



Faculté des Sciences Exactes  
Département de PHYSIQUE

## Mémoire de Master

Spécialité: Physique des matériaux

Thème

**Propriétés électroniques et magnétiques des nanorubans de carbone dopés  
avec les atomes de bore et d'azote**

Présentée par

**Mle. Amrouche Fazia**

Soutenu le:

Devant le Jury composé de:

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Ouhenia	Salim	Physique	Président
Haffad	Slimane	Département ST	Examineur
Boufala	Khaled	Département de Physique	Encadreur

Année universitaire 2018/2019

# Remerciements

Tous d'abord je tiens à remercier, Dieu, le tout puissant pour m'avoir donné la foi qui m'a guidé jusqu'à la réalisation et l'aboutissement de ce projet.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude, ma reconnaissance et mes vifs remerciements à Mr Boufala K. mon promoteur, pour avoir fait l'honneur d'accepter la direction de ce mémoire, je le remercie pour l'aide, les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de prodiguer tout au long de ce travail.

J'exprime mes remerciements et ma profonde gratitude aux membres de jury :

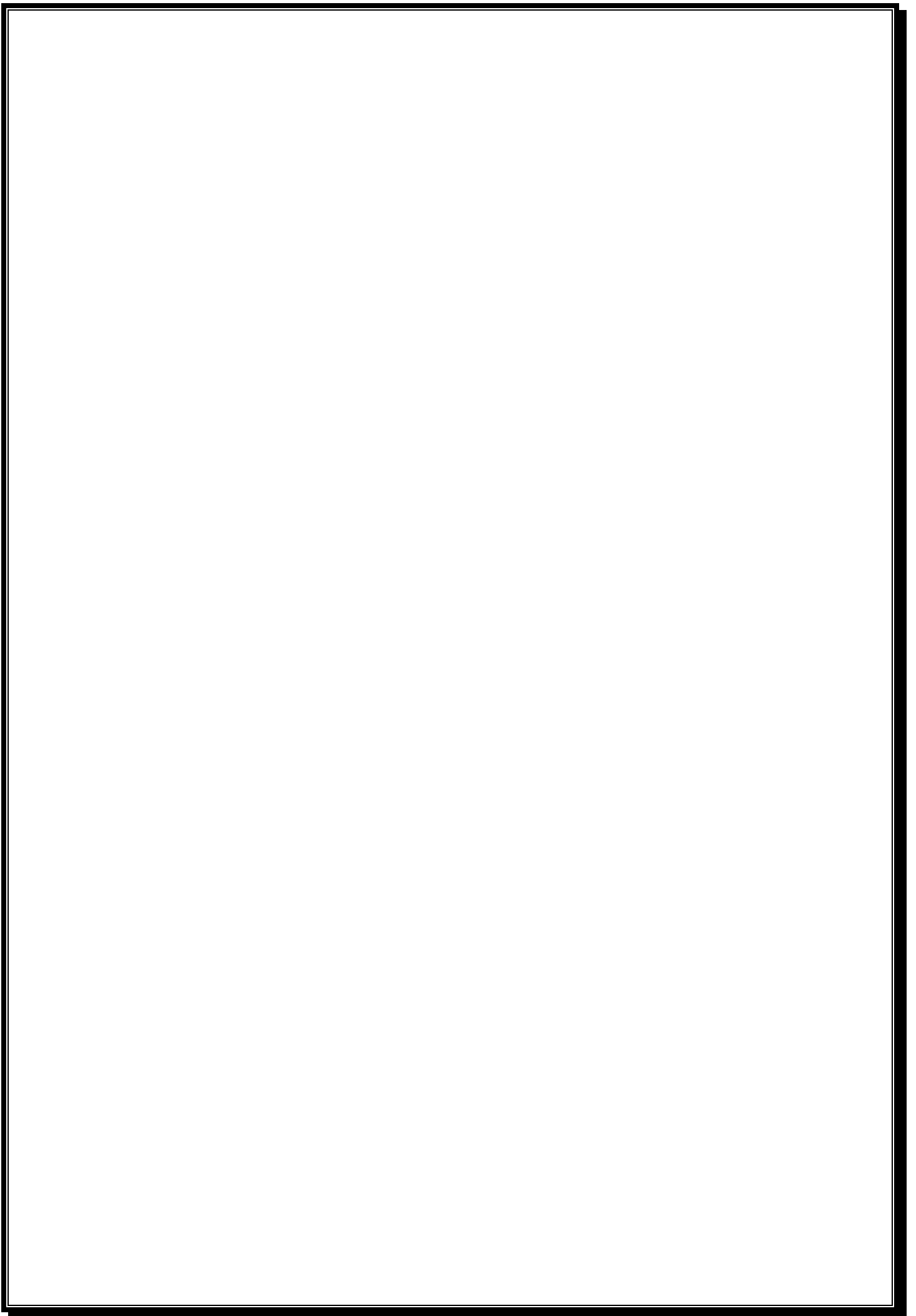
Mr Ouhenia S. d'avoir accepté de présider ce jury.

Mr haffad S. d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie profondément tous mes professeurs de la faculté science exacte du département de physique : Mr BelacheB, Mr Louzazna K, Mr Moustafaoui T...et pour tout le soutien qu'ils m'ont témoigné tout au long de mes études, leurs encouragements et leurs conseils dans les moments difficiles.

A toute personne ayant participé de près ou de loin à ce travail et à tous ceux qui m'ont apportés leurs soutiens et encouragements durant sa réalisation.

**Fazia.**



# Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et de remerciement A :

Mes très chers parents, qui ont consacré leur vie pour moi, qui ont toujours été là pour mes joies ainsi que pour mes peines.

C'est avec émotion que je leurs exprime toute mon affection, mon admiration et mon profond respect.

J'espère que par ce modeste travail, je vous rends un peu de ce sentiment de fierté que j'éprouve d'être votre fille.

A mes très chers frères et sœurs.

A toute ma famille.

Je le dédie aussi à tous mes amis.

A toute la promotion physique des matériaux.

A tous mes profs et à toute la faculté science exacte.

Fazia.

# Sommaire

# Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre1 : Aperçu sur les systèmes nanométriques à base de graphène	
1- Introduction .....	4
2- Aperçu sur le graphène.....	4
3- Méthodes de Synthèse.....	5
-3.1. Exfoliation mécanique.....	5
4. Structure du graphène.....	6
5. Allotropie de carbone.....	8
- Le graphite.....	8
- Le diamant.....	9
- Le fullerène.....	9
- Les nanotubes.....	9
6. Structure de bandes du graphène.....	10
7. Les nanotubes de carbone.....	12
8. Les nanorubans de carbone.....	12
8.1 Propriétés électroniques.....	13
8.2. Dopage du graphène.....	13
9. Aperçu sur les atomes dopants.....	14
9.1. L'azote.....	14
9.2. Les bore.....	14
9.3. Dopage avec le bore.....	15
9.4. Dopage avec le nitrure de bore.....	15
9.5. Cas des nanorubans de type zigzag.....	15
10. Exemple d'applications.....	16
- Rubans de graphène comme composants photovoltaïque.....	17
11. Conclusion.....	18
Chapitre 2 : Formalisme théorique et code siesta	
1 Introduction.....	19

