si l'angle entre  $j\mathbf{K}_c$  et le vecteur  $\Gamma K$  est l'angle chiral:

$$j|\mathbf{K}_c| = j \frac{2\pi}{a\sqrt{n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2}} \equiv |\Gamma K| \cos \theta = \frac{2\pi(2n_1 + n_2)}{3a\sqrt{n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2}}, \quad (1.30)$$

elle est satisfaite seulement lorsque  $j = (2n_1 + n_2)/3$ . Ceci conduit à la condition qu'un célèbre CNT est métallique si  $(2n_1 + n_2)$  ou de façon équivalente  $(n_1 - n_2)$  est un multiple entier de 3 ou 0, autrement le CNT est semi-conducteur.

## Bibliographie

- [1] G. Ting, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert and R. Smalley, Chem. Phys. Lett., 243, 49 (1995).
- [2] C. Journet, P. Bernier Appl. Phys. A, 67, 1 (1998).
- [3] Préparation des nanotubes et fullerènes dopés avec du fer, écrit par A. Maghnaoui et A. Boufelfel (Université 08 mai 1945, Guelma, Algérie, 2007)
- [4] S. Iijima, Nature, 56, 354 (1991).
- [5]<http://demonstrations.wolfram.com/GrapheneBrillouinZoneAndElectronicEnergyDispersion/>

# Chapitre 2

## Méthodes théoriques

### 2.1 Théorie du Pseudopotentiel

#### 2.1.1 Introduction:

L'idée de pseudo-potentiel consiste à remplacer le vrai potentiel ionique qui est écranté par les électrons situés au voisinage du noyau par un potentiel effectif (ou potentiel modèle) peu profond agissant seulement sur les électrons de valence. Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l'atome dont il remplace le potentiel.

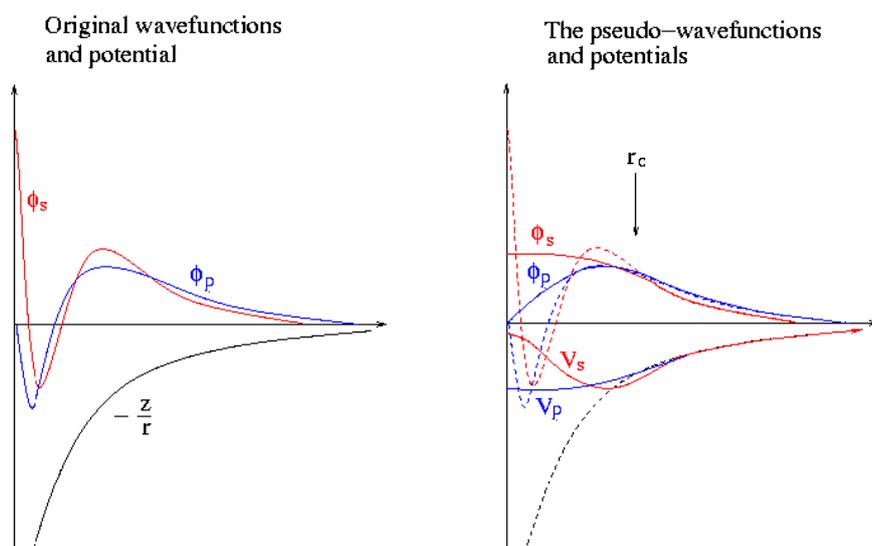
Il est à noter que les fonctions des états de valence associées au potentiel effectif présentent une modification de leur nombre de nœuds ce qui a des conséquences pratiques pour le calcul. Dans la théorie du pseudo-potentiel on traite de manière différente les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur localisées près du noyau ne participent pas aux liaisons chimiques et sont plus difficiles à représenter sur une base d'ondes planes à cause de leurs fortes oscillations à proximité des noyaux. Par contre, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ce sont elles qui déterminent les propriétés physico-chimiques.

Les pseudo-potentiels sont construits en respectant les caractéristiques suivantes: les valeurs propres des états de valence dans un pseudo-potentiel effectif doivent être égales à celle du potentiel réel pour une configuration donnée; les fonctions propres du pseudo-potentiel

effectif doivent coïncider avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un rayon de coupure  $r_c$  arbitrairement choisi.

Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion que les fonctions d'ondes réelles « tout électron ». On exige en plus des pseudo-potentiels d'avoir la plus grande « transférabilité » : un pseudo-potentiel généré pour une configuration électronique de valence quelconque doit être capable de décrire correctement les changements des propriétés de l'atome en question lorsqu'il se trouve dans un environnement chimique différent.

Un potentiel, une fonction d'onde de valence ainsi que les pseudo-potentiels et pseudo-fonctions d'onde correspondants sont illustrés sur la figure (2.1).



**Figure. 2.1:** Schémas représentant : (à gauche) un potentiel (AE), les fonctions d'onde de l'état s et p correspondantes ; (à droite) les pseudo-potentiels correspondant à chaque état ainsi que les pseudo-fonctions d'onde respectives. Le rayon pour lequel les fonctions et pseudo-fonctions d'onde se rejoignent est désigné par  $r_c$  (image adapté de [1]).

De nombreuses méthodes pour construire des pseudo-potentiels ont été établies, chacune avec ses propres critères. Il existe trois grands types de pseudo-potentiels :

- les pseudo-potentiels à norme conservé introduit par Hamann et al [2] ;
- les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [3] ;
- les pseudo-potentiels « dual space » Gaussian introduit par Goedecker et al [4].

Nous avons choisi d'utiliser les pseudo-potentiels à norme conservée. Grâce à leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique, ils sont couramment utilisés. Dans

cette partie, nous allons exposer les différentes étapes pour la construction du pseudo-potentiel.

### 2.1.2 Procédure de génération d'un pseudo-potentiel:

Les conditions nécessaires à la construction d'un pseudo-potentiel ab initio telles qu'elles ont été proposées par Hamann et ces collaborateurs [2] (pseudo-potentiels à norme conservée) sont:

1. Les fonctions d'onde  $\phi(r)$  et les pseudo-fonctions  $\phi^{PS}(r)$  d'onde ont la même énergie propre pour une configuration électronique donnée qui est généralement celle de l'atome neutre.
2. Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde radiale et celle de la pseudo-fonction d'onde radiale, toutes deux évaluées à la distance de coupure  $r_c$  sont égales.

$$\left( \frac{d \ln \phi(r)}{dr} \right)_{r=r_c} = \left( \frac{d \ln \phi^{PS}(r)}{dr} \right)_{r=r_c} \quad (2.1)$$

3. La pseudo-charge contenue à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  est identique à la charge réelle contenue dans cette sphère.
4. La fonction d'onde radiale et la pseudo-fonction d'onde radiale ont la même dérivée lorsque l'on dérive par rapport à l'énergie la relation des dérivées logarithmiques.

Elle s'écrit formellement :

$$\left( \frac{d^2 \ln \phi(r)}{dE dr} \right)_{r=r_c} = \left( \frac{d^2 \ln \phi^{PS}(r)}{dE dr} \right)_{r=r_c}, \quad (2.2)$$

Ou bien

$$-2\pi \left[ (r\phi(r))^2 \frac{d^2 \ln \phi^{PS}(r)}{dE dr} \right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} [r\phi^{PS}(r)]^2 dr \quad (2.3)$$

Les identités précédentes traduisent le fait que le modèle de pseudo-potentiel et le potentiel réel ont les mêmes propriétés de diffusion.

Le préalable à la construction du modèle est la résolution de l'équation de Kohn–Sham radiale dans l'approximation LDA. Sa forme non relativiste est :

$$\left( \frac{-1}{2} \frac{d^2 r}{r dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff} \right) \phi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} \phi_{nl}(r) \quad (2.4)$$

avec  $\phi_{nl}$  la partie radiale de la fonction d'onde mono-électronique et  $V_{eff}$  le potentiel auto-cohérent. Une fois le problème résolu, on connaît les états propres  $\phi_{nl}(r)$ , les valeurs propres  $\varepsilon_{nl}$  et le potentiel auto-cohérent  $V_{eff}$ .

Selon la procédure de Hamann et al [2], le modèle de pseudo-potentiel pour les électrons de valence est construit en quatre étapes successives pour chaque état quantique  $(n, l)$ . Comme on s'intéresse aux électrons de valence, on omet l'indice  $n$  et on se réfère dans la suite uniquement au nombre  $l$ .

1. On introduit un pseudo-potentiel intermédiaire  $V_{1,l}^{PS}(r)$  qui converge vers le potentiel all électron  $V_l(r)$  pour  $r > r_c^l$ :

$$V_{1,l}^{PS} = \left[ 1 - f\left(\frac{r}{r_c^l}\right) \right] V_l(r) + c_l f\left(\frac{r}{r_c^l}\right) \quad (2.5)$$

Avec

$$V_l(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{eff}(r)$$

La fonction  $f(x)$  continue est librement choisie telle que  $f(x \rightarrow 0) \rightarrow 1$ ,  $f(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ . Le coefficient  $c_l$  est ajusté de telle sorte que la plus basse énergie propre de l'Hamiltonien (2.4) et celle du pseudo Hamiltonien contenant  $V_{1,l}^{PS}$  soient égales pour une fonction radiale  $\phi_{1,l}^{PS}$  qui coïncide avec la fonction de valence « tout électron » pour les distances supérieures au rayon de coupure  $r_c^l$  car elles vérifient la même équation différentielle. Les deux fonctions ont le

même comportement à une constante multiplicative près  $\gamma_l$  telle que:  $\gamma_l \phi_{1,l}^{ps} \rightarrow \phi_l(r)$  avec  $r > r_c^l$ .

La forme optimale de la fonction de coupure trouvée par Bachelet et al [5] est :

$$f\left(\frac{r}{r_c^l}\right) = \exp\left[-\left(\frac{r}{r_c^l}\right)^\lambda\right] \quad (2.6)$$

Avec  $\lambda = 3.5$  qui fournit de bons résultats pour un grand nombre d'atomes.

2. On modifie la pseudo-fonction intermédiaire  $\phi_{1,l}^{ps}$  par une transformation à courte distance telle que :

$$\phi_{2,l}^{ps}(r) = \gamma_l \left[ \phi_{1,l}^{ps}(r) + \delta_l r^{l+1} f\left(\frac{r}{r_c^l}\right) \right] \quad (2.7)$$

où  $\phi_{2,l}^{ps}$  sera la pseudo-fonction finale dès lors qu'elle sera normalisée et qu'elle correspond à la fonction "tout électron" pour  $r > r_c^l$ . Ces prescriptions sont obtenues par la résolution de l'équation quadratique en  $\delta_l$ :

$$\gamma_l^2 \left[ \phi_{1,l}^{ps}(r) + \delta_l r^{l+1} f\left(\frac{r}{r_c^l}\right) \right]^2 r^2 dr = 1 \quad (2.8)$$

où l'on retient la solution la plus petite pour  $\delta_l$ .

A ce stade les indices  $1,l$  et  $2,l$  ne correspondent plus à la paire de nombres quantiques  $(n,l)$  présents dans l'équation (2.4). La numérotation  $1,l$  (intermédiaire) et  $2,l$  (finale) indique les niveaux d'approximations successifs des pseudo-fonctions d'onde. Il en est de même pour le pseudo potentiel.

3. Le pseudo-potentiel final  $V_{2,l}^{ps}$  qui fournit la pseudo-fonction d'onde sans nœud  $\phi_{2,l}^{ps}$  est obtenu par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\phi_{2,l}^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\phi_{2,l}^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\phi_{2,l}^{ps}(r)] \quad (2.9)$$

où  $\varepsilon_l$  est l'énergie propre fournie par la résolution de (2.4).

La forme analytique utilisée par Kerker [6] est  $\phi_{2,l}^{ps}(r) = e_{2,l}^{p(r)}$ ,  $r < r_c^l$ , avec  $p(r)$  décrit par un polynôme de 4<sup>ème</sup> degré. Les coefficients du polynôme sont déterminés en assumant la conservation de la norme et qu'en exigeant la continuité de la première et la deuxième dérivées pour  $r = r_c^l$ . Troullier et Martin [7] ont étendu la méthode de Kerker dans l'optique de rendre la fonction d'onde aussi "douce" que possible, en utilisant un polynôme d'ordre plus élevé et en égalant plus de dérivées de la fonction d'onde.

4. La dernière étape consiste à définir un pseudo-potentiel ionique  $V_{ion,l}^{ps}$  en éliminant l'écrantage produit par les électrons de valence. Le pseudo-potentiel ionique est obtenu à partir du pseudo-potentiel atomique de référence  $\phi_{2,l}^{ps}$  auquel on soustrait les potentiels de Coulomb et d'échange corrélation dus aux électrons de valence.

En introduisant la densité de valence,

$$n_v(\vec{r}) = \sum_l n_l |\phi_{2,l}^{ps}(r)|^2 \quad (2.10)$$

avec  $n_l$  le nombre d'occupation de l'état  $l$ , le pseudo-potentiel ionique s'écrit :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{2,l}^{ps}(r) - V_{Hartree}^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r) \quad (2.11)$$

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{2,l}^{ps}(r) - \int \frac{n(\vec{r}')_v}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}(n_v)}{\delta n_v(\vec{r})} \quad (2.12)$$

Le potentiel ionique des charges de cœur permet de recalculer l'écrantage lorsque les électrons de valence sont dans un nouvel environnement chimique et d'assurer la « transférabilité » du pseudo-potentiel. Cependant cette construction du pseudo-potentiel n'est pas exacte au point de vue formel car le potentiel d'échange–corrélacion n'est pas linéaire en fonction de la densité. Le pseudo-potentiel ne pourra être utilisé tel quel que si aucun recouvrement existe entre les densités des états de cœur et de valence.

### 2.1.3 Corrections non linéaires de cœur:

Dans le formalisme du pseudo-potentiel, la densité de charge est séparée en une contribution issue des électrons de cœur et une contribution provenant des électrons de valence. Lorsque les densités de charge,  $n_c$  des états de cœur et  $n_v$  des états de valence, sont bien séparées dans l'espace, l'approximation linéaire de l'énergie d'échange et de corrélation:  $V_{xc}(n_c + n_v) = V_{xc}(n_c) + V_{xc}(n_v)$  n'introduit pas d'erreurs significatives lors de la construction du pseudo-potentiel. A l'opposé lorsqu'il existe un recouvrement entre les deux densités, le potentiel d'échange et de corrélation associé au pseudo-potentiel ionique  $V_{ion,l}^{ps}$  de l'équation (2.11) correspond formellement à  $V_{xc}(n_c + n_v) - V_{xc}(n_v)$  et non plus simplement à  $V_{xc}(n_c)$ . Dans ce cas la linéarisation de l'énergie d'échange et de corrélation réduit la "transférabilité" du pseudo-potentiel et engendre des erreurs systématiques dans l'énergie totale.

Louie *et al.* [8] ont développé une expression pour générer des pseudo-potentiels non linéaires en définissant le pseudo-potentiel ionique selon la relation :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{2,l}^{ps}(r) - V_{Hartree}^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(n_c(r) + n_v(r)) \quad (2.13)$$

Puisque les fonctions d'onde de cœur oscillent considérablement dans la région proche du noyau, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour les décrire correctement.

L'utilisation de la vraie densité électronique de cœur, à cause de sa variation spatiale très rapide, est difficile à mettre en œuvre. Cependant la densité de charge du cœur a un effet non négligeable uniquement dans les régions où les densités de charge de cœur et de valence sont du même ordre de grandeur. La contribution est quasi nulle près du noyau où existe la plus grande majorité des charges de cœur. Louie *et al.* [8] ont remplacé la vraie densité de cœur par une densité partielle plus lisse, semblable à la vraie densité de charge au-delà d'un rayon  $r_0$  et libre de choix à l'intérieur de la région limitée par  $r_0$ . La densité partielle de cœur possède la même valeur en  $r_0$  que la vraie densité partielle et elle est déterminée de sorte à produire la plus petite charge intégrée entre 0 et  $r_0$ . Les auteurs cités précédemment ont montré que la fonction de Bessel  $j_0$  convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de cœur qui s'écrit :

$$n_c^{partielle}(r) = \begin{cases} A \sin(Br)/r, & r \leq r_0 \\ n_c(r), & r \geq r_0 \end{cases} \quad (2.14)$$

$A$  et  $B$  sont déterminés par la valeur et le gradient de la densité de charge en  $r_0$ . Le pseudo-potentiel ionique non linéaire est obtenu en remplaçant la vraie densité de charge de cœur par sa densité partielle. Le pseudo-potentiel à l'avantage d'être largement transférable.

### 2.1.4 Potentiel semi-local et potentiel de Kleinman–Bylander:

Dans l'approche du pseudo-potentiel, Phillips and Kleinman [9], les états électroniques du cristal sont séparés en états de cœur et en états de valence qui sont traités différemment. Le potentiel ressenti par les états de cœur est supposé à symétrie sphérique et les fonctions d'onde de cœur  $\psi_{j,\vec{k}}^c(\vec{r})$  sont exprimées par la relation :

$$\psi_{j,\vec{k}}^c(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{cell}}} \sum_{\mu=1}^{N_{cell}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}^\mu) u_j(\vec{r} - \vec{R}^\mu) \quad (2.15)$$

$N_{cell}$  est le nombre de cellules du cristal et  $u_j(\vec{r} - \vec{R}^\mu)$  sont des orbitales atomiques  $j$  centrées sur le site du réseau direct  $\vec{R}^\mu$ .

Les fonctions de Bloch des états de valence  $\psi_{j,\vec{k}}^v(\vec{r})$  sont définies de la manière suivante :

$$\psi_{j,\vec{k}}^v(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}^{ps}(\vec{r}) - \sum_j a_{nj}(\vec{k}) \psi_{j,\vec{k}}^c(\vec{r}). \quad (2.16)$$

Les coefficients  $a_{nj}(\vec{k})$  sont déterminés en rendant les  $\psi_{n,\vec{k}}^v(\vec{r})$  orthogonales aux  $\psi_{j,\vec{k}}^c(\vec{r})$  et vérifient :

$$a_{nj}(\vec{k}) = \sqrt{N_{cell}} \int u_j^*(\vec{r}) \psi_{n,\vec{k}}^{ps}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.17)$$

Les fonctions  $\psi_n^{ps}$  sont des pseudo-fonctions "lisses" dont il faut déterminer l'équation qui les satisfait. Pour ce faire on remplace  $\psi_{n,\vec{k}}^v$  par son expression (2.16) dans l'équation mono électronique du cristal :

$$(T + V_{eff})\psi_{n,\vec{k}}^v(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\psi_{n,\vec{k}}^v(\vec{r}), \quad (2.18)$$

où  $V_{eff}$  est le potentiel effectif du cristal.

On obtient immédiatement la relation :

$$H\psi_{n,\vec{k}}^{ps}(\vec{r}) - \sum_j a_{nj}(\vec{k}) \left[ E_j - E_n(\vec{k}) \right] \psi_{n,\vec{k}}^c(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\psi_{n,\vec{k}}^{ps}(\vec{r}), \quad (2.19)$$

dans laquelle on suppose que les fonctions  $\psi_{n,\vec{k}}^c$  sont des fonctions propres de l'Hamiltonien ayant une énergie propre  $E_j$  considérée comme constante. L'équation précédente est une équation intégral-différentielle pour  $\psi_{n,\vec{k}}^{ps}$  à cause de  $a_{nj}(\vec{k})$ . Néanmoins cette équation peut être mise sous la forme d'une équation de type Schrödinger lorsqu'on définit un pseudo-potentiel non local  $V^{ps}(\vec{r}, \vec{r}')$  dépendant de l'énergie tel que :

$$V^{ps}(\vec{r}, \vec{r}') = V_{eff}(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') + V(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2.20)$$

où la partie non locale correspond à :

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\mu} \sum_j u_j^*(\vec{r} - \vec{R}^{\mu}) \left[ E_n(\vec{k}) - E_j \right] u_j(\vec{r}' - \vec{R}^{\mu}). \quad (2.21)$$

Avec l'introduction du pseudo-potentiel non local l'équation vérifiée par  $\psi_{n,\vec{k}}^{ps}$  devient :

$$T\psi_{n,\vec{k}}^{ps}(\vec{r}) + \int V^{ps}(\vec{r}, \vec{r}')\psi_{n,\vec{k}}^{ps}(\vec{r}')d^3r' = E_n(\vec{k})\psi_{n,\vec{k}}^{ps}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

où la pseudo-fonction  $\psi_{n,\vec{k}}^{ps}$  a la même énergie que la vraie fonction de Bloch.

L'équation (2.22) peut être résolue directement par une procédure itérative. Cependant, on a pris l'habitude d'approximer le pseudo-potentiel "premiers principes" par un potentiel indépendant de l'énergie. Deux formes de pseudo-potentiels, semi-locale et séparable, sont présentées ci-après.

L'expression générale d'un pseudo-potential non local indépendant de l'énergie a été formulée par Gonze *et al.* [10]. En coordonnées sphériques  $\vec{r}(r, \theta, \varphi)$  et  $\vec{r}'(r', \theta', \varphi')$  et dans le cas d'une symétrie sphérique le potentiel non local  $V^{ps}(\vec{r}, \vec{r}')$  se développe selon l'expression suivante :

$$V^{ps}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{lm} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) V_l^{ps}(r, r') Y_{lm}(\theta', \varphi') \quad (2.23)$$

Pour chaque moment angulaire  $l$ , il n'y a qu'une seule composante  $V_l$  qui de plus ne dépend que des variables  $r$  et  $r'$ . En notation de Dirac:

$$\hat{V}^{ps} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm|, \quad (2.24)$$

est un projecteur qui pour toute fonction extrait ses composantes sur les harmoniques sphériques.

Le comportement du pseudo-potential ionique se traduit par une relation analogue à la relation (2.20) composée de deux parties, locale et non locale. Pour un moment  $l$  donné, le pseudo-potential dépendant les variables radiales  $r$  et  $r'$  est représenté par la relation générale :

$$V_l^{ps}(\vec{r}, \vec{r}') = V^{local}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \delta V_l(\vec{r}, \vec{r}'), l \leq l_{\max} \quad (2.25)$$

Le pseudo-potential  $V^{local}(r)$  correspond au potentiel " tout électron " à l'extérieur du rayon de coupure. La partie non locale  $\delta V_l(r, r')$  valable à l'intérieur du rayon de la coupure traduit une correction à courte portée qui n'existe pas que pour un nombre limité de moments angulaires  $l \leq l_{\max}$ . Lorsque  $l \leq l_{\max}$ . Le pseudo-potential non local se réduit à

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = V^{local}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.26)$$

### 2.1.4.1 Potentiel semi-local:

Le pseudo-potentiel  $V_{ion,l}^{ps}(r)$  défini par les relations (2.11-2.12) est mis sous la forme (2.25) en le décomposant en une partie à longue portée indépendant de  $l$  désignée par  $V_{ion}(r)$  et en une partie à courte portée dépendante de  $l$  désignée par  $\delta V_l(r)$  tel que :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion}(r) + \delta V_l(r), \quad (2.27)$$

$V_{ion}(r)$  tend vers  $\frac{-Z}{r}$  pour  $r \rightarrow \infty$  quel que soit le moment angulaire. Ce potentiel local peut en outre être choisi arbitrairement en deçà du rayon du cœur où il tend vers une valeur finie pour  $r \rightarrow 0$ . La partie  $\delta V_l(r)$  se déduit de la relation (2.27) une fois que  $V_{ion}(r)$  a été défini. Le terme correctif  $\delta V_l(r)$  issu de la méthode de génération des pseudo-potentiels proposée par Hamann et al. [2] s'identifie avec la partie non locale  $\delta V_l(r, r')$  de la relation (2.25) qui s'exprime alors sous la forme :

$$\delta V_l(r, r') = \delta V_l(r) \delta(r - r') \quad (2.28)$$

Cette forme est appelée semi-locale car l'expression (2.28) montre que le pseudo-potentiel est local en  $r$ , mais non local pour les coordonnées angulaires. On représente le pseudo-potentiel semi-local (SL)  $\hat{V}^{ps}$  d'un atome par :

$$\hat{V}^{ps} = V^{local} + \delta \hat{V}^{SL}, \quad (2.29)$$

Avec

$$\delta \hat{V}^{SL} = \sum_{lm} |lm\rangle \delta V_l \langle lm| \quad (2.30)$$

La somme est limitée aux moments angulaires pour lequel on dispose d'un potentiel  $\delta V_l(r)$ . Lorsqu'on adopte une base d'ondes planes pour calculer les énergies de bandes par exemple, on considère des intégrales  $|lm\rangle \delta V_l \langle lm|$  entre deux ondes planes. Elles sont proportionnelles à

$$\int j_l(G_j r) \delta V_l(r) j_l(G_{j'} r) r^2 d \mathbf{P}_l(\cos \theta_{j'j}), \quad (2.31)$$

où  $j_l$  sont des fonctions de Bessel sphérique et où  $P_l(\cos \theta_{jj'})$  est le polynôme de Legendre dépendant de l'angle  $\theta_{jj'}$  entre les vecteurs d'onde  $\vec{G}_j$  et  $\vec{G}_{j'}$ . Si la base est constituée de  $n$  ondes planes, typiquement de l'ordre de  $10^3$ , et si l'on considère  $p$  points de la ZB, on aura  $p \frac{n(n+1)}{2}$  intégrales à évaluer pour un  $l$  donné. Le nombre conséquent d'intégrales à calculer est très coûteux en temps de calcul.

#### 2.1.4.2 Potentiel de Kleinman–Bylander:

Kleinman et Bylander [11] (KB) ont proposé une forme de potentiel entièrement séparable dans laquelle les variables  $r$  et  $r'$  sont totalement disjointes. La définition générale de ce pseudo-potentiel non local est :

$$\delta V(r, r') = f_l^*(r) g_l f_l(r') \quad (2.32)$$

En insérant la définition précédente dans l'équation (2.23) on obtient une dépendance en  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  pour le pseudo-potentiel non local tel que :

$$\delta V(r, r') = \sum_{lm} F_{lm}^*(\vec{r}) g_l F_{lm}(\vec{r}'), \quad (2.33)$$

ou encore

$$\delta \hat{V} = \sum_{lm} |F_{lm}\rangle g_l \langle F_{lm}|. \quad (2.34)$$

Les auteurs (KB) ont construit l'opérateur  $\delta \hat{V}^{KB}$  selon la définition suivante :

$$\delta \hat{V}^{KB} = \sum_{l,m} \frac{|\delta V_l Y_{lm} \Phi_l^{ps}\rangle \langle \Phi_l^{ps} Y_{lm} \delta V_l|}{\langle \Phi_l^{ps} | \delta V | \Phi_l^{ps} \rangle} \quad (2.35)$$

$\Phi_l^{ps}$  est la pseudo-fonction de moment  $l$  et  $\delta V_l$  est la correction semi-locale de Hamann et al. [2] au pseudo-potentiel local.  $\delta \hat{V}^{KB}$  est entièrement non local à cause de sa dépendance par rapport aux trois variables  $r, \theta$  et  $\phi$ . La constante  $g_l$  correspond à l'inverse de l'élément de

matrice figurant au dénominateur. Le pseudo-potentiel séparable de Kleinman–Bylander est représenté par :

$$\hat{V}^{ps} = V^{local} + \delta\hat{V}^{KB}. \quad (2.36)$$

A présent on aura à considérer des intégrales de la forme

$$\left\langle e^{i\tilde{G}_j \cdot \vec{r}} \left| \psi^{KB} \right. \right\rangle \left\langle \psi^{KB} \left| e^{i\tilde{G}_{j'} \cdot \vec{r}} \right. \right\rangle, \text{ où } \left| \psi^{KB} \right\rangle = \left| \delta V_l Y_{lm} \phi_l^{ps} \right\rangle.$$

L'expression précédente est proportionnelle à :

$$\int j_l(G_j r) \psi^{KB} r^2 dr \int j_{l'}(G_{j'} r) \psi^{KB} r^2 dr P_l(\cos \theta_{jj'}).$$

Grâce à l'opérateur  $\delta\hat{V}^{KB}$ , les intégrales de départ sont factorisées en intégrales de type

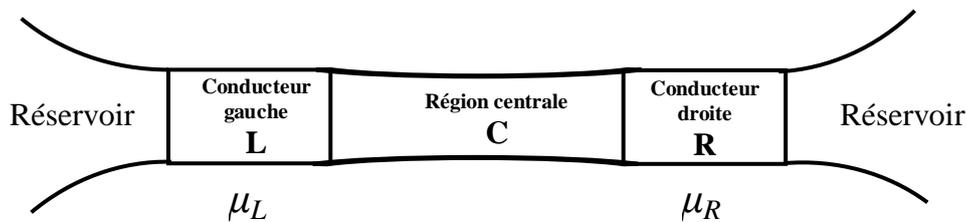
$\left\langle e^{i\tilde{G}_j \cdot \vec{r}} \left| \psi^{KB} \right. \right\rangle$  dont le nombre est  $pn$ . Le potentiel  $\delta\hat{V}^{KB}$  permet de réduire de façon

appréciable le temps de calcul.

## 2.2 Principaux concepts de transport quantique des électrons

### 2.2.1 Le courant dans la mécanique quantique:

Avant de commencer notre revue, nous considérons la mise en place de deux réservoirs d'électrons liés à un fil comme le montre dans la figure 2.2. On suppose en outre que le fil a une section transversale constante et la coordonnée  $z$  s'étend le long du fil. La longueur du fil est  $L_z$ , et le potentiel est supposé être constant le long de la coordonnée  $z$ . L'équation de Schrödinger à l'intérieur du fil permet la séparation des variables, et la solution de la fonction d'onde est proportionnelle à  $e^{ikz}$ , où  $k$  est la composante  $z$  du vecteur d'onde de l'électron. La solution dépendra des conditions aux limites fixées aux extrémités du fil, mais pour toutes les conditions aux limites qui traitent le fil comme une boîte quantique ou un "anneau" quantique (c.-à.-d en supposant que la périodicité de la solution) le vecteur d'onde ne prendra que des valeurs quantifiées, séparés par  $2\pi/L_z$ .



**Figure 2.2:** Schéma du «système ouvert» décrit dans l'approche de Landauer. La mise en place de l'approche de Landauer: conducteurs gauche et droit (L, R) sont connectés à deux réservoirs tenus en équilibre à deux potentiels électrochimiques différents ( $\mu_L$ ,  $\mu_R$ ). Les deux conducteurs sont reliés à une zone centrale (C), dans laquelle la diffusion peut se produire.

La formule qui donne le courant peut être obtenue en regardant le système conjoint constitué par les deux électrodes et le fil. Comme le nombre total des électrons est grand, par conséquent, la densité de charge est conservée, on peut l'écrire comme une loi de conservation. Si aucun processus inélastiques se produisent (c.-à.-d l'énergie de chaque électron est conservée), nous pouvons écrire pour un niveau d'énergie donné:

$$\frac{d}{dt} \rho_\psi(\vec{r}) = e \frac{d}{dt} n_\psi(\vec{r}) = e \frac{d}{dt} \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) = e \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi + \frac{1}{i\hbar} [H, \psi^* \psi] \right) = 0 \quad (2.37)$$

Sinon, nous devons garder l'intégrale sur l'énergie.

Dans la situation stationnaire la densité à l'intérieur du fil est indépendante du temps, et varie seulement à l'intérieur des électrodes. Comme les électrodes sont généralement considérées beaucoup plus grand que le fil, et la distribution spatiale de la charge à l'intérieur est considérée uniforme, représentant le gaz d'électrons de valence presque libre dans le métal, le gradient de la densité à l'intérieur de l'électrode est négligée.

On applique ces considérations à (2.37), on obtient les trois termes suivants:

$$e \frac{\partial}{\partial t} \psi_L^* \psi_L + e \frac{\partial}{\partial t} \psi_R^* \psi_R + \frac{1}{i\hbar} (H \psi_C^* \psi_C - \psi_C^* H \psi_C) = 0, \quad (2.38)$$

où L, R et C représentent la localisation de la fonction d'onde dans l'électrode gauche ou droite ou dans le fil. La dérivée de la densité fois charge par rapport au temps donne la densité de charge transférée par unité de temps, c'est-à-dire, la densité du courant. Nous avons deux de ces termes, comme dans les deux, la charge prise de l'électrode gauche (la même) est acceptée à l'électrode droite, par conséquent :

$$\vec{j} = \frac{1}{2i\hbar} (\psi_R^* H \psi_C - H \psi_R^* \psi_C). \quad (2.39)$$

Le reste est à rappeler, que le  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial z} + H_{xy}$ , et que nous nous intéressons au courant, plutôt que de sa densité, de sorte que nous intégrons (2.39) sur la section transversale du fil

$$J = \frac{e\hbar}{4mi} \int dS \left( \psi_C^* \frac{\partial}{\partial z} \psi_C - \frac{\partial}{\partial z} \psi_C^* \psi_C \right) = \frac{e\hbar}{2m} \int dS \psi_C^* k \psi_C = \frac{e\hbar}{2m} \int dS \psi_z^* k \psi_z \psi_{xy}^* \psi_{xy}. \quad (2.40)$$

Ici,  $J$  est le courant transporté par l'état particulier dans le fil, appelé aussi canal, qui est un état propre de l'Hamiltonien  $H_{xy}$ . De plus, s'il n'y a pas de diffusion inélastique,  $J$  est le courant transporté par les électrons générés par l'électrode, et possède un certain vecteur d'onde particulier  $k$ .

Cela nous amène à deux conclusions importantes: premièrement, si le courant est quantifié, dans le sens que, si la section transversale du fil variée, le courant varie seulement lorsque le nouveau canal apparaît ou disparaît dans le fil. Deuxièmement, le long du fil  $K \sim 1/L_z$ , d'où le

spectre suivant la direction  $z$  est presque continu. Pour le fil court, ou le fil de section transversale variable, la variable ne peut pas être séparée de cette manière simple et le transport ne se fera pas à travers les canaux, mais à travers les états propres de tout Hamiltonien du fil. Ce transport est définitivement balistique et les électrons sont considérés comme un état cohérent à travers tous les fils.

Si l'on choisit la fonction d'onde d'un électron à un côté d'un fil, on peut trouver exactement la phase et l'amplitude partout. Cela n'est pas possible en présence d'incohérent, phase d'interruption de diffusion.

### **2.2.2 Les régimes de transport:**

Dans le domaine du transport des électrons dans les systèmes mésoscopiques et nanoscopiques, différentes approches ont été utilisées pour chaque régime de transport. Avant de paramétrer le calcul de transport, nous devons donc définir le régime de transport pour les problèmes donnés. Deux longueurs caractéristiques, utilisées pour distinguer le régime de transport, sont la longueur de relaxation de l'impulsion,  $L_m$ , et la longueur de relaxation de phase,  $L_\phi$  [12]. La longueur de relaxation de l'impulsion (ou le libre parcours moyen d'électron) correspond à la distance moyenne de laquelle un électron peut se déplacer avant que sa dynamique d'origine est perdue, tandis que la longueur de relaxation de phase est la distance moyenne de laquelle un électron peut se déplacer jusqu'à ce que sa phase initiale est détruite. Si la longueur du dispositif,  $L$ , est beaucoup plus longue que  $L_m$  et  $L_\phi$ , la conductance dépend de la longueur du fil obéissant à la loi d'Ohm simple. C'est la raison pour laquelle nous l'avons appelé le régime ohmique.

Le développement de dispositifs électroniques de la molécule unique a élargi les théories existantes de transport électrique au-delà de leurs limites. En raison de la petite taille de ces dispositifs, les caractères quantiques de l'électron doivent être considérés. L'électron en mécanique quantique se comporte comme des ondes, qui peuvent montrer un effet d'interférence. Sous deux longueurs caractéristiques, nous pouvons diviser le transport des électrons dans trois régimes de transport:

### 2.2.2.1 Régime de transport balistique, $L \ll L_m; L_\phi$

Dans ce régime de transport, les électrons peuvent se propager librement d'un conducteur à l'autre sans diffusion. Il n'y a pas d'impulsion significative et relaxation de phase dans le processus de transport d'électrons à travers un dispositif. La résistance peut résulter de l'électron rétrodiffusé à la zone de contact. La conduction balistique est généralement observé dans les structures de quasi-1D, tels que les nanofils métalliques ou les nanotubes de carbone, avec la conductance quantifiée ( $G_0 = 2e^2/h$ , où  $e$  est la charge de l'électron et  $h$  est la constante de Plank). La conductance de ce dispositif est indépendante de sa longueur.

### 2.2.2.2 Régime de transport élastique et cohérent, $L < L_\phi$

Pour une courte molécule, les électrons se déplacent trop vite pour interagir avec la vibration moléculaire. En conséquence, l'énergie des électrons est conservée mais les fonctions d'onde diffusées ne perdent pas leur mémoire de phase. La réduction de la transmission due à la diffusion élastique ne comporte pas avec  $L_\phi$  mais seulement avec  $L_m$ .

### 2.2.2.3 Régime de transport inélastique et incohérent, $L > L_\phi$

Le régime de transport incohérent peut généralement être observé dans un pont moléculaire long. Où le temps long de déplacement des électrons, ils peuvent interagir avec d'autres électrons ou des phonons qui constitueraient une fraction de phase ou de processus de diffusion incohérente. Par conséquent, la phase des ondes d'électrons est perdue, en plus de la modification de l'impulsion d'électrons. La dynamique de la chaîne moléculaire joue un rôle important dans la transmission au lieu du contact molécule-conducteur.

Il ya deux approches qui ont été largement utilisés pour étudier le problème de transport: la méthode Landauer et la méthode de la fonction de Green hors-équilibre (NEGF). L'approche Landauer nous permet de décrire le transport d'électrons sans interaction correspondant aux régimes de transport balistiques ou cohérent, alors que l'approche NEGF est une méthode plus sophistiquée qui peut être utilisé dans les trois régimes de transport. Dans les sections suivantes, nous allons décrire brièvement les méthodes Landauer et NEGF utilisés dans l'étude des problèmes de transport dans cette thèse.

### 2.2.3 La formule de Landauer:

Le courant introduit dans la section précédente provient de l'état de l'électron dans l'électrode et se propage à travers le canal. Dans la section précédente, nous avons examiné la quantification du courant en raison de la disponibilité des canaux transversaux. Dans cette section, nous considérons l'effet d'avoir la disponibilité limitée des états électroniques incidents dans les électrodes.

De toute évidence, si, au lieu d'un système fermé nous considérons un système ouvert, c'est un système dans lequel la matière ou de l'énergie peut circuler dans et/ou hors du système, il n'y aura aucune accumulation de charge dans l'un des réservoirs d'électrons.

Le cas le plus courant pour les électrodes est à raccorder à un métal volumineux macroscopique. Aux fins de la présente section, nous allons décrire un tel métal comme étant un réservoir d'électrons en équilibre, ayant ainsi des états électroniques disponibles occupés selon la distribution de Fermi. Celle-ci définit les états disponibles dans les électrodes.

Toutefois, ces états ne sont pas nécessairement disponibles pour le transport. En effet, les états disponibles sont les états qui entrent dans le fil. Par exemple, la géométrie de l'interface entre le métal volumineux et le fil peut bloquer certains états de se propager, même si elles sont disponibles dans le métal et peuvent se propager à travers le canal dans le fil. Cette difficulté ne semble artificiellement dans notre modèle et il peut être résolu de deux manières équivalentes. Nous pouvons supposer que les réservoirs électroniques sont connectés au fil via des conducteurs sans réflexion. Alternativement, on peut définir l'interface réservoir-fil d'être placées à l'intérieur du volume, de sorte que la partie de l'interface appartient à la région de diffusion. Notez que cette dernière voie ne nous permet pas de séparer les variables dans l'Hamiltonien du fil. Nous avons vu dans la section précédente que le courant est déterminé en intégrant la densité de courant sur toute la surface séparant les électrodes. D'où l'attribution de la partie de l'électrode physique au fil ne change pas notre résultat pour le courant.

Dans les deux cas, nous supposons que les états électroniques disponibles pour le transport sont remplis selon la distribution de Fermi  $f(E)$ . Le courant dans le canal transversal en raison de la densité d'états occupés dans l'électrode de gauche est donnée par:

$$\begin{aligned}
I &= \sum_k J = \frac{e\hbar}{2m} \int dS \sum_k \psi_z^* k \psi_z \psi_{xy}^* \psi_{xy} \\
&= \frac{e\hbar}{2m} \int dS \int \psi_z^* \frac{2m}{2\pi\hbar^2} d\varepsilon(k) \psi_z \psi_{xy}^* \psi_{xy} \\
&= \frac{e}{h} \int d\varepsilon f_L(\varepsilon) \int dS \psi_{xy}^* \psi_{xy}.
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Le courant total est donné par la somme :

$$I = I_L + I_R. \tag{2.42}$$

A l'équilibre, le courant de l'électrode gauche annulé le courant de l'électrode droite (nous supposons que les électrodes comme des réservoirs d'électrons identiques pour le moment, pour les différentes électrodes réelles l'annulation de contact pourraient ne pas être complet). Dans la situation générale

$$I = \frac{e}{h} \int d\varepsilon (f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)) \int dS \psi_{xy}^* \psi_{xy}. \tag{2.43}$$

Si la tension finie est appliquée, le niveau de Fermi est décalé par  $eV$ .

Supposons qu'il existe  $N$  canaux ouverts, c'est  $\int dS \psi_{xy}^* \psi_{xy} = 2N$ , parce que chaque niveau peut prendre en charge deux états électroniques. On suppose en outre que la température est basse, et que la distribution de Fermi est bien approximée par la fonction en escalier.

On obtient alors la formule de Landauer

$$I = \frac{2e^2}{h} VN. \tag{2.44}$$

La formule de Landauer a défini la conductance quantique - la variation de la conductance quand un canal est ouvert ou fermé.

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \approx 1/12.9k\Omega. \tag{2.45}$$

C'est ce qu'on appelle le quantum de conductance.

Généralement, le nanodispositif et sa connexion aux conducteurs n'est pas idéale en raison de la diffusion. Par conséquent, la formule de la conductance peut être écrite comme

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_F), \quad (2.46)$$

où  $E_F$  est l'énergie de Fermi du système.

L'équation (2.45) est utilisée pour le fil de 1D, où il n'existe qu'un seul mode de conduction dans la direction perpendiculaire à la propagation. Pour le dispositif de largeur finie, le nombre de modes quantique de transport des électrons doit être pris en considération. La formule Landauer peut être généralisée à

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{i,j} T_{ij}(E_F), \quad (2.47)$$

Où  $T_{ij}$  est la probabilité d'électrons passant de  $i^{\text{ème}}$  mode de conduction de la gauche du dispositif au  $j^{\text{ème}}$  mode de conduction de la droite du dispositif. Plus généralement, le courant à une tension de polarisation finie peut être exprimé comme

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E, V_b) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE \quad (2.48)$$

Selon la formule de Landauer, Eq. (2.48), seulement un ingrédient nécessaire est la fonction de transmission dépendante de l'énergie. Ceci est typiquement dérivé d'une fonction de Green de la région centrale reliée à deux conducteurs, comme nous le verrons dans la section suivante.

#### 2.2.4 La méthode des fonctions de Green hors équilibre (NEGF):

L'étude du transport des électrons est modélisée à l'échelle atomique, par conséquent, la combinaison de la méthode des fonctions de Green hors équilibre (NEGF) avec DFT a un grand avantage par rapport aux autres méthodes. Les détails de la méthode NEGF sont décrites dans de nombreux ouvrages et articles [13, 14, 15, 16, 17]. Ici, nous allons donner une description générale de la méthode NEGF pour calculer les caractéristiques courant-tension des dispositifs moléculaires (nanométriques).

### 2.2.4.1 Découpage du système:

Comme dans la section précédente, on divise le système en trois parties : l'électrode de gauche (L), le conducteur (C) et l'électrode de droite (R). La matrice de l'Hamiltonien dans la base localisée peut être découpée en blocs correspondant à ces différentes parties:

$$H = \begin{pmatrix} H_L & \tau_{LC} & \tau_{LR} \\ \tau_{CL} & H_C & \tau_{CR} \\ \tau_{RL} & \tau_{RC} & H_R \end{pmatrix}, \quad (2.49)$$

$\tau_{LR(RL)}$  représente l'interaction entre les électrodes gauche et droite, et  $\tau_{LC(RC)}$  représente l'interaction entre l'électrode gauche (droite) et la région centrale. On choisit la partie centrale suffisamment grande pour qu'il n'y ait aucun couplage entre les deux électrodes. On a donc  $\tau_{LR} = \tau_{RL} = 0$ . Par ailleurs, l'Hamiltonien du système est hermétique, ce qui implique  $\tau_{CL} = \tau_{LC}^+$  et  $\tau_{CR} = \tau_{RC}^+$ . Pour plus de simplicité, nous mettons:  $\tau_{CL} = \tau_L$  et  $\tau_{CR} = \tau_R$ . La matrice H est donc de la forme :

$$H = \begin{pmatrix} H_L & \tau_L & 0 \\ \tau_L^+ & H_C & \tau_R^+ \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix}, \quad (2.50)$$

Après le partitionnement du système ouvert dans différentes régions, l'étape suivante consiste à résoudre l'équation de Schrödinger. L'approche de la fonction de Green hors-équilibre (NEGF) est utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger, décrite dans la section suivante.

### 2.2.4.2 Les fonctions de Green et l'auto-énergie:

Les fonctions de Green retardé correspondant à la matrice Hamiltonien H est définie comme

$$(E^+ S - H)G = 1, \quad (2.51)$$

où  $E^+ = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} (E + i\eta)$ , S est une matrice de recouvrement. La matrice G peut elle aussi se découper en blocs.

$$G = \begin{pmatrix} G_L & G_{CL} & G_{RL} \\ G_{LC} & G_C & G_{RC} \\ G_{LR} & G_{CR} & G_R \end{pmatrix}.$$

La fonction de Green donne la réponse de l'impulsion du système, dans ce cas, la réponse du système est décrite par l'équation de Schrödinger à la fonction de perturbation delta définie dans la section 2.2.5.

En substituant la matrice Hamiltonien du système donnée par l'équation. (2.50) dans l'équation. (2.51), nous avons

$$\begin{pmatrix} E^+ S_L - H_L & -\tau_L & 0 \\ -\tau_L^+ & E^+ S_C - H_C & -\tau_R^+ \\ 0 & -\tau_R & E^+ S_R - H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_L & G_{CL} & G_{RL} \\ G_{LC} & G_C & G_{RC} \\ G_{LR} & G_{CR} & G_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.52)$$

Nous considérons les trois équations de la deuxième colonne:

$$(E^+ S_L - H_L) G_{LC} - \tau_L G_C = 0 \quad (2.53)$$

$$-\tau_L^+ G_{LC} + (E^+ S_C - H_C) G_C - \tau_R^+ G_{RC} = 1 \quad (2.53)$$

$$(E^+ S_R - H_R) G_{RC} - \tau_R G_C = 0 \quad (2.54)$$

De la résolution de l'équation. (2.53) et Eq. (2.54), nous obtenons

$$G_{LC} = g_L \tau_L G_C \quad (2.55)$$

et

$$G_{RC} = g_R \tau_R G_C \quad (2.56)$$

Où  $g_{L/R} = (E^+ S_{L/R} - H_{L/R})^{-1}$  est « la fonction de Green de la surface » du conducteur gauche/droite découplé de la région centrale. En substituant l'équation. (2.55) et Eq. (2.56) dans l'équation. (2.53), nous obtenons

$$\left( -\tau_L^+ g_L \tau_L + (E^+ S - H_C) - \tau_R^+ g_R \tau_R \right) G_C = 1. \quad (2.57)$$

Cela signifie que  $G_C$  est une fonction de Green aussi pour l'Hamiltonien effectif.

Ensuite, l'expression finale pour la fonction de Green retardé de la région centrale peut être exprimée comme

$$G_C = \left[ E^+ S_C - H_C - \Sigma_L(E) - \Sigma_R(E) \right]^{-1}, \quad (2.58)$$

où

$$\Sigma_L(E) = \tau_L^+ g_L \tau_L \quad (2.59)$$

et

$$\Sigma_R(E) = \tau_R^+ g_R \tau_R \quad (2.60)$$

Nous appelons  $\Sigma_{L/R}$  «l'auto-énergie». L'auto-énergie est associée au décalage de niveau d'énergie  $\Delta$  et l'élargissement du niveau d'énergie  $\Gamma$ . Le décalage de niveau d'énergie et l'élargissement du niveau d'énergie sont dérivés de la partie réelle

$$\Delta_{L/R}(E) = \text{Re} \Sigma_{L/R}(E) \quad (2.61)$$

Et la partie imaginaire

$$\Gamma_{L/R}(E) = i \left[ \Sigma_{L/R}(E) - \Sigma_{L/R}^+(E) \right] \quad (2.62)$$

$$= -2 \text{Im} \left[ \Sigma_{L/R}(E) \right] \quad (2.63)$$

de l'auto-énergétique, respectivement. En outre, l'élargissement du niveau moléculaire/amas est également associé à la durée de vie des états électroniques sur les molécules. Lorsque la molécule est couplée aux conducteurs, les électrons peuvent s'échapper dans le conducteur gauche ou droit, et passer du temps dans l'état localisé à la zone centrale. La durée de vie de l'état est inversement proportionnelle à l'élargissement des électrons:  $\tau_{L,R} \Gamma = \hbar$ .

En ce qui concerne l'Eq. (2.58), l'Hamiltonien de dimension infinie est réduit à la dimension de la partie centrale, où les auto-énergies,  $\Sigma_L(E)$  et  $\Sigma_R(E)$  comprennent toutes les informations sur les propriétés semi-infinies des conducteurs. La partie centrale seulement interagit directement avec la partie finie des conducteurs droite et gauche. Par conséquent, nous pouvons concentrer uniquement sur la matrice de la fonction de Green de la région centrale et de traiter l'effet des conducteurs semi-infinies dans le terme d'interaction efficace. L'Hamiltonien effectif peut être exprimée comme

$$H_{eff} = H_C + \Sigma_L + \Sigma_R. \quad (2.64)$$

## 2.2.5 L'équation de Schrödinger et la matrice de la densité de charge:

Selon la définition (2.51),

$$|\psi\rangle^R = -G|\nu\rangle \quad (2.65)$$

et, comme l'Hamiltonien H est auto adjoint,

$$|\psi\rangle^A = -G^+|\nu\rangle \quad (2.66)$$

sont des solutions (retardé et avancé) pour l'équation de Schrödinger non-homogène

$$(E^+S - H)|\psi\rangle = -|\nu\rangle \quad (2.67)$$

Puisque c'est une équation linéaire, la différence  $|\psi\rangle^R = -|\psi\rangle^A$  est une solution de l'équation de Schrödinger homogène. Cela signifie que, pour tout vecteur  $|\nu\rangle$ , le vecteur  $|\psi\rangle$  résout l'équation de Schrödinger homogène.

$$|\psi\rangle = A|\nu\rangle, \quad (2.68)$$

Où

$$A(E) = i(G - G^*) \quad (2.69)$$

est appelée la fonction spectrale. De plus, toute solution de l'équation de Schrödinger homogène a la forme (2.68). En d'autres termes, la solution du problème

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (2.70)$$

qui est un ensemble de valeurs propres  $\{\varepsilon_k\}$  et la base correspondant  $\{|\psi_k\rangle\}$ , tel que  $H|\psi_k\rangle = \varepsilon_k|\psi_k\rangle$ , peut être construit en agissant avec A sur l'espace d'Hilbert complet où A est un projecteur spectral. Pour la preuve formelle, nous considérons la représentation de la fonction de Green dans la base propre  $\{|\psi_k\rangle\}$ :

$$G = \int_k \frac{|\psi_k\rangle\langle\psi_k|}{E + i\eta - E'_k}; \quad (2.71)$$

En substituant l'équation. (2.71) dans l'équation. (2.69), nous obtenons

$$\begin{aligned}
A(E) &= i \int_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \left( \frac{1}{E + i\eta - E'_k} - \frac{1}{E - i\eta - E'_k} \right) \\
&= \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \frac{2\eta}{(E - E'_k)^2 + \eta^2} \rightarrow 2\pi \int_k dk |\psi_k\rangle \delta(E - E'_k) \langle \psi_k|,
\end{aligned} \tag{2.72}$$

Où  $\delta(E - E'_k)$  est la fonction delta.

En général, la fonction delta peut être utilisée pour représenter la densité d'états (DOS) du niveau  $E_k$ , par conséquent, l'équation (2.72) peut être exprimée comme

$$A(E) = 2\pi \text{DOS}(E) |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \tag{2.73}$$

De l'Eq. (2.62), Eq. (2.69) et Eq. (2.58), on peut aussi écrire la fonction spectrale:

$$\begin{aligned}
A_C(E) &= i(G_C - G_C^+) = iG_C(G_C^{+1} - G_C^{-1})G_C^+ \\
&= iG_C(E - H_C - \Sigma_L^+(E) - \Sigma_R^+(E) - E + H_C + \Sigma_L(E) + \Sigma_R(E))G_C^+ \\
&= G(\Gamma_L(E) + \Gamma_R(E))G^+ = A_L(E) + A_R(E).
\end{aligned} \tag{2.74}$$

En utilisant l'Eq. (2.73) et Eq. (2.74), nous pouvons évaluer les différentes propriétés du système, par exemple, la densité de charge matrice  $D_C$  à partir de la fonction de Green de la région centrale:

$$D_C = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{2\pi} [f(E - \mu_L) A_L(E) + f(E - \mu_R) A_R(E)] \tag{2.75}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{2\pi} [f(E - \mu_L) (G_C \Gamma_L G_C^+)(E) + f(E - \mu_R) (G_C \Gamma_R G_C^+)(E)], \tag{2.76}$$

Où  $f$  désigne l'occupation de l'état d'énergie  $E$  et  $\mu_{L/R}$  est le potentiel chimique du conducteur gauche/droite. Il s'ensuit que la densité totale  $D_C$  est la somme des densités induit de chaque électrode, proportionnelle à la  $(G_C \Gamma_R G_C^+)(E)$  et  $(G_C \Gamma_L G_C^+)(E)$ .

A l'équilibre, nous pouvons combiner la partie gauche et la partie droite de l'équation. (2.76), donc nous avons

$$D_C = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{2\pi} [f(E - \mu) (G_C (\Gamma_L(E) + \Gamma_R(E)) G_C^+)(E)], \tag{2.77}$$

Où  $G_C (\Gamma_L(E) + \Gamma_R(E)) G_C^+$  peut être évaluée en utilisant l'équation (2.74);

$$\begin{aligned}
G_C(\Gamma_L(E) + \Gamma_R(E))G_C^+ &= iG \left[ \Sigma_L(E) - \Sigma_L(E)^+ + \Sigma_R(E) - \Sigma_R(E)^+ \right] G^+ \\
&= -iG \left[ (G^{-1}) - (G^+)^{-1} \right] G^+ \\
&= 2 \text{Im}[G_C].
\end{aligned} \tag{2.78}$$

En substituant l'équation (2.77) dans l'équation (2.78), la densité de charge donnée par l'Eq. (2.76) se réduit à l'expression bien connue:

$$D_C = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Im}[G_C(E) f(E - \mu)] dE. \tag{2.79}$$

De la même manière avec la méthode NEGF, on peut calculer la matrice de la densité d'états  $D$  comme

$$D = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Im}[G_C(E)] dE. \tag{2.80}$$

Il est de coutume d'écrire la densité dans l'expression de la fonction de Green inférieure

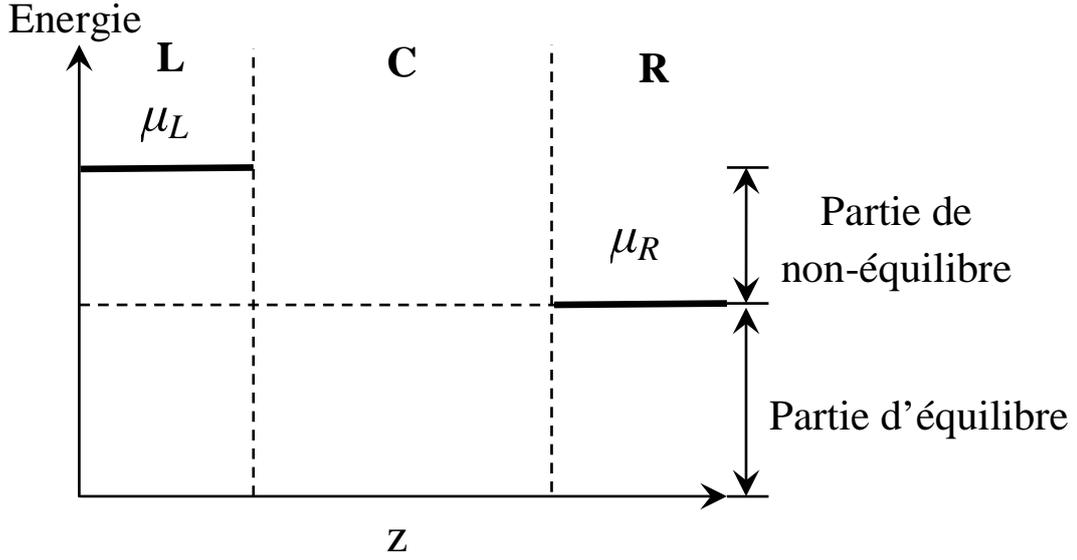
$$D = -i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{2\pi} G_C^<(E), \tag{2.81}$$

Où  $G_C^<(E) = -2i \text{Im}[G_C(E)]$ .

Comme indiqué plus haut, pour le système en équilibre, nous supposons un seul potentiel électrochimique. Dans le non-équilibre, comme représenté sur la figure 2.3, le système est polarisé résultant de la différence dans le potentiel électrochimique de la gauche et droite conducteur  $\mu_L$  et  $\mu_R$ . Dans le non-équilibre, nous pouvons diviser la matrice de densité en deux parties

$$D_C = D_C^{eq} + D_C^{neq} \tag{2.82}$$

Où  $D_C^{eq}$  et  $D_C^{neq}$  correspondent à la matrice de densité de la partie d'équilibre et de la partie de non-équilibre, respectivement.



**Figure 2.3:** Schéma du système hors-équilibre par une tension de polarisation,  $V_B = (\mu_L - \mu_R)/e$ .

$D^{eq}$  est la densité dans la région d'équilibre, où les énergies des électrons s'étendent au dessous des deux potentiels électrochimiques. Le calcul de  $D^{eq}$  peut être obtenu de la même manière du calcul de la matrice de densité du système à l'équilibre. De l'équation (2.79), nous pouvons écrire la densité de charge de la partie d'équilibre comme

$$D_C^{eq} = -\frac{1}{\pi} \int_{E_B}^{+\infty} \text{Im} G_C(E) f(E - \mu_R), \quad (2.83)$$

Où  $E_B$  est l'énergie inférieure d'états occupés.

La densité des électrons dans la région de non-équilibre, dans lesquels les énergies des électrons comprise dans la fenêtre de polarisation, est donnée par

$$D_C^{neq} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d \left[ \mathbf{E} G_C(E) \Gamma_R(E) G_C^+ [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] \right], \quad (2.84)$$

Enfin, nous pouvons calculer la densité d'électrons dans l'espace

$$\rho(r) = \sum_{\alpha\beta} \phi_\alpha(r) (D_C)_{\alpha\beta} \phi_\beta(r), \quad (2.85)$$

Où  $\phi_{\alpha\beta}$  est une base d'orbital atomique localisée.

## 2.2.6 La réponse à une onde incidente:

Dans cette section, nous allons calculer les fonctions d'onde correspondant aux ondes entrantes dans chaque région;  $\psi_L$ ,  $\psi_C$  et  $\psi_R$ . Après le découpage du système, l'équation de Schrödinger peut s'écrire

$$\begin{pmatrix} H_L & \tau_L & 0 \\ \tau_L^+ & H_C & \tau_R^+ \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_L\rangle \\ |\psi_C\rangle \\ |\psi_R\rangle \end{pmatrix} = ES \begin{pmatrix} |\psi_L\rangle \\ |\psi_C\rangle \\ |\psi_R\rangle \end{pmatrix}. \quad (2.86)$$

Nous considérons d'abord le contact gauche est isolé, où une onde incidente est totalement réfléchi à la fin du contact. Ces solutions sont désignées par  $|\nu\rangle$ . Le contact gauche isolé peut être une partie de l'ensemble du système avec  $\tau_L = 0$ , alors nous avons

$$\begin{pmatrix} H_L & 0 & 0 \\ 0 & H_C & \tau_R^+ \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu\rangle \\ |0\rangle \\ |0\rangle \end{pmatrix} = E'S \begin{pmatrix} |\nu\rangle \\ |0\rangle \\ |0\rangle \end{pmatrix}. \quad (2.87)$$

Pour le contact de gauche est connecté de la région centrale, nous pouvons calculer la fonction d'onde de l'ensemble du système. L'anzats  $|\psi\rangle + |\nu\rangle$  est mis dans l'équation de Schrödinger:

$$\begin{pmatrix} H_L & \tau_L & 0 \\ \tau_L^+ & H_C & \tau_R^+ \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_L\rangle + |\nu\rangle \\ |\psi_C\rangle \\ |\psi_R\rangle \end{pmatrix} = E'S \begin{pmatrix} |\psi_L\rangle + |\nu\rangle \\ |\psi_C\rangle \\ |\psi_R\rangle \end{pmatrix}. \quad (2.88)$$

De l'équation (2.87) et Eq. (2.88), on peut obtenir

$$\begin{pmatrix} H_L & \tau_L & 0 \\ \tau_L^+ & H_C & \tau_R^+ \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} |\psi\rangle + \begin{pmatrix} 0 & \tau_L & 0 \\ \tau_L^+ & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu\rangle \\ |0\rangle \\ |0\rangle \end{pmatrix} = ES |\psi\rangle + (E - E')S \begin{pmatrix} |\nu\rangle \\ |0\rangle \\ |0\rangle \end{pmatrix}. \quad (2.89)$$

Ensuite, l'équation de Schrödinger peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\begin{pmatrix} H_L & \tau_L & 0 \\ \tau_L^+ & H_C & \tau_R^+ \\ 0 & \tau_R & H_R \end{pmatrix} |\psi\rangle = ES|\psi\rangle + \begin{pmatrix} (E-E')S|\nu\rangle \\ \tau_L^+|\nu\rangle \\ |0\rangle \end{pmatrix}. \quad (2.90)$$

Selon l'équation. (2.90), nous pouvons écrire la fonction d'onde de la partie centrale due à l'onde incidente comme

$$|\psi_C\rangle = G_C \tau_L^+ |\nu\rangle. \quad (2.91)$$

De l'équation (2.86), nous trouvons

$$H|\psi_R\rangle + \tau_R |\psi_C\rangle = ES|\psi_C\rangle \quad (2.92)$$

$$|\psi_R\rangle = g_R \tau_R |\psi_C\rangle. \quad (2.93)$$

En substituant l'équation. (2.91) dans l'équation. (2.93), la fonction d'onde du conducteur de droite due à l'onde incidente est exprimée comme

$$|\psi_R\rangle = g_R \tau_R G_C \tau_L^+ |\nu\rangle. \quad (2.94)$$

Pour calculer la fonction d'onde du conducteur de gauche contenant l'onde incidente, il faut ajouter l'onde incidente, ce qui donne l'expression:

$$|\psi_L\rangle = (g_L \tau_L G_C \tau_L^+ + 1) |\nu\rangle. \quad (2.95)$$

### 2.2.7 La transmission:

Laissez-nous décrire d'abord la probabilité du courant pour trouver l'électron circulant dans le système. Ceci peut être dérivé de l'équation de continuité, en utilisant deux contacts.

Dans l'état stationnaire, la probabilité du courant ne change pas avec le temps:

$$0 = \frac{\partial \langle \psi_C | \psi_C \rangle}{\partial t}, \quad (2.96)$$

L'équation de Schrödinger dépendante du temps est définie comme

$$\frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} H |\psi\rangle. \quad (2.97)$$

En combinant (2.86) et (2.97), nous obtenons

$$(2.97) \rightarrow \frac{\partial |\psi_C\rangle}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\tau_L^+ |\psi_L\rangle + H_C |\psi_C\rangle + \tau_R^+ |\psi_R\rangle);$$

$$(2.96) \rightarrow 0 = \frac{\partial \langle \psi_C |}{\partial t} |\psi_C\rangle + \langle \psi_C | \frac{\partial |\psi_C\rangle}{\partial t};$$

et enfin

$$0 = \frac{i}{\hbar} (-\langle \psi_L | \tau_L | \psi_C \rangle - \langle \psi_R | \tau_R | \psi_C \rangle + \langle \psi_C | \tau_L^+ | \psi_L \rangle + \langle \psi_C | \tau_R^+ | \psi_R \rangle). \quad (2.98)$$

Maintenant, nous interprétons le terme

$$\frac{i}{\hbar} (\langle \psi_C | \tau_j^+ | \psi_j \rangle - \langle \psi_j | \tau_j | \psi_C \rangle), \quad (2.99)$$

où  $j = L, R$  comme une probabilité du courant de  $j^{\text{ième}}$  contact à l'énergie  $E$ . Comme le courant électrique (à l'énergie  $E$ ) est la charge portée par les électrons qui traversent l'une des surfaces qui séparent l'électrode gauche de l'électrode droite, et désignant la charge de l'électron par  $-e$ , on obtient le courant électrique dans le système à partir du contact  $j$  (à l'énergie  $E$ ):

$$i = \frac{ie}{\hbar} (\langle \psi_C | \tau_j^+ | \psi_j \rangle - \langle \psi_j | \tau_j | \psi_C \rangle), \quad (2.100)$$

Si nous avons plus de deux contacts, (2.99) la relation n'est pas valide, puisque nous ne pouvons dire que  $\sum_j i_j = 0$ , c'est à dire il n'y a pas d'accumulation de charge dans le système.

Au lieu de cela, nous avons besoin de calculer le courant sortant du système à partir du contact  $j$  (à l'énergie  $E$ ) à l'aide du courant d'entrée (à l'énergie  $E$ ) dans le contact  $l$ . En effet, il est commode d'utiliser des informations encore plus détaillées, à savoir le courant dû à l'état entrant  $|\nu\rangle$  dans le contact  $l$ , en utilisant (2.91):

$$i_{l,\nu \rightarrow j} = -i_j \Big|_{|\psi_C\rangle = G_C \tau_l^+ |\nu\rangle} = \frac{ie}{\hbar} (\langle \nu | \tau_l G_C^+ \tau_j^+ | \psi_j \rangle - \langle \psi_j | \tau_j G_C \tau_l^+ | \nu \rangle). \quad (2.101)$$

Comme le courant est due à l'état entrant  $|\nu\rangle$  dans le contact  $l$ , nous utilisons (2.91) à nouveau pour  $|\psi_j\rangle$ :

$$\begin{aligned}
i_{l,v \rightarrow j} &= \frac{ie}{\hbar} \left( \langle \nu | \tau_l G_c^+ \tau_j^+ g_j \tau_j G_c \tau_l^+ | \nu \rangle - \langle \nu | \tau_l G_c^+ \tau_j^+ g_j^+ \tau_j G_c \tau_l^+ | \nu \rangle \right) = \\
&= \frac{ie}{\hbar} \left( \langle \nu | \tau_l G_c^+ \tau_j^+ (g_j - g_j^+) \tau_j G_c \tau_l^+ | \nu \rangle \right). \tag{2.102}
\end{aligned}$$

Utilisant la notation  $\Gamma_j = i\tau_j^+ (g_j - g_j^+) \tau_j$  on peut obtenir le courant total en sommant sur les états entrant  $|\nu\rangle$  (à l'énergie  $E$ ) et en intégrant sur l'énergie. Si les électrodes sont reliées aux réservoirs avec le gaz d'électrons au potentiel chimique  $\mu_j$ , donc les états dans les électrodes sont remplis à tour de rôle selon la distribution de Fermi  $f(\mu_j, E)$  et le courant total entre les deux électrodes est

$$i_{l \rightarrow j} = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\nu'} \langle \nu | \tau_l G_c^+ \Gamma_j G_c \tau_l^+ | \nu \rangle f(\mu_l, E) dE, \tag{2.103}$$

Où la somme sur  $\nu'$  prend en compte la population actuelle les états  $|\nu\rangle$  à l'énergie  $E$ , y compris le facteur 2 pour le spin.

$$\begin{aligned}
i_{l \rightarrow j} &= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\nu'} \langle \nu | \tau_l \sum_{\xi} |\xi\rangle \langle \xi | G_c^+ \Gamma_j G_c \tau_l^+ | \nu \rangle f(\mu_l, E) dE = \\
&= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\nu', \xi} \langle \xi | G_c^+ \Gamma_j G_c \tau_l^+ | \nu \rangle \langle \nu | \tau_l | \xi \rangle f(\mu_l, E) dE = \\
&= \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\xi} \langle \xi | G_c^+ \Gamma_j G_c \tau_l^+ \sum_{\nu'} |\nu\rangle \langle \nu | \tau_l | \xi \rangle f(\mu_l, E) dE = \\
&= \frac{e}{\pi \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\xi} \langle \xi | G_c^+ \Gamma_j G_c \Gamma_l | \xi \rangle f(\mu_l, E) dE = \frac{e}{\pi \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Tr} (G_c^+ \Gamma_j G_c \Gamma_l) f(\mu_l, E) dE, \tag{2.104}
\end{aligned}$$

Où  $\tau_l^+ \sum_{\nu'} |\nu\rangle \langle \nu | \tau_l = \frac{1}{2\pi} \Gamma_l$ , car  $2\pi \sum_{\nu'} |\nu\rangle \langle \nu | = i(g_l - g_l^+)$ . En effet, nous avons prouvé cette

relation en rapport avec (2.71) (la fonction spectrale pour  $H_l |\psi\rangle = E' |\psi\rangle$ ):

$$a_l = i(g_l - g_l^+) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{\nu} |\nu\rangle \langle \nu | \frac{\eta}{(E' - E)^2 + \eta^2} \rightarrow 2\pi \sum_{\nu} |\nu\rangle \delta(E' - E) \langle \nu |$$

où l'état  $|\nu\rangle$  est la solution de  $H_l |\psi\rangle = E' |\psi\rangle$  à  $E = E'$ . Cependant, maintenant nous avons toutes les solutions  $|\nu\rangle$  correspondant à la même valeur propre  $E$ , dégénérer. Dans une telle situation, nous devons introduire la somme sur ces états dégénérés dans (2.71). C'est

exactement notre somme sur l'indice  $\nu'$  dans (2.103). Pour conserver la notation claire, nous allons étendre le sens de cette somme aux états à différentes énergies incorporant tous les DOS en elle et de réécriture (2.70) comme

$$G = \sum_{k,l} \frac{|\psi_{k,l}\rangle\langle\psi_{k,l}|}{E + i\eta - E'_k},$$

et (2.71) comme

$$\begin{aligned} A &= i(G - G^+) = i \sum_{k,l} |\psi_{k,l}\rangle\langle\psi_{k,l}| \left( \frac{1}{E + i\eta - E'_k} - \frac{1}{E - i\eta - E'_k} \right) \\ &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{k,l} |\psi_{k,l}\rangle\langle\psi_{k,l}| \frac{\eta}{(E - E'_k)^2 + \eta^2} \rightarrow 2\pi \sum_{k,l} |\psi_{k,l}\rangle\delta(E - E'_k)\langle\psi_{k,l}| = 2\pi \sum_{k'} |\psi_k\rangle\delta(E - E'_k)\langle\psi_k| \end{aligned}$$

Maintenant, nous sommes en mesure de calculer le courant dans le dispositif entre deux réservoirs à des potentiels chimiques  $\mu_L$  et  $\mu_R$ :

$$I = I_{L \rightarrow R} - I_{R \rightarrow L} = \frac{e}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} Tr(G_C^+ \Gamma_R G_C \Gamma_L) (f(\mu_L, E) - f(\mu_R, E)) dE, \quad (2.105)$$

où nous utilisons la propriété de gamma  $\Gamma_j^+ = (i\tau_j^+ (g_j - g_j^+) \tau_j)^+ = -i\tau_j (g_j^+ - g_j) \tau_j^+ = \Gamma_j$

et la trace  $Tr(G_C^+ \Gamma_R G_C \Gamma_L) = Tr(G_C \Gamma_L G_C^+ \Gamma_R) = Tr(G_C^+ \Gamma_L G_C \Gamma_R)^* = Tr(G_C^+ \Gamma_L G_C \Gamma_R)$ .