2 La résolution de l'équation de Schrödinger.....	19
2.1 Approximation de Born Oppenheimer.....	21
2.2. Approximation de Hartree-Fock.....	22
2.3. La théorie de la fonctionnelle de densité.....	23
- Théorème de Hohenberget-Kohn.....	23
- Théorème 1.....	24
- Théorème 2.....	24
- Equations de Kohn et Sham.....	24
- Potentiel effectif de Kohn-Sham.....	26
- Cycles auto cohérents.....	28
- Calcul de l'énergie d'échange-corrélation.....	29
- Approximation de la densité locale.....	30
- Approximation du gradient généralisé.....	31
3. Théorie des pseudopotentiels .....	32
4. Aperçu sur le code de calcul siesta.....	33
4.1. Quelques caractéristiques du code de calcul siesta.....	34
Chapitre 3 : Résultats et discussions	
1 Introduction.....	35
2 Méthode de simulation.....	35
2.1 Optimisation des paramètres de calculs.....	36
3. Résultats obtenu dans le cas d'un nanoruban de carbone pure.....	39
4. Nanorubans de graphène dopés avec les atomes de Bore.....	40
5. Nanorubans de carbone dopé avec l'azote.....	44
6. Nanorubans de carbone dopé avec l'azote et le bore.....	47
- Discussion des résultats.....	50
7. Conclusion.....	51
Conclusion générale.....	53

# Introduction générale



# Introduction générale

Les systèmes à base de carbone se présentent sous plusieurs structures dans la phase massives. En effet, elles existent sous forme de graphite ou sous forme de diamant, selon le type de liaisons mise en jeu lors de sa formation. Dans le premier cas, le graphite est constitué de la superposition de plans atomiques de graphène décalés l'un par rapport à l'autre avec des liaisons covalentes ( $sp^2$ ) dans le plan et entre les plans par des liaisons de Van Der Waals. Dans le cas du diamant, les liaisons sont toutes covalentes avec une structure géométrique très caractéristique. Très récemment, on 'a découvert d'autre structures stables à base de carbone avec des dimensions réduite, à deux dimensions (cas du graphène), et à une dimension pour les nanotubes et les nanorubans et même à dimension 0 pour les cas du C<sub>20</sub> et du C<sub>60</sub>. Ces nouvelles structures présentent des propriétés physiques fascinantes dans plusieurs domaines d'application. En effet, ces structures possèdent des propriétés mécaniques très intéressantes avec des modules élastiques plus élevés que ceux de l'acier avec des densités nettement plus faibles qui les rendent de très bons candidats dans des applications industrielles par exemples en aéronautique et dans le domaine spatial. Ces structures aux dimensions réduites peuvent être utilisées dans les circuits électroniques à cause de leur conductivité élevées avec une densité de porteurs qui dépassent celle du silicium et aussi dans les composants électroniques et dans le domaine de la spintronique. Par exemple dans le cas des nanorubans de type zigzag, des états localisés sont observés sur les bords du nanorubans [1,2] conduisant à un état nettement métallique. Dans le cas des nanorubans de type armchaire, le comportement est semi-conducteur et l'énergie du gap dépend fortement de la largeur [2,3,4]. Ces études montrent que la structures des bords dépende de la structure géométrique des bords et aussi de la largeur dans le cas des nanorubans de type armchaire.

Ce qui motive notre étude est de voir l'impact des atomes N et B sur le gap et les moments magnétiques comparées aux structures à base de carbone. Dans ce cas les propriétés électroniques et magnétiques peuvent basculer en fonction du dopage. Dans ce travail, nous avons prévu d'étudier des nanorubans de carbone de type Zigzag et armchaire avec un dopage par les atomes de N et B. l'objectif recherché est d'explorer différentes combinaisons de dopage en remplaçant les atomes de carbone par les atomes d'azote et de Bor afin de voir l'évolution des propriétés

électroniques et magnétiques dans ce type de structures. Il est clair que la substitution des atomes de carbone conduit à un changement des propriétés électroniques observées dans les nanorubans de carbone.

Dans la première partie, nous allons explorer des nanorubans de carbone de type armchair et zigzag dopés avec l'azote puis avec le Bor. Dans la deuxième partie, un dopage simultané avec des atomes N et B est effectué. L'évolution des propriétés électroniques et magnétiques se fera en comparant avec les structures des nanorubans de carbone déjà étudiées.

Les moments magnétiques sont calculés dans le cadre du formalisme non colinéaire et l'interaction spin-orbite n'est pas prise en compte. Nous avons opté pour ce choix afin de prendre en considération les directions des moments de spin atomique dans les différents sites atomiques et de mettre en évidence les couplages magnétiques (couplages antiferromagnétique ou ferromagnétique).

Par ailleurs, une attention spéciale est accordée au comportement des atomes de bords et aussi la reconstitution des atomes de surface à travers le changement des longueurs de liaisons et son influence sur le gap et sur les moments magnétiques.

Ce mémoire est structuré en trois principaux chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons donné un aperçu général sur la synthèse des différentes nanostructures de différentes dimensions à base de carbone (une et deux dimensions). Une étude bibliographique concise aide le lecteur à s'introduire dans le sujet et motive notre travail, en s'appuyant sur des travaux qui expliquent l'intérêt ciblé dans nos calculs.

Le deuxième chapitre est consacré au formalisme théorique et numérique utilisé pour déterminer les structures stables et leurs propriétés électroniques et magnétiques. En effet, nous avons présenté les concepts de base de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la notion des pseudopotentiels. Concernant les calculs numériques, nous avons donné un aperçu sur le fonctionnement du code pseudopotentiel siesta.

Le troisième chapitre est réservé aux résultats et les interprétations. Ce mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les résultats principaux obtenus.

L'objectif principal recherché à travers ce travail est d'abord pédagogique qui permet à l'étudiant de comprendre mieux les notions théoriques et pratiques déjà assimilées durant son cursus et spécialement au master et permettra aussi à l'étudiant de s'initier à la recherche étant donné que le résultat n'est connu d'avance. En effet, à travers ce travail l'étudiant va s'efforcer à interpréter des résultats obtenus par une

nouvelle méthode qui va l'introduire dans le domaine de la simulation atomistiques des propriétés physiques des matériaux.

# Chapitre 1 : Aperçu sur les systèmes nanométriques à base de graphène

## 1. Introduction

Le carbone est connu par l'homme depuis l'antiquité, Il est présentes naturellement à l'état solide sur la terre sous forme de carbone amorphe cristalline. A l'état massif, il peut exister avec deux symétries; sous forme de graphite et le diamant. La différence est due à la nature des liaisons entre carbone. Dans le cas du graphite, les liaisons sont covalentes hybridées  $sp^2$  dans le plan et des liaisons de Van Der Waals suivant l'axe oz. Dans le cas du diamant les liaisons covalentes de type  $sp^3$ . Le carbone peut former aussi des structures à faibles dimensions comme le graphène à deux dimensions, les nanotubes et les nanorubans à une dimension et le fullerène ( $C_{60}$ ) à 0 dimension. La structure électronique des nanostructures à base de carbone est largement étudiée ces dernières années à cause de sa dépendance de la symétrie, de la taille et aussi de la composition après dopage qui seront utiles dans une multitude d'applications [1,2].

Dans ce chapitre, nous allons d'abord aborder le graphène, puis les nanorubans de carbone et les nanorubans de carbone dopés avec l'azote et le Bor. Le choix de N et B est motivé par le fait qu'ils possèdent des propriétés électroniques différentes, le premier est un accepteur d'électrons et le deuxième est un donneur d'électrons [3]. L'étude de plusieurs combinaisons par substitution de carbone avec les atomes N et B va conduire à un changement dans la structure de bande et permet de contrôler la nature du matériau en fonction du dopage.

## 2. Aperçu sur le graphène

Le graphène fait partie des nouveaux matériaux découvert en 2004 par le physicien André Geim (récompensé par le prix Nobel de physique en 2010 avec Konstantin Novoselov) de l'Université de Manchester. Ce matériau possède des propriétés fascinantes à commencer par sa structure bidimensionnelle qui reste stable avec un seul plan atomique. Le graphène est considéré comme un très bon conducteur qui dépasse même celle du silicium avec une densité de porteur 100 fois plus importante. Ajouté à ça sa très grande résistance mécanique combinée avec sa légèreté qui fait de lui un très bon candidat dans le domaine de l'aéronautique.

Le graphène, depuis sa première production en 2004, tient à ses propriétés remarquables de conductivité, combinée à son extrême légèreté, sa flexibilité et son caractère bidimensionnel. L'étude de ses propriétés électroniques, dont la maîtrise est encore un défi, est ainsi d'intérêt car ce matériau pourrait bien révolutionner l'industrie électronique. Il est plus résistant que l'acier, avec une densité beaucoup plus faible. Le graphène est idéale pour les composants électroniques à base de carbone.

Le graphène est un plan unique d'atomes de carbone en arrangement nid d'abeilles. On peut le considérer comme un monoplan de graphite. il est constitué d'atomes de carbone considéré comme l'élément le plus léger de la colonne IV du tableau périodique. Concernant les propriétés électronique, le graphène est un semi-conducteur avec un gap nul ou fermé. Dans ce cas le niveau de Fermi passe exactement au point d'intersection de la bande de valence et de la bande de conduction, ce point, s'appelle, le point de Dirac. A partir de cette configuration, le graphène est considéré comme un métal.

La cohésion des atomes du graphène est assurée par des liaisons hybridée de type  $sp^2$ , c'est-à-dire l'hybridation concerne les orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$ , l'orbitale  $p_z$  ne participe pas à l'hybridation et assure des liaisons  $\pi$  et  $\pi^*$  liantes et anti liantes respectivement avec les atomes voisins et qui donne lieu à l'apparition du point de Dirac.

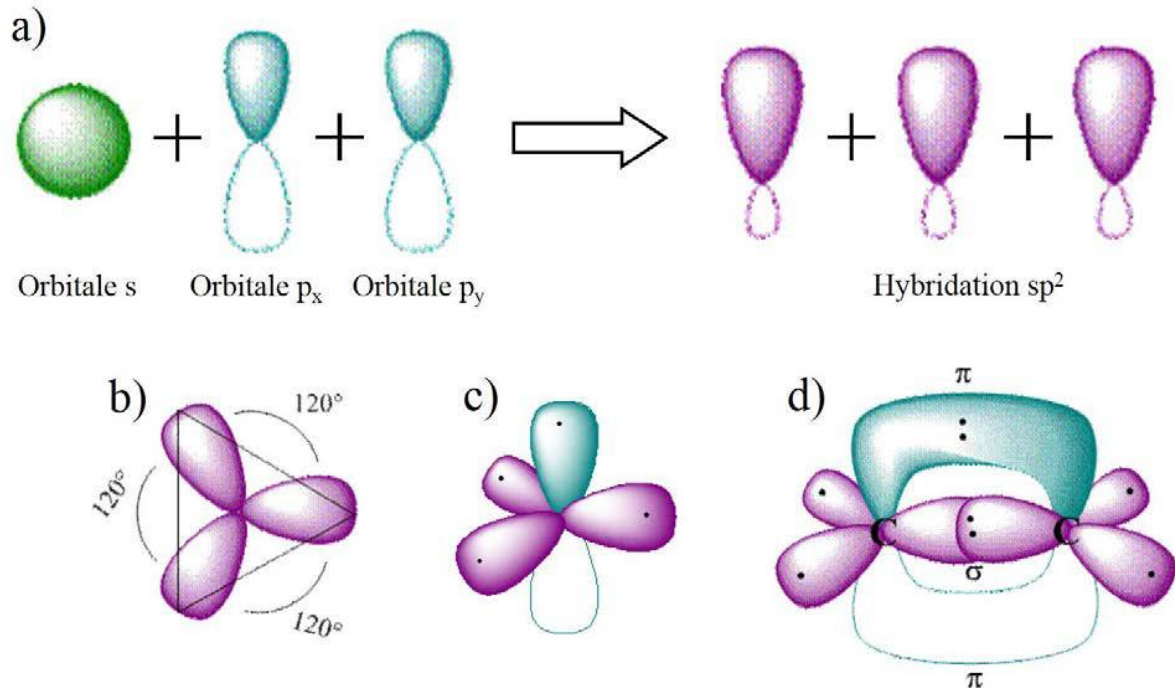
### **3. Méthodes de synthèse**

#### **3.1. Exfoliation mécanique**

C'est l'une des méthodes de synthèses du graphène les plus connues utilisées aussi pour élaborer des nanorubans de carbone.

La méthode d'exfoliation, mise au point par l'équipe de Geim et Novoselov, s'appuie sur la faible énergie de liaison qui existe entre les feuillets de carbone dans le graphite [4, 5]. En effet, elles sont lié entre eux par des forces de Van der Waals. Le but de la manipulation est de décrocher un unique feuillet de carbone, donc de graphène, à l'aide de scotch. Pour pouvoir utiliser le graphène, on le transfert ensuite sur un substrat composé d'une couche de silicium et d'une couche de silicium oxydée par

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



**Figure 1 :** Liaisons chimique dans le graphène.

#### 4. Structure du graphène

Le graphène, du point de vue théorique, est un système géométrique bidimensionnel parfait constitué d'un seul plan atomique avec un confinement des porteurs suivant la direction  $z$  perpendiculaire au plan. Les liaisons entre les atomes de carbone sont des liaisons covalentes hybridées  $sp^2$ , la distance interatomique est  $a = 1.42\text{\AA}$ . La structure cristallographique du graphène se compose d'une maille élémentaire formée par deux atomes et engendrée par deux vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  dans le plan  $oxy$  (Figure 2 et 3).