L'équation (2.105) est la formule de Landauer célèbre pour le transport. La transmission est

$$T(E) = Tr(G_C^+ \Gamma_R G_C \Gamma_L).$$

Nous discutons maintenant, les propriétés du courant obtenu par (2.105). Tout d'abord, à l'équilibre, lorsque les deux contacts sont au même potentiel chimique et de même température, le courant total est absent, car le courant de la gauche vers la droite annule exactement le courant dans la direction opposée.

Dans le cas où le système est proche de l'équilibre, ou si la réponse à la tension externe est linéaire, on peut développer la différence  $f(\mu_L, E) - f(\mu_R, E)$  comme

$$f(\mu_L, E) - f(\mu_L + \delta\mu, E) \approx \frac{\delta f}{\delta\mu} \delta\mu = -\frac{\partial f}{\partial E} eV, \quad (2.106)$$

On obtient le courant

$$I = \frac{2e^2}{h} V \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{2e^2}{h} VT(E_F). \quad (2.107)$$

## Bibliographie

- [1] [https://hpcrd.lbl.gov/~linwang/PEtot/PEtot\\_planewave.html](https://hpcrd.lbl.gov/~linwang/PEtot/PEtot_planewave.html)
- [2] D. R. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang, Phys. Rev. Lett 43, 1494 (1979).
- [3] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [4] S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703 (1996).
- [5] G. B. Bachelet, D. R. Hamann et M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [6] G. Kerker, J. Phys. C., 13, L189 (1980).
- [7] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B, 43, 1993 (1991).
- [8] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, 26,1738 (1982).
- [9] J. C. Phillips, and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [10] X. Gonze, R. Stumpf et M. Scheffler, Phys. Rev. B 44, 8503 (1991).
- [11] D. Kleinman et D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett 48, 1425 (1982).
- [12]. M. Buttiker, Phys. Rev. B 41, 7906 (1990)
- [13] S. Datta, Electronic Transport in Mesoscopic Systems, edited by H. Ahmed, M. Pepper, and A. Broers (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).
- [14] H. Haug and A.P. Jauho, Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors (Springer, Berlin, 1996).
- [15] M. D. Ventra, Electrical Transport in Nanoscale Systems, (Cambridge University Press, 2008).
- [66] J. C. Cuevas and E. Scheer, Molecular Electronics: An introduction to theory and experiment (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2010).
- [17] M. Paulsson. <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0210519v2>.

# Chapitre 3

## Mise en œuvre des codes SIESTA et TranSIESTA

### 3.1 Introduction

Le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est fondé sur la DFT, et peut utiliser les deux fonctionnelles la densité locale LDA et les gradients généralisés GGA [1], incluant la polarisation de spin, collinéaire et non-collinéaire [2]. Les électrons de cœur sont remplacés par un pseudo-potentiel à norme-conservée [3] factorisé dans la forme non-local de Klienman-Bylander [4], avec la possibilité d'inclure les effets relativistes scalaires, et les corrections non-linéaires des états de cœur partiels [5]. Le problème d'une seule particule est résolu avec SIESTA en utilisant la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO). SIESTA utilise un ensemble de base en confinant les orbitales atomiques pour construire l'ensemble de base à l'intérieur d'un rayon de coupure fini. Ce confinement est effectué en prenant soin que la norme soit conservée et en appliquant une troncature lisse au niveau du rayon de coupure (les deux premières dérivées continues). Les fonctions de base obtenues sont appelées les orbitales atomiques numériques (Numerical Atomic Orbitals (NAO's))

[6, 7]. SIESTA calcule les forces sur les atomes et le tenseur des contraintes à partir du Théorème de Hellmann-Feynman (incluant les corrections Pulay), et peut être utilisé pour la relaxation de structures ou la simulation de dynamique moléculaire. Les principales caractéristiques de la méthode [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] sont données ci-dessous.

## 3.2 Le Pseudo-potentiel

La théorie et l'utilisation des principes<sup>1</sup> de pseudo-potentiel [15] à norme conservée sont déjà bien établie. SIESTA le lit en forme semi-locale (pour chaque valeur du moment angulaire  $l$  le potentiel a une différente valeur radiale) à partir d'un fichier de données que les utilisateurs peuvent remplir leur choix préféré, en utilisant généralement les paramétrisations de Troullier-Martins [3].

Enfin, SIESTA transforme cette forme semi-locale en forme entièrement non-locale proposé par Kleinman et Bylander (KB) [4]. De façon générale, la forme semi-locale du pseudo-potentiel s'écrit sous la forme:

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle V_{nonlocal,l}(r) \langle Y_{lm}| \quad (3.1)$$

où le premier terme représente le potentiel local qui dépend que des coordonnées des point  $r$  et qui peut être choisi d'une manière arbitraire, mais on le prend en général un des  $V_{ion,l}^{PS}(r)$ .

---

**1 :** En général, la famille des pseudo-potentiels à norme conservée respecte les conditions suivantes:

- A. l'égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée:  $\epsilon_{PS} = \epsilon_{AE}$ . (cette propriété assure la précision numérique du pseudo-potentiel).
- B. Les fonctions d'onde pseudo sont égales aux fonctions d'onde réelles au-delà du rayon de coupure ( $r_c$ ) choisi :  $\chi_{PS}(r) = \chi_{AE}(r)$  pour  $r > r_c$ .
- C. La pseudo-fonction ne possède pas de nœuds qui posent de problème technique dans le calcul.
- D. L'intégrale, entre 0 et  $r_c$ , de la densité électronique obtenue avec le pseudo-potentiel et celle réelle doivent être identiques pour chaque orbitale de valence (propriété de conservation de la norme).
- E. Les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde pseudo et réelles par rapport à l'énergie doivent être identiques pour  $r > r_c$ , ainsi que leurs dérivées. (cette propriété assure la transférabilité du pseudo-potentiel qui minimise l'erreur lors du changement chimique, c.à.d. avec les variations de l'énergie).

Le deuxième terme est la partie qui contient le terme non-local de pseudo-potential et qui dépend du moment angulaire  $l$ , où  $\langle Y_{lm} |$  sont les projections du moment angulaire. Avec SIESTA cette forme s'écrit de la manière suivante:

$$V_l^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + V_{nonlocal}^{KB} \quad (3.2)$$

où  $V^{KB}$  est la partie non-locale, qui a été démontré par Kleiman et Bylander et qui peut être écrite sous la forme:

$$V_{nonlocal}^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N_l^{KB}} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB}| \quad (3.3)$$

Et

$$v_{ln}^{KB} = \langle \phi_{ln} | \delta V_l(r) | \phi_{ln} \rangle \quad (3.4)$$

Où

$$\delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r)$$

La somme dans l'équation (3.3) est tronquée à une valeur de  $l = l_{max}^2$ , elle doit être choisie pour que le pseudo-potential total reproduise bien le comportement de l'atome pour tous les moments angulaires.

Les  $\chi_{lmn}^{KB}(r) = \chi_{ln}^{KB}(r) Y_{lm}(r)$  (avec  $Y_{lm}(r)$  sont les harmoniques sphériques) représentent les projections de fonction  $KB$  :

$$\chi_{ln}^{KB}(r) = \delta V_l(r) \phi_{ln}(r) \quad (3.5)$$

Les fonctions  $\phi_{ln}(r)$  sont obtenues à partir des états propres  $\phi_n$  du pseudo-potential semi-local (écrané par la densité de charge de valence) à l'énergie  $\varepsilon_n$  en utilisant le schéma d'orthogonalisation proposé par Blöchl [16]

$$\phi_{ln}(r) = \phi_n - \sum_{n'=1}^{n-1} \phi_{n'}(r) \frac{\langle \phi_{n'}(r) | \delta V_l(r) | \phi_n(r) \rangle}{\langle \phi_{n'}(r) | \delta V_l(r) | \phi_{n'}(r) \rangle} \quad (3.6)$$

---

<sup>2</sup> Lorsque la partie locale est bien choisie correctement, alors la valeur  $l_{max}^{KB}$  n'a pas besoin d'être grande.

$$\left[ \frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \phi_{ln}(r) = \epsilon_{ln} \phi_{ln}(r) \quad (3.7)$$

Où  $V_H(r)$  et  $V_{xc}(r)$  sont respectivement les potentiels de *Hartree* et d'échange-corrélation de la densité de charge de valence. On note que l'équation (3.7) est développée en unités atomiques.

Puisque les valeurs propres et orbitales sont tenus d'être les mêmes pour le pseudo et tous les électrons pour  $r > r_c$ , alors chaque potentiel  $V_l(r)$  égale au potentiel local (indépendant de  $l$ ) de tous les électrons et  $V_l(r) \rightarrow \frac{-Z_{ion}}{r}$  pour  $r \rightarrow \infty$ . Ainsi  $\delta V_l(r) = 0$  pour  $r > r_c$  et tous les effets à longue portée du potentiel de Coulomb sont inclus dans le potentiel local  $V_{local}(r)$ . Le  $V_{local}(r)$  optimisé pour être douce, ce qui en fait égal au potentiel créé par une distribution de charge positive de la forme [17] suivant:

$$\rho_{local} \equiv \exp \left[ -\sinh^2(abr) / \sinh^2(b) \right] \quad (3.8)$$

Avec  $a$  et  $b$  sont des constantes choisis pour assurer simultanément une convergence et une localisation optimale dans l'espace réel et réciproque.

## Création et teste d'un pseudo-potentiel

Les pseudo-potentiels utilisés dans les calculs sont générés à l'aide du code ATOM fourni avec le code SIESTA. Ce logiciel permet d'évaluer la qualité d'un pseudopotentiel en comparant pour différentes configurations électroniques les pseudo-valeurs propres et les pseudo-fonctions d'onde aux valeurs propres et fonctions d'onde tout-électrons.

Les pseudopotentiels sont construits selon la méthode de Troullier et Martins [3] en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation formulée par Ceperley-Alder (CA) [18] dans l'approximation LSDA et par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dans l'approximation GGA [1].

Les principaux paramètres à prendre en compte lors de la création d'un pseudo-potentiel sont les rayons de coupure des différentes orbitales atomiques. Ces rayons de coupure ( $r_c(s)$ ,  $r_c(p)$ ,  $r_c(d)$  ...) permettent de définir la frontière entre la « douceur » et la transférabilité du pseudo-potentiel.

Plus  $r_c$  est grand et plus le pseudo-potentiel est « doux », inversement plus  $r_c$  est petit et plus le pseudo-potentiel est « dur ».

Les valeurs des variables utilisées pour produire les pseudopotentiels du carbone, silicium, azote, bore, oxygène et le fer sont présentées ci-dessous dans le Tableau 3.1.

**Tableau 3.1:** Les valeurs utilisées pour la génération du pseudo-potentiel du carbone, silicium, azote, bore, oxygène et le fer. Les rayons du cœur sont en unités de Bohr pour le canal s, p, d et f.

Elément	Fonctionnelle X-C	$r_c$			
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Silicium	CA	1.79	1.98	2.13	2.13
Carbone	CA	1.58	1.58	1.58	1.58
	PBE	1.58	1.58	1.58	1.58
Oxygène	CA	1.47	1.47	1.47	1.47
	PBE	1.47	1.47	1.47	1.47
Azote	CA	1.48	1.48	1.48	1.48
Bore	CA	1.74	1.74	1.74	1.74
Fer	PBE	2.43	2.56	2.32	2.32

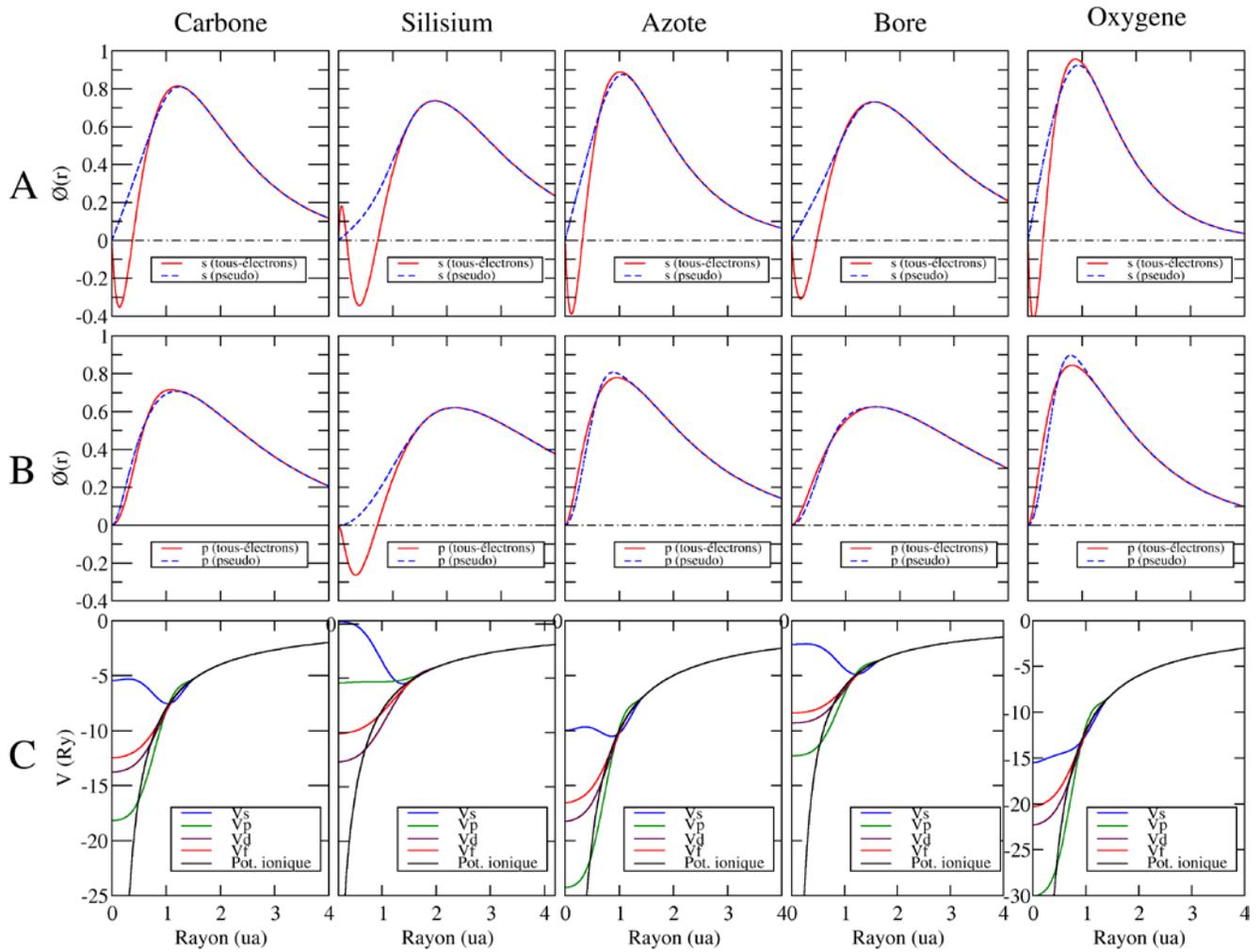
Les pseudopotentiels ainsi que les pseudo-fonctions d'ondes obtenus avec les valeurs de  $r_c$  optimisées sont illustrés dans la figure 3.1. Ces graphes sont utilisés pour inspecter les pseudopotentiels avant de les utiliser dans les calculs. Comme mentionné précédemment, un bon pseudopotentiel soit lisse à l'intérieur du  $r_c$  et correspond à la fonction d'onde tout-électrons exactement après le  $r_c$ .

La figure 3.1 présente les orbitales tout-électrons et les pseudo-orbitales de moments angulaires  $l=0$  (partie A) et 1 (partie B), pour les atomes du carbone, silicium, azote, bore et l'oxygène, qui sont générés en utilisant les variables précédents.

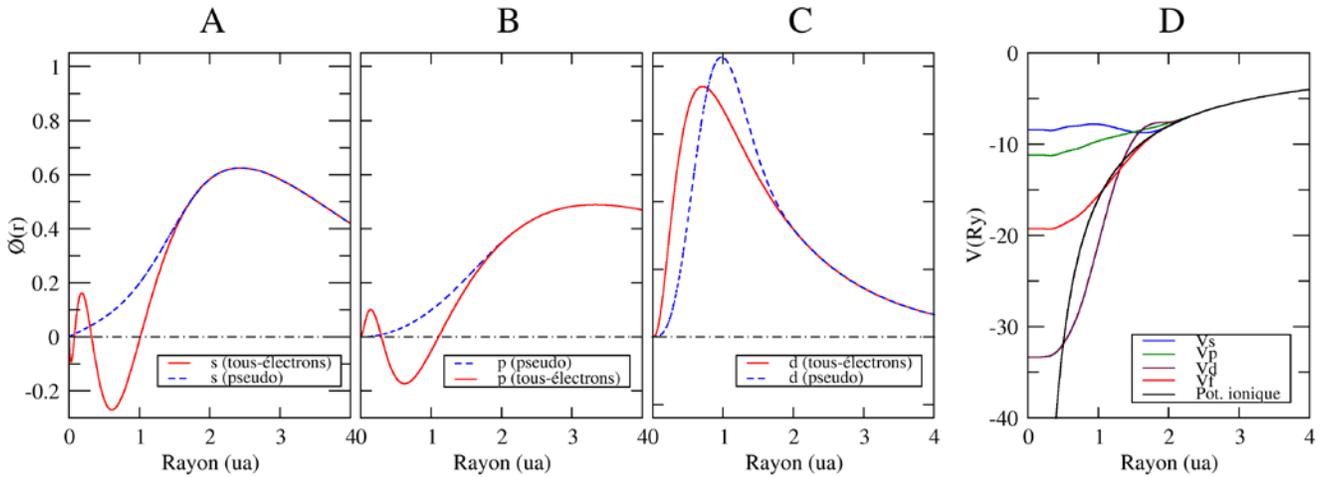
Cette figure permet de remarquer que les prérequis sur les pseudo-fonctions d'onde sont respectés. En effet, les pseudo-fonctions d'onde ne possèdent aucun nœud et sont identiques aux fonctions d'onde tout-électrons au-delà d'un certain rayon.

La partie C de la figure présente le potentiel ionique ainsi que les pseudopotentiels pour les moments angulaires  $l=0$  et 1.

La figure 3.2 est pour l'atome de fer, où A, B et C représentent les orbitales tout-électrons et les pseudo-orbitales de moments angulaires  $l = 0, 1$  et  $2$ . C présente le potentiel ionique et les pseudopotentiels pour les moments angulaires  $l = 0, 1$  et  $2$ .



**Figure 3.1:** Les lignes A et B représentent les fonctions d'onde du pseudopotential et tous-électrons du carbone, silicium, azote, bore et l'oxygène pour les moments angulaires  $l=0$  et  $1$ . La ligne C représente le potentiel ionique et les pseudopotentiels pour les moments angulaires  $l = 0, 1, 2$  et  $3$ .



**Figure 3.2:** A, B et C, sont les fonctions d'onde du pseudopotentiel et tous-électrons du fer pour les moments angulaires  $l=0, 1$  et  $2$ . La partie D représente le potentiel ionique et les pseudopotentiels pour les moments angulaires  $l = 0, 1, 2$  et  $3$ .

La première étape de test lors de la génération d'un pseudo-potentiel, est de calculer les énergies des différentes orbitales de valence de l'atome étudié décrites grâce à l'approximation du pseudo-potentiel et de comparer ces énergies à celles de ces mêmes orbitales, obtenues en calcul tout-électrons. Ceci est possible grâce aux différents outils fournis avec le code ATOM (le script «`pg.sh`: pseudopotential generation », «`ae.sh`: All-electrons generation » et «`tp.sh`: test pseudopotential») qui génère le pseudo-potentiel et l'intégralité des informations nécessaires à l'analyse de ces caractéristiques).

La deuxième étape est de passer au test de transférabilité qui consiste à étudier les variations de l'énergie de ces orbitales en fonction de leur remplissage. Ainsi en utilisant le remplissage standard comme configuration de référence on calcule les écarts énergétiques entre les différentes configurations électroniques possibles pour l'atome considéré :

Un exemple de pseudo-valeurs propres, les valeurs propres tout-électrons ainsi que les différences entre ces valeurs sont données pour plusieurs configurations électroniques testées de l'atome de carbone est illustré dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2:** Les pseudo-valeurs propres, les valeurs propres tout-électrons ainsi que les différences entre ces valeurs résultantes de teste de la transférabilité du pseudopotentiel du carbone.

Configuration	$l$	Valeurs propres (Ry)		Différence (Ry)
		Tout-électrons	Pseudo	
$2s^2 2p^2$	2s	-1.00194943	-1.00194804	-0.00000139
	2p	-0.39859849	-0.39859805	-0.00000044
$2s^1 2p^3$	2s	-1.03415562	-1.03358628	-0.00056934
	2p	-0.42823706	-0.42918191	0.00094485
$2s^0 2p^4$	2s	-1.06219734	-1.06102938	-0.00116796
	2p	-0.45466938	-0.45602516	0.00135578

Pour que le pseudo-potentiel soit transférable il faut que l'écart énergétique séparant les orbitales de valence de l'atome dans son état standard des orbitales de valence de l'atome dans un des états excités prenne la même valeur dans l'approximation du pseudo-potentiel et dans le calcul tout-électrons. Cette propriété doit être vérifiée pour chaque orbitale atomique de valence de l'élément étudié.

### 3.3 Base des orbitales localisées

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en décomposant les orbitales  $\phi$  sur une base de fonctions  $\varphi_i$  :

$$\phi(r) = \sum_i C_i \varphi_i(r) \quad (3.9)$$

En effet, SIESTA considère ces fonctions d'ondes de base  $\varphi_i$  comme des orbitales atomiques numériques (NAO's, Numerical Atomic Orbitals) localisées dans  $\mathbb{R}^3$ , centrées sur les atomes et non-orthonormées [14], et par suite les calculs de la matrice dans cette base comprennent la matrice d'overlap. Les NAO's sont trouvées en résolvant l'équation de kohn-Sham pour le pseudo-atome isolé dans une grille radiale avec mêmes approximations (LDA, LSDA ou GGA) pour les solides ou les molécules. Dans le code SIESTA, nous avons deux méthodes implémentées pour résoudre l'équation de *Kohn-Sham* d'une manière itérative, la méthode d'ordre-N et la diagonalisation (échelle d'ordre  $N^3$ ) [10,14]. La méthode d'ordre-N utilise notamment des combinaisons d'orbitales de type fonctions de *Wannier* localisées dans l'espace

réel, qui permettent d'obtenir un coût calculatoire linéaire avec le nombre d'atomes. Malgré cet avantage important de gagner du temps de calcul avec un grand nombre d'atomes, nous n'avons pas utilisé cette méthode car elle est assez imprécise. Mais elle peut servir pour obtenir des infos qualitatives pour de gros systèmes. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode traditionnelle de diagonalisation. Avec cette dernière, on peut quand même étudier des systèmes d'assez grande taille, comme les nanotubes (ce système contient plus que 120 atomes). La méthode des orbitales atomiques numériques (NAO's) introduite dans la méthode SIESTA est basée sur la méthode *split-norm* et la polarisation des orbitales [14,18]. Dans la méthode *split-norm*, qui est utilisée énormément en chimie quantique [19, 20, 21], les orbitales de la base minimale (single- $\zeta$ ) sont contractées des combinaisons linéaires des orbitales *Gaussienne*, déterminées soit variationnellement soit en cherchant les fonctions propres des atomes isolés et confinés dans un puit de potentiel sphérique de forme variable (shapes), ou directement en changeant ces fonctions propres des ces atomes. Ce modèle donne des orbitales strictement localisées, c.à.d strictement zéro au delà d'un rayon de coupure donné. Une première extension vers un ensemble de base plus complet (multiple- $\zeta$ )<sup>3</sup> est aussi proposée par cette méthode. L'orbitale DZ (double- $\zeta$ ) est alors l'un de *Gaussiennes* (décroit lentement), qui est libérée ou *split* des combinaisons contractés. Les orbitales  $\zeta$  les plus élevées sont générées d'une même manière en libérant plus des Gaussiens. SIESTA adopte cette idée de la méthode *split-norm* pour les orbitales numériques, qui a montré une commodité et efficacité dans le cas d'un ensemble de base minimale SZ utilisée avec la méthode *tight-binding* par Sanku et Niklewski [22, 23].

Leurs orbitales de la base sont les fonctions propres de pseudo-atome (ces orbitales s'appellent PAO's, *Pseudo Atomic Orbitals*) à l'intérieur d'une boîte sphérique, même si le rayon de la boîte peut être différent pour chaque orbitale. En d'autre terme, elles sont les fonctions propres numériques (dépendent de moments angulaires)  $\varphi_l(r)$  de pseudo-potentiel atomique.

---

<sup>3</sup> les fonctions radiales multiples pour les même et sont notés multiple- $\zeta$ , c.à.d. single- $\zeta$  ou SZ, double- $\zeta$  ou DZ, triple- $\zeta$  ou TZ pour 1,2 et 3 fonctions radiales,...

L'objectif principal de la méthode SIESTA est de gagner le temps durant le calcul, avec un grand nombre d'atomes. Pour cela, il faut diminuer le nombre de fonctions d'onde de base d'une manière adéquate et on peut augmenter alors le nombre des atomes, ce qui distingue cette méthode des autres méthodes qui sont basées sur les ondes planes. Le prix à payer de cette diminution du nombre de fonctions d'onde de base, apparaît par le manque systématique de convergence, qui dépend de l'élargissement de la base, c.à.d. la convergence sera meilleure avec une base élargie qu'une base contractée. L'efficacité maximale est alors obtenue en choisissant des orbitales atomiques permettant la convergence avec la localisation de petites *portées et quelques orbitales*. Nous allons décrire maintenant les trois caractéristiques principales d'un ensemble de base des NAO's utilisée en SIESTA.

### 3.3.1 Le nombre d'orbitales par atome (La taille « Size »):

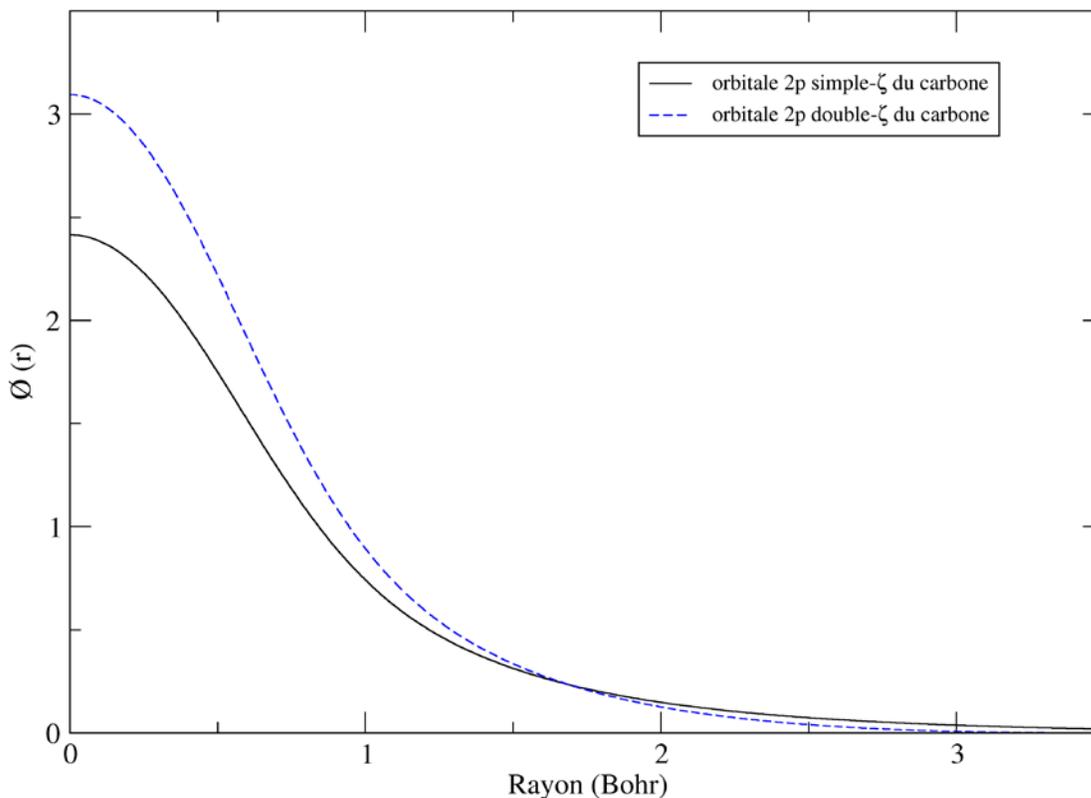
Dans la méthode SIESTA, en suivant le même esprit que la méthode *split-valence* et la méthode proposée par *Sanky*, les ensembles de bases des orbitales atomiques numériques ont été établis d'une façon hiérarchique, de simple- $\zeta$  à multiple- $\zeta$ . L'ensemble de base (minimale) simple- $\zeta$  a une seule fonction radiale par moment angulaire, et seulement pour les moments angulaires avec une population importante des électrons de valence de l'atome libre. La flexibilisation radiale est obtenue en ajoutant une seconde fonction par canal, cette fonction s'appelle DZ. Le modèle utilisé dans le SIESTA jusqu'ici est basé sur l'idée de *split-valence* d'ajouter, au lieu d'une *GTO* (*Gaussian Type Orbital*), une orbitale numérique  $\varphi_l^{2\zeta}(r)$  qui a la même queue (tail) que l'orbitale de premier- $\zeta$   $\varphi_l^{1\zeta}(r)$  à partir d'un rayon  $r_l^m$  (*matching*), mais un simple changement de comportement d'un polynôme dans la partie intérieure:

$$\varphi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2), & \text{si } r < r_l^m \\ \varphi_l^{1\zeta}(r), & \text{si } r \geq r_l^m \end{cases}$$

où  $a_l$  et  $b_l$  sont choisis de manière à assurer la continuité de la fonction et de ses dérivées à  $r_l^m$ .

Ces orbitales décroissent avec un comportement lisse à l'intérieur de  $r_l^m$ . Les multiples- $\zeta$  sont alors obtenues par la répétition de cette procédure.

La figure 3.3 montre le double- $\zeta$  d'orbitale  $2p$  d'un ensemble de base de carbone. Ici, nous pouvons voir que par l'ajout d'un  $\zeta$  supplémentaire, nous sommes en mesure d'obtenir une assez grande flexibilité de tailles orbital peut occuper.



**Figure 3.3:** Figure montrant les fonctions de base simple et double-zeta pour l'orbital  $2p$  du carbone.

Pour atteindre des résultats bien convergés et pour obtenir la flexibilité de moments angulaire, il faut tenir compte de la déformation induite par la formation de liaison. Pour ce faire, SIESTA a introduit l'idée de polariser les orbitales [13, 19, 20, 24] mais sans changer leurs formes. SIESTA polarise les orbitales numériques en appliquant un petit champ électrique, en utilisant la théorie de perturbation de premier ordre [14]. Avec SIESTA l'ensemble de base conseillé comme ensemble de base standard est DZP (double- $\zeta$  polarisée), parce qu'elle représente un bon équilibre entre des résultats bien convergés et un coût de calcul raisonnable.

### 3.3.2 Rayon de coupure des orbitales « Range »:

La nécessité de localiser les orbitales atomiques dans la méthode SIESTA impose une série finie des éléments de la matrice, qui a une forte influence sur l'efficacité de la méthode. Le défi est alors de trouver des bases à courte-portée (*short-range*) qui donne encore une haute précision. La manière traditionnelle est de négliger les éléments de la matrice entre les orbitales qui ne sont pas les proches voisins. Dans le contexte de SIESTA ces orbitales sont strictement localisées, c.à.d. zéro au delà de rayon de coupure  $r_c$ , afin d'obtenir la séparation de l'Hamiltonian et des matrices de recouvrement (*overlap*). Le seul paramètre qui définit le rayon de confinement (ou coupure) des différentes orbitales est l'énergie de *Shift* [11], c.à.d. l'énergie soulevée, subie par l'orbitale lorsqu'elle est confiné. Cette énergie définit tous les rayons dans un même endroit bien équilibré, et donne une convergence systématique des différentes quantités physiques.

### 3.3.3 La forme:

Dans le contexte de SIESTA, l'utilisation de pseudo-potentiels impose des bases adaptées. Les orbitales pseudo-atomique PAO's sont alors utilisées, c.à.d. la solution de l'équation de Schrödinger de cet atome avec le pseudo-potentiel. Pour cela, il est important de garder la cohérence entre le pseudo-potentiel et la forme des orbitales pseudo-atomique dans la région de cœur (core). La méthode SIESTA offre une approche simple et flexible pour générer des ensembles afin de résoudre le problème de structure électronique d'un atome isolé avec un potentiel de confinement à symétrie sphérique pour localiser les orbitales atomiques. En SIESTA, ce problème est traité en utilisant un potentiel de confinement, qui doit être doux (*soft confinement potential*). Il est zéro dans la région de cœur et commence à certain rayon interne  $r_i$  avec toutes les dérivées continues et diverge au rayon de la coupure  $r_c$  en assurant une stricte localisation. La forme de ce potentiel (*soft confinement potential*) proposée par SIESTA est:

$$V(r) = V_0 \cdot \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r} \quad (3.10)$$

où  $r_i$  et  $V_0$  sont des constantes qui peuvent être donnée en SIESTA.