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

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\delta}_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}) \\ \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}) \\ \vec{\delta}_3 = a(-1, 0) \end{array} \right.$$

Dans le réseau réciproque, les vecteurs de base sont :

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

Ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin,

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

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



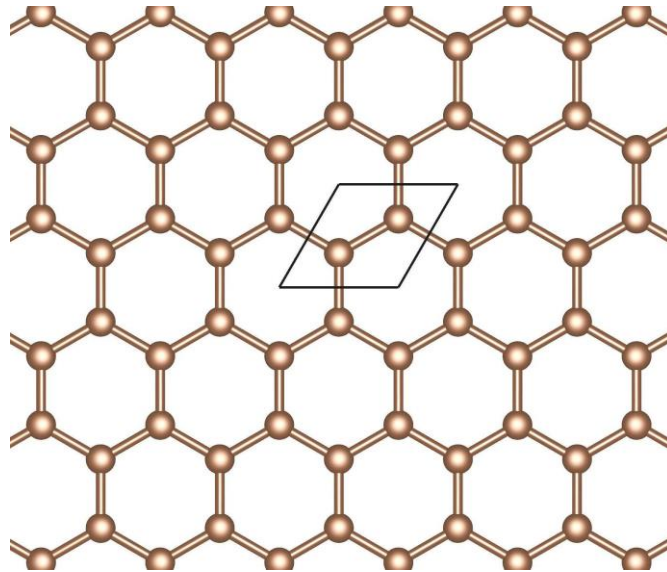


Figure 2 : Structure géométrique du graphène

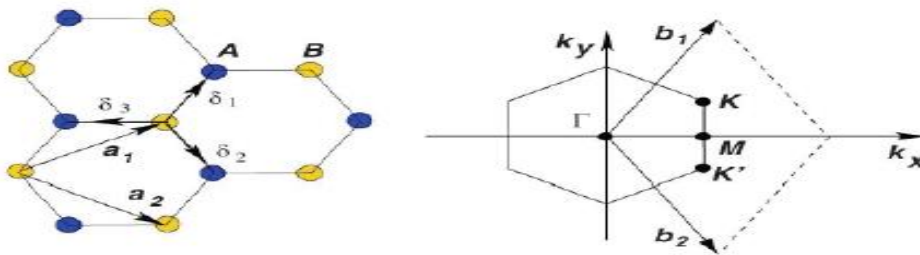


Figure 3 : Réseau directe et réciproque du graphène [4].

## 5. Allotropies de carbone

On dit qu'un élément est allotropique, lorsqu'il se présente suivant plusieurs formes géométriques, selon les conditions de sa formation. Ces structures ont évidemment des propriétés physiques et chimiques différentes.

Dans le cas des systèmes à faibles dimensions (0, 1 ou 2 dimensions), le carbone peut se structurer soit en fullerène (0 dimension), nanorubans et nanotube à une dimension, le graphène en deux dimensions.

Dans le massif, il existe deux structures, le diamant et le graphite.

- Le graphite

Le graphite est la forme minérale la plus commune du carbone. Les atomes de carbone, reliés à trois de leurs voisins par liaison covalente, forment un réseau bidimensionnel appelé graphène, L'empilement de ces couches suivant l'axe oz, constitue le graphite.

La structure dans le plan est organisés sur un réseau hexagonal à la manière d'un nid d'abeilles avec des liaisons hybridés de type  $sp^2$ .

- **Le diamant**

Le diamant est une forme cristalline transparente extrêmement dure à l'état stable avec chaque atome de carbone entouré de quatre liaisons simples dans un arrangement tétraédrique. C'est un isolant électrique mais un excellent conducteur thermique.

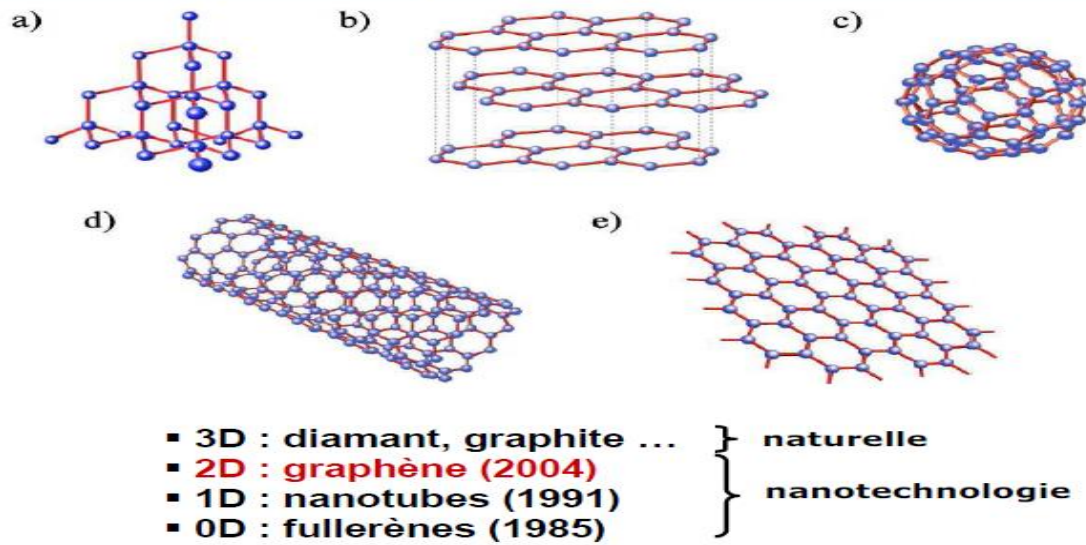
- **Fullerène**

Le fullerène est une molécule de 60 ou 70 atomes de carbone, sous forme de cage parfaitement sphérique avec un diamètre d'environ 1 nm. Sa découverte a fait l'objet d'un prix Nobel en 1996, par les deux chercheurs Harold Kroto, Richard Smalley et Robert Curl.

- **Les Nanotube**

Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes. Ils sont composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube. Le tube peut être fermé ou non à ses extrémités par une demi-sphère.

## Allotropes du carbone



**Figure 4:** Structures allotropiques du carbone ; Diamant, Graphite, fullerène, Graphène, nanotubes et nanorubans [ref5].

### 6. Structure de bande électronique du graphène.

Les atomes de carbone présentent trois liaisons de valence  $\sigma$  hybridées  $sp^2$  dans le Plan de graphène. Les orbitales libres  $p_z$ , contenant le dernier électron de valence et perpendiculaire à ce plan vont créer des orbitales moléculaires liantes et anti-liantes ( $\pi$  et  $\pi^*$ ). Le calcul par liaisons fortes des orbitales  $p_z$  prévoit le point de Dirac (gap nul). Les propriétés électroniques du graphène, du moins à basse énergie, découlent de ces liaisons. La structure de bande électronique du graphène peut être calculée de manière simple en utilisant la méthode dite des liaisons fortes [Wallace 1947]. On définit  $\gamma_0$ , l'intégrale du recouvrement entre les orbitales  $p_z$  des atomes plus proches voisins. Les propriétés électroniques du graphène, peuvent alors être dérivées en diagonalisant la matrice suivante [Cresti 2008] :

L'équation de dispersion est donnée ci-dessous.

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

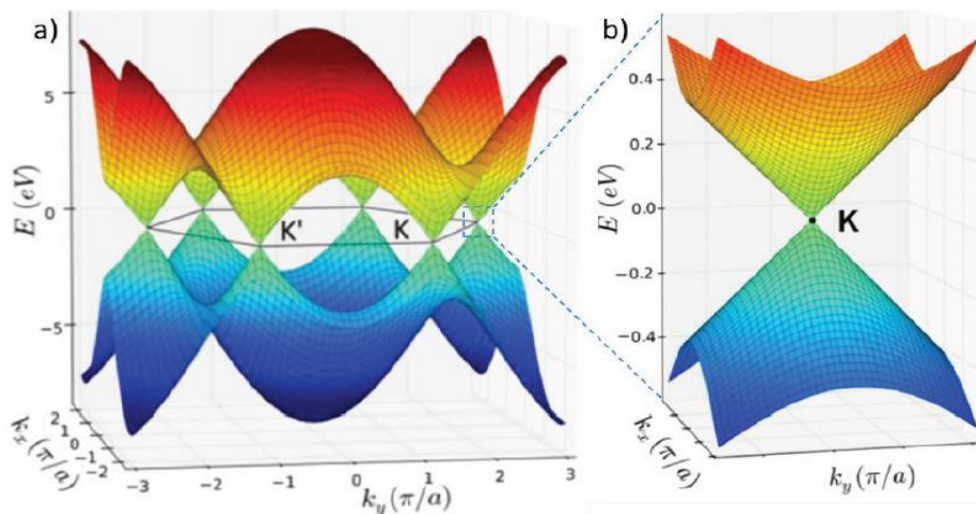
Avec :