### 3.4 L'Hamiltonien électronique en SIESTA

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en utilisant l'Hamiltonien suivant:

$$H^{KS} = T + \sum_I V_I^{local}(r) + \sum_I V_I^{KB} + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (3.11)$$

où  $V_I^{local}(r)$  est la partie locale du pseudo-potential et  $V_I^{KB}$  est la partie non-locale du pseudo-potential dans la forme de *Klienman-Bylander*. Dans une étape préalable, pour éviter de traiter avec la longue portée la partie locale du pseudo-potential, nous réécrivons l'Hamiltonien ci-dessus en ajoutant et en soustrayant le potentiel de Hartree créé par la charge  $\rho_0(r)$  de l'atome neutre, qui est définie comme:

$$\rho_0(r) = \sum_I \rho_I^{NA}(r - R_I) \quad (3.12)$$

avec  $I$  est l'indice d'un atome du système, et  $\rho_I^{NA}$  est la densité de charge sphérique de l'atome  $I$  dans sa neutralité. Nous définissons  $\delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_0(r)$ , la différence entre la densité électronique d'auto-cohérence  $\rho(r)$  et la somme de densités atomiques  $\rho_0(r)$ . Le potentiel de *Hartree* peut être alors décomposé en deux contributions  $\delta V_H(r)$  généré par  $\delta\rho(r)$  et  $V_H^0(r)$  créée par  $\rho_0(r)$ , avec  $\delta\rho(r)$  très petite devant  $\rho_0(r)$ . En outre, le pseudo-potential est décomposé en un terme non-local  $V_{NL}$  à courte portée et un terme local  $V_L$  à longue portée. Suivant *Sanky* et *Niklewski* [22], la définition de potentiel d'un atome neutre donné à la position  $R_I$  utilisée par SIESTA est la suivante

$$V_{NA}(r - R_I) = V_L(r - R_I) + e^2 \int \frac{\rho_I^{NA}(r - R_I)}{|r - r'|} d'r \quad (3.13)$$

où  $V_{NA}$  est à courte portée, parce que les orbitales atomiques sont zéro au delà du rayon du coupure  $r_I^c = \max_I(r_{II}^c)$ , ce qui implique que l'attraction de cœur et la répulsion de Coulomb de

charge de l'atome neutre se neutralisent au delà de chaque  $r_l^c$ . En conséquence, l'Hamiltonian *kohn-Sham* est réécrit finalement comme:

$$H^{KS} = T + \sum_I V_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(r) + \delta V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (3.14)$$

Les deux premiers termes  $T$  et  $V_I^{KB}$  de l'équation (3.14) sont indépendants de la densité  $\rho(r)$ . Leurs éléments de matrice peuvent être exprimés dans l'espace réciproque comme la somme de deux intégrales à deux centres, qui ne dépendent que de la position relative des paires d'atomes. Les éléments de matrice des trois derniers termes, qui dépendent de la densité de charge auto-cohérente  $\rho(r)$ , sont calculés numériquement sur une grille de l'espace réel d'une manière auto-cohérente (*Self-consistent*) en prenant en compte aussi  $\delta\rho(r)$  et  $\rho_0(r)$  [14]. Une fois que la matrice Hamiltonienne est obtenue, la méthode de diagonalisation est utilisée pour calculer l'énergie de structure de bande  $E_{BS}$ , qui égale la somme des valeurs propres occupées. Après la minimisation de  $E_{BS}$ , la densité de charge est calculée à nouveau d'une manière itérative pour avoir la convergence. Enfin, nous obtenons les propriétés du système étudié, comme l'énergie totale, les moments magnétiques, les distributions de charges, les densités d'état totales et partielles.

SIESTA permet aussi d'effectuer de la dynamique moléculaire, d'étudier les propriétés optiques, vibrationnelles et le transport électronique. Parmi de ces propriétés, nous nous sommes intéressés aux propriétés électronique (densité électronique, analyse de charges et moment magnétique) et aux propriétés structurales.

## 3.5 Outils pour l'étude électronique

### 3.5.1 Densité électronique

Vu que nous utilisons des pseudo-potentiels, seule la densité électronique des électrons de valence est calculée. Le code SIESTA permet de calculer la densité d'états et la projection de cette densité. L'étude de cette densité et sa projection sur les différents atomes du système étudié

nous permet de comprendre le lien entre sa structure électronique et ses propriétés structurales et magnétiques. Dans le formalisme de SIESTA la densité d'états totale est définie par l'expression suivante:

$$g(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (3.15)$$

où  $i$  représente les bandes et  $\varepsilon_i$  sont les énergies de bandes. En outre, la densité des états projetée PDOS (*Projected Density Of States*), dans le cas où nous utilisons des orbitales localisées, est donnée par

$$g_\mu(\varepsilon) = \sum_v \rho_{\mu,v} S_{v,\mu} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (3.16)$$

Et

$$\rho_{\mu,v} = \sum_i C_{\mu,i} C_{v,i}^* \quad (3.17)$$

où  $i$  représente les bandes,  $S_{v,\mu}$  représente la matrice des recouvrements (*overlap*), et  $C_{\mu(v)}$  représentent les coefficients de la combinaison linéaire des fonctions de base.

### 3.5.2 Analyse de charge : Analyse de Mulliken:

La méthode d'analyse des charges utilisée en SIESTA, que nous présentons ici, est celle proposée par *Mulliken* [25]. La méthode de *Mulliken* est l'analyse de la distribution de charge en terme des orbitales moléculaires ou atomiques. Elle permet de calculer les charges des atomes, les populations des orbitales atomiques et le recouvrement orbitél. Pour ce faire, l'analyse de *Mulliken* propose une partition (arbitraire) simple de nuage électronique, permettant de calculer les populations de recouvrement, qui renseignent sur les forces de liaison, et les charges atomiques nettes, qui donnent une idée des sites réactifs. Dans notre étude où les bases localisées sont utilisées, alors les fonctions d'ondes mono-électroniques s'écrivent comme:

$$\phi_i(r) = \sum_\mu C_{\mu i}(r) \varphi_\mu(r) \quad (3.19)$$

Les  $C_{\mu i}(r)$  sont les coefficients de la combinaison linéaire des fonctions de base  $\varphi_{\mu}(r)$  résultats du calcul. Pour bien comprendre ce modèle, nous considérons le cas diatomique  $AB$  le plus simple et après on le généralise. Tout d'abord, on considère que la fonction d'onde contient  $n_i$  électrons, et elle s'écrit comme:

$$\phi_i = C_i^A \cdot \varphi^A + C_i^B \cdot \varphi^B \quad (3.20)$$

et sa norme au carré:

$$\|\phi_i^2\| = (C_i^A)^2 + (C_i^B)^2 + 2 C_i^A \cdot C_i^B \cdot S^{AB} \quad (3.21)$$

où  $(C_i^A)^2$  représente la probabilité de trouver un électron, situé dans  $\phi_i$ , localisé sur l'atome A et  $(C_i^B)^2$  de le trouver localisé sur l'atome B.  $S^{AB}$  est le terme de recouvrement entre les deux orbitales atomiques, et il représente plus ou moins la probabilité de délocalisation sur A et B. En revenant à l'hypothèse de *Mulliken* qui considère la partition par moitié du terme de recouvrement sur chacun des atomes A et B, les probabilités de présence de l'électron sur chacun des atomes s'écrivent alors:

$$\begin{cases} P_i^A = (C_i^A)^2 + C_i^A \cdot C_i^B \cdot S^{AB} \\ P_i^B = (C_i^B)^2 + C_i^A \cdot C_i^B \cdot S^{AB} \end{cases} \quad (3.22)$$

En conséquence, nous pouvons calculer la population électronique qui se trouve sur chacun des atomes, par exemple sur A

$$q^A = -e \sum_i n_i \cdot p_i^A = -e \sum_i \sum_B n_i \cdot \left( (C_i^A)^2 + C_i^A \cdot C_i^B \cdot S^{AB} \right) \quad (3.23)$$

et la charge nette s'écrit:

$$Q^A = -e \cdot Z^A - e \sum_i \sum_{A \neq B} n_i \cdot \left( (C_i^A)^2 + C_i^A \cdot C_i^B \cdot S^{AB} \right), \text{ avec } \sum_A Q^A = 0 \quad (3.24)$$

En généralisant maintenant cette analyse pour un système de N électrons, la densité électronique s'écrit alors:

$$\rho(r) = \sum_i \phi_i(r) \phi_i^*(r) \quad (3.25)$$

En développant cette équation sur les fonctions de base, la densité devient:

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} C_{\mu,i} C_{\nu,i}^* \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \quad (3.26)$$

et qu'on peut l'écrire sous la forme matricielle suivante:

$$\rho = PS \quad (3.27)$$

avec **P** et **S** sont définies comme de matrice de densité et de recouvrement respectivement, et dont les éléments  $P_{\mu\nu}$  et  $S_{\mu\nu}$  sont donnés par

$$\begin{cases} P_{\mu\nu} = \sum_i C_{\mu,i} C_{\nu,i}^* \\ S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) dr \end{cases} \quad (3.28)$$

D'autre part, la densité électronique est définie aussi par le nombre d'électrons  $N$ , tel que:

$$N = \int \rho(r) dr = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} \quad (3.29)$$

Les éléments **PS** peuvent être regroupés en fonctions des atomes sur lesquels sont centrées les fonctions de base. Maintenant, nous pouvons calculer la charge nette d'un atome et la population de recouvrement. Nous prenons par exemple les atomes A et B présentés avant pour un système diatomique. La charge nette  $Q^{A(ou B)}$  de l'atome A (ou B) et la population de recouvrement  $N^{AB}$  (c.à.d. le nombre d'électrons associé à la liaison A-B) sont exprimées comme

$$\begin{cases} Q^A = Z^A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \\ N^{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \end{cases} \quad (3.30)$$

Cette dernière équation montre que la charge nette et la population de recouvrement calculée par la méthode de *Mulliken* dépendent des projections sur les fonctions de base. Alors, la précision de cette analyse est gouvernée par la qualité de la base, ce qui représente plutôt un inconvénient.

Pourtant elle reste très utilisée du fait de la simplicité de l'analyse qui la rend disponible dans tous les codes basés sur les orbitales localisées.

### 3.6 L'échantillonnage de la zone de Brillouin : `kgrid_cutoff`

Pour un calcul de la densité électronique, l'intégrale sur la zone de Brillouin (ZB) est remplacée par une somme discrète de  $Nk$  points. Afin de réduire le coût numérique du calcul de la densité, la grille de points de l'espace réciproque doit être choisie d'une manière judicieuse.

En effet, le paramètre `kgrid_cutoff` est une longueur réelle (20 Å dans notre cas) qui détermine dans SIESTA la finesse de la grille des points  $k$  utilisée pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin. C'est la moitié de la longueur du plus petit vecteur réseau de la supercellule nécessaire pour obtenir la même précision d'échantillonnage avec un seul point  $k$  [26]. Lorsque le `kgrid_cutoff` est égal à zéro, seul le point gamma est utilisé.

### 3.7 L'échantillonnage de l'espace réel : `Mesh_cutoff`

Ce paramètre est donné par l'utilisateur comme donnée d'entrée. C'est une énergie (250 Ry dans notre travail) qui détermine la finesse de la grille de l'espace réel dans lequel l'équation de Poisson est résolue.

Le `mesh_cutoff` est une particularité de SIESTA, il intervient dans la proportionnalité des ressources de calcul avec la taille de la cellule, indépendamment du nombre d'atomes – avec presque la même façon que pour les codes utilisant les ondes planes. Cependant, son rôle est différent. L'énergie de coupure dans les méthodes à ondes planes affecte la complémentarité de la base. Dans SIESTA, la base est donnée indépendamment du `mesh_cutoff`, mais ce dernier influence le bruit numérique dans la transformation de Fourier de la densité. Ce bruit est translaté dans le bruit de l'énergie totale et, aussi dans les forces.

Le bruit représente en effet les fluctuations d'une propriété donnée (*i.e.*, l'énergie totale ou les forces) pour un déplacement uniforme de tous les atomes dans la cellule unité, l'effet 'egg-box'. Une grande valeur du `mesh_cutoff` donne une grille d'espace réel plus fine et donc une plus grande précision, cependant, un temps de calcul plus élevé est requis. Ce qui justifie le besoin de passer tout d'abord par un test de convergence afin de déterminer la valeur appropriée.

### 3.8 L'optimisation des géométries

Tous les coordonnées initiales des atomes dans les nanotubes ont été générés par un VBScript (Visual Basic Scripting Edition) nommé *TubeVBS* écrit par Roberto Veiga [27]. Une fois que l'on détermine ces positions des atomes, un processus de relaxation devient nécessaire pour minimiser les forces interatomiques et optimiser la géométrie du système. Pour cela, nous avons utilisé la *méthode des gradients conjugués*. Cette méthode a été développée par E. Stiefel [28], M. R. Hestenes [29] et C. Lanczos [30, 31]. Elle est basée sur la dérivée de l'énergie potentielle  $U$  par rapport aux coordonnées de chaque atome  $i$ :

$$\vec{F}_i = -\overline{\text{grad}U}_i \quad (3.31)$$

A chaque itération  $k$ , le système de  $N$  atomes est décrit par un vecteur  $X_k$ , de dimension  $3N$ . Si on définit une direction de descente  $S_k$  et la taille du pas de déplacement  $\lambda_k$ . Les coordonnées  $X_{k+1}$  à l'itération  $k+1$  sont alors :

$$\overline{X}_{k+1} = \overline{X}_k + \lambda_{k+1} \overline{S}_{k+1} \quad (3.23)$$

Dans ce cas, le gradient calculé à chaque pas est conjugué au précédent par la relation suivante :

$$\overline{S}_k = -\overline{g}_k + b_k \overline{S}_{k-1} \quad (3.33)$$

où  $g_k$  est le gradient du potentiel et  $b_k$  est le facteur de correction calculé à partir des valeurs du présent pas et de pas précédent.

La *méthode des gradients conjugués* conserve une bonne efficacité, mais est plus coûteuse en temps de calcul.

L'arrêt de la minimisation se fait en pratique sur un critère de convergence ou sur un nombre maximal d'itérations. Lors de nos calculs, nous avons choisi le critère de la convergence est lorsque toutes les positions atomiques et les vecteurs de la maille ont été optimisés jusqu'à ce que les forces atomiques maximales agissant sur tous les atomes aient diminué au-dessous de 0,03 eV/Å.

## **3.9 Implémentation de la théorie NEGF**

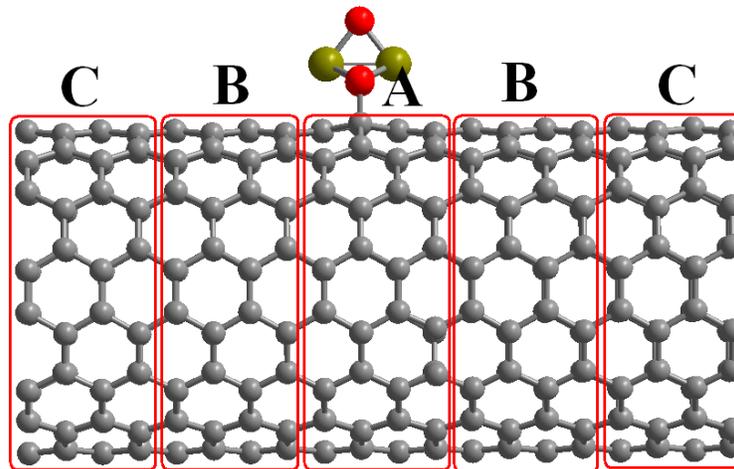
### **3.9.1 Le simulateur TRANSIESTA:**

La méthode TranSIESTA est une procédure pour calculer les propriétés électronique de transport, tels que la conductance et la caractéristique V-I, d'un système ouvert, formé par une structure finie intercalée entre deux électrodes métalliques semi-infini à des potentiels électrochimiques qui peuvent être différents. Une tension de polarisation finie peut être appliquée entre les deux contacts, pour conduire un courant finie. TranSIESTA a été initialement développé par Mads Brandbyge, José-Luis Mozos, Pablo Ordejón, Jeremy Taylor et Kurt Stokbro [32]. Il se compose, principalement, de la mise en place d'une interface entre SIESTA et les codes de transport (liaisons fortes) développés par M. Brandbyge et K. Stokbro ; la méthode est décrite en détail dans la référence [32]. Dans la pratique, les calculs utilisant tranSIESTA impliquent la solution de la densité électronique à partir de l'hamiltonien DFT en utilisant les techniques de fonctions de Green hors-équilibre, au lieu de la procédure de diagonalisation habituelle d'un système en équilibre. Par conséquent, les calculs TranSIESTA impliquent une exécution de code SIESTA, dans lequel un ensemble de routines sont appelées à résoudre les fonctions de Green et la densité de charge pour le système ouvert.

### **3.9.2 Mise en place du système pour le calcul du transport en NEGF**

La méthode TranSIESTA (DFT+NEGF) suppose que le système contenant deux électrodes semi-infinies connectées à une région à étudier dans laquelle les propriétés de transport d'électrons sont calculées. Les électrodes semi-infinies sont considérées comme des réservoirs d'électrons qui ont des niveaux de Fermi distincts ou non et bien définis (potentiel chimique). La différence dans les niveaux de Fermi dans les deux électrodes est équivalente au potentiel de polarisation à travers le conducteur.

Pour résoudre les équations NEGF auto-cohérentes, le système est divisé en trois parties distinctes (voir figure 3.4). La première et la deuxième parties représentent les deux électrodes semi-infinies gauche et droite (partie C dans la figure 3.4), et la troisième partie est la centrale qui représente le système en question à étudier plus les couches d'électrodes intermédiaires qui représentent un effet d'écran pour les électrodes semi-infinies (parties A et B dans la figure 3.4).



**Figure 3.4:** L'installation du système de la grappe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adsorbé sur SWCNT (8,8) pour le calcul de transport. Le système est composé de: une électrode gauche (marquée L), une région centrale (marqué C), et une électrode droite (marqué R). Les régions en rouge sont les régions de diffusion qui font partie des électrodes. Tous les deux électrodes et la région centrale sont composées du SWCNT (8,8).

Les deux couches principales<sup>4</sup> d'électrode comprises dans la région de diffusion assurent que les interactions conducteur-électrode pourraient être calculées correctement et pour que les deux électrodes aient des propriétés de nanotubes en volume. Ces termes d'interaction ainsi que les matrices de densité obtenues à partir de calculs des électrodes en volume peuvent être utilisées pour calculer les auto-énergies pour les deux électrodes semi-infinies. Les auto-énergies fournissent alors les conditions aux limites ouvertes requises pour le calcul du courant circulant dans la région de diffusion en utilisant le formalisme NEGF.

---

<sup>4</sup> La couche principale est définie comme le plus petit groupe de plans atomiques voisins de telle sorte que seules les interactions existent entre les couches principales les plus proches voisins

### 3.9.2.1 Calcul des électrodes

Les électrodes que l'on considère sont des systèmes parfaits, périodiques selon la direction de propagation du courant  $z$ . Leur section dans le plan  $xy$  est finie. Les électrodes peuvent être vues comme une succession de plans identiques dans la direction  $z$ . On suppose donc que leur structure électronique est celle du cristal parfait en volume. En réalité, à l'approche de la partie centrale où se trouve le contact atomique (région de diffusion), la structure électronique des électrodes est modifiée et n'est plus celle du volume. Pour remédier à ce problème, on doit donc inclure une autre région du tube dont la structure électronique est modifiée par la présence de la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la partie centrale qui va servir comme un écran pour les électrodes (voir figure 3.4).

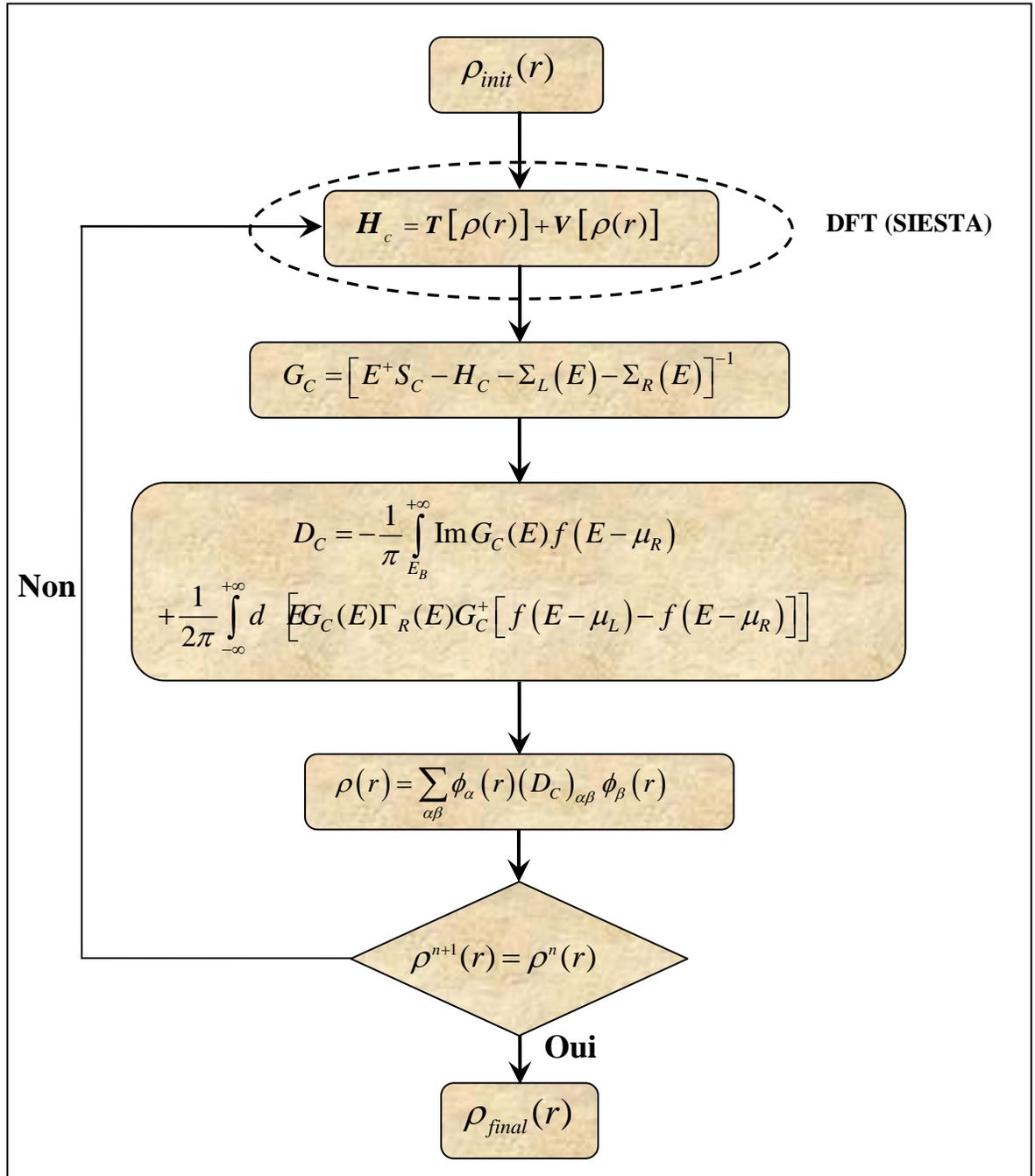
Nous avons donc utilisé deux unités répétitives de CNT (8,8) (64 atomes au total) pour former la couche principale d'électrodes. La cellule principale est donc constituée de deux cellules de CNT (8,8) répétées dans la direction  $z$  comme présentées dans la figure 3.4.

Les calculs d'électrodes se composent d'une mise en place standard de supercellules (conditions aux limites périodiques) et générées par une exécution de transSIESTA séparé sur un système de nanotube en volume. Une fois l'auto-cohérence est atteinte, nous pouvons calculer les auto-énergies d'électrodes (équations (2.59) et (2.60)), qui sont enregistrés dans un fichier (pour une utilisation ultérieur) qui contient une description de la cellule unitaire de l'électrode, les positions des atomes dans la cellule unitaire, ainsi que les matrices de l'hamiltonien et de chevauchement qui décrivent la structure électronique d'électrode.

### 3.9.2.2 Calcul de la région de diffusion

La figure 3.4 représente la configuration de la région centrale utilisée dans le calcul Transiesta. Le dispositif comporte six cellules unitaires répétitives (trois couches principales) de CNT (8,8); deux cellules unitaires dans la région de l'adsorption et deux cellules unitaires sur les deux extrémités.

Le calcul Transiesta de la région centrale commence par l'exécution d'un calcul auto-cohérent standard de la TFD avec les conditions aux limites périodiques. La matrice de densité convergée est utilisée comme une entrée initiale pour le cycle auto-cohérent NEGF, comme le montre la figure 3.5. Chacun de ces cycles comporte les étapes suivantes:



**Figure 3.5:** La forme schématique de la boucle d'auto-cohérence basée sur la méthode NEGF+DFT.

- Etant donné  $D_C$ , les éléments dont les indices appartiennent aux régions d'électrodes (gauche ou droite) sont substitués par la valeur d'électrode correspondante (nanotube en volume). Ceci spécifie une densité électronique  $\rho(r)$  dans l'espace réelle, qui est utilisé pour calculer une nouvelle matrice  $H_C$ .
- Étant donné la nouvelle  $H_C$ , les éléments de la matrice d'électrodes sont remplacés par les valeurs (en volume) stockées. En utilisant les auto-énergies calculées précédemment, la matrice  $(E^+S - H)$  est inversé, alors  $G_C$  est obtenu, ce qui donne un nouveau  $D_C$ .

Cette procédure est répétée jusqu'à ce qu'une précision souhaitée de l'auto-cohérence soit obtenue, définie par la relation.

$$|\rho^{n+1} - \rho^n| < \Delta\rho_{\max}, \text{ où } n \text{ est le } n^{\text{ème}} \text{ itération de la matrice de densité.}$$

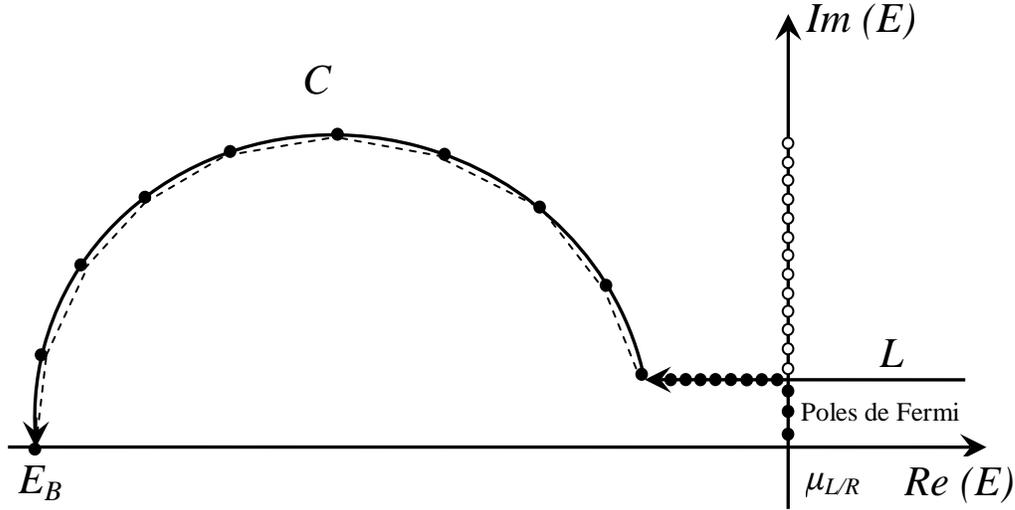
### 3.9.3 Grille du contour complexe d'intégration

Les processus principaux pour obtenir la matrice de densité sont les deux intégrales sur l'axe réel de l'énergie données par les équations (2.83) et (2.84). La fonction de Green retardée est analytique à l'exception des pôles le long de l'axe réel de la variable d'énergie  $E$ , où le contour d'intégration  $E + i\eta$ , ( $\eta \ll 1$ ) passera très proche des pôles de la fonction de Green et peut être calculée numériquement à une température finie donnée, en choisissant le nombre de pôles de Fermi pour enfermer. Ceci assure que le contour complexe reste loin de l'axe réel (la partie proche de  $E_B$  n'est pas important). La fonction de Green va se comporter en douceur suffisamment loin de l'axe réel, et Transiesta peut calculer l'intégrale de contour par quadrature de Gauss avec un nombre minimum de points, voir figure 3.6.

Transiesta profit la nature analytique de la fonction de Green dans le plan complexe, et utilise le théorème des résidus pour réécrire l'intégrale (2.83) à:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G_C(E + i\eta) f(E - \mu_{L/R}) &= \int_{E_B}^{+\infty} dE G_C(E + i\eta) f(E - \mu_{L/R}) \\ &= - \int_{C+L}^{+\infty} dE G_C(E) f(E - \mu_R) - 2\pi i k_B T \sum_{E_n} G(E_n) \end{aligned} \quad (3.34)$$

En utilisant un contour fermé dans le plan complexe de  $E$  illustré dans la figure 3.6.  $E_B$  est un paramètre arbitraire qui doit être inférieure à la bande d'énergie minimale de la région de diffusion, de sorte que toute contribution à l'intégrale à partir de  $E = (-\infty; E_B)$  est égale à zéro.  $E_n$  sont les pôles de la distribution de Fermi-Dirac  $f(E)$ :  $E_n = i(2n+1)\pi k_B T$ , pour une petite température donnée  $T$ .



**Figure 3.6:** Schéma du parcours d'intégration utilisée pour calculer la densité de charge non-équilibre.  $E_B$  est l'énergie inférieure aux états occupés. L'intégrale est effectuée le long de la trajectoire semi-circulaire dans l'axe imaginaire de la partie d'équilibre, et le long de l'axe réel de l'énergie pour la partie de non-équilibre.

L'intégration le long du chemin circulaire  $C$  et le chemin linéaire  $L$  est loin des pôles de  $G$ . Pour le chemin  $L$ , seule une partie limitée du contour passant  $\mu_{L/R}$  contribuera à l'intégrale, comme  $f(E - \mu_{L/R})$  tend vers zéro rapidement pour  $|E| > \mu_{L/R}$ . Pour obtenir un résultat significatif de transport par TranSIESTA, un nombre suffisant de points d'intégration le long du trajet  $C$  et de la portion de  $L$  qui contribue doit être utilisé. Les points (noirs) remplis le long de l'axe imaginaire à  $\mu_{L/R}$  de la figure 3.6 correspondent aux pôles de  $f$  qui sont renfermées par le contour, et dont les résidus correspondant contribuent à l'intégrale. Le nombre de pôles inclus n'affectent pas le résultat final de l'intégrale en dehors des erreurs numériques se rapportant à la grille d'intégration.

Pour tous les calculs NEGF+DFT qui ont été effectués en utilisant Transiesta, 16 pôles de  $f$  ont été inclus à l'intérieur du contour. C'était la valeur par défaut recommandée par Transiesta.

Le nombre de points choisis dans le contour C était de 16, et le nombre de points dans le contour L était de 10.

Ce qui précède, consiste à l'intégration dans la partie d'équilibre de la matrice de densité, l'équation (2.83). Pour la partie non-équilibre (Eq. 2.84),  $\rho^{L/R}$ , (où  $\rho^{L/R} = G_C(E)\Gamma_{L/R}(E)G_C^+$ ) ne sont pas analytiques, et le théorème des résidus ne peut pas être utilisé. Par conséquent, l'intégration numérique doit être effectuée le long de l'axe réel. La finesse de  $\rho^{L/R}$  dépend de la taille de  $\eta$  dans  $E + i\eta$ . Cependant, la grande valeur de  $\eta$ , conduit à un manque de précision dans le calcul.  $\eta = 10^{-6}$  Ry a été utilisé suivant les recommandations par le mode d'emploi Transiesta. Le nombre des points d'intégration le long de l'axe réel utilisés pour l'expression de non-équilibre dans la matrice de densité est 16 points.

## Bibliographie

- [1] P. J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [2] T. Oda, A. Pasquarello, and R. Car. *Phys. Rev. Lett.* 80, 3622 (1998).
- [3] N. Troullier and J. L. Martins *Phys. Rev. B*, 43,1993 (1991).
- [4] L. Kleinman and D. M. Bylander *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425 (1982).
- [5] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 26, 1738 (1982).
- [6] B. Delley, *J. Chem. Phys.* 17, 197 (1969).
- [7] D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, and J. Soler, *J. Quant. Chem.* 65, 453 (1997).
- [8] P. Ordejon, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, and R. M. Martin. *Phys. Rev. B*, 48, 14646 (1993).
- [9] P. Ordejon, D. A. Drabold, R. M. Martin, and M. P. Grumbach. *Phys. Rev. B*, 51,1456 (1995).
- [10] P. Ordejon, E. Artacho, and J. M. Soler. *Phys. Rev. B*, 53, R10441 (1996).
- [11] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, and E. Artacho. *Phys. Rev. B*, 64, 235111 (2001).
- [12] D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, and J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.*, 65, 453 (1997).
- [13] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, and A. Garcia, *J. M. Soler, Phy. Stat. sol. B*, 215, 809 (1999).
- [14] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys. : Condens. Matter*, 14, 2745 (2002).
- [15] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, 43,1494 (1979).
- [16] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, 41, 5414 (1990).
- [17] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 32, 8412 (1985).
- [18] G. Lippert, H. Hutter, P. Ballone and M. Parrinello. *J. Phys. Chem.*, 100, 6231 (1996).
- [19] S. Huzinaga. *Comput. Phys. Rep.*, 2, 279 (1985).
- [20] S. Huzingara, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki. Elsevier Science, Amsterdam., 1984.
- [21] A. Szabo and N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Mac-Millan, New York., 1982.
- [22] O. F. Sankey and D. J. Niklewski. *Phys. Rev. B*, 40, 3979 (1989).
- [23] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler. *J. Phys. : Condens. Matter*, 8, 3859 (1996).

- [24] R. Poirier, R. Kari, and R. Csizmadia. Handbook of Gaussian Basis Sets. Elsevier Science, Amsterdam., 1985.
- [25] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955).
- [26] J. Moreno and J. M. Soler, Phys. Rev. B, 45, 13891 (1992).
- [27] <http://www.nanotube.msu.edu/tubeASP/>
- [28] E. Stiefel, Zeitschrift fur Angewandte Mathematik und Physik (ZAMP), 3, 1(1952).
- [29] M. R. Hestenes, J. Optim. Theo. Appl., 11, 323 (1973).
- [30] C. J. Lanczos, Res. Natl. Bur. Stand, 45, 255 (1950).
- [31] C. J. Lanczos, Res. Natl. Bur. Stand, 49, 33 (1952).
- [32] M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, K. Stokbro, Phys. Rev. B, 65, 165401 (2001).

# Chapitre 4

## Les propriétés magnétiques de nanotubes de carbure de silicium mono-parois dopés avec du bore, de l'azote et de l'oxygène.

### 4.1 Introduction:

Les nanotubes de carbure de silicium (SiCNTs) ont été synthétisés avec succès par différents groupes [1-3]. En outre, ils ont été étudiés en détails en utilisant les méthodes *ab initio* de la théorie de la fonctionnelle de la densité [4,5]. Il a été constaté que SiCNTs avec une alternance de liaisons Si-C sont plus stable que celles qui contiennent C-C ou Si-Si liaisons [4]. Tandis que les nanotubes de carbone (NTC) ont été trouvés soit métalliques ou semiconducteurs, en fonction de leur diamètre et chiralité (voire chapitre 1), ces calculs montrent que toute les SiCNTs sont semi-conducteurs. La bande d'énergie interdite des SiCNTs dépend de leur diamètre et chiralité, avec une bande interdite directe pour les nanotubes de type zigzag et une bande interdite indirecte pour nanotubes de type chaise et chiral, et la bande augmente avec l'augmentation du diamètre du tube.

SiCNTs sont considérés comme possédant des avantages par rapport à CNTs parce qu'ils possèdent une grande réactivité de la surface extérieure qui facilite la décoration de la paroi latérale et de la stabilité contre l'oxydation dans l'air à haute température [5], qui peut avoir des applications potentielles dans les dispositifs nanoélectroniques. Mpourmpakis et al. [6] ont montré que l'hétéro-polarité des liaisons Si-C résultats dans une grande énergie de liaison entre les molécules d'hydrogène et les murs de nanotubes, ce qui font des SiCNTs un meilleur choix que les nanotubes de carbone pour le stockage d'hydrogène.

Les nanotubes magnétiques (MNT) sont scientifiquement intéressant et avec de nombreuses applications prometteuses comme des matériaux du future pour les générations de dispositifs nanoélectroniques à magnétisme permanent, d'enregistrement magnétique, et de la spintronique [7-9]. Divers études expérimentales [10, 11] et théoriques [12, 13] ont exploré la corrélation entre le défaut et l'aimantation dans les nanotubes de carbone (CNTs). En outre, les nanotubes de nitrate de bore (BNNTs) [14] et des nanotubes d'oxyde de magnésium (MgONTs) [15] ont été étudiés, mais au meilleur de notre connaissance le cas du magnétisme induit dans SiCNTs n'est pas rapporté encore. Dans ce travail, nous présentons pour la première fois, en utilisant les calculs des premiers principes, la présence de magnétisme dans SiCNTs à mono-paroi quand un atome de carbone (C) ou de silicium (Si) est remplacé par un atome de bore (B) ou par un atome d'azote (N) dans la cellule unité pour les configurations zigzag (10,0) et chaise (6,6).