$$\gamma_0 = -2.7eV$$

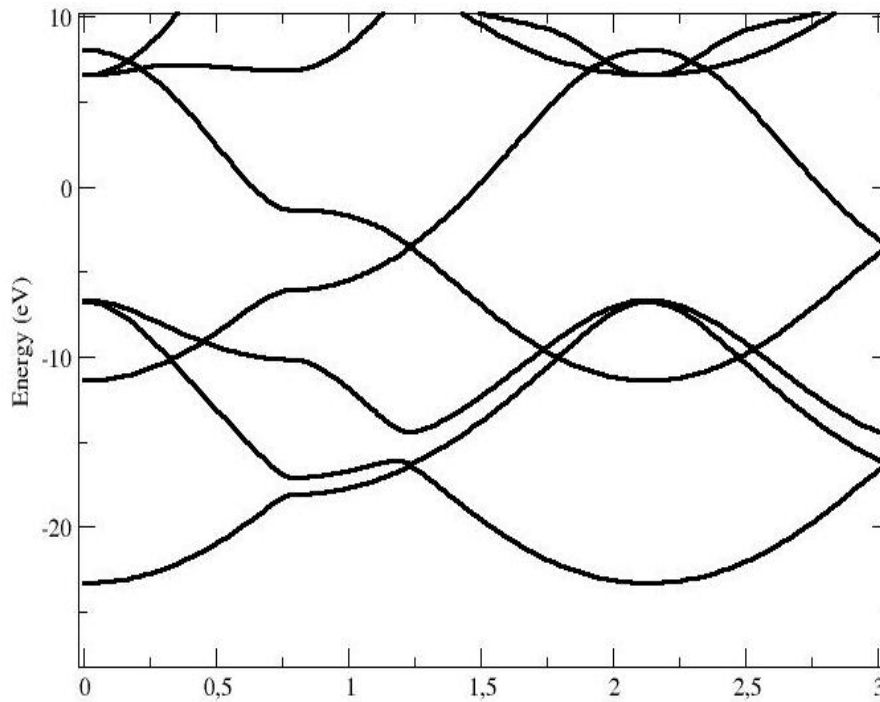
Le signe (+) correspond aux bande  $\pi$  liant.

Le signe (-) correspond aux  $\pi^*$  anti-liantes.

La structure de bande électronique du graphène est présentée sur la figure 1.2.3 montre que la bande de valence et la bande de conduction se confondent en six points de la zone de Brillouin, c'est-à-dire en deux points non équivalents K et K' de la zone de Brillouin réduite. La présence de ces deux vallées, où la bande de conduction et la bande de valence sont dégénérées donne lieu à une dégénérescence de vallée  $g_v = 2$ . A l'équilibre, la bande  $\pi^*$  ( $\pi$ ) est totalement remplie (vide). A température nulle, aucun porteur ne peut alors participer à la conduction. Le graphène est un semi-métal (un semi-conducteur de gap nul). Les propriétés les plus remarquables du graphène découlent de la structure de bande au voisinage des points K



**Figure 5** : (a) Structure de bande du graphène. (b) Agrandissement de la structure de bande au voisinage des points K ou K', montrant le cône de Dirac. [6].



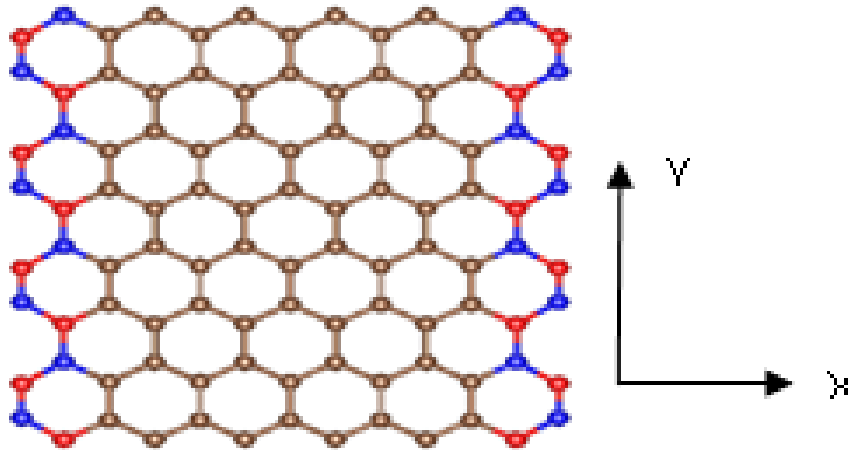
**Figure 6** : Structure de bandes du graphène obtenue avec le code siesta [7].

### **7. Les nanorubans de carbone**

Le nanoruban de graphène est un matériau ayant une symétrie suivant un seul axe. Les nanorubans de graphène sont obtenus en "découpant" des rectangles de largeur finie et de longueur infinie, selon la direction choisie, plusieurs configurations géométriques sont possibles.

### **8. Les nanorubans de carbone**

Ci-dessous les structures géométriques de nanorubans armchair et zigzag.



**Figure 7:** Nanorubans de type armchaire (suivant oy) et nanoruban de type zigzag (suivant ox).

### 8.1 Propriétés électroniques

Les nanorubans de type zigzag ont un comportement métallique quel que soit la largeur, ils sont différents de ceux de types "armchaire", par rapport à la configuration géométrique des bords. Les nanorubans de type armchaire sont semi-conducteur avec un gap qui diminue avec la largeur. Pour des largeurs infinies, les deux types de nanorubans auront les propriétés du graphène.

### 8.2 Dopage de graphène.

Dans certains cas, et malgré la haute conductivité du graphène, le gap nul constitue un problème pour beaucoup d'applications en électronique. La solution étant de modifier soit la structure soit introduire d'autres atomes autre que le carbone afin d'ouvrir le gap, c'est-à-dire ajouter des atomes ou des molécules bien placées à la structure de base conduit à un changement de certaines propriétés comme l'apparition d'un gap non nul et aussi un changement dans les propriétés magnétiques. Ce processus est appelé dopage. Son but peut être d'ouvrir une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi tout en gardant le plus possible la structure originale, ou de changer la valeur du niveau de Fermi. Dans ce dernier cas, nous pouvons effectuer un dopage de type p, qui va jouer le rôle d'un accepteur ou de type n, comme donneur d'électrons.

Dans ce travail, nous avons choisi pour cet objectif, les éléments N et B et plusieurs structures géométriques avec des combinaisons différentes sont étudiées. Dans ce mémoire nous avons limité l'étude aux nanorubans de type zigzag. Les atomes de N et B sont les plus proches de l'atome de carbone, les trois atomes sont placés sur la même ligne du tableau périodique dans l'ordre B-C-N. Ces éléments possèdent évidemment des valeurs d'électronégativités différentes, ce qui favorise dans une certaine mesure le transfert de charge entre les orbitales des différents atomes.

### **9. Aperçu sur les atomes dopants**

#### **9.1. L'azote**

L'azote est l'élément chimique de numéro atomique 7, de symbole N, qui est placé à droite de l'atome de carbone avec un électron de plus que le carbone sur la couche 2p. Dans ce cas l'élément N dans la structure peut jouer le rôle de donneur d'électrons

#### **9.2. Le bore**

Le bore est l'élément chimique de numéro atomique 5, de symbole B. C'est la tête de file du groupe 13 du tableau périodique. Il fait partie, avec le lithium et le béryllium, des quelques éléments légers qui ont échappé aux principaux processus de nucléosynthèse.

#### **9.3. Dopage avec l'azote.**

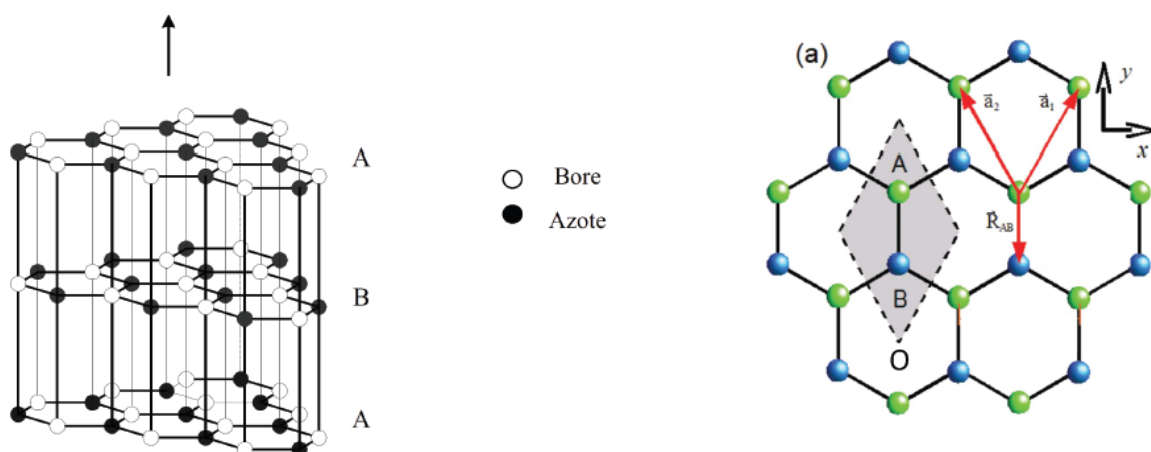
Le dopage avec l'azote (N) est un moyen efficace d'adapter les propriétés du graphène et rendre son utilisation plus pratique pour diverses applications technologiques. L'azote est un atome plus électronégatif que le carbone, cela peut conduire à un transfert de charge du carbone vers l'azote et l'orbitale moléculaire ainsi formée sera polarisée, c'est-à-dire, une densité de charge négative au voisinage de N et positive du côté du carbone. La liaison carbone-azote est polarisée et provoque un changement de la densité électronique. Cette caractéristique a un intérêt pour la catalyse et les réactions d'oxydoréduction ou la chélation de nanoparticules métalliques. Ajouté à cela, le graphène dopé avec N, contrairement au graphène vierge, il aura un comportement semi-conducteur provoquant l'ouverture du gap. L'énergie du gap



dépend fortement de la configuration de l'agent dopant. Des études en DFT sur les différents types de configuration de l'atome d'azote dans le graphène ont révélé que l'atome d'azote est un dopant de type n [8].

#### 9.4. Dopage avec le nitrure de bore.

Le nitrure de bore hexagonal (h-BN) a une structure en feuillets. Dans chaque feuillet, les atomes d'azote notés A et de bore, notés B, sont hybridés  $sp^2$ , formant ainsi une structure hexagonale en "nid d'abeille ;" les feuillets sont alternés, ainsi au-dessus d'un atome de bore se trouve un atome d'azote, et inversement. Cet empilement de plans de structure hexagonale est représenté sur la figure ci-dessous.



**Figure 8** : Graphène dope avec N et B.

#### 9.5 Cas des nanorubans de type "Zigzag"

Dans plusieurs travaux, les propriétés électroniques et magnétiques des nanorubans de carbone sont largement étudiées. Il a été montré que ces structures possèdent un comportement métallique et possèdent des moments magnétiques atomique non nuls aux bords et diminues au fur et à mesure qu'on se rapproche du centre avec un couplage antiferromagnétique [7]. Malgré la forte conductivité de ce matériau et sa dureté qui dépasse celle du diamant, l'absence de gap constitue son point faible pour des applications en électronique et en spintroniques. Pour remédier à ce problème, l'une des solutions étant d'introduire des atomes dopant N et/ou B et remplacer certains atomes de carbone par N ou B (substitution). Ce processus conduit à la



modification des propriétés électroniques et magnétiques du matériau et fait apparaître un gap d'énergie qui sera contrôlé par l'emplacement des atomes dopants et aussi du nombre d'atomes impliqués.

Dans ce travail, nous avons étudié plusieurs configurations des nanorubans dopés avec N et B. dans la première partie, nous avons simulé les propriétés électroniques et magnétiques des nanorubans "BC<sub>2</sub>N" et des nanorubans de carbone dopés avec N, et d'autres dopés avec B, et dans la dernière partie, nous avons étudié les nanorubans de type zigzag, dopés avec les atomes N et B dans la même structure avec des taux de dopage différents.

Nous avons choisi les nanorubans de type Zigzag, car dans ce cas, les propriétés physiques ne dépendent pas de la largeur [7].

### **10. Exemple d'application en électronique**

Comme application dans le domaine de la microélectronique avec une miniaturisation des composants qui occupent moins de volume et conduit à la conception de composants électroniques dont la taille avoisine le nanomètre. Par exemple on arrive à concevoir de très petits transistors avec une faible consommation d'énergie et du coup gagner en espace, en énergie et en coup de fabrication.

Le fait de placer des nanorubans dopés et non dopés en série, et d'une manière alternée, le premier possède un comportement métallique et l'autre semi-conducteur va créer une jonction métal-semi-conducteur appelée (contact Schottky) et va créer une hétérojonction et lors d'une mise sous tension, le courant électrique circule suivant une seule direction et bloqué dans le sens inverse. Cette étape est fondamentale pour le développement des transistors à base de graphène.