## 4.2 Méthodologie

Nos calculs sont basés sur les premiers principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En raison du nombre important d'atomes utilisés dans la cellule primitive, nous avons jugé que le programme de calcul adéquat où un bon compromis entre la précision et la vitesse est mis en œuvre dans le code SIESTA [16,17]. Le code auto-cohérent résout les équations standards de Kohn-Sham (KS). Pour le terme d'échange-corrélation, nous utilisons l'approximation de la densité locale de spin [local spin density approximation (LSDA)], comme paramétrée par Perdew et Zunger [18]. Les électrons de valence ont été décrits par le pseudo-potentiel à norme conservée de Troullier-Martins [19] sous la forme factorisée de Kleinman-Bylander [20,21].

Les orbitales pseudo-atomiques à portée finie de Sankey et Niklewsky (OAP) [22] sont utilisées comme un ensemble de bases à valence séparé de double zeta avec polarisation (DZP) pour les

électrons de valence. Les densités de charge sont représentées sur une maille avec une résolution correspondant à une coupure d'énergie d'onde plane de 250 Ry. L'intégration sur la zone de Brillouin a été échantillonnée par une maille de  $1 \times 1 \times 20$  le long de l'axe du tube selon la méthode de Monkhorst-pack [23], qui correspond à  $11k$  points ont été utilisés dans l'énergie totale.

Dans ce travail, nous étudions le SiCNTs parfait et dopé dans les deux configurations des tubes de structures différentes. Le premier est un nanotube de type chaise (6,6) avec un diamètre 10,28 Å et le second est un nanotube de type zigzag (10,0) avec un diamètre de 9.93 Å. Pour les deux tubes nous utilisons les conditions aux limites périodiques le long de l'axe z et une super-cellule tétragonale avec longueur de côtés de 25 Å dans les directions perpendiculaires à l'axe du tube.

Les supercellules pour les SiCNTs de (6,6) et (10,0) sont cinq (120atoms) et trois (120 atoms) unités de base le long de l'axe du tube, respectivement. Tous les atomes dans les cellules unitaires agrandies sont relaxés en utilisant la méthode du gradient conjugué.

Toutes les positions atomiques et les vecteurs de réseau ont été optimisées jusqu'à ce que les forces maximales atomiques agissant sur la totalité des atomes diminué au-dessous 0.03 eV/Å.

Dans les calculs les défauts dans SiCNTs ont été créé en enlevant un atome de carbone ou un atome de silicium dans la supercellule et remplacer par un de ces atomes: de bore, d'azote ou d'oxygène. Ici, nous avons étiqueté les différents cas comme  $B_C$ ,  $N_C$ ,  $O_C$ ,  $B_{Si}$ ,  $N_{Si}$  et  $O_{Si}$  où la première lettre en majuscule désigne le substitut et l'indice est l'atome enlevé. Les énergies de formation ( $E_{Form}$ ) pour le nanotube de SiC avec la substitution d'impuretés sont calculées selon la formule suivante [24]:

$$E_{Form} = E[tube + \mu X] - E[tube] - \sum_X n_X \mu_X \quad (4.1)$$

Où  $E[tube + X]$ : est l'énergie totale du tube dopé avec l'atome X (X= B, N or O).

$E[tube]$ : est l'énergie totale du tube non dopé.

$n_X$ : représente le nombre d'atomes de type X qui ont été ajoutées à ( $n_X > 0$ ) ou enlevés de ( $n_X < 0$ ) la supercellule lorsque le défaut est créé.

$\mu_X$ : est le potentiel chimique correspondante.

Les potentiels chimiques pour le silicium et le carbone sont limités par l'état d'équilibre thermodynamique

$$\mu_{Si} + \mu_C = \mu_{SiC}^{tube} \quad (4.2)$$

Où  $\mu_{SiC}^{tube}$  est l'énergie totale pour une paire de SiC dans SiCNT. L'équation (2) définit une gamme pour les valeurs admissibles de potentiels chimiques atomiques de Si et C, avec une contrainte imposée sur leur somme. Les potentiels chimiques atomiques  $\mu_{Si}$ ,  $\mu_C$ ,  $\mu_B$ ,  $\mu_N$  et  $\mu_O$  sont calculés comme l'énergie totale par atome de la configuration la plus stable qui est la phase volume, du graphite et du bore alpha, ainsi que des molécules N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

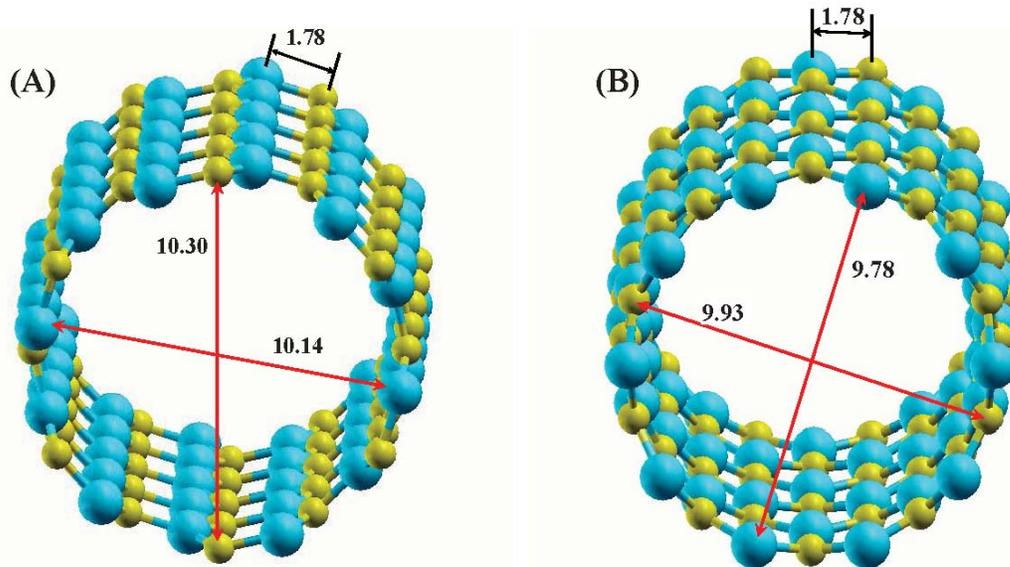
Deux conditions extrêmes peuvent être établies. Le cas riche par Si est atteint lorsque le nanotube est supposé être en équilibre avec la plus grande partie de Si. Dans ce cas, nous avons  $\mu_{Si} = \mu_{Si}^{bulk}$  et le potentiel chimique de carbone  $\mu_C$  est donné par l'équation (2). Pour le cas riche par C nous prenons  $\mu_C = \mu_{graphite}$ , et l'équation (2) définit le potentiel chimique de silicium  $\mu_{Si}$ .

Les résultats de notre investigation sont donnés dans le présent document dans l'ordre suivant: d'abord le SiCNT pur est systématiquement étudiée, la deuxième B @ SiCNT, le troisième N @ SiCNT et enfin O @ SiCNT.

### 4.3 Nanotubes parfait de SiC :

Evidemment, une étude des nanotubes purs non-dopés de SiCNT est obligatoire aux fins de comparaison donc, nous avons étudié les nanotubes à mono-paroi armchair (6,6) et zigzag (10,0) de SiC. Nous avons remarqué que dans notre structure optimisée les atomes la plus électronégatifs (atomes de carbone) se déplacent vers l'extérieur de l'axe du tube, tandis que les atomes plus électropositifs (atomes de silicium) se déplacent vers l'intérieur de l'axe du tube, à l'égard de leurs positions idéales comme illustré dans la figure 4.1. Des caractéristiques similaires ont été rapportés pour BNNTs [25], GaNNTs [26] et AlNNTs [27].

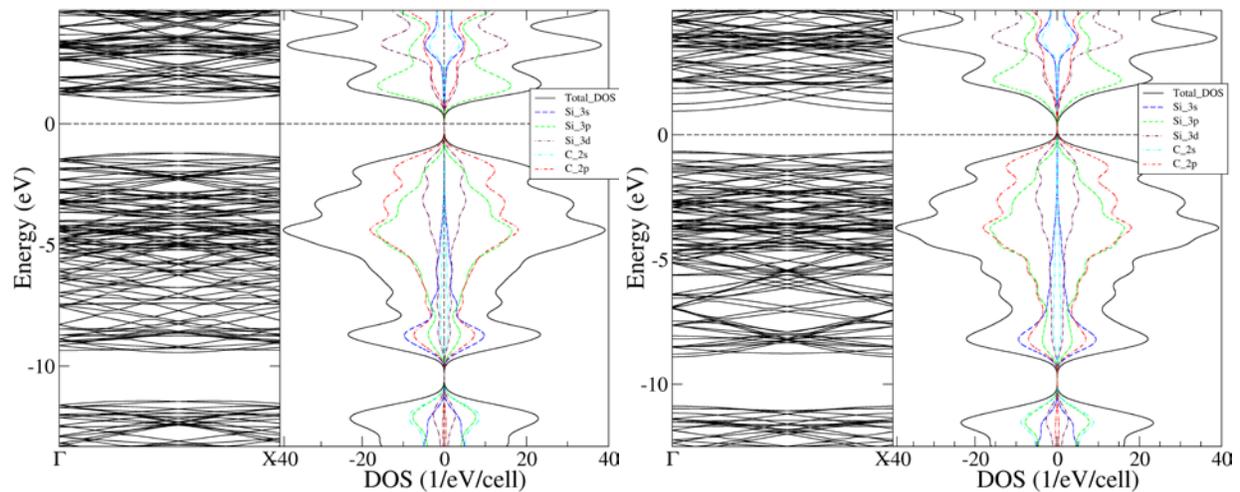
Dans leurs cas, les atomes électronégatifs N se déplacent vers l'extérieur de l'axe du tube tandis que les atomes de groupe-III (B, Ga, Al) se déplacent vers l'intérieur de l'axe du tube. Ainsi, la géométrie optimisée des SiCNTs peut être décrite comme deux cylindres atomiques coaxiaux avec un cylindre extérieur de carbone et un cylindre intérieur de silicium, résultant en une structure légèrement bouclée.



**Figure 4.1:** Structure optimisée de (A) armchair SiCNT de (6,6), (B) zigzag SiCNT de (10,0)

Le diamètre moyen calculé de cylindre de carbone est d'environ 10,30 Å pour (6,6) et 9,93 Å pour (10,0) SiCNTs et le diamètre moyen du cylindre de silicium est d'environ 10,14 Å pour (6,6) et 9,78 Å pour (10,0) SiCNTs. Alors que la constante de réseau optimisé est d'environ 3,08 Å pour (6,6) et 5,32 Å pour (10,0). La valeur de la déformation radiale ( $\beta = R_C - R_{Si}$ ) est de 0,075 Å pour zigzag (10,0) et de 0,080 Å. Pour l'armchair (6,6). Les déformations radiales rapportées dans la réf. [28] sont 0,096 Å, 0,089 Å et 0,042 Å pour les nanotubes (5,5), (9,0) et (11,11) respectivement. La déformation radiale augmente lorsque le diamètre diminue.

Nous avons trouvé que la moyenne de la longueur de liaison Si-C de ces tubes est d'environ 1,78 Å, similaire à la longueur de la liaison dans une feuille graphitique de SiC obtenue dans [29] et en bon accord avec les résultats d'autres calculs abinitio pour SiCNTs [28, 30, 31]. Les structures de bandes électroniques de zigzag (10,0) et l'armchair (6,6) SiCNTs sont représentées dans la figure. 2 (a) et (b), respectivement. Les deux systèmes sont semi-conducteurs avec une bande interdite directe de 1,60 eV pour le zigzag et une largeur de bande interdite indirecte de 2,06 eV pour l'armchair SiCNTs.



**Figure 4.2:** La densité d'état (DOS) et la structure de bandes de (A) SiCNT de type chaise (6,6) parfait, et (B) SiCNT de type zigzag (10,0) parfait. Le zéro de l'énergie dans la structure de bande et DOS est mis au niveau de Fermi.

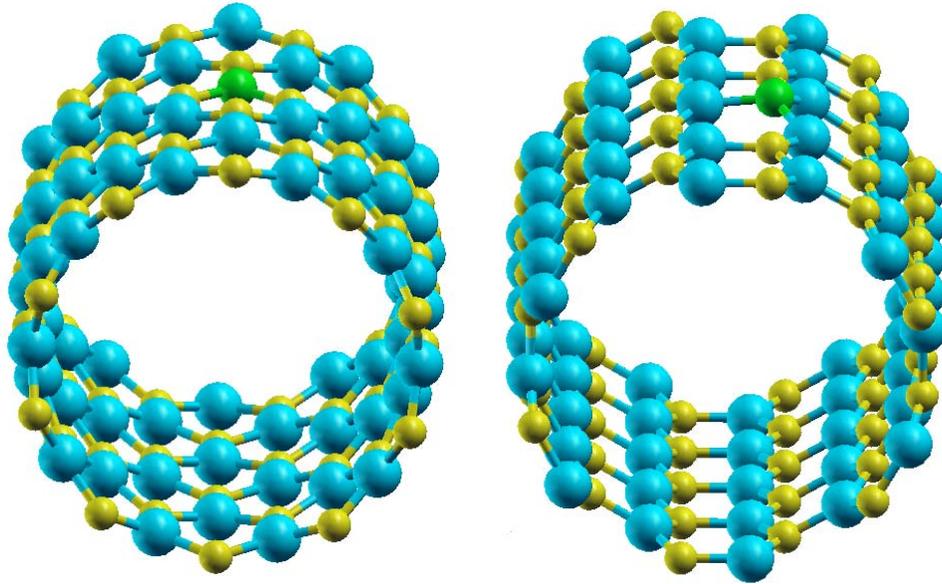
En résumé, nos résultats présentés ci-dessus sont en bon accord avec les calculs théoriques ab initio précédents effectués au sein de l'approche DFT avec LDA en utilisant les bases d'onde plane [32] et plus proche de la bande de SiC dans la structure wurtzite 2,12 eV [33] et plus petit que la bande (2.58eV) dans la feuille de SiC dans [34]. La densité d'états dans le panneau de droite dans la figure. 2 (a) et (b) indique que la partie supérieure de la bande de conduction est essentiellement formée par les orbitales 3d et 3p de silicium, tandis que la partie inférieure de la bande de valence est essentiellement formé par les orbitales 3p de silicium et les orbitales 2p de carbone pour les deux nanotubes. L'état fondamental des SiCNTs parfait est non-magnétique. Les énergies de formation calculées sont 1.10 eV pour l'armchair (6,6) et 1.11 eV pour le zigzag (10,0) SiCNT SiCNT.

## 4.4. Impuretés de bore dans les nanotubes de SiC:

### 4.4.1 Propriétés structurales:

En général, la symétrie des structures optimisées des nanotubes armchair (6,6) et zigzag (10,0) est rompue sous une distorsion de Jahn-Teller lorsque les atomes du bore (B), d'azote (N) ou de l'oxygène (O) est substitué dans la cellule unitaire [35].

Dans le cas où l'atome de bore remplace un atome de silicium ( $B_{Si}$ ) dans SiCNTs, l'atome du bore et les trois atomes plus proches voisins de carbone se déplacent vers l'intérieur de la surface du tube dans les deux types de nanotubes zigzag et armchair comme le montre la Fig. 3 (a).



**Figure 4.3:** La géométrie d'équilibre pour (a)  $B_{Si}$  dans (10,0), (b) en  $B_C$  dans (6,6). Les grands billes bleues représentent des atomes de Si, petites boules jaunes représentent des atomes de carbone, petite boule verte représentent l'atome de bore.

Ce creux créé est due au plus petit rayon covalent de l'atome B ( $0,82 \text{ \AA}$ ), par rapport à l'atome de Si ( $1,11 \text{ \AA}$ ). Cette nouvelle configuration favorise l'hybridation  $sp^2$  de l'atome B et  $sp^3$  comme l'hybridation de l'atome de silicium. Nous montrons dans la figure. 3 (b) le cas de l'atome de bore ( $B_C$ ) où il se déplace légèrement vers l'extérieur de la surface du tube et forme une structure tétraédrique avec les trois plus proches voisins atomes de silicium.

Cette petite bosse est due au plus grand rayon covalent de l'atome de B ( $0,82 \text{ \AA}$ ), par rapport à l'atome de C ( $0,77 \text{ \AA}$ ). Les longueurs de liaison entre l'atome du bore et les trois atomes voisins de carbone sont  $1,58 \text{ \AA}$ ,  $1,58 \text{ \AA}$  et  $1,56 \text{ \AA}$  pour le nanotube d'armchair (6,6) et  $1,57 \text{ \AA}$  pour le nanotube de zigzag (10,0) en bon accord avec les autres auteurs [36, 37]. Cette longueur de la liaison est petite par rapport à ( $B_{Si}-C=1,76 \text{ \AA}$ ) dans les nanofils de SiC et 3C-SiC en phase volume [38]. Cela peut être expliqué par le fait que dans SiCNTs l'atome de bore est placé sur la

surface du tube et forme trois liaisons avec les atomes de carbone les plus proches voisins. Tandis que dans les nanofils de SiC, et le 3C-SiC en phase volume, l'atome de bore est placé à l'intérieur et forme quatre liaisons avec les atomes de carbone les plus proches voisins.

**Tableau 4.1:** Les longueurs des liaisons entre l'atome de bore et les trois plus proches voisins après optimisation de la géométrie.

<i>NTs</i>	<i>Defect</i>	<i>Distances (Å)</i>		
(6,6)	B <sub>C</sub>	B-Si <sub>1</sub> =1.898	B-Si <sub>2</sub> =1.898	B-Si <sub>3</sub> =1.788
	B <sub>Si</sub>	B-C <sub>1</sub> =1.580	B-C <sub>2</sub> =1.580	B-C <sub>3</sub> =1.564
(10,0)	B <sub>C</sub>	B-Si <sub>1</sub> =1.911	B-Si <sub>2</sub> =1.909	B-Si <sub>3</sub> =1.900
	B <sub>Si</sub>	B-C <sub>1</sub> =1.572	B-C <sub>2</sub> =1.572	B-C <sub>3</sub> =1.575

Dans le cas de B<sub>C</sub>, à l'état d'équilibre, les longueurs de liaison entre l'atome de bore et les trois atomes voisins de silicium sont environ de 1,90 Å, 1,90 Å et 1,79 Å dans le tube d'armchair de (6,6) et environ de 1,91 Å, 1,91 Å et 1,90 Å pour le zigzag (10,0) tube en très bon accord avec des travaux précédents [36,37]. Cette valeur est petite, mais proche de longueur de la liaison (B<sub>C</sub>-Si=1.96 Å) dans les nanofils de SiC et de 3C-SiC en phase volume [38]. Les longueurs des liaisons de l'atome de bore et les plus proches voisins sont illustrées dans le tableau 4.1.

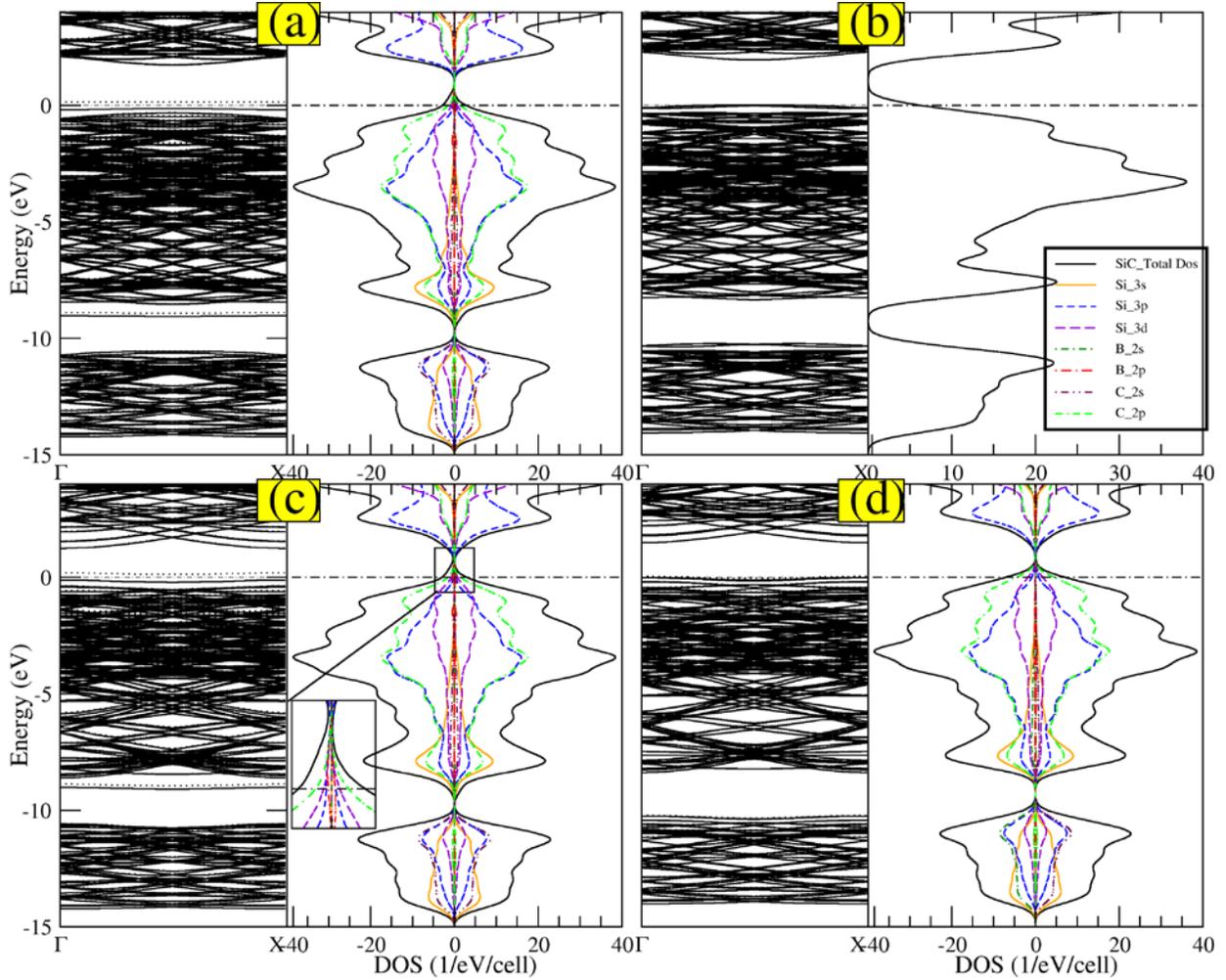
Nous montrons dans la figure 4.4 la structure de bandes et la densité d'états pour tous les cas de substitution de bore. En outre, nous montrons la densité d'états partielle dans les cas où il y a une polarisation de spin.

L'aspect commun dans l'impureté B occupant les sites de C et de Si dans l'armchair (6,6) et le zigzag (10,0) est que le niveau de Fermi est poussé légèrement vers le bas vers le bord de la bande de valence.

#### 4.4.2 Propriétés électroniques et magnétiques:

Notre structure de bandes calculée du système en B<sub>C</sub> dans l'armchair (6,6) et le zigzag (10,0), montrent que deux niveaux de défauts, presque plat sont apparus dans la bande interdite et au-dessus de la bande de valence. Le premier est vide, situé au-dessus du niveau de Fermi (pour le spin-down), se trouve à l'énergie de 0.14 eV pour l'armchair (6,6) et 0,19 eV pour le zigzag

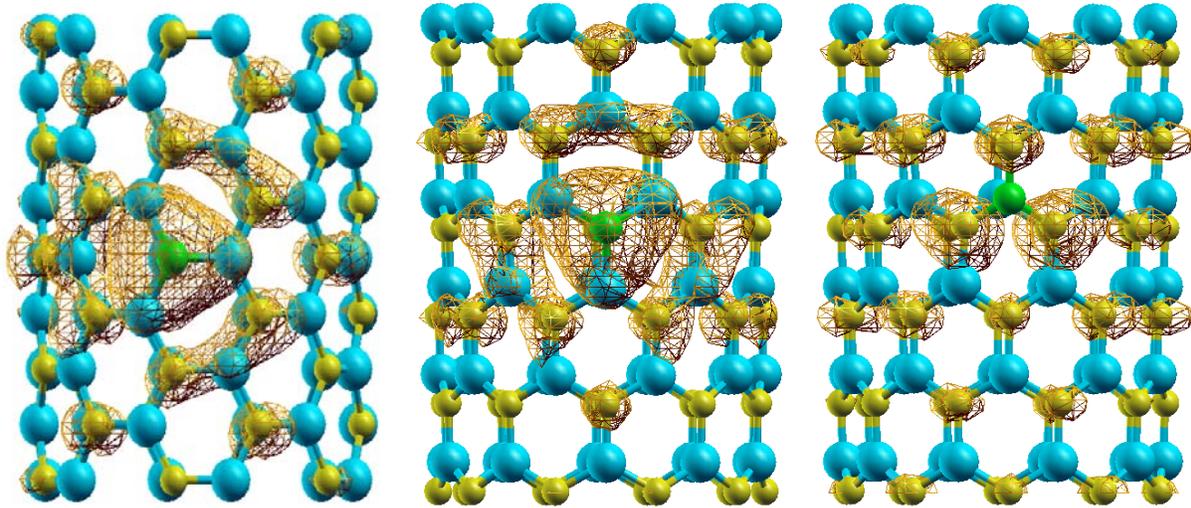
(10,0). Et le deuxième rempli, situé en dessous du niveau de Fermi (pour le spin-up), se trouve à -0.18 eV pour l'armchair (6,6) et -0.13 eV pour le zigzag (10,0).



**Figure 4.4:** Structures des bandes de spin-up (lignes continues) et de spin-down (lignes pointillées) et la densité d'états (DOS) pour (a)  $B_C$  dans (6,6), (b)  $B_{Si}$  dans (6,6), (c)  $B_C$  dans (10,0) et (d)  $B_{Si}$  dans (10,0). La densité d'états partielle (PDOS) est tracée dans le même panneau de la DOS dans les cas qui présentent une magnétisation. Le zéro de l'énergie dans les structures de bandes et DOS est mis au niveau de Fermi.

Le  $B_C$  dans l'armchair (6,6) et le zigzag (10,0) induit une aimantation dans les deux tubes avec un moment magnétique total de  $1 \mu_B$ /cellule. Partitionnée entre les atomes comme B ( $0,38 \mu_B$ ), Si ( $0,34 \mu_B$ ) et C ( $0,28 \mu_B$ ).  $B_{Si}$  dans l'armchair (6,6) et le zigzag (10,0) induit des perturbations sur le dessus de la bande de valence, comme représenter dans la Fig. 4 (b) et (d), introduit quatre niveaux de défauts dans la bande interdite, deux niveaux totalement occupés et deux

partiellement occupés.  $B_{Si}$  dans le zigzag (10,0) tubes induit un moment magnétique de  $0,46 \mu_B/\text{cellule}$ , répartis comme B ( $0 \mu_B$ ), Si ( $0,076 \mu_B$ ) et C ( $0,38 \mu_B$ ). D'autre part aucun magnétisme résultant de  $B_{Si}$  dans la configuration (6,6), comme illustré dans la Fig. 4 (b) donc les spins majoritaires et minoritaires ne sont pas séparables.



**Figure 4.5:** La densité de spin à l'isosurface de  $0.003 \text{ eV}/\text{\AA}^3$  pour (a)  $B_C$  dans (6,6) (b)  $B_C$  dans (10,0) et (c)  $B_{Si}$  dans (10,0)

En regardant dans les origines de la polarisation magnétique dans les cas  $B_C$  et  $B_{Si}$ , à partir de point se tiennent des arguments orbitaux, nous utilisons les résultats de la densité des états projetées (PDOS). De PDOS les cas de  $B_C$  dans (6,6) et (10,0), qui montrent dans le panneau de droite de la Fig. 4 (a) et (c) respectivement, nous voyons qu'il ya une différence dans le spin majoritaire et de spin minoritaire sur le dessus de la bande de valence où la contribution provient principalement de la C (2p), Si (3d), Si (3p) et B (2p) orbitales et la différence imperceptible dans le fond de la bande de valence provient principalement du Si (3s) orbitale.

En attendant pour  $B_{Si}$  dans (10,0) nous observons que la différence dans le haut de la bande de valence provient principalement de la C (2p), Si (3p) et Si (3d) orbitales et aucune contribution nette de B (2p) orbitale et la différence sur la partie inférieure de la bande de valence provient principalement du Si (3s) orbitale aussi.

**Tableau 4.2:** Le moment magnétique total résultant de l'atome de bore dans la cellule.

<i>NTs</i>	<i>Defect</i>	<i>M<sup>t</sup> Magnetic ( <math>\mu_B</math> per cell)</i>
(6,6)	B <sub>C</sub>	1.00
	B <sub>Si</sub>	0.04
(10,0)	B <sub>C</sub>	1.00
	B <sub>Si</sub>	0.46

Dans la figure. 5, nous montrons les schéma de polarisation de spin sur les sites des atomes pour les différents cas traités dans le présent document répartis sur isosurface mis à l'échelle tant  $0.003 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Pour les cas de B<sub>C</sub> dans (6,6) et (10,0) (Fig. 5 (a) et (b)), la distribution de spin est presque localisé sur l'atome B et sur ses trois plus proches voisins de Si et à peine localisée sur les atomes de carbone. Au contraire pour le cas de B<sub>Si</sub> dans (10,0) (Fig. 5 (c)) la distribution de spin est localisée sur les trois plus proches voisins des atomes de carbone et aucune densité de spin provient des atomes B et Si.

#### 4.4.3 Energie de formation:

Les énergies de formation de défauts B<sub>Si</sub> et B<sub>C</sub> dans les SiCNTs sont présentées dans le tableau 4.2. De ces valeurs on peut voir que, le B<sub>Si</sub> a l'énergie de formation inférieure dans les conditions Si-riches, avec une valeur d'environ 0.95 eV à la fois pour les tubes zigzag et armchair, donc ce défaut est susceptible de se produire dans le tube de SiC.

**Tableau 4.3:** Les énergies de formation de substitution des atomes de C et Si par l'atome de bore dans SiCNTs sous les deux conditions C-rich et Si-rich.

<i>NTs</i>	<i>Defect</i>	<i>Formation energy (eV)</i>	
		C-rich	Si-rich
(6,6)	B <sub>C</sub>	1.4753	2.5686
	B <sub>Si</sub>	2.0521	0.9588
(10,0)	B <sub>C</sub>	1.4608	2.5677
	B <sub>Si</sub>	2.0461	0.9392

Tandis que dans la condition C-riche, les énergies de formation de  $B_{Si}$  est d'environ 2.05 eV, ce qui rend ce défaut difficile d'être présent dans le tube de SiC. Les énergies de formation de la  $B_C$ , dans les conditions C-riche sont environ de 1,46 eV et 2,57 eV pour les conditions Si-riche.

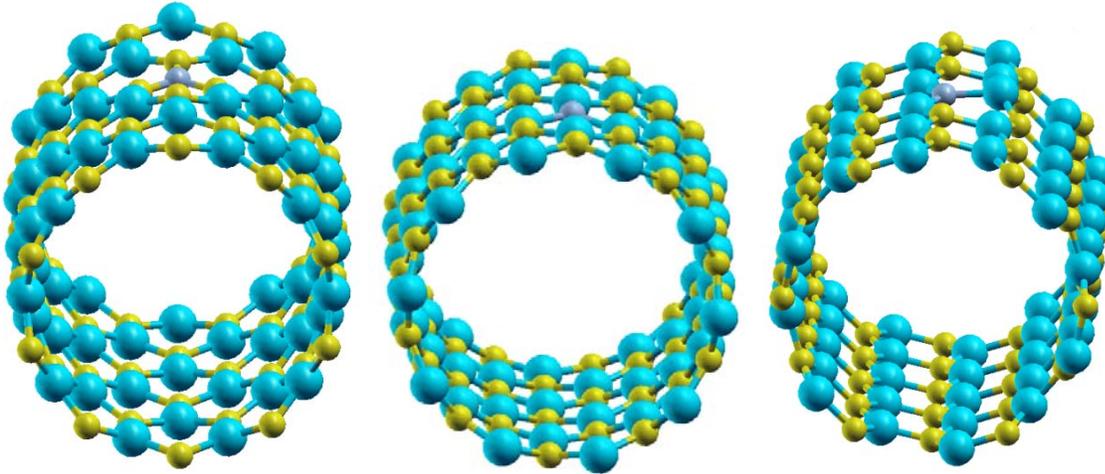
## 4.5. Impuretés d'azote dans les nanotubes de SiC:

### 4.5.1 Propriétés structurales:

Après la relaxation, dans le cas  $N_{Si}$  l'atome d'azote et les trois plus proches voisins des atomes de carbone sont déplacés à l'extérieur de la surface du tube dans les deux types de tubes zigzag (10,0) et armchair (6,6). Tandis que dans le cas de  $N_C$  l'atome d'azote maintient approximativement la même position du carbone éliminé dans configuration de zigzag (10,0), mais dans l'armchair (6,6) un atome de silicium s'étend hors de la surface du tube et formant une structure tétraédrique avec les trois atomes voisins. Les longueurs de liaisons optimisées entre l'atome d'azote et les trois atomes voisins du silicium et du carbone sont présentées dans le tableau 4.4.

**Tableau 4.4:** Les longueurs des liaisons entre l'atome d'azote et les trois plus proches voisins après optimisation de la géométrie.

<i>NTs</i>	<i>Defect</i>	<i>Distances (Å)</i>		
(6,6)	$N_C$	N-Si <sub>1</sub> =1.737	N-Si <sub>2</sub> =1.737	N-Si <sub>3</sub> =1.894
	$N_{Si}$	N-C <sub>1</sub> =1.440	N-C <sub>2</sub> =1.440	N-C <sub>3</sub> =1.413
(10,0)	$N_C$	N-Si <sub>1</sub> =1.778	N-Si <sub>2</sub> =1.778	N-Si <sub>3</sub> =1.767
	$N_{Si}$	N-C <sub>1</sub> =1.427	N-C <sub>2</sub> =1.427	N-C <sub>3</sub> =1.429



**Figure 4.6:** La géométrie d'équilibre pour (a)  $B_{Si}$  dans (10,0), (b) en  $B_C$  dans (6,6). Les grands billes bleues représentent des atomes de Si, petites boules jaunes représentent des atomes de carbone, petite boule glauque représentent l'atome de bore.

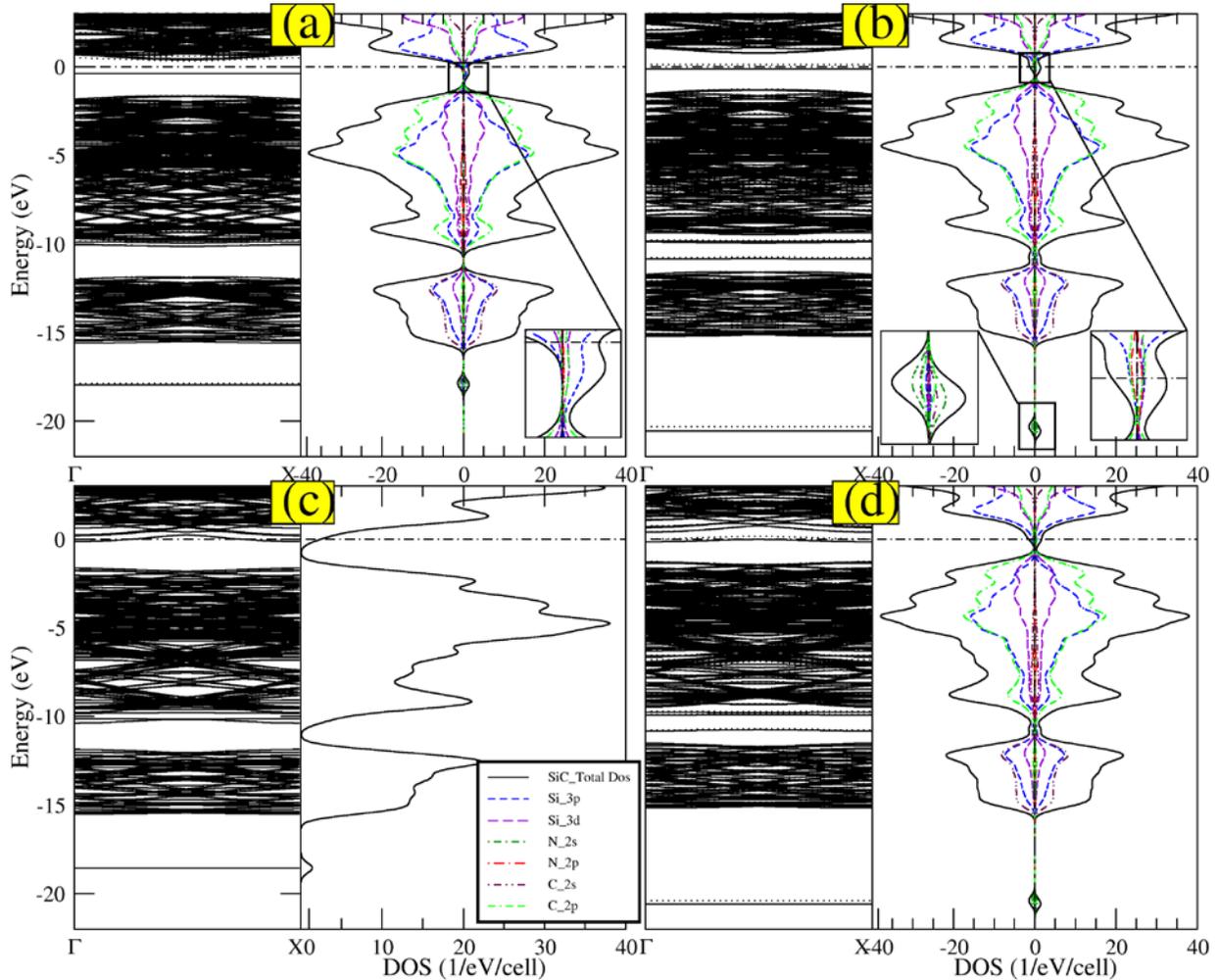
Les longueurs de liaison entre l'atome d'azote et les trois atomes voisins de silicium dans le tube d'armchair (6,6) sont 1,737 Å, 1,737 Å et 1,894 Å et pour le zigzag (10,0) sont 1,778 Å, 1,778 Å et 1,767 Å. D'autre part, dans le cas de  $N_{Si}$ , les longueurs de liaison entre l'atome d'azote et les trois atomes voisins de carbone dans l'armchair (6,6) sont 1,440 Å, 1,440 Å et 1,413 Å et pour le zigzag (10,0) sont 1,427 Å, 1,427 Å et 1,429 Å.

#### 4.5.2 Propriétés électroniques magnétiques:

Similaire à l'impureté de bore dans SiCNT. On remarque dans la figure 4.6 que le remplacement d'un atome de carbone ou de silicium par l'atome d'azote provoque un petit changement de structure de bande.

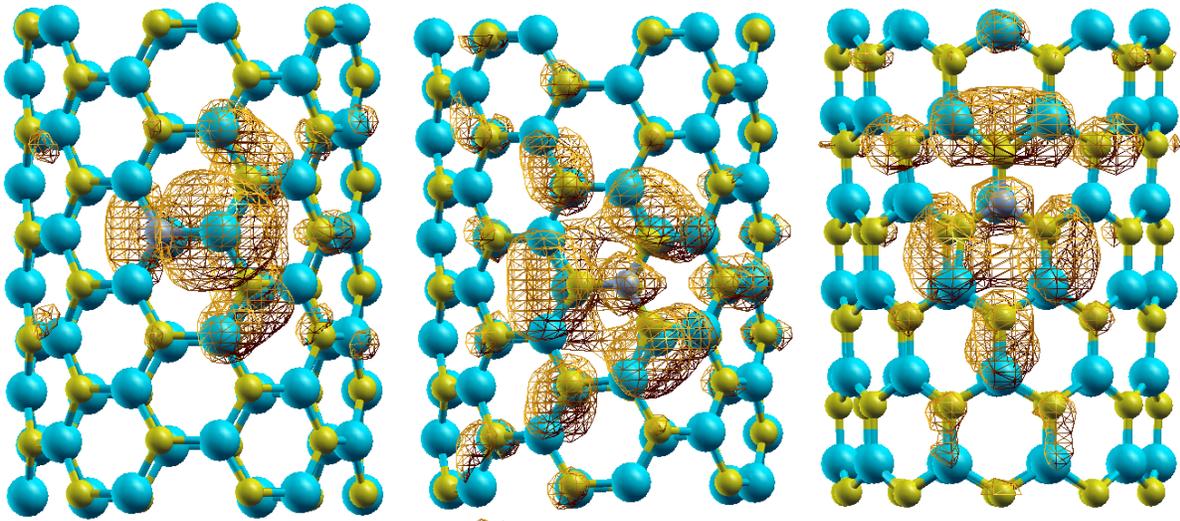
Les caractéristiques communes à  $N_C$  et  $N_{Si}$  dans l'armchair (6,6) et le zigzag (10,0), c'est que l'azote introduit des perturbations au fond de la bande de conduction, le niveau de Fermi est déplacé légèrement vers la bande de conduction, une réduction de la bande interdite, et deux niveaux de défauts surgissent au -17.86 eV et -20.58 eV de spin majoritaire et minoritaire. Les structures de bandes de spin-up et spin-down pour NC dans l'armchair (6,6) sont représentées dans la figure 4.6 (a). Nous montrons que ce défaut induit des perturbations au fond de la bande de conduction, introduit deux niveaux de défauts dans le gap, et une bande plate remplie sur le

long de la direction de  $\Gamma - X$  se trouve à  $-0.38$  eV en dessous du niveau de Fermi (pour les spin-up) et une bande vide dans le fond de la bande de conduction (pour le spin-down). Une différence entre le spin-up et le spin-down est apparue dans la zone de gap, où il ya une densité au-dessus et au-dessous du niveau de Fermi pour le spin-up, tandis que presque pas de densité pour le spin-down, cette densité est essentiellement de Si (3p) et une petite participation vient de Si (3d) et C (2p) orbitales.



**Figure 4.7:** Structures des bandes de spin-up (lignes continues) et de spin-down (lignes pointillées) et la densité d'états (DOS) pour (a)  $N_C$  dans (6,6), (b)  $N_{Si}$  dans (6,6), (c)  $N_C$  dans (10,0) et (d)  $N_{Si}$  dans (10,0). La densité d'états partielle (PDOS) est tracée dans le même panneau de la DOS dans les cas qui présentent une magnétisation. Le zéro de l'énergie dans les structures de bandes et DOS est mis au niveau de Fermi.

Il y a aussi des états localisés qui sont séparés par une énergie d'échange 0.08 eV avec les états occupés à -17.86 eV et -17.94 eV pour les spins majoritaires et minoritaires, respectivement. Nous voyons à partir du graphe de (DOS) et (PDOS) que les états proviennent de N (2s) et moins de Si (3p) et Si (3d) orbitales. Le  $N_C$  induit un moment magnétique de  $1 \mu_B$ /cellule dans l'armchair (6,6), où la contribution des atomes est répartie comme: Si ( $0,84 \mu_B$ ), C ( $0,12 \mu_B$ ) et N ( $0,04 \mu_B$ ). La figure 4.5 (d) confirme ces résultats, une grande partie de la densité de spin s'accumule autour d'atome de silicium qui est lié avec l'atome N et relaxé à l'extérieur de la surface du tube, tandis qu'une petite partie s'accumule autour d'autres atomes les plus proches voisins de Si et de C.



**Figure 4.8:** La densité de spin à l'isosurface de  $0.003 \text{ eV}/\text{\AA}^3$  pour (a)  $N_C$  dans (6,6) (b)  $N_{Si}$  dans (6,6) et (c)  $N_{Si}$  dans (10,0)

Un scénario semblable pour le défaut  $N_C$  dans l'armchair (6,6) se produit pour  $N_{Si}$  dans les nanotubes d'armchair (6,6) et zigzag (10,0), où nous montrons que dans la structure de bande dans la Fig. 6 (b), le défaut  $N_{Si}$  dans l'armchair (6,6) introduit deux niveaux de défauts plats sur le long de la direction  $\Gamma - X$  surgissant dans la région de gap, l'un est occupé se trouvant à l'énergie de -0.12 eV en dessous du niveau de Fermi pour le spin majoritaire et l'autre vide se trouve à l'énergie de 0,12 eV au-dessus du niveau de Fermi pour le spin minoritaire, ainsi que de deux bandes horizontales pleines remplies séparées par une énergie d'échange de 0,25 eV localisés à -20.56 eV et -20.31 eV pour le spin majoritaire et le spin minoritaire, respectivement. Pour  $N_C$  dans le zigzag (10,0), un niveau de défaut partiellement occupé apparu dans le gap au

fond de la bande de conduction comme le montre la figure 4.6 (c) et deux états occupés localisés à -18.56 eV pour le spin majoritaire et minoritaire. La densité du spin-up est égale à la densité du spin-down, donc pas de moment magnétique résultant de ce défaut. Pour le système de  $N_{Si}$  dans zigzag (10,0), nous constatons que ce défaut, similaire à  $N_{Si}$  dans (6,6), introduit deux niveaux au sein de la bande interdite proche du niveau de Fermi, l'un rempli de spin majoritaire et l'autre vide pour le spin minoritaire, en plus il ya deux bandes plates remplies, séparées par une énergie d'échange de 0.18 eV qui apparait à -20.58 eV et -20.40 eV pour les spins majoritaires et les spins minoritaires, respectivement. Le DOS dans la figure 4.6 (b) et (d) montre qu'il ya peu de différence entre la densité d'états au bas de la bande de conduction provoqué par Si (3p), Si (3d), N (2p) et C (2p) orbitales. En outre, pour les états qui apparaissent entre -17.86 eV et -20.58 eV, ils proviennent principalement d'orbitale N (2s) et moins de C (2s) et C (2p). La substitution de l'atome N sur le site Si dans les deux types de SiCNTs présentent un moment magnétique de  $1 \mu_B$ /cellule dans l'armchair (6,6) et  $0,75 \mu_B$ /cellule dans le zigzag (10, 0).

**Tableau 4.5:** Le moment magnétique total résultant de l'atome de azote dans la cellule.

<i>NTs</i>	<i>Defect</i>	<i>M<sup>t</sup> Magnetic ( <math>\mu_B</math> per cell)</i>
(6,6)	$N_C$	1.00
	$N_{Si}$	0.98
(10,0)	$N_C$	0.00
	$N_{Si}$	0.75

Dans l'armchair (6,6) le moment magnétique est divisé entre les atomes comme suit: C ( $0,36 \mu_B$ ), Si ( $0,39 \mu_B$ ) et N ( $0,25 \mu_B$ ). Alors que en zigzag (10,0) est divisé comme: C ( $0,24 \mu_B$ ), Si ( $0,34 \mu_B$ ) et N ( $0,17 \mu_B$ ).

Fig. 5 (e) et (f) représente la distribution de la densité de spin pour  $N_{Si}$  dans l'armchair (6,6) et dans le zigzag (10,0), respectivement. On montre que la distribution de la densité de spin est plus étendue et s'accroissent sur les atomes de C et de Si qui entourent l'atome d'azote dans les deux types de nanotubes zigzag et armchair.

### 4.5.3 Energie de formation:

Les énergies de formation pour les défauts  $N_{Si}$  et  $N_C$  dans les conditions C-riche et Si-riche sont présentés dans le tableau 4.6. Nos énergies de formation calculées de  $N_C$  dans SiCNTs sont inférieurs à ceux de  $N_{Si}$  dans les deux conditions (C-riche et Si-riche) cela signifie que le défaut  $N_C$  est susceptible d'être présent dans le tube de SiC. La valeur des énergies de formation pour  $N_C$  est -1.45 eV sous la condition C-riche et environ -0.36 eV sous Si-riche dans l'armchair (6,6).

**Tableau 4.6:** Les énergies de formation de substitution des atomes de C et Si par l'atome de azote dans SiCNTs sous les deux conditions C-rich et Si-rich.

<i>NTs</i>	<i>Defect</i>	<i>Formation energy (eV)</i>	
		C-riche	Si-riche
(6,6)	$N_C$	-1.4507	-0.3574
	$N_{Si}$	2.4681	1.3716
(10,0)	$N_C$	-1.6754	-0.5685
	$N_{Si}$	2.3848	1.2779

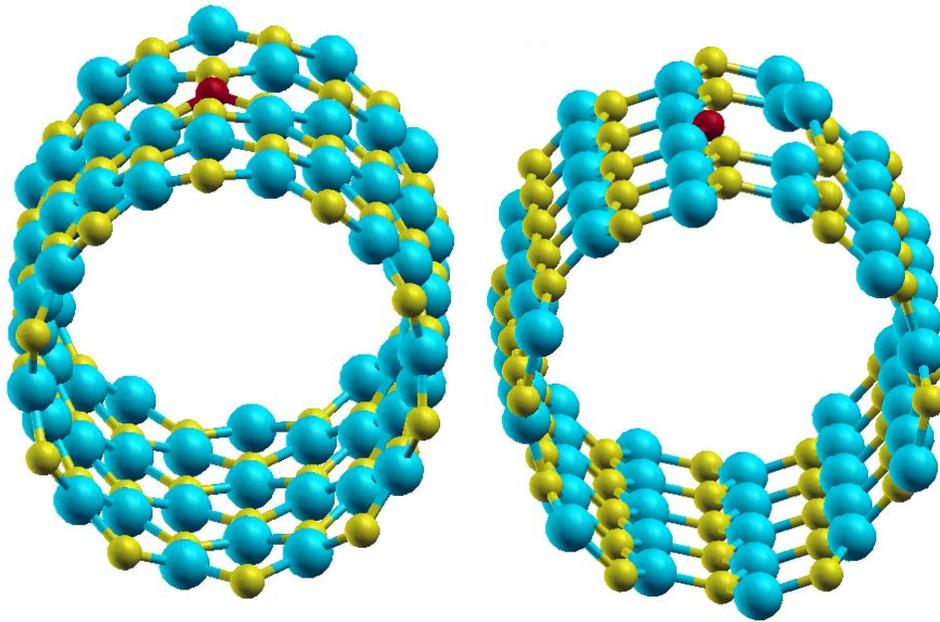
Dans le zigzag (10,0) nous avons -1.67 eV sous C riche et environ -0.57 eV sous Si-riche. Cette différence dans l'énergie de formation de  $N_C$  entre l'armchair (6,6) et le zigzag (10,0) est due à leurs différences dans les diamètres des tubes. Denis et al. [39] a prouvé qu'il existe une dépendance de l'énergie de formation du diamètre du tube dans le soufre dopée dans les nanotubes de carbone, où l'énergie de formation augmente avec l'augmentation du diamètre.

L'énergie de formation négative de  $N_C$  signifie que la croissance des SiCNTs est contaminée par l'azote au cours de la croissance, en particulier sous la condition C-riche (c.-à-d. Si-pauvre).

## 4.6 Impuretés d'oxygène dans les nanotubes de SiC:

### 4.6.1 Propriétés structurales:

Il est bien connu que la surface de SiC en phase volume est oxydée en présence d'oxygène. Le processus d'oxydation est le suivant : une molécule  $O_2$  entre en réaction avec le carbone dont un atome forme le gaz CO et l'autre remplace l'atome C participant à la réaction [40]. Szabo et de Gali [41] ont montré que le SiCNT peut être fortement contaminé par l'oxygène si l'oxygène est présent au cours de la croissance de SiCNT, en particulier à des températures élevées. La structure de SiCNT reste intacte dans l'oxygène ambiant. Ici, nous étudions un atome d'oxygène incorporé en SiCNTs à la fois dans le zigzag et l'armchair.



**Figure 4.9:** La géométrie d'équilibre pour (a)  $B_{Si}$  dans (10,0), (b) en  $B_C$  dans (6,6). Les grands billes bleues représentent des atomes de Si, petites boules jaunes représentent des atomes de carbone, petite boule rouge représentent l'atome d'oxygène.

Figure 4.2 (f) et (g) représentent les structures optimisées dans le cas de  $O_{Si}$  en zigzag (10,0) et le cas de  $O_C$  en l'armchair (6,6), respectivement. Pour  $O_{Si}$  dans les deux structures de SiCNT,

l'atome d'oxygène et les trois atomes les plus proches voisins de carbone ont été déplacés vers l'intérieur du tube.

**Tableau 4.7:** Les longueurs des liaisons entre l'atome d'oxygène et les trois plus proches voisins après optimisation de la géométrie.

<i>NTs</i>	<i>Defect</i>	<i>Distances (Å)</i>		
(6,6)	O <sub>C</sub>	O-Si <sub>1</sub> =1.690	O-Si <sub>2</sub> =1.690	O-Si <sub>3</sub> =1.543
	O <sub>Si</sub>	O-C <sub>1</sub> =1.505	O-C <sub>2</sub> =1.505	O-C <sub>3</sub> =1.485
(10,0)	O <sub>C</sub>	O-Si <sub>1</sub> =1.688	O-Si <sub>2</sub> =1.692	O-Si <sub>3</sub> =2.513
	O <sub>Si</sub>	O-C <sub>1</sub> =1.493	O-C <sub>2</sub> =1.492	O-C <sub>3</sub> =1.513

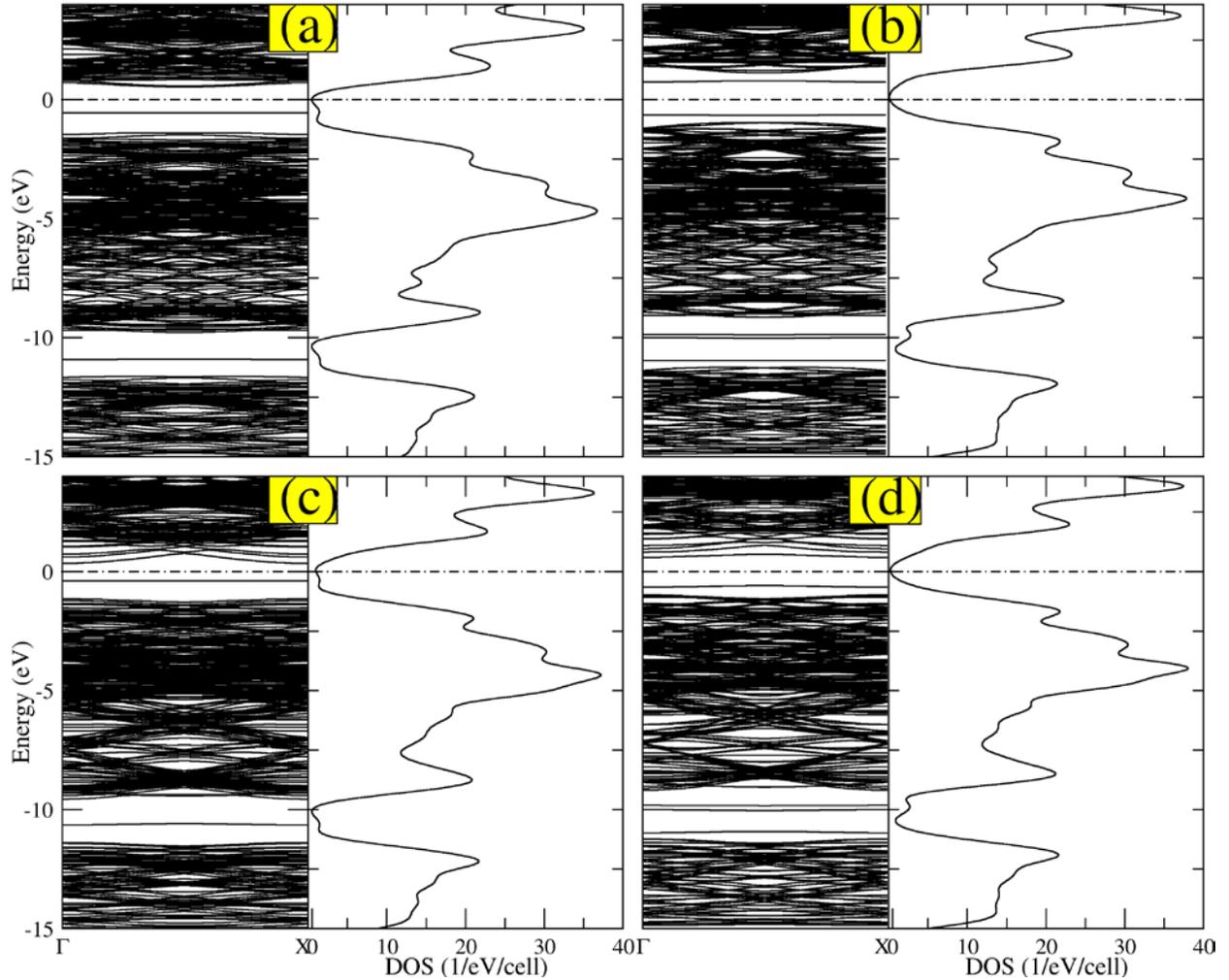
Tandis que pour le cas de O<sub>C</sub>, l'atome d'oxygène presque maintient sa place et forme une double liaison avec les deux atomes voisins de silicium, tandis que le troisième atome de silicium est déplacé vers l'extérieur de la surface du tube dans les deux types.

#### 4.6.2 Propriétés électroniques et magnétiques:

La figure 4.10 donne la structure de bande et la densité d'état de l'impureté d'oxygène dans SiCNTs. En comparant avec la structure de bande de SiCNTs parfait (fig. 2), pour les deux défauts O<sub>C</sub> et O<sub>Si</sub> induits SiCNT dans l'armchair (6,6) et le zigzag (10,0), nous avons remarqué un rétrécissement de la bande interdite.

Pour O<sub>C</sub> dans l'armchair (6,6), deux niveaux vides en bas de la bande de conduction et un niveau plat occupé sur le haut de la bande de valence ont apparu. Pour O<sub>C</sub>, dans le tube zigzag (10,0), est similaire, où deux niveaux vides près du bas de la bande de conduction et un niveau plat occupé sur le haut de la bande de valence ont été introduits.

La structure de bandes pour O<sub>Si</sub> révèle que ce défaut induit des perturbations au-dessus de la bande de valence et en dessous de la bande de conduction dans les deux tubes, comme le montre les figure 4.7 (b) et (d). De toute évidence les deux cas présentent des propriétés semi-conductrices.



**Figure 4.10:** Structures des bandes et la densité d'états (DOS) pour (a)  $O_C$  dans (6,6), (b)  $O_{Si}$  dans (6,6), (c)  $O_C$  dans (10,0) et (d)  $O_{Si}$  dans (10,0). Le zéro de l'énergie dans les structures de bandes et DOS est mis au niveau de Fermi.

La bande interdite dans l'armchair (6,6) est transformée d'indirecte à directe avec une valeur de 1,38 eV c.-à-d. avec une réduction de 33% du parfait armchair (6,6). Pour le défaut  $O_{Si}$  dans le zigzag (10,0), la bande interdite est transformée de directe à indirect avec une valeur de 1,18 eV c.-à-d. avec une réduction de 26% du parfait zigzag (10,0) nanotube.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, de la situation de la substitution de l'atome O aux sites de carbone et du silicium dans l'armchair (6,6) et dans zigzag (10,0) SiCNTs, sont très différentes des cas de bore et d'azote, où aucun moment magnétique n'apparaît.

### 4.6.3 Energie de formation:

Les énergies de formation pour les  $O_C$  et  $O_{Si}$  dans les SiCNTs sont présentées dans le tableau 4.8. Nous avons trouvé  $O_C$  avaient des énergies de formation négatives, cela signifie que le défaut de  $O_C$  peuvent être facilement généré dans SiCNTs, avec la valeur -2.42 eV et -2.57 eV dans l'armchair (6,6) et zigzag (10,0), respectivement sous la condition C-riche, et -1.33 eV, -1.46 eV sous la condition Si-riche.

**Tableau 4.8:** Les énergies de formation de substitution des atomes de C et Si par l'atome d'oxygène dans SiCNTs sous les deux conditions C-rich et Si-rich.

<i>NTs</i>	<i>Defect</i>	<i>Formation energy (eV)</i>	
		C-riche	Si-riche
(6,6)	$O_C$	-2.4299	-1.3366
	$O_{Si}$	3.6729	2.5796
(10,0)	$O_C$	-2.5722	-1.4653
	$O_{Si}$	3.6423	2.5354

De ces valeurs, il est claire que ce défaut est plus favorable et spontané de produire s'il y a de l'oxygène au cours de la croissance des SiCNTs surtout sous de condition C-riche (c.-à-d Si-pauvres). D'autre part, pour le défaut  $O_{Si}$  nous avons trouvé une valeur de 3,67 eV et 3.64 eV en armchair et en zigzag, respectivement sous la condition C-riche et 2,58 eV et 2,53 eV sous la condition Si-riche est obtenue, qui tourne ce défaut pratiquement difficile de présenter dans le tube, en particulier sous la condition C-riche (c.-à-d Si-pauvres).

## Bibliographie

- [1] X.-H. Sun, C.-P. Li, W.-K. Wong, N.-B. Wong, C.-S. Lee, S.-T. Lee, B.-T. Teo, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14464
- [2] E. Borowiak-Palen, M.H. Ruemmeli, T. Gemming, M. Knupfer, K. Biedermann, A. Leonhardt, T. Pichler, R.J. Kalenczuk, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 056102.
- [3] J.Q. Hu, Y. Bando, J.H. Zhan, D. Goberg, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2932
- [4] M. Menon, E. Richter, A. Mavrandonakis, G. Froudakis, A.N. Andriotis, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 115322
- [5] M. Zhao, Y. Xia, F. Li, R.Q. Zhang, S.T. Lee, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 085312
- [6] G. Mpourmpakis, G. Froudakis, G. Lithoxoos, A. Andriotis, *Nano. Lett.* 6 (2006) 1581
- [7] I. Zutic, J. Fabian, S.D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 323
- [8] L. Fu, L. Cao, Y. Liu, D. Zhu, *Adv. Colloid Interface Sci.* 111 (2004) 133
- [9] G. Lu, P. Chang, Z. Fan, *Mater. Sci. Eng. R.* 52 (2006) 49
- [10] Y.-H. Lee, J.-Y. Noh, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 163109
- [11] V.A. Labunov, B.G. Shulitski, A.L. Prudnikava, K.I. Yanushkevich, *J. Phys.: Conf. Ser.* 100 (2008) 052095
- [12] M. Margánska, M. Szopa, E. Zipper, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 115406
- [13] A.N. Andriotis, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 153403
- [14] R.Q. Wu, L. Liu, G.W. Peng, Y.P. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 122510
- [15] I.R. Shein, A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 245404
- [16] P. Ordejón, E. Artacho, J.M. Soler, *Phys. Rev. B* 53 (1996) R10441
- [17] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez -Portal, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 2754
- [18] J.p. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048
- [19] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993
- [20] L. Kleinman, D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 1425
- [21] D.M. Bylander, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 907
- [22] O.F. Sankey, D.J. Niklewski, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3979
- [23] H.J. Monkhorst, J.D. Pack *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747
- [24] C.G. Van de Walle, J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 3851

- [25] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 4502
- [26] S.M. Lee, Y.H. Lee, Y.G. Hwang, J. Elsner, D. Porezag, T. Frauenheim, Phys. Rev. B 60 (1999) 7788
- [27] M. Zhao, Y. Xia, D. Zhang, L. Mei, Phys. Rev. B 68 (2003) 235415
- [28] M. Zhao, Y. Xia, F. Li, R.Q. Zhang, S.-T. Lee, Phys. Rev. B 71 (2005) 085312
- [29] M. Yu, C.S. Jayanthi, S.W. Wu, Phys. Rev. B 82 (2010) 075407
- [30] A. Mavrandonakis, G.E. froudakis, M. Schnell, M. Muhlhäuser, Nano Lett. 3 (2003) 1481
- [31] Y. Miyamoto, B.D. Yu, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 586
- [32] R.J. Baierle, P. Piquini, Phys. Rev. B 74 (2006) 155425
- [33] B. Baumeier, P. Krüger, J. Pollmann, Phys. Rev. B 76 (2007) 085407
- [34] I.J. Wu, G.Y. Guo, Phys. Rev. B 76 (2007) 035343
- [35] Yuchen Ma, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, R.M. Nieminen, New J. Phys. 6 (2004) 68
- [36] A. Gali, Phys. Rev. B 73 (2006) 245415
- [37] M. Mirzaei, M. Mirzaei, J. Mol. Stuct. (THEOCHEM) 953 (2010) 134
- [38] I.S.S. De Oliveira, R.H. Miwa, Phys. Rev. B 79 (2009) 085427
- [39] P.A. Denis, R. Faccio, A.W. Mombro, Chem. Phys. Chem. 10 (2009) 715
- [40] J.M. Knaup, P. Deák, T. Frauenheim, A. Gali, Z. Hajnal, W.J. Choyke, Phys. Rev. B 71 (2005) 235321
- [41] Á. Szabó, A.Gali, Phys. Rev. B 80 (2009) 075425

# Chapitre 5

## **Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et de transport d'une molécule d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) adsorbée sur le nanotube de carbone mono-paroi**

### **5.1 Introduction:**

Les nanotubes de carbone ont beaucoup d'intérêt depuis leur découverte [1] en raison de la morphologie et des propriétés uniques dans la nanoscience et la nanotechnologie, et de larges applications potentielles dans de nombreux domaines spécifiques, tels que la nanoélectronique [2-5], le stockage d'énergie [6], l'électronique moléculaire [7- 9], les biocapteurs et des autres applications [10-13]. En particulier, les nanotubes magnétiques ont des applications potentielles dans la nouvelle nanotechnologie [14-17], mais il n'existe aucun CNT magnétique naturel [18], leur aimantation est seulement accompli par l'hybridation avec d'autres matériaux magnétiques, tels que le cobalt, le fer, l'oxyde de fer et le nickel.

Dans la dernière décennie, de nombreux efforts ont mené à l'élaboration de méthodes polyvalentes pour modifier les propriétés mécaniques, électroniques et magnétiques des nanotubes de carbone pour obtenir des dérivés avec des caractéristiques plus attrayantes. Pour cela, un large éventail d'autres matériaux, tels que des solides inorganiques, de petites molécules organiques, des polymères et des éléments magnétiques ont été combinés avec des

nanotubes de carbone. En général, il existe trois approches pour la création d'un composé de CNT magnétique; un matériau magnétique peut être encapsulé [19-21], être incorporé dans les parois [22-24], ou être déposé sur la surface externe du nanotube [25-27].

Les oxydes de fer comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sont deux oxydes de fer importants, en particulier dans les taille de nanoparticules (NP), ont trouvé de nombreuses applications telles que le stockage magnétique à haute densité [28, 29], comme ferrofluides [30, 31], et dans le domaine biomédical [32]. La combinaison de la nanostructure d'oxyde de fer et de nanotubes de carbone a des applications prometteuses. Récemment, des recherches de plus en plus ont été réalisées vers la décoration et le remplissage des nanotubes de carbone avec l'oxyde de fer et la préparation des nanotubes de carbone magnétiques [33-39] en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs électrique, le stockage magnétique de données et la catalyse hétérogène [34,35], les batteries au lithium-ion [36,40], le diagnostic et le traitement médical [33], les biocapteurs électrochimiques [17], biomanipulation [15,20], délivrance ciblé de médicament [41] et le traitement des contaminants [42] et ainsi de suite.

Le problème physique qui nous intéresse dans ce travail est de déterminer les propriétés de transport électronique du CNT (8,8) de structure parfaite et de la structure complexée. La modélisation est faite à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combiné avec la fonction de Green. Plusieurs modèles ont été développés et testés sur un grand nombre de systèmes à l'échelle atomistique. Les principaux paramètres de ces modèles sont les conditions aux limites et l'état d'équilibre ou du non-équilibre. Techniquement, le transport électronique est contrôlé par une petite contrainte mis en contact avec des électrodes. Le courant passe si et seulement si une différence de potentiel est appliquée entre ces électrodes. Cette situation de non-équilibre a été modélisée avec le formalisme des fonctions de Green hors équilibre que nous avons traité au chapitre 2 (NEGF) [4]. Ce dernier est systématiquement mis en œuvre dans la plupart des codes DFT.

Le revêtement ou le remplissage des nanotubes de carbone par les oxydes de fer ont été largement explorés dans l'expérimental, mais les études théoriques réalisées sont rares jusqu'à présent. Comprendre l'interaction entre l'oxyde de fer adsorbé sur NTC est utile pour connaître les éléments qui peuvent être mieux liés aux nanotubes et comment ils affectent les propriétés magnétiques afin de manipuler les comportements électroniques et magnétiques des composés  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ .

Dans ce qui suit, par l'utilisation des calculs de premiers principes en spin polarisé, nous étudions l'interaction entre la molécule d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) adsorbées sur la surface extérieure de nanotubes de carbone de type fauteuil à mono-paroi (8, 8). Les différentes

configurations d'équilibre d'adsorption, l'énergie de liaison, les propriétés électroniques, magnétiques et de transport des systèmes hybrides  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$  ont été étudiées. Dans la section suivante, nous présentons d'abord la méthode de calcul et de certains paramètres utilisés dans tous nos calculs, suivie d'une discussion de nos résultats et nous concluons dans la section finale.

## 5.2 Méthodes de calcul

Tous les calculs sont basé sur le premier principe et ont été effectués en utilisant de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en spin polarisé [43, 44], avec le programme SIESTA [45,46] qui résout auto-cohérente les équations standard de Kohn-Sham (KS). Pour le terme d'échange-corrélation, nous utilisons l'approximation du gradient généralisée du paramétrage de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [47], ce qui est essentiel pour prédire les bons états magnétiques de petites molécules selon la suggestion de Hobbs et ses collaborateurs [48]. Les électrons de valence sont décrits par le pseudo-potential à norme-conservée de Troullier-Martins [49] factorisé sous la forme non-local de Kleinman-Bylander [50,51]. Les orbitales pseudo-atomiques (OAP) de Sankey et Niklewsky [52] sont utilisées comme ensemble de base à split-valence de double  $\zeta$  avec polarisation (DZP) pour des électrons de valence. Nous avons utilisé 0,02 Ry pour l'énergie de shift pour compresser l'ensemble de base et accélérer le calcul [46]. La densité de charge est représentée sur une grille avec une résolution correspondant à une coupure d'énergie de l'onde plane de 250 Ry. L'intégration sur la zone de Brillouin a été échantillonné par un maillage de  $1 \times 1 \times 20$  le long de l'axe du tube selon la méthode de Monkhorst-Pack [53], qui correspond à 11 k points utilisés dans l'énergie totale, DOSs, et les calculs de moment magnétique. De plus amples détails sont donnés dans le chapitre 2. Pour étudier la configuration d'équilibre et les propriétés magnétiques de la molécule de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adsorbé sur les nanotubes de carbone, nous avons choisi le CNT métalliques (8,8), mis en place différentes structures initiales et ensuite relaxé le système.