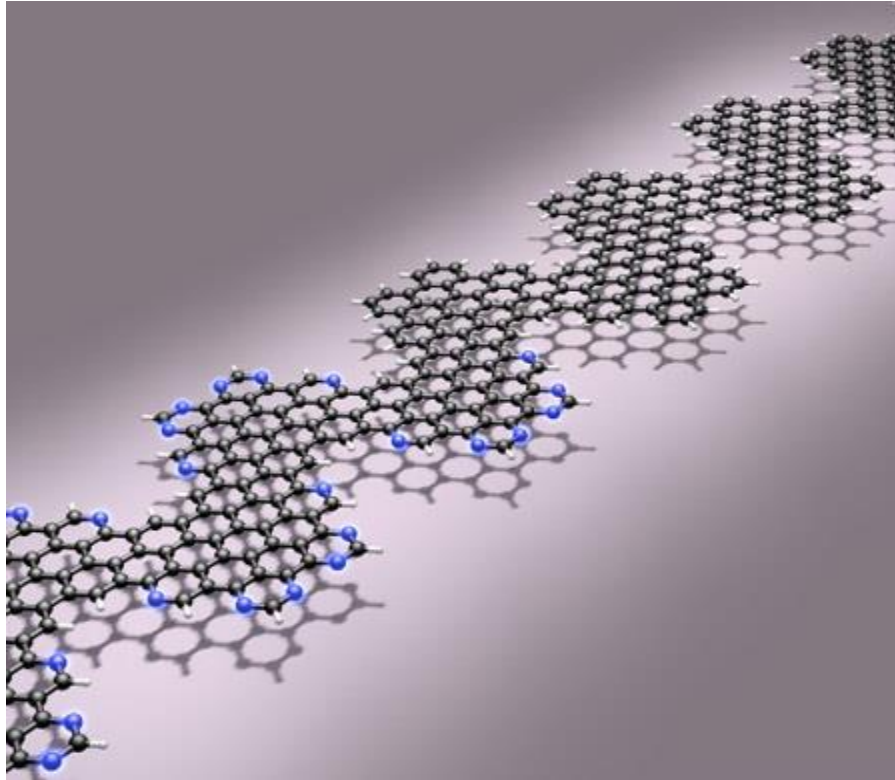


Figure 9 : Structure de ruban de graphène dopé constitué de segments différents [9]

Comme le montre la figure ci-dessus, l'équipe de Roman Fasel a réussi à faire croître un nanoruban de graphène dopé, constitué de segments chimiquement différents [9, 10]. L'objectif est de concevoir des jonctions hétérogènes en faisant alterner des motifs formés d'atomes différents. Les éléments dopants sont les atomes d'azote.

La juxtaposition de segments « normaux » et dopés à l'azote sur une surface d'or Au(111) conduit à la création d'hétérojonctions entre les différents segments qui présentent des propriétés analogues à une jonction pn classique (diode). Ces jonctions ont un grand rendement dans les cellules solaires.

#### - **Rubans de graphène comme composants photovoltaïques**

Des études ont montré que les nanorubans de graphène de faible largeur absorbent la lumière visible, ce qui signifie qu'ils peuvent être utilisés pour une grande partie de la lumière solaire (visible) et ils peuvent être utilisés comme couches d'absorption dans les cellules solaires organiques.

### **Conclusion.**

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique sur les systèmes de carbone à faible dimensions. Ces nouveaux matériaux peuvent être synthétisés avec un contrôle précis de leurs tailles et dimension en fonction des applications qui leur sont associées. Après un bref aperçu sur les systèmes à base de graphène, nous avons accordé une attention particulière aux nanorubans de carbone purs et aux nanorubans de carbone dopés avec l'azote. Nous avons conclu que le dopage des structures à base de graphène élargie considérablement le domaine d'application du coup conduit à l'apparition de propriétés fascinantes absente dans le cas des structures de nanorubans de carbone pure et conduit à une multitude d'applications dans différents domaine et spécialement en électronique. Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire s'inscrit dans la même optique en essayant de prédire par la simulation les propriétés électroniques et magnétiques des nanorubans de carbone dopés à l'azote et au Bore et comparer avec les nanorubans de carbone pure.

## Chapitre 2 : Formalisme théorique et code siesta

## 1. Introduction

Dans le domaine de la matière condensée, on cherche les propriétés électroniques, magnétiques ou autres propriétés physiques. Les calculs s'appuient sur un formalisme théorique basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger en considérant que la matière est formée d'un grand nombre d'atomes à leur tour formés d'électrons et de noyau. Le seul cas où l'équation de Schrödinger est résolue analytiquement est celui de l'atome d'hydrogène constitué d'un noyau et d'un électron. Lorsque le nombre d'atomes augmente comme dans le cas d'un solide, la résolution s'avère difficile pour ne dire impossible. Pour remédier à cet obstacle, plusieurs approximations sont initiées afin de simplifier d'avantage les équations à résoudre. L'une des approximations les plus connues est bien la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Cette approximation est couplée avec l'approche pseudopotentielle qui réduit le nombre d'électrons à traiter aux électrons de valence. Dans ce chapitre, nous allons nous occuper de quelques approximations antérieures à la DFT et nous focaliserons bien sûr sur la DFT avec un aperçu sur la théorie des pseudopotentiels que nous avons utilisés dans tous nos calculs. La dernière partie sera consacrée à donner quelques notions sur le code de calcul siesta.

## 2. La résolution de l'équation de Schrödinger.

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [11]. Dans le cas du graphène, l'étude d'un système quantique composé d'un grand nombre d'atomes de carbone ( $N$ -électrons +  $M$ -noyau) est contenue dans la fonction d'onde, qui est la solution de l'équation de Schrödinger indépendante de temps.

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

$E$  : l'énergie de système.

$\Psi$  : la fonction d'onde de système.

H : l'opérateur Hamiltonien du système.

Tenant compte des interactions attraction entre électron-noyon et répulsion entre électron -électron, noyon-noyon l'Hamiltonien du système est donné par :

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (2.2).$$

Avec :

$T_e$ : l'énergie cinétique totale des électrons.

$T_N$ : l'énergie cinétique de noyon.

$$T_N = \sum_{j=1}^M \frac{\Delta_I}{2m_I}$$

$V_{e-e}$ : interaction coulombienne répulsive entre les électrons.

$$V_{e-e} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

Avec la charge de l'électron  $e = 1$ .

$V_{N-N}$ : interaction coulombienne répulsive entre les noyaux

$$V_{N-N} = \sum_{I=1}^M \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

$V_{e-N}$ : interaction attractive entre électron- noyon.

$$V_{e-N} = \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$$

Après substitutions, l'hamiltonien s'écrit sous la forme suivante :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2} + \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{I=1}^M \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (2, 3)$$

$\{r_{i,J}\}$  et  $\{R_{I,J}\}$ : sont les coordonnées spatiales des électrons et des noyaux respectivement.

D'une manière générale, on cherche à résoudre un système formé de  $3(N_e + M_N)$  particules en interaction. Le traitement de ce problème nécessite la résolution de  $N$  équations. Pour déterminer les fonctions propres et les valeurs propres de l'énergie à l'état fondamental, cette tâche est impossible à réaliser analytiquement pour obtenir la solution exacte. Ce type de problèmes à plusieurs corps est impossible à résoudre ce qui justifie le recours à l'utilisation de plusieurs approximations qui vont simplifier les calculs mais peuvent éloigner la solution obtenue de la solution exacte.

### 2.1. Approximation de Born-Oppenheimer .

Born- Oppenheimer [12, 13, 14] est le premier qui a proposé cette approximation pour résoudre l'équation (1 ,3). L'idée de base de cette approximation est de négliger l'énergie cinétique des noyaux et de considérer le potentiel  $V_{N-N}$  comme constant. Cela est justifié par le fait que la mobilité des noyaux est très faible devant celle des électrons, ajouter à cela le rapport de leurs masses qui est de 1800.

L'équation de Schrödinger dans ce cas s'écrit comme suit :

$$H_e \Psi_e = E \Psi_e \quad (2,4)$$

Dans ce cas on peut écrire la fonction d'onde du système sous la forme suivante :

$$\Psi_e (r_i) = \Psi_e (R_I, r_i)$$

L'Hamiltonien électronique est donné par

$$H_e = T_e + V_e + V_N \quad (2,5)$$

Avec  $V_N = \sum_{i=1}^N \vartheta_{ext}(r_i)$

$\vartheta_{\text{ext}}$  : est le potentiel externe en fonction de la position des électrons ( $i=1, \dots, N$ ).

$$\vartheta_N = \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$$

La détermination des propriétés électroniques de systèmes poly-électronique revient à déterminer la fonction d'onde  $\Psi_e(r_i)$  par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Le traitement de ce problème reste toujours impossible à résoudre à l'exception de quelques petites molécules, à cause du nombre important d'électrons.