Nous avons utilisé les conditions aux limites périodiques le long de l'axe z et une supercellule tétragonale avec 25 Å de longueur de côtés dans des directions perpendiculaires à l'axe du tube pour s'assurer qu'il n'ya pas d'interaction entre le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  et ses images périodiques. Le c de la maille est aligné avec l'axe du tube. La supercellule est construite en quatre unités de base du SWCNT de type fauteuil (8,8) le long de l'axe du tube et contenant 128 atomes de carbone, deux atomes de fer et 3 atomes d'oxygène. La longueur de la super-cellule est 9.92 Å selon l'axe du tube et le diamètre du tube est de 10,98 Å.

La distance entre les molécules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suivant la direction de l'axe du tube dépend de leurs positions.

Tous les atomes dans la super-cellule sont relaxés en utilisant la méthode de gradient conjugué et une grille de  $1 \times 1 \times 6$  a été utilisé le long de l'axe du nanotube. Toutes les positions atomiques et les vecteurs de la maille ont été optimisés jusqu'à ce que les forces atomiques maximales agissant sur tous les atomes aient diminués au-dessous de  $0,03 \text{ eV/\text{Å}}$ .

L'énergie de liaison de l'adsorption a été calculée à partir de la différence entre l'énergie de système totale  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  et les énergies correspondantes à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et CNT isolés, et formulé comme suit:

$$E_{ads} = E_{CNT} + E_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - E_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}} \quad (5.1)$$

Où  $E_{CNT}$  représente l'énergie totale de *SWCNT*,  $E_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  représente l'énergie totale de la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  isolé, et  $E_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}}$  représente l'énergie totale du système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$ .

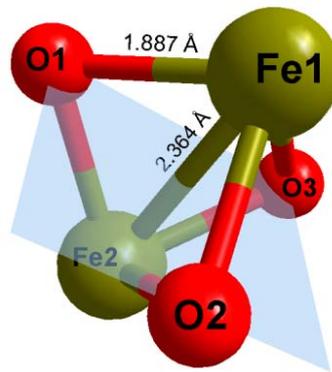
Les caractéristiques de transport électroniques sont étudiées par une méthode basée sur la théorie des fonctionnelles de la densité (DFT) dans le cadre de formalisme des fonctions de Green hors équilibre de Keldish (NEGF) implémenté dans le code TranSIESTA (chapitre 2). Nous avons gardé tous les paramètres des calculs de l'énergie d'échange et de corrélation, la base, l'énergie de shift, le pseudopotentiel et l'énergie de coupure.

## 5.3 Résultats et discussion:

### 5.3.1 Optimisation structurale:

#### 5.3.1.1 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Thermodynamiquement l'hématite ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) est la forme la plus stable d'oxyde de fer dans les conditions atmosphériques [56]. La structure volumique de l'hématite a une cellule unitaire hexagonale (groupe d'espace  $\overline{R3c}$ ) avec un arrangement très tassé déformée des anions d'oxygène et des cations de fer, qui occupent les deux tiers des trous octaédriques [57].



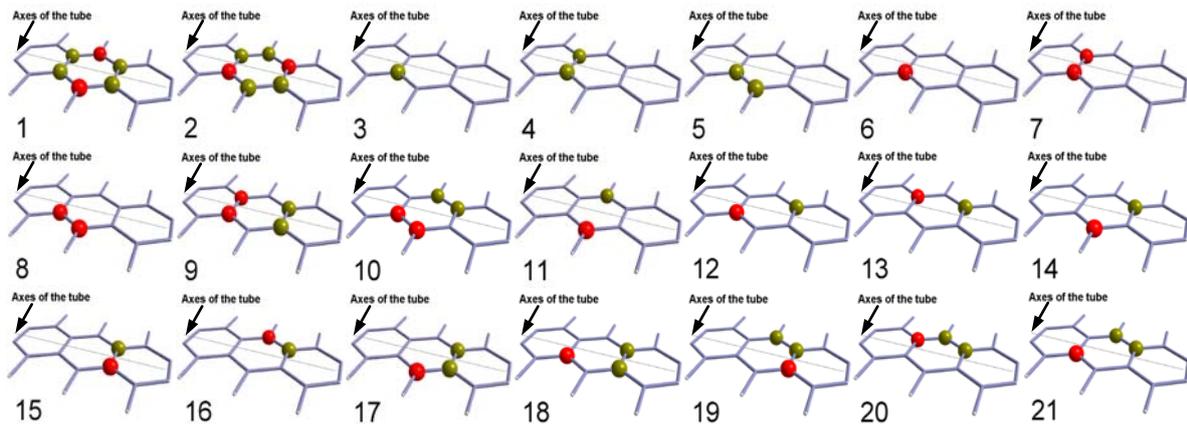
**Figure 5.1:** La structure optimisée de molécule d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la molécule est formée par deux tétraèdres réguliers partageant une seule base qui est formée par trois atomes d'oxygène. La longueur de la liaison Fe-O égale à 1,887 Å et Fe-Fe égal à 2.364.

Dans la figure 5.1 au-dessus, nous montrons la structure optimisée de la molécule  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ce dernier est formé par deux tétraèdres réguliers partageant une seule base qui est formée par trois atomes d'oxygène tandis que les atomes de fer situés sur les sommets. La longueur de liaison Fe-O est égale à 1,887 Å qui est inférieure à celle de liaison de Fe-O dans la structure volumique, où chaque Fe est entouré par six atomes d'O qui forment un octaèdre déformé. Expérimentalement, trois atomes d'oxygène sont à 1,94 Å, et les trois autres sont à 2,11 Å de l'atome de Fe [58,59]. La LSDA prédit que ces distances sont 1,92 Å et 2,13 Å [59]. Pour LSDA + U (U = 5 eV) les distances correspondantes sont 1,92 Å et 2,07 Å [60]. Nous avons constaté que la longueur de la liaison Fe-Fe est 2.364 Å qui est inférieure à Fe-Fe dans la structure volumique, qui est 2.929 Å dans le GGA, 2.896 Å dans GGA + U [61] et expérimentalement varie entre 2.883 Å et 2,896 Å [57, 62].

La structure électronique calculée révèle que la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est métallique et l'état fondamental magnétique, est un ferromagnétique avec un moment magnétique total égale à 11,25  $\mu_B$ . Ces résultats sont en bon accord avec la référence [63] qui, lorsqu'ils considèrent une baisse en volume de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ils ont obtenu une transition vers un métal ferromagnétique. Le moment calculé sur les atomes de fer est 4,7  $\mu_B$  par atome, qui est en bon accord avec le moment magnétique de Fe dans la structure volumique de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , où les valeurs expérimentales sont 4,6  $\mu_B$  et 4,9  $\mu_B$  [64, 65].

### 5.3.1.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / CNT : Groupe 1

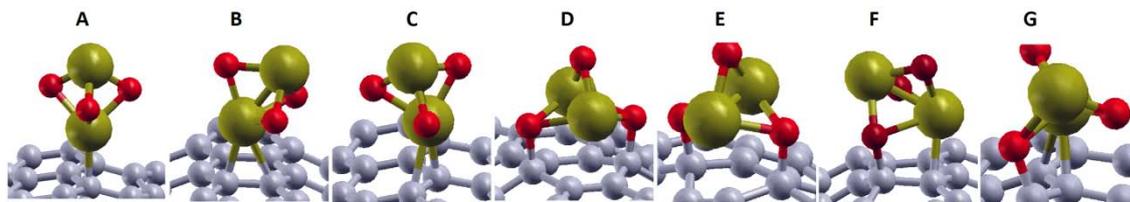
Pour la détermination de la configuration d'équilibre pour la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adsorbé sur CNT (8, 8), nous avons examiné vingt-et-une positions initiales comme le montre dans la figure 2 ci-dessous (Fig. 5.2). Les sites possibles pour l'adsorption sur le CNT sont: les positions atomiques de C, le pont équatorial de liaison C-C et le pont zigzag de liaison C-C, comme illustré dans la figure 5.2 en bas.



**Figure 5.2:** Les différentes positions initiales de la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adsorbé sur le CNT, où les petites boules de couleur olivine représentent les atomes de C qui sont liés avec l'atome de Fe, et les petites boules de couleur rouge représentent les atomes de C qui liés avec l'atome d'O.

Pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , l'adsorption est par: l'atome de Fe, d'O ou par les deux Fe-O. En utilisant les opérations de symétrie on se retrouve avec 03 cas pour la liaison Fe-C pur, 03 cas pour la liaison O-C pur et 15 cas de liaison mélange (Fe, O)-C où 02 cas des 15 représentent les liaisons (Fe-2C) et (OC).

Les positions d'adsorption possibles de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur CNT peuvent être classées en deux groupes principaux. Dans le premier groupe (figure 5.3), la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est adsorbée sur le NTC et maintient sa propre forme tétraédrique. Dans le second groupe, (la figure 4), la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est adsorbée sur le CNT et la forme tétraèdre a été déstructurée.



**Figure 5.3:** Les structures d'équilibre pour le groupe 1, où la forme tétraédrique de la molécule de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est maintenue. De (A) à (C), la molécule de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est adsorbée sur NTC via un atome de Fe. En (D) et (E), la molécule est adsorbée sur le NTC par deux atomes d'O. En (F) et (G), la molécule est adsorbée sur le NTC par un atome de Fe et un atome d'O. Les grosses boules de couleur olive représentent les atomes de Fe, les petites boules rouges représentent les atomes d'O et les petites boules grises représentent les atomes de C.

Dans le premier groupe, nous avons sept structures stables dans lesquels les calculs ont convergé. Pour la configuration (A), où l'adsorption de la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur le CNT a été faite par la liaison C-Fe et l'axe de symétrie de l'hématite passant par les deux atomes de Fe est perpendiculaire à l'axe principal de symétrie de CNT. Dans les configurations (B) et (C) la molécule est connectée par un atome de Fe avec la liaison équatoriale et zigzag C-C du tube, respectivement. L'axe de la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est incliné selon la liaison C-C dans les deux cas. Dans toutes ces configurations, aucune déformation est observé sur la surface du tube, et les atomes de C, qui ont liés avec l'atome de Fe gardent leurs positions initiales approximativement. Mais la comparaison avec la longueur de la liaison dans CNT parfait, (1.433 Å pour le NTC immaculé), la liaison C-C entre le site d'adsorption et les plus proches voisins sont allongées de 0,006 Å à 0,018 Å due à l'interaction Fe-C. Pour la configuration (B), la liaison équatoriale est allongée par 0,031 Å et la liaison zigzag dans la configuration (C) est allongée par 0,015 Å. Cependant, la structure de la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est légèrement déformée, où une rétraction dans la liaison Fe-Fe a été observée, et les liaisons Fe-O sont soumises à des rétrécissements et des allongements comme le montre dans le Tableau 1 ci-dessous.

La longueur de la liaison Fe-Fe dans la configuration (A) est égale à 2.192 Å, par rapport à la molécule libre (2.364 Å), il ya un rétrécissement de 7,27%. La longueur de la liaison Fe-C est 2.039 Å qui est plus large que la liaison Fe-C dans l'adsorption de l'atome de Fe sur l'atome de C dans les nanotubes de SiC [66]. Aussi les trois liaisons Fe-O dans le côté d'adsorption sont 1.889 Å, 1.931 Å et 1.923 Å, c'est à dire il y a une liaison inchangée et les autres sont allongées par 0,044 Å et 0,036 Å. Alors que pour le côté libre, tous les trois liaisons Fe-O sont soumis à un rétrécissement de 0,067 Å, 0,085 Å et 0,075 Å.

**Tableau 5.1:** Les longueurs de liaison optimisées en Angstrom (Å) entre les atomes fer et d'oxygène de la molécule de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les atomes de carbone de CNT pour le groupe un et deux.

Config.	La longueur de liaison (Å)										
	Fe <sub>1</sub> -Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	Fe <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	Fe <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	Fe <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	Fe <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	Fe <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>
<b>A</b>	2.192	2.039	/	/	/	1.889	1.931	1.923	1.820	1.802	1.812
<b>B</b>	2.200	2.066	2.253	/	/	1.861	1.933	1.867	1.837	1.828	1.810
<b>C</b>	2.198	2.050	2.257	/	/	1.873	1.915	1.973	1.836	1.815	1.804
<b>D</b>	2.262	/	/	1.464	1.465	1.845	2.080	2.077	1.845	2.080	2.077
<b>E</b>	2.276	/	/	1.469	1.466	1.853	1.993	2.011	1.851	2.040	2.018
<b>F</b>	2.377	2.115	/	1.491	/	1.942	2.212	1.847	1.809	1.909	1.866
<b>G</b>	2.366	2.243	2.148	1.475	/	1.838	2.202	1.945	1.870	1.941	1.810

Pour la configuration (B), il ya une rétraction dans liaison Fe-Fe de 6,937%. Par contre dans la configuration (A), il ya une rétraction dans les deux liaisons Fe-O, et un allongement à la troisième dans le côté de l'adsorption, et les liaisons qui en résultent sont 1,861 Å 1,933 Å et 1.867 Å. Dans l'autre côté (côté libre) le rétrécissement est dominant, où les trois liaisons sont 1.837 Å, 1.828 Å et 1.810 Å. Les deux liaisons de Fe-C sont égales à 2.066 Å et 2.253 Å, qui sont plus grandes que la liaison simple Fe-C dans la configuration (A). A titre de comparaison, l'adsorption de l'atome de Fe à l'extérieur de SWCNT sur la liaison équatoriale forme une équidistante de 2,10 Å des atomes de C dans la référence [67]. Un scénario similaire à la configuration (A) a été observé pour la structure de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la configuration (C) avec une légère différence entre les valeurs. Où le rétrécissement de la liaison Fe-Fe a atteint 6.979%, les deux liaisons Fe-O allongés sur le côté d'adsorption sont 1.915 Å et 1.973 Å, et la liaison rétrécie égal à 1.873 Å. Pour le côté libre, les longueurs des liaisons de Fe-O rétrécies sont 1.836 Å, 1.815 Å et 1.804 Å. Les liaisons Fe-C sont 2.050 Å et 2.257 Å.

La configuration d'équilibre pour Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbées par les atomes de O est représentée sur les figures 3 (D) et 3 (E). Dans ces cas, la molécule est adsorbée sur le creux de l'hexagone formé par les six atomes de C et est liée avec CNT par deux atomes d'O, où chaque atome de C est lié avec un atome d'O. Les deux tétraèdres qui forment la molécule sont dans une symétrie totale dans la configuration (D) et une très faible distorsion dans la configuration (E). Nous montrons une augmentation considérable dans l'angle entre ces deux atomes d'O dans les deux configurations. Les deux atomes de C sont liés avec les atomes d'O sont détendus vers l'extérieur de la surface du tube et forment une structure tétraédrique avec les trois atomes voisins de C. Alors que dans la configuration (E), les longueurs des liaisons C-C qui en

résultent sont 1.499 Å et 1.510 Å pour les liaisons zigzag, et environ 1.540 Å pour les liaisons équatoriales des deux côtés. Dans le cas de la configuration (D), l'axe de la molécule est parallèle à l'axe de CNT, et les atomes d'O sont liés avec les atomes C qui sont situés à l'intersection des deux liaisons zigzag, la longueur de la liaison Fe-Fe est 2,262 Å.

Les longueurs des liaisons Fe-O, formées par les atomes d'O sont adsorbés par les atomes C, sont 2,08 Å, c.-à-d. un allongement de 0,647 Å. Alors que pour les atomes d'O, qui sont situés sur le côté libre, la liaison Fe-O est légèrement rétrécie par 0,042 Å et forment une liaison de 1,845 Å avec les atomes de Fe. La longueur de la liaison C-O est égale à 1.465 Å ; ce qui est comparable avec la liaison typique simple (1,43 Å) de C-O. Dans la configuration (E), la molécule est adsorbée par les deux atomes d'O, sur le creux de l'hexagone formé par les six atomes de C du CNT, et liés avec les atomes de C qui sont situées à la jonction des liaisons équatoriales et zigzag, où l'axe de la molécule est dirigé selon la chiralité du tube. La liaison de Fe-Fe qui en résulte est diminuée par 3,72%. Les longueurs de liaison Fe-O qui sont formées par les atomes d'O qui sont adsorbées sur les atomes de C sont allongées de 0,106 Å à 0,153 Å, et pour l'autre atome d'O dans le côté libre, la longueur de la liaison Fe-O est légèrement rétréci par 0.034 Å. Les longueurs des liaisons C-O sont 1,466 Å et 1,469 Å. Les figures 3(F) et 3(G) présentent les structures d'équilibre pour l'adsorption de la molécule par un atome de Fe et un atome d'O. La configuration (F) représente le cas où la molécule est adsorbée sur la liaison équatorial et chaque atome du Fe et d'O est lié avec un atome de C, la molécule est adsorbée sur la courbure du tube et son axe est inclinée et forme un angle avec la liaison équatoriale. Bien que la configuration (G) représente le cas où la molécule est adsorbée sur les deux liaisons zigzag adjacentes et son axe est incliné et forme un angle avec l'axe du tube. L'atome de Fe adsorbé sur la liaison zigzag et lié avec deux atomes de C, et l'atome d'O est lié avec un atome de C qui appartient à l'autre liaison zigzag. L'atome de C qui lié avec l'atome O est détendu vers l'extérieur de la surface du tube par 0,545 Å dans la configuration (F) et par 0.663 Å dans la configuration (G). Alors que pour l'atome de C qui lié avec l'atome de Fe est resté à la surface du tube. La longueur de la liaison Fe-Fe presque inchangée dans ces cas, à l'exception d'une très faible variation de 0,012 Å pour la configuration (F). La symétrie de la molécule est déformée en raison de l'effet Jahn-Teller, dans les deux cas, où il ya deux de trois longueurs de liaison Fe-O qui sont allongées et l'autre est rétréci dans le coté de tétraèdre adsorbé. Alors que l'inverse se produit pour le tétraèdre libre, où il ya deux liaisons de Fe-O sont rétrécies et l'autre allongée. En raison de la courbure du tube, la longueur de liaison Fe-O dans la configuration (F) pour le côté d'adsorption (où la

liaison Fe-O est suivant la courbure du tube) est allongée jusqu'à 2.212 Å qui est la liaison la plus grande parmi les toutes les longueurs des liaisons Fe-O dans ce groupe, tandis que dans la configuration (G) est égale à 2,203 Å. Les autres liaisons de Fe-O varient entre 1.809 et 1.945 Å comme indiqué dans le tableau 1. Les liaisons de Fe-C et O-C égal à 2.115 et 1.491 Å, respectivement dans la configuration (F). Et pour la configuration (G), les deux longueurs de liaison Fe-C sont égales à 2,243 Å et 2,148 Å, et la liaison O-C est 1,475 Å.

Le tableau 5.2 ci-dessous représente les énergies de liaison pour le groupe 1. En comparant les énergies de liaison pour ce groupe, la structure représentée sur la figure 5.3 (D) est la configuration la plus stable avec une énergie de liaison de 3.486 eV. Elle est supérieure à 2,875 eV dans la configuration similaire (E), où les deux atomes d'O sont liés avec les deux atomes de C qui est située à la jonction des liaisons équatoriales et zigzag. D'autre part, les énergies de liaison pour les structures présentées dans les figures 3(F) et (G) sont 2.212 eV et 2.583 eV respectivement, bien que la molécule soit connectée avec le CNT par un atome de Fe et un atome d'O dans les deux cas, cependant, les énergies de liaison sont différentes en raison de la position de l'adsorption. Les énergies de liaison les plus faibles ont été observés dans les configurations (A), (B) et (C), où la molécule est connectée avec le CNT par un Fe, où nous avons trouvé 1.363, 1.157 et 1.273 eV respectivement. Parmi ces configurations, la configuration (A) est le plus favorable, bien que dans les configurations (B) et (C) l'atome de Fe est lié à deux atomes de C, mais la molécule préfère de lier avec un atome de C.

**Tableau 5.2:** Les énergies de liaison pour le groupe 1.

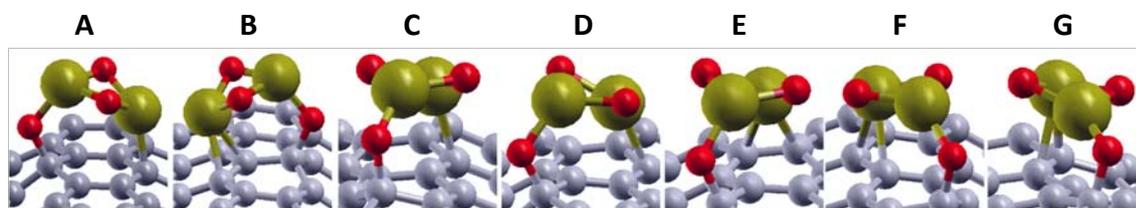
<i>Groupe</i>	<i>Configuration.</i>	$E_b$ (eV)
Un	A	1.363
	B	1.157
	C	1.273
	D	3.486
	E	2.875
	F	2.212
	G	2.583

Pour comprendre l'effet de la position de la molécule sur l'énergie de liaison, nous prenons les cas de forme similaire pour la comparaison. Par exemple, dans les configurations (A) et (F), l'atome de Fe occupe la même position dans les deux configurations, mais dans la configuration (F), en plus de la liaison Fe-C, la molécule est connectée avec CNT par un

atome d'O aussi. L'énergie de liaison résultant de la configuration (A) est égale à 1,363 eV tandis que dans la configuration (F) égale à 2,212 eV. La même chose pour les configurations (C) et (G), où l'atome de Fe est adsorbé sur la liaison zigzag dans les deux configurations, nous avons trouvé que l'énergie de liaison dans la configuration (G) (où il ya une liaison O-C) est 2.583 eV, tandis que dans la configuration (C) est égale à 1,273 eV. Ces résultats ont clarifié les rôles importants des liaisons O-C sur la stabilité structurelle de la molécule adsorbée à la surface extérieur du CNT.

### 5.3.1.3 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT: Groupe 2

Comme le premier groupe, le deuxième groupe a sept structures stables qui ont convergé. La figure 5.4 montre les structures optimisées de ce groupe et également le tableau 5.3.



**Figure 5.4:** Les structures d'équilibre pour le groupe 2, où la forme tétraédrique de la molécule de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est détruite. Les grosses boules de couleur olive représentent les atomes de Fe, les petites boules rouges représentent les atomes d'O et les petites boules grises représentent les atomes de C.

Les aspects communs à toutes ces configurations sont la destruction de la symétrie de la molécule, et l'adsorption de ce dernier sur le CNT qui se fait par un atome de Fe et un atome d'O qui nous décrit comme une liaison pendante. L'atome C, qui est lié à l'atome d'O, est fortement détendu vers l'extérieur de la surface du tube par des valeurs supérieures à 0,6 Å, sauf dans les configurations (A) et (C) où détendu par 0,476 Å et 0,551 Å, respectivement. Aucun changement significatif observé sur les longueurs des liaisons C-O entre ces configurations dans ce groupe, où ils varient de 1.443 à 1.456 Å comme il est indiqué dans le tableau 5.3. Nous avons remarqué que les atomes de C qui sont liés avec les atomes de Fe ont conservés leurs positions sur la surface du tube. Contrairement au premier groupe, en raison de la structure ouverte et de la nature de l'adsorption dans ce groupe, la molécule se connecté avec le NTC par les deux extrémités qui imposent une extension de la liaison Fe-Fe.

Une rétraction s'est produite dans la liaison Fe-O entre les deux atomes d'O et l'atome Fe qui lie avec la surface du tube dans toutes les configurations, et les longueurs de liaison Fe-O résultantes varient de 1,819 Å à 1,857 Å, et dans l'autre côté, la longueur de la liaison entre l'atome Fe et l'atome d'O qui forme la liaison pendante varient entre 1.817 et 1.843 Å. Les longueurs des liaisons Fe-O restantes, entre l'atome de Fe libre et les deux atomes d'oxygène sont soumises à une petite rétraction, car ils varient entre 1.847 Å et 1.872 Å, sauf dans la configuration (G), où il existe une liaison presque inchangé (1.882 Å) et l'autre légèrement allongée (1.901 Å) par 0,014 Å.

Les configurations (A) et (B) montrent les cas où, la molécule est adsorbée sur le creux de l'hexagone formé par les six atomes de C. Pour la configuration (A), les atomes de Fe et d'O sont liés avec les atomes de C qui sont placés à la jonction de deux liaisons zigzag de l'hexagone, et l'axe de la molécule est suivant la courbure du tube et forme un angle avec la liaison équatoriale, la longueur de liaison Fe-C résultant égal à 2.109 Å.

**Tableau 5.3:** Les longueurs de liaison optimisées en Angstrom (Å) entre les atomes fer et d'oxygène de la molécule de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les atomes de carbone de CNT pour le groupe 2.

Config.	La longueur de liaison (Å)										
	Fe <sub>1</sub> -Fe <sub>2</sub>	Fe <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	Fe <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	Fe <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	Fe <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	Fe <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	Fe <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>
<b>A</b>	2.480	2.109	/	1.456	/	1.849	/	1.848	1.851	1.823	1.854
<b>B</b>	2.443	2.259	2.132	1.448	/	1.847	/	1.857	1.854	1.817	1.847
<b>C</b>	2.536	2.203	/	1.453	/	1.839	/	1.844	1.861	1.823	1.860
<b>D</b>	2.449	2.257	/	1.445	/	1.827	/	1.855	1.868	1.833	1.861
<b>E</b>	2.427	2.221	2.231	1.443	/	1.828	/	1.837	1.872	1.834	1.860
<b>F</b>	2.526	2.157	2.237	1.451	/	1.849	/	1.843	1.857	1.822	1.861
<b>G</b>	2.553	2.202	2.246	1.453	/	1.822	/	1.819	1.882	1.843	1.901

Dans la configuration (B), en plus de l'atome de C qui est située à la jonction des deux liaisons zigzag dans la configuration (A), l'atome de Fe est adsorbé sur la liaison zigzag. L'axe de la molécule est similaire au cas précédent, bien que l'atome de Fe soit adsorbé sur le pont zigzag, toutefois, sa position a changé par 0,169 Å en raison de long liaison (2.259 Å) entre les atomes de Fe et de C qui est située à la jonction des deux liaisons zigzag par rapport à l'autres (2.132 Å) qui relie le même atome Fe avec l'atome C qui est située à la jonction des liaisons équatoriales et zigzag.

Les configurations (C) et (D) représentent les cas dans les quelles la molécule est adsorbé sur deux hexagones adjacents le long du tube, alors que l'atome de Fe est lié avec un atome de C dans un hexagone et l'atome d'O lié avec un atome de C qui appartient à l'autre hexagone. L'atome de Fe est lié avec l'atome de C qui situé à la jonction de deux liaisons zigzag de la première hexagone dans les deux configurations, mais l'atome d'O lié avec l'atome de C qui situé à la jonction des liaisons équatoriales et zigzag de la deuxième hexagone dans la configuration (C), et lié avec l'atome de C qui situé à la jonction des deux liaisons zigzag dans la configuration (D). La longueur de liaison Fe-C obtenu est 2,023 Å dans la configuration (C) et 2.258 Å dans la configuration (D), qui est la plus longue liaison parmi toutes les liaisons simple de Fe-C dans les deux groupes.

Les configurations où, la molécule est adsorbée sur deux hexagones adjacents le long du tube, et l'atome de Fe lié avec deux atomes de C qui appartiennent au deuxième hexagone sont les configurations (E), (F) et (G). Par rapport aux deux longueurs de liaison Fe-C dans le premier groupe, dans ces configurations, il ya une petite différence (de 0,01 Å à 0,08 Å) entre les deux longueurs de liaison Fe-C, mais varient entre 0,095 Å et 0,207 Å dans le premier groupe et dans la configuration (B) du groupe deux. Pour la configuration (E), l'atome de Fe est adsorbé sur le pont équatorial du premier hexagone et l'atome d'O lié avec l'atome de C qui située à la jonction des deux liaisons zigzag de l'autre hexagone. Dans ce cas, une légère équilibre qui s'est passé entre les deux longueurs de liaison de Fe-C (2.221 et 2.231 Å) qui est en accord avec les deux liaisons Fe-C (2.1 Å) calculées dans la référence [66], dans laquelle un atome de Fe est adsorbé sur le pont équatoriale du CNT. Dans la configuration (F), l'atome d'O est lié avec l'atome de C qui située à la jonction des liaisons équatoriales et zigzag du premier hexagone et l'atome Fe adsorbés sur la liaison zigzag de l'autre hexagone. Les deux longueurs de liaison résultant de Fe-C sont 2.157 et 2.237 Å. La configuration (G) montre le cas dans laquelle la molécule est adsorbée sur deux hexagones, où l'atome d'O est lié avec l'atome de C qui situé à la jonction des liaisons équatoriales et zigzag du premier hexagone et l'atome de Fe adsorbé sur la liaison zigzag de l'autre hexagone. Les deux longueurs de liaison de Fe-C dans cette configuration sont 2.202 Å et 2.246 Å.

**Tableau 5.4:** Les énergies de liaison pour le groupe 2.

<i>Groupe</i>	<i>Configuration.</i>	$E_b$ (eV)
Deux	A	3.085
	B	3.021
	C	3.168
	D	3.212
	E	3.142
	F	3.192
	G	3.020

Le tableau 5.4, montre les énergies de liaison pour le deuxième groupe, dans ce groupe tous les énergies de liaison sont comparables, car ils varient entre 3,02 eV et 3,21 eV, c.-à.-d. il y a une différence de 0,2 eV entre les structures les moins et les plus stables. L'atome d'O dans la configuration (A) est adsorbé sur l'atome C qui est situé à la jonction des deux liaisons zigzag dans le même hexagone avec une énergie de liaison de 3,08 eV. Cependant, dans la configuration (D) il est adsorbé sur une position similaire, mais dans l'autre hexagone adjacent, l'énergie de liaison est 3,21 eV. D'autre part, dans les configurations (B) et (F), l'atome de Fe est adsorbé sur la liaison zigzag dans les deux cas, mais l'atome d'O est adsorbé sur l'atome de C qui est situé à la jonction des liaisons équatoriales et zigzag dans le même hexagone en configuration (B), et dans la configuration (F) il est adsorbé sur l'atome de C qui est situé à la jonction des liaisons équatoriales et zigzag de l'autre hexagone adjacent. Les énergies de liaison sont 3,02 eV et 3,19 eV pour (B) et (F), respectivement. Donc à partir de cette conséquence, il est clair que l'extension et l'adsorption de la molécule sur deux hexagones le long du tube est plus stable que l'adsorption sur un hexagone.

Maintenant, nous essayons de clarifier la relation entre l'énergie de liaison et le site d'adsorption de l'atome d'O. Par exemple, nous prenons deux configurations, (C) avec une énergie de liaison de 3,168 eV et (D) avec une énergie de liaison de 3,21 eV pour la comparaison. L'atome de Fe a occupé la même position dans les deux cas, tandis que l'atome d'O est lié avec l'atome de C qui est situé à la jonction des deux liaisons équatoriales et zigzag dans la configuration (C), et lié avec l'atome de C qui est situé avec la jonction des deux liaisons zigzag dans la configuration (D). Ce résultat est en accord avec les résultats du premier groupe, dans lequel nous avons trouvé que l'atome d'O préfère à adsorbé sur la jonction des deux liaisons zigzag.

### 5.3.2 Les propriétés magnétiques

Magnétiquement,  $\alpha$ -hématite est un cristal antiferromagnétique. Les atomes de Fe dans les plans bouclés perpendiculaires à l'axe c étant couplés ferromagnétiquement avec des interactions antiferromagnétiques entre les plans [60, 61]. Cependant, la structure de la molécule de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est ferromagnétique avec un moment magnétique total de  $11,25 \mu_B$ /molécule, donc nous pouvons considérer que les atomes de Fe sont dans un état de haut spin. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, nous avons trouvé en utilisant les propriétés de l'état fondamental que les moments magnétiques totaux de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /SWCNTs varient entre  $7.871$  et  $9.926 \mu_B$  qui sont réduits par rapport à la molécule isolée. Dans le tableau 5.5, nous détaillons les résultats des moments magnétiques totaux et leur décomposition sur chaque atome de Fe, O et C à partir d'une analyse de la population de MULLIKEN.

Dans le groupe 1, pour les cas dans les quelles l'adsorption est faite par un atome de Fe, les valeurs du moment magnétique calculées sont  $7.871 \mu_B$ ,  $8.050 \mu_B$  et  $7.979 \mu_B$ , pour les configurations (A), (B) et (C), respectivement. Dans ces configurations, le moment magnétique total est presque résultant des deux atomes de Fe, comme je montre dans le tableau 5.5 ci-dessous. Mais cette contribution des atomes de Fe est légèrement plus petite par rapport aux autres configurations. Cette diminution dans les moments magnétiques des atomes de Fe, est due à la rétraction de la liaison Fe-Fe (environ  $2,2 \text{ \AA}$ ) dans ces configurations, où Gou et ses collaborateurs [68], ont trouvé que le moment magnétique dans le Fer a diminué avec la diminution de la liaison Fe-Fe, en raison de chevauchement entre les orbitales 3d des atomes de Fer. Les moments magnétiques sur C et O sont à peu près nulle, sauf dans la configuration (B) où une valeur de  $0.144 \mu_B$  résultant des atomes d'O.

Dans les configurations (E) et (D) où la molécule se connecte avec le CNT par deux atomes d'O et les deux atomes de Fe ne sont pas directement liés au CNT. Les moments magnétiques totaux sont  $8.581$  et  $8.720 \mu_B$  par cellule, avec une contribution de  $8,34 \mu_B$  et  $8,17 \mu_B$  des atomes Fe,  $0,59 \mu_B$  et  $0,65 \mu_B$  des atomes d'O, et  $-0.35 \mu_B$  et  $-0,1 \mu_B$  des atomes C, pour les configurations (E) et (D) respectivement. Où nous constatons que, une augmentation dans la contribution des atomes de Fe dans les moments magnétiques par rapport aux configurations précédentes (en raison de la longue liaison Fe-Fe), et par conséquent une augmentation dans le moment totale, due à la liaison plus longue de Fe-Fe dans ces configurations ( $2.262$  et  $2.276 \text{ \AA}$ ) par rapport aux configurations précédentes (voir le tableau 5.5).

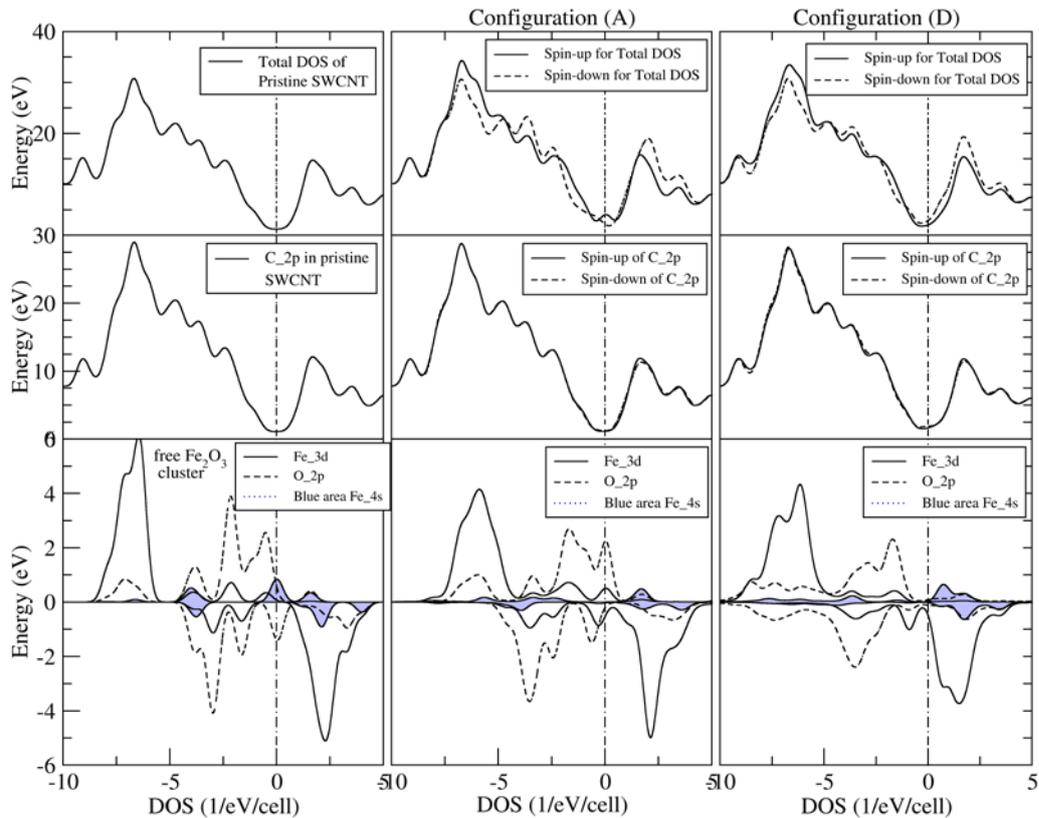
**Tableau 5.5:** Le moment magnétique total (Mt M total) et la contribution des atomes de Fe, O et C dans le Mt M total pour le système Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SWCNT dans le groupe 1.

Groupe	Config.	Mt M total	Mt M par atome			
			Fe1	Fe2	O	C
Un	A	7.871	3.83	4.00	0.00	0.03
	B	8.050	3.84	4.10	0.14	-0.04
	C	7.979	3.83	4.06	0.07	0.02
	D	8.721	4.08	4.08	0.65	-0.10
	E	8.581	4.17	4.17	0.60	-0.35
	F	9.865	4.21	4.40	1.07	0.17
	G	9.872	4.19	4.44	1.06	0.18

Les moments magnétiques les plus élevés sont dans les configurations (F) et (G), dans les quelles la longueur des liaisons Fe-Fe sont les plus larges parmi toutes les configurations de ce groupe (2.377 et 2.366 Å) et comparables avec la longueur de liaison Fe-Fe dans la molécule libre (2.364 Å), où la contribution des atomes de Fe est plus de 8,6  $\mu_B$  et les moments magnétiques des atomes de O et de C sont 1,0  $\mu_B$  et 0,18  $\mu_B$ , respectivement.

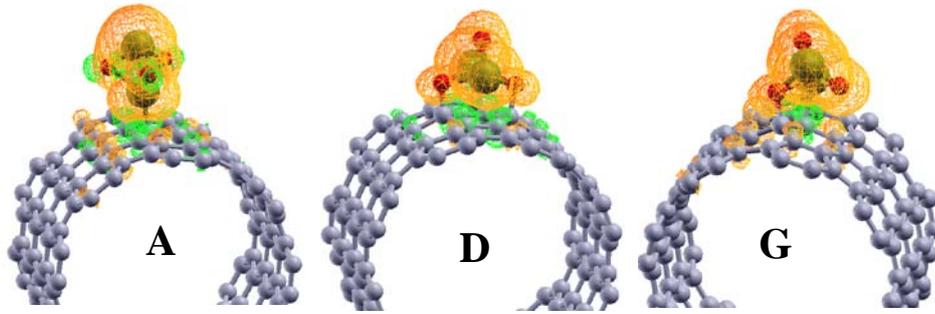
Les densités d'états total (DOS) et partielle (PDOP) calculés de C, Fe et O pour les états majoritaires et minoritaires des configurations les plus stables de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT sont présentés dans la figure 4. La première colonne des figures est représentée du haut vers le bas; la densité d'état totale pour NTC (8, 8) parfait, la projection de la densité d'état pour l'orbital C<sub>2p</sub> du CNT, et enfin la projection de la densité d'états pour les orbitales Fe<sub>4s</sub>, Fe<sub>3d</sub> et O<sub>2p</sub> de la molécule libre.

Nous avons calculé la DOS pour toutes les configurations et nous avons trouvé des similitudes, pour cette raison, nous les avons classés en deux catégories. La première catégorie est constituée par les configurations (A), (B) et (C) et la seconde est constituée par les configurations (D), (E), (F) et (G). Par conséquent, la première classe est représentée par (A) et la seconde classe est représentée par (D) dans la deuxième et la troisième colonne dans la figure 5.4.



**Figure 5.4:** La DOS totale et PDOS de SWCNT immaculée (8,8) et molécule libre de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont représentées dans le premier panneau, la DOS totale et PDOS pour le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  de la configuration (A) sont représentées dans le deuxième panneau, et le dernier panneau représente la DOS totale et PDOS de la configuration (D). Le niveau de Fermi est mis à zéro et représenté par une ligne mixte.

La DOS et PDOS de la configuration (A) sont représentés dans le deuxième panneau. La DOS de SWCNT avant et après l'adsorption est tout à fait différente, où un spin polarisé est survenant dans le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$ . Il y a une forte hybridation entre les orbitales  $\text{Fe}_{4s}$ ,  $\text{Fe}_{3d}$  et  $\text{C}_{2p}$ . Les états majoritaires pour le niveau  $\text{Fe}_{3d}$  sont presque tous occupés et une grande partie de spin minoritaire est vide, alors  $\text{Fe}^{+3}$  est à l'état haut spin. Les spins majoritaires d' $\text{O}_{2p}$  sont déplacés et situés au niveau de Fermi, faisant une polarisation au niveau de Fermi. Le troisième panneau représente la DOS et PDOS de la configuration (D). De la DOS total, on peut voir une faible polarisation apparaître au niveau de Fermi, mais en contraste de la polarisation dans la configuration (A), dans ce cas, les spins majoritaires d' $\text{O}_{2p}$  et les spins minoritaires de  $\text{Fe}_{3d}$  sont déplacés légèrement vers l'intérieur par rapport à la molécule libre et faisant une forte hybridation entre orbitales  $\text{O}_{2p}$ ,  $\text{Fe}_{4s}$ ,  $\text{Fe}_{3d}$  et  $\text{C}_{2p}$ . Les PDOS calculées pour toutes les configurations montrent que l'aimantation provient principalement des orbitales  $\text{Fe}_{3d}$ ,  $\text{O}_{2p}$  et un peu de  $\text{Fe}_{4s}$  et  $\text{C}_{2p}$ .



**Figure 5.5:** L'isosurface de la densité de spin à la valeur de  $0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$  d'amas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adsorbé sur la surface extérieure de SWCNT (8, 8) pour les configurations (A), (D) et (G) du premier groupe. La différence entre les densités de spin majoritaire et minoritaires est présentée. Le nuage orange et nuage vert indiquent les états de spin up et le spin down, respectivement.

Pour voir la polarisation de spin plus clairement, nous avons analysé la distribution de la densité de spin à l'isosurface de  $0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$  pour les configurations (A), (D) et (G) comme le montre dans la figure 5. La distribution de spin est presque localisée sur les atomes de Fe et d'O, et dans une moindre mesure sur les atomes de C qui entourent le site de l'adsorption. Les cas dans les quelles la molécule est adsorbé sur le CNT seulement par l'atome de Fe (représentés par configuration A), l'atome de C qui est lié avec l'atome de Fe et les atomes d'O a une polarisation inverse aux atomes de Fe.

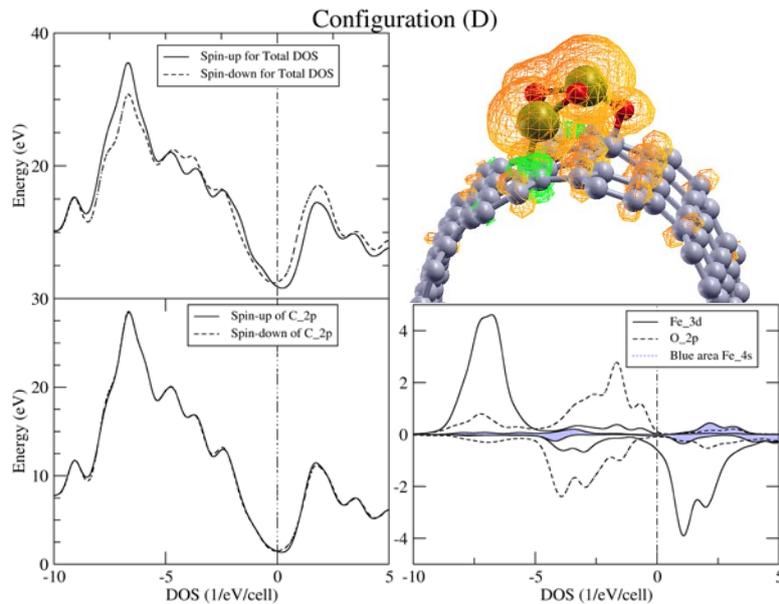
**Tableau 5.6:** Le moment magnétique total (Mt M total) et la contribution des atomes de Fe, O et C dans le Mt M total pour le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  dans le groupe 1.

Groupe	Config.	Mt M total	Mt M par atome			
			Fe1	Fe2	O	C
Deux	A	9.838	4.22	4.37	1.04	0.21
	B	9.843	4.09	4.36	0.99	0.39
	C	9.871	4.19	4.39	1.05	0.24
	D	9.859	4.14	4.35	0.99	0.38
	E	9.721	4.12	4.33	0.98	0.29
	F	9.830	4.16	4.39	1.04	0.25
	G	9.926	4.22	4.33	1.07	0.31

Pour les cas (D) et (G), nous n'avons vu aucune polarisation de spin sur l'atome de C qui est lié avec l'atome d'O. On observe que, chaque fois que la distance augmente à partir du site d'adsorption selon le sens de la courbure du tube, la densité du spin diminue et change la direction d'une manière alternative, où le rang de C qui est arrangée selon la direction de l'axe

du tube est polarisé vers le haut et la rangée suivante est polarisée vers le bas. En d'autres termes, il existe un couplage antiferromagnétique entre atomes de carbone autour du site d'adsorption. Cette polarisation mixte explique les faibles valeurs du moment magnétique des atomes de C et d'O qui affectent le moment magnétique total du système dans ces trois cas par rapport aux autres cas. Nous notons que S. Okada et ses collaborateurs [69] ont constaté que l'état fondamental magnétique des nanorubans de graphène de type zigzag (ZGNR) est un état de spin antiparallèle inter bord: deux chaînes ferromagnétique (FM) aux bords ont des directions de spin opposés. L'annulation de moment de spin ferromagnétique de chaque côté mène à une aimantation totale nulle de ZGNR.

Pour les configurations (D) et (E), où la molécule est connectée avec SWNT par deux atomes d'O, tous les atomes de C qui sont près du site d'adsorption ont une polarisation opposée à la molécule. Alors que dans les configurations (F) et (G), où la molécule est connectée avec NTC par un atome de Fe et un atome d'O, l'atome de C qui est liée avec l'atome de Fe et les plus proches voisins ont une polarisation opposée à la molécule, mais le reste des atomes de C ont la même polarisation que la molécule de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figure 5.6:** La DOS total et PDOS de système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  pour la configuration (D) de deuxième groupe et la distribution de la densité de spin correspondante à l'isosurface de  $0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Le niveau de Fermi est mis à zéro et représenté par une ligne mixte. Le nuage orange et nuage vert indiquent les états de spin up et le spin down, respectivement.

Pour le groupe 2, nous n'avons trouvé aucun changement significatif (seulement  $0,2\mu_B$  pour le moment magnétique total) dans le moment magnétique total, comme il est indiqué dans le tableau 5.6. Le moment magnétique le plus élevé est donné par la configuration (G), pour laquelle la longueur de la liaison Fe-Fe est la plus longue ( $2,553 \text{ \AA}$ ), et la plus petite valeur est résultante de la plus courte liaison de Fe-Fe ( $2,427 \text{ \AA}$ ) dans la configuration (E).

En raison de la similitude des DOS et PDOS entre toutes les configurations, nous allons discuter seulement la configuration la plus stable (D). La DOS et PDOS calculées pour les états majoritaires et minoritaires de la configuration (D) sont présentés dans la figure 5.6 avec la distribution correspondante de la densité de spin pour les spin-up (nuage orange) et les spin-down (nuage vert). Aussi à partir de la DOS et PDOS, nous montrons une forte hybridation entre les orbitales  $O_{2p}$ ,  $Fe_{4s}$ ,  $Fe_{3d}$  et  $C_{2p}$  et l'aimantation provient principalement de  $Fe_{3d}$  et  $O_{2p}$ . Les états majoritaires pour les niveaux de  $Fe_{3d}$  sont entièrement occupés et les états minoritaires sont presque vides.

L'analyse de densité de spin, nous montre que la distribution de la polarisation de spin est largement concentrée sur la molécule de  $Fe_2O_3$ . D'après la figure 5.6, nous voyons que les atomes de carbone sont scindés en trois types de polarisation, le premier de même orientation que celle des atomes de Fe, qui sont en couleur orange, ceux en opposition de celle-ci en couleur verte et ceux de moment nul qui sont en liaison avec les atomes d'oxygène. Nous remarquons que les atomes de C proches du Fe portent la polarisation inverse de celui-ci. mais aucun moment magnétique apparaît sur l'atome de C qui est lié avec l'atome d'O dans toutes les configurations de ce groupe. Ces résultats sont en accord avec les valeurs du moment magnétique présentées dans le tableau 5.6. Où la contribution moyenne calculée pour les atomes d'O est de  $1,0 \mu_B$  et la contribution des atomes de C varient entre  $0,21 \mu_B$  et  $0,39 \mu_B$ . Enfin, la grande partie du moment magnétique proviennent des orbitales  $Fe_{3d}$  d'une contribution de  $8,46 \mu_B$  à  $8,59\mu_B$ .

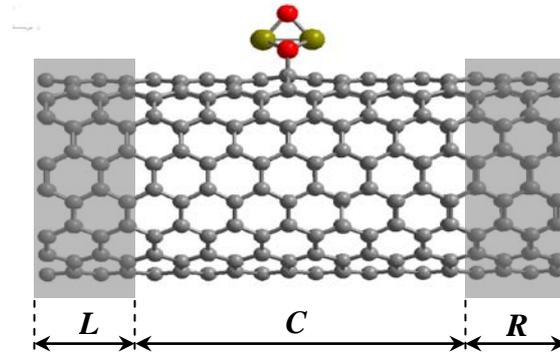
### 5.3.3 Les propriétés de transport

Étudions maintenant les propriétés de conductance de la molécule de  $Fe_2O_3$  adsorbé sur SWCNTs (8,8). Comme nous le savons que la conductance est un facteur important dans toute application électronique.

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'influence de la molécule de  $Fe_2O_3$  sur la transmission de SWCNTs. Pour cette étude, nous ne considérons que la structure la plus

stable (structure de D dans le groupe 1) et nous concentrant sur la tension de polarisation nulle.

La figure 5.7 représente le schéma de la structure de la configuration (D) pour le calcul des propriétés de transport, qui se compose d'électrodes gauche et droite (marquée L et R) et une région centrale (marqué C) selon la méthode TranSIESTA .



**Figure 5.7:** L'installation du système de la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adsorbé sur SWCNT (8,8) pour le calcul de transport. Le système est composé de: un conducteur gauche (marquée L), une région centrale (marqué C), et un conducteur droit (marqué R). Tous les deux conducteurs et de la région centrale sont composées du SWCNT (8,8).

Les deux électrodes sont réalisées à partir du même nanotube de carbone (8,8) et contient deux cellules élémentaires primitifs avec 64 atomes de carbone. La région centrale est composée de six cellules unitaires du nanotube de carbone (8,8) et contient 192 Atomes en plus de la molécule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , le nombre total devient 197 atomes. Une fois que le système est mis en place, une tension de polarisation  $V$  finie appliquée aux électrodes entraîne un courant  $I$  à travers le contact, où la relation entre eux est fournie par la conductance  $G$ ,

$$G = \frac{I}{V}. \quad (5.2)$$

Où l'expression du courant est calculée en utilisant formule de Landauer-Büttiker [70]:

$$I(V_b) = \frac{2e}{h} \int_{\mu_R}^{\mu_L} T(E, V) [f(E, \mu_L) - f(E, \mu_R)] dE \quad (5.3)$$

Avec  $f(E, \mu)$  c'est la distribution de Fermi-Dirac,  $\mu_{L(R)}$  est le potentiel chimique de l'électrode  $L(R)$ ,  $e$  est la charge de l'électron,  $h$  est la constante de la Planck, et  $E$  est l'énergie, et finalement  $T(E, V)$  est la fonction de transmission qui calculée à partir de l'équation suivante [71] :

$$T(E, V) = Tr \left[ \Gamma_L(E, V) \mathbf{G}^a(E, V) \Gamma_R(E, V) \mathbf{G}^r(E, V) \right] \quad (5.4)$$

Où  $\Gamma_{L(R)}$  est la partie imaginaire de l'auto-énergie des électrodes gauche et droite qui décrivent le couplage entre les électrodes  $L(R)$  et la région de diffusion, formellement donnés par:

$$\Gamma_{L(R)}(E, V) = i(\Sigma_{L(R)} - \Sigma_{L(R)}^*) \quad (5.5),$$

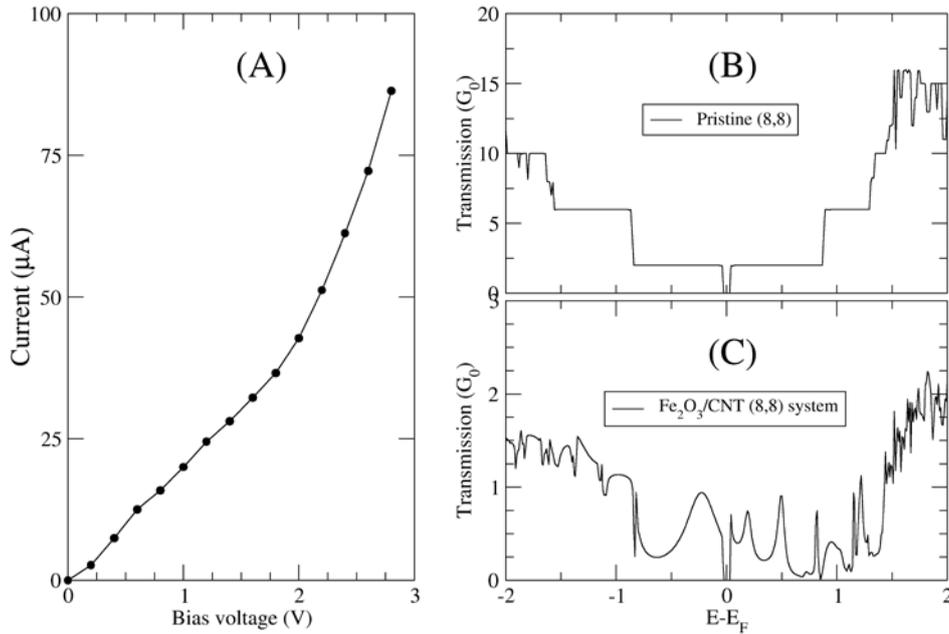
and  $\mathbf{G}^{a(r)}(E, V)$  est la fonction de Green retardée calculée à partir de l'hamiltonien et l'auto-énergie de la région de diffusion, est donnée de l'inversion de la matrice:

$$\mathbf{G}^{a(r)}(E, V) = \left[ ES - H(V) - \Sigma_L(E, V) - \Sigma_R(E, V) \right]^{-1} \quad (5.6)$$

Où  $S$  est la matrice de recouvrement de gauche, centrale et droite région en raison de la base non-orthogonale [72], et  $H$  est l'hamiltonien du système.

La fonction de transmission  $T(E, V)$  et la conductance d'électrons  $G(E, V)$  à une énergie donnée  $E$  sont liées par:  $G(E, V) = T(E, V) G_0$ , où  $G_0 = \frac{2e^2}{h}$  est le quantum de conductance.

Le courant en fonction de la tension de polarisation appliquée est représenté sur la figure 8 (A). On peut voir que la réponse du courant à la tension de polarisation commence de l'infiniment petite tension appliquée qui indique le caractère métallique. Cette réponse est non linéaire, où, une augmentation linéaire de 0 à 1.8 V et au-delà de 2 V l'augmentation est exponentielle.



**Figure 5.8:** caractéristiques V-I de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  (8,8) pour une tension de polarisation de 0 à 3 V (A). Le spectre de transmission sous tension de polarisation nulle pour SWCNTs (8,8) parfait (B), et le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  (8,8) (C).

La figure 5.8 montre le coefficient de transmission  $T(E)$  à la tension de polarisation nulle du CNT parfait (8,8) (B) et le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  (8,8) (C). Comme on peut le constater, à partir du spectre de la transmission, le CNT parfait (8,8) présente un caractère métallique avec un très petit gap à l'énergie  $E_F$ , cette constatation est en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques [73,74]. Le coefficient de transmission  $T(E)$  à l'énergie  $E_F$  est le même pour les deux systèmes, où une région de transmission de largeur 0,05 eV sur le niveau de Fermi est égale à zéro, mais, au-dessus et au-dessous de  $E_F$ , la conductance de la  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  (8, 8) est tout à fait déférente de la conductance du CNT (8,8) parfait.

La transmission  $T(E)$  dans le CNT (8,8) parfait a une valeur supérieure à  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  (8,8). C'est parce que le CNT (8,8) parfait a une grande symétrie, où la conductance d'un système imparfait est plus faible que le système parfait, car le défaut agit comme un centre de diffusion [75,76]. Entre  $E = 0,025$  eV et  $E = -0,025$  eV le coefficient de transmission est égale à  $2G_0$  et atteint jusqu'à  $6G_0$  au-dessus de  $E = 0,85$  eV et en-dessous de  $E = -85$  eV. Dans le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SWCNT}$  (8,8), la conductance est très sensible à l'énergie et plusieurs états fictifs sont apparus, où un état d'antirésonance à l'énergie 0,85 eV. La plus grande valeur de la transmission autour du niveau de Fermi est  $0.94 G_0$  à  $E = 0,22$  eV.

## Bibliographie

- [1] Iijima, S. *Nature (London)* 1991, 354, 56
- [2] Y. Zhang, W. N. Franklin, J. R. Chen, and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* 331, 35 (2000).
- [3] Y. Zhang and H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3015 (2000).
- [4] C. Bittencourt, A. Felten, J. Ghijsen, J. J. Pireaux, W. Drube, R. Erni, and G. Van Tendeloo, *Chem. Phys. Lett.* 436, 368 (2007).
- [5] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, *Nature (London)* 424, 654 (2003).
- [6] M. Hirscher, M. Becher, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2003, 3, 3.
- [7] R. F. Service, *Science* 2003, 302, 1310.
- [8] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, *Nature* 2003, 424, 654.
- [9] R. B. Weisman, *Nat. Mater.* 2003, 2, 569.
- [10] P. P. Joshi, S. A. Merchant, Y. Wang, D.W. Schmidtke, *Anal. Chem.* 2005, 77, 3183.
- [11] S. Hrapovic, Y. Liu, K. B. Male, J. H. Luong, *Anal. Chem.* 2004, 76, 1083.
- [12] M. H. Huang, H. Q. Jiang, X. H. Qu, Z. A. Xu, Y. L. Wang, S. J. Dong, *Chem. Commun.* 2005, 44, 5560.
- [13] S. J. Takeda, A. Sbagyo, Y. Sakoda, A. Ishii, M. Sawamura, K. Sueoka, H. Kida, K. Mukasa, K. Matsumoto, *Biosens. Bioelectron.* 2005, 21, 201.
- [14] S. H. Jhang, M. Marganska, Y. Skourski, D. Preusche, B. Witkamp, M. Grifoni, H. van der Zant, J. Wosnitza, and C. Strunk, *Phys. Rev. B* 82, 041404 (2010).
- [15] F. Yang, D.L. Fu, J. Long, Q.X. Ni, *Med. Hypotheses* 70 (2008) 765.
- [16] A. L. Elías, J. A. Rodríguez-Manzo, M. R. McCartney, D. Golberg, A. Zamudio, S. E. Baltazar, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, L. Gu, C. C. Tang, D. J. Smith, Y. Bando, H. Terrones, and M. Terrones, *Nano Lett.*, 2005, 5 (3), pp 467–472.
- [17] Chao Gao, Wenwen Li, Hisao Morimoto, Yutaka Nagaoka and Toru Maekawa *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (14), pp 7213–7220
- [18] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Jorio, A., 2004, “Unusual Properties and Structure of Carbon-Nanotubes,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34, pp. 247–278.
- [19] Ajayan, P. M., Ebbesen, T. W., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K., and Hiura, H., 1993, *Nature (London)*, 362(6420), pp. 522–525.
- [20] Ajayan, P. M., and Iijima, S., 1993, *Nature (London)*, 361(6410), pp. 333–334.
- [21] \_4\_ Bao, J. C., Tie, C., Xu, Z., Suo, Z. Y., Zhou, Q. F., and Hong, J. M., 2002, *Adv. Mater.*, 14(20), p. 1483.

- [22] Lafdi, K., Chin, A., Ali, N., and Despres, J. F., 1996, *J. Appl. Phys.*, 79\_8\_, pp. 6007–6009.
- [23] Liu, S. W., Zhu, J. J., Mastai, Y., Felner, I., and Gedanken, A., 2000, *Chem. Mater.*, 12(8), pp. 2205–2211.
- [24] Banhart, F., Grobert, N., Terrones, M., Charlier, J. C., and Ajayan, P. M., 2001, *Int. J. Mod. Phys. B*, 15(31), pp. 4037–4069.
- [25] Georgakilas, V., Tzitzios, V., Gournis, D., and Petridis, D., 2005, *Chem. Mater.*, 17(7), pp. 1613–1617.
- [26] Peng, D. L., Zhao, X., Inoue, S., Ando, Y., and Sumiyama, K., 2005, *J. Magn. Magn. Mater.*, 292, pp. 143–149.
- [27] Stoffelbach, F., Aqil, A., Jerome, C., Jerome, R., and Detrembleur, C., 2005, *Chem. Commun.*, 36, pp. 4532–4533.
- [28] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc, on Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems, in *Advances in Chemical Physics*, Vol. XCVIII, edited by I. Prigogine and S. A. Rice (John Wiley, New York, 1997), pp. 283–494.
- [29] D. E. Speliotis, *J. Magn. Magn. Mater.* 193, 29 (1999), and references therein.
- [30] P. Fabre, C. Casagrande, and M. Veyssie, *Phys. Rev. Lett.* 64, 539 (1990).
- [31] V. K. Sharma and F. Waldner, *J. Appl. Phys.* 48, 4298 (1977).
- [32] C. C. Berry and A. S. G. Curtis, *J. Phys. D* 36, R198 (2003).
- [33] Donglu Shi, Hoon Sung Cho, Chris Huth, Feng Wang, Zhongyun Dong, Giovanni M. Pauletti, Jie Lian, Wei Wang, Guokui Liu, Sergey L. Bud'ko, Lumin Wang and Rodney C. Ewing, *Appl. Phys. Lett.* 95, 223702 (2009).
- [34] Cao Huiqun, Zhu Meifang, Li Yaogang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 305 (2006) 321–324.
- [35] Li Zhang, Qing-Qing Ni, Toshiaki Natsuki, Yaqin Fu, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8676–8681.
- [36] Shu-Lei Chou, Jia-Zhao Wang, Zhi-Xin Chen, Hua-Kun Liu and Shi-Xue Dou *Nanotechnology* 22 (2011) 265401.
- [37] Baoping Jia, Lian Gao, Jing Sun, *Carbon* 45 (2007) 1476–1481.
- [38] R. Che, L.-M. Peng, Q. Chen, X. F. Duan, and Z. N. Gu, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 19, 12 May 2003.
- [39] S.W. Ko, M.S. Yang, H.J. Choi, *Materials Letters* 63 (2009) 861–863.
- [40] Yu W J, Hou P X, Zhang L L, Li F, Liu C and Cheng H M 2010 *Chem. Commun.* 46 8576

- [41] X. Peng, Z. Luan, Z. Di, Z. Zhang, C. Zhu, Carbon 43 (2005) 855.
- [42] P. Xu, D. Cui, B. Pan, F. Gao, R. He, Q. Li, T. Huang, C. Bao, H. Yang, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5236.
- [43] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 \_1964\_.
- [44] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 \_1965\_.
- [45] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, Phys. Rev. B 53, R10441 (1996).
- [46] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2745 (2002).
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [48] Hobbs D, Kresse G and Hafner J 2000 Phys. Rev. B 62 11556
- [49] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [50] Kleinman, L.; Bylander, D. M. Phys. Rev. Lett. 1982, 48, 1425.
- [51] Bylander, D. M.; Kleinman, L. Phys. Rev. B 1990, 41, 907.
- [52] Sankey, O. F.; Niklewski, D. J. Phys. Rev. B 1989, 40, 3979.
- [53] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Phys. Rev. B 1973, 8, 5747.
- [54] Maghnaoui A, Boufelfel A. J. Mag. Mag. Mat. 2012;324:2753–60.
- [55] M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, K. Stokbro, Phys. Rev. B 65, 165401 (2001).
- [56] U. Schwertmann and R. M. Cornell, Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and characterization (Weinheim, New York, 1991).
- [57] L. Pauling and S. Hendricks, J. Am. Chem. Soc. 47, 781 (1925).
- [58] Finger LW, Hazen RM. J Appl Phys 1980;51:5362–7.
- [59] Droubay T, Rosso KM, Heald SM, McCready DE, Wang CM, Chambers SA. Phys Rev B 2007;75:104412-1–7.
- [60] Amrit Bandyopadhyay, Julian Velez and W. H. Butler, Sanjoy K. Sarker and O. Bengone, PhysRevB.69.174429.
- [61] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse PHYSICAL REVIEW B 70, 125426 (2004)
- [62] L. Finger and R. Hazen, J. Appl. Phys. 51, 5362 (1980).
- [63] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner PHYSICAL REVIEW B 69, 165107 (2004)
- [64] J.M.D. Coey and G.A. Sawatsky, J. Phys. C 4, 2386 (1971); E.
- [65] Kren, P. Szabo, and G. Konczos, Phys. Lett. 19, 103 (1965).
- [66] Kazi M. Alam Asok K. Ray, J Nanopart Res (2009) 11:1405-1420

- [67] Solange B. Fagan and R. Mota Antônio J. R. da Silva and A. Fazzio PHYSICAL REVIEW B 67, 205414 (2003).
- [68] G. Y. Gou, B. C. Pan, and L. Shi J. Phys. Chem. C 2008, 112, 13571–13578
- [69] S. Okada and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 87, 146803 (2001)
- [70] S. Datta, Electronic Transport in Mesoscopic Systems, edited by H. Ahmed, M. Pepper, and A. Broers (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).
- [71] B. G. Wang, J. Wang and H. Gou, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2645 (2001)
- [72] K. S. Thygesen, Phys. Rev. B 73 035309 (2006).
- [73] H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett 84 2917 (2000).
- [74] L. Chico, L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 54 2600 (1996).
- [75] M. Ouyang, J. L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, Science, Vol. 292, No. 5517, 2001, pp. 702-705.
- [76] J. Marquina, C. Power, J. González, J. M. Broto, Adv. Mater. Phys. Chem., 2013, 3, 178-184

## Conclusion

Pour étudier les effets magnétiques de substitution du bore, l'azote et l'oxygène dans SiCNT. Nos résultats montrent que le défaut  $B_C$  induit un moment magnétique de  $1 \mu_B$ /cellule dans les deux tubes le zigzag et l'armchair, tout en  $B_{Si}$  induit un moment magnétique de  $0,46 \mu_B$ /cellule dans le tube zigzag et aucun moment magnétique a révélé dans le tube armchair. Le défaut  $B_{Si}$  sous la condition Si-riche possède une énergie de formation inférieure au  $B_C$ , avec une valeur d'environ  $0,95 \text{ eV}$ , pour les deux tubes zigzag et armchair. Pour l'azote dopé dans SiCNTs, l'azote introduit des perturbations dans la partie inférieure de la bande de conduction. Le niveau de Fermi est déplacé légèrement vers la bande de conduction, alors une réduction dans la bande interdite. L'impureté d'azote change les deux tubes, l'armchair et le zigzag, de l'état semi-conducteur vers un état métallique. La densité d'états de spin polarisé a montré que le défaut  $N_{Si}$  induit une aimantation dans le système dopé, avec un moment magnétique total de  $1 \mu_B$ /cellule dans l'armchair et  $0,75 \mu_B$ /cellule dans le tube de zigzag. Alors que pour  $N_C$  ne présente pas aucun moment magnétique dans le zigzag (10,0) et un moment magnétique de  $1 \mu_B$ /cellule dans l'armchair (6,6). Nos énergies de formation calculées pour  $N_C$  et  $N_{Si}$  dans SiCNTs montrent que le premier est plus favorable dans les deux conditions (C-riche et Si-riche). Pour les défauts  $O_C$  et  $O_{Si}$  montrent une réduction de la largeur de bande interdite dans les deux tubes et aucune aimantation induite a été observée. Les énergies de formation calculées révélé que le défaut  $O_C$  est plus favorable et expérimentalement il peut se produire comme sous-produit si l'oxygène est présent pendant la croissance des SiCNTs surtout sous la condition C-riche (c.-à-d Si-pauvre). D'autre part, le défaut  $O_{Si}$  est peu probable de se produire dans le tube, en particulier sous la condition C-riche (c.-à-d Si-pauvre).

Dans la deuxième partie nous avons effectué des calculs du premier principe pseudopotentiel avec la base d'orbitales atomiques de double-zeta, plus polarisation pour étudier les effets d'adsorption d'une grappe d'hématite sur un nanotube de carbone. Pour la détermination de la configuration d'équilibre de la grappe de  $Fe_2O_3$  adsorbé sur le CNT (8, 8) nous avons examiné vingt-et-une positions initiales et en raison de l'opération de symétrie, nous nous sommes retrouvés avec deux groupes chacun contenant sept configurations. Dans le premier groupe, la grappe est adsorbé sur le CNT et maintient sa propre forme tétraédrique. Dans le second groupe, la grappe est adsorbée sur le NTC et la forme tétraédrique est détruite. Les énergies de liaison indiquent que la configuration la plus stable dans le groupe 1, est quand la grappe adsorbé sur le CNT par deux atomes d'O et dans le groupe 2, est quand la grappe est

adsorbé sur le CNT par un atome de Fe et un atome d'O. Dans le groupe 1, notre analyse des orbitales du cristal a montré une forte hybridation entre les orbitales  $Fe_{4s}$ ,  $Fe_{3d}$  et  $C_{2p}$ . Les états majoritaires pour les niveaux de  $Fe_{3d}$  sont presque tous occupés et une grande partie des spins minoritaires est vide, alors  $Fe^{3+}$  est à l'état haut spin. Les spins majoritaires d' $O_{2p}$  sont déplacés et situés au niveau de Fermi, faisant une polarisation au niveau de Fermi. Le magnétisme dans le groupe 2, à partir de la DOS et PDOS nous montrons qu'il ya une forte hybridation entre les orbitales  $O_{2p}$ ,  $Fe_{4s}$ ,  $Fe_{3d}$  et  $C_{2p}$  et l'aimantation provient principalement de  $Fe_{3d}$  et  $O_{2p}$ . Les états majoritaires pour les niveaux de  $Fe_{3d}$  sont entièrement occupés et les états minoritaires sont presque vides.

Le calcul de transport de  $Fe_2O_3/SWCNT$  (8,8) révèlent un comportement métallique, avec une réponse du courant à la tension de polarisation augmente considérablement. La transmission de  $Fe_2O_3/SWCNT$  (8,8) est diminué considérablement par rapport au CNT (8,8) parfait, mais il est resté le même au niveau de Fermi.