## 2.2. Approximation de Hartree-Fok .

L'approximation de Hartree-Fok tient compte de l'interaction d'échange à travers la forme imposé pour la fonction d'onde mais pas des corrélations entre électrons. Fok proposa une nouvelle approximation en gardant l'Hamiltonien du système inchangée avec une fonction d'onde totale tenant compte du l'interaction d'échange et du principe de Pauli. Dans cette approche, les électrons sont considérés comme des fermions qui obéissent au principe de Pauli [15] qui interdit à deux électrons d'occuper le même état quantique. Mathématiquement, cela est réalisé grâce à la fonction d'onde qui a la forme d'un déterminant de Slater constitué des états mono électroniques.

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



### 2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le principe de la DFT consiste à utiliser la densité électronique comme variable fondamentale au lieu la fonction d'onde de l'électron. Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les propriétés électroniques de l'état fondamental du système telle que l'énergie totale, les moments magnétiques qu'ils peuvent être déterminé en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ . le point fort de la DFT est le fait qu'elle tient compte de la corrélation électronique qui n'a pas été prise en compte dans l'approximation de Hartre-Fock.

Historiquement, l'objectif principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de décrire l'énergie totale du système comme une fonctionnelle de la densité électronique. La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux. Dans le modèle du gaz d'électron de Fermi .Le début de la DFT était en 1964 avec deux théorèmes de Hohenberg-Kohn où ils ont démontrés que l'énergie totale à l'état fondamental est déduite à partir de la densité électronique du système.

#### 3.1. Théorème de Hohenberget-Kohn.

L'étude de Hohenberg-Kohn [16] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tous système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

- Théorèmes 1 :

Dans le cas d'un système polyélectronique en interaction avec le potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  propre au système, ce même potentiel est déterminé par la densité électronique de l'état fondamental et donc son énergie E.

$$E = E(\rho) = \langle \Psi | H_{\text{H}} | \Psi \rangle = \langle \Psi | T_{\text{elec}} + \mathcal{V}_{\text{elec-elec}} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad (2-6)$$

La densité électronique de l'état fondamental  $\rho$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système en interaction avec un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$ . En d'autres termes, le potentiel externe et l'énergie sont des fonctionnelles uniques de la densité de charge  $\rho(r)$ .

La fonctionnelle universelle de densité électronique est définie par  $F_{\text{HK}}[\rho]$ , avec

$F_{\text{HK}}[\rho]$  est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn.

Dans ce cas l'énergie électronique est :

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2,7)$$

$$E(\rho) = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \vartheta_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr^3 \quad (2,8)$$

- Théorème 2 :

Une fonctionnelle universelle pour l'énergie  $E[\rho(r)]$  peut être définie pour tout système d'électrons correspondant à un  $V_{\text{ext}}$ . Le minimum de l'énergie totale de l'état fondamental du système est déterminé en minimisant cette fonctionnelle  $E[\rho]$  [17].

$$\left[ \frac{dE[\rho]}{d\rho} \right] \rho = \rho_0 \quad (2,9)$$

$\rho_0$  est la vraie densité électronique de l'état fondamental qui minimise  $F[\rho]$ . Cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et Kohn qui permet de déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel externe donné.

- Equation de Kohn et Sham.

Afin de déterminer l'état fondamental, Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel pour la minimisation de l'énergie totale. Les équations de Kohn et Sham sont basées sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn qui ne permettent pas de relier l'énergie à la densité électronique par une formule analytique, pour cette raison Kohn

et Sham ont considéré les électrons indépendants (système d'électrons dans le gaz) donc les électrons non interagissant entre eux, cette condition permet de transformer le problème contenant  $N_{elec}$  chaque électron correspond à une fonction d'onde à un problème mono-électronique. Donc l'idée de base de cette approximation est de considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns par rapport aux autres. L'équation de Schrödinger s'écrit sous forme suivante :

$$H_i \phi_i = E_i \phi_i \quad (2.10)$$

Le principe de ce théorème consiste à remplacer un système à N électrons en interaction par un système avec un potentiel effectif dans lequel les électrons sont libres. Donc le traitement de ce problème consiste à traiter des électrons indépendants avec l'utilisation d'un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$  à la place du potentiel réel pour chaque électron.

1<sup>er</sup> étape :

$$T[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)] \quad (2.11)$$

Avec

$T_S$  : Énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$$T_S[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i \left( \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \quad (2.12)$$

$f_i$  : nombre d'occupations des orbitales

2<sup>ème</sup> étape :

$$V_{elec-elec}[\rho(r)] = V_{Har}[\rho(r)] + V_{elec-elec}[\rho(r)] - V_{Har}[\rho(r)] \quad (2.13)$$

$V_{Har}[\rho(r)]$  : Potentiel d'interaction coulombienne (potentiel de Hartree).

$$V_{Har}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.14)$$

Donc

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + V_{Har}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.15)$$

L'énergie d'échange-corrélation donnée par:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{elec-elec}[\rho(r)] - V_{Har}[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (2.16)$$

Après substitution dans l'équation (2.8), la formule de l'énergie en fonction de la densité est donné par la relation suivante :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + V_{Har}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int \vartheta_{ext}\rho(r)dr^3 \quad (2.17)$$

Cette énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interactions que nous avons négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

- Potentiel effectif de Kohn-Sham.

Le potentiel effectif  $V_{eff}$  est déduit à partir de l'énergie totale minimisée par rapport à la densité d'électrons.

$$\frac{dE[\rho(r)]}{d\rho(r)} = 0$$

Après substitution de l'expression de  $E[\rho(r)]$  dans cette équation :

$$\frac{d}{d\rho} (T_s[\rho] + \vartheta_{Har}(r) + \vartheta_{ext}(r) + \vartheta_{xc}(r)) = 0 \quad (2.18)$$

Avec

$$\vartheta_{eff} = \vartheta_{Har}(r) + \vartheta_{ext}(r) + \vartheta_{xc}(r) \quad (2.19)$$

$\vartheta_{xc}$  : Le potentiel d'échange- corelation.

$$\vartheta_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}(r)}{d\rho(r)}$$

$\vartheta_{ext}$  : le potentiel externe créée par les noyons agissant sur chaque électron.

$$\vartheta_{Har} = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (2.20)$$

L'équation de Schrödinger résultante obtenue de la minimisation par rapport à l'état de Kohn-Sham  $\phi_i^{KS}(r)$  s'écrit sous la forme suivante :

$$\left[ \frac{-\Delta}{2} + V_{eff}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(r) \quad (2.21)$$

$$(2.22)$$

$$\rho(r) = \sum_i^{N_{elec}} |\phi_i^{KS}(r)|$$

Le potentiel effectif de Kohn et Sham dépend de la densité électronique des particules qui elle-même dépendent des fonctions mono-électronique  $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ , dont laquelle le potentiel effectif permet de déterminer la fonction propre  $\phi_i^{KS}$  et la valeur de l'énergie propre  $\varepsilon_i$  qui sont des solutions de l'équation de Kohn-Sham.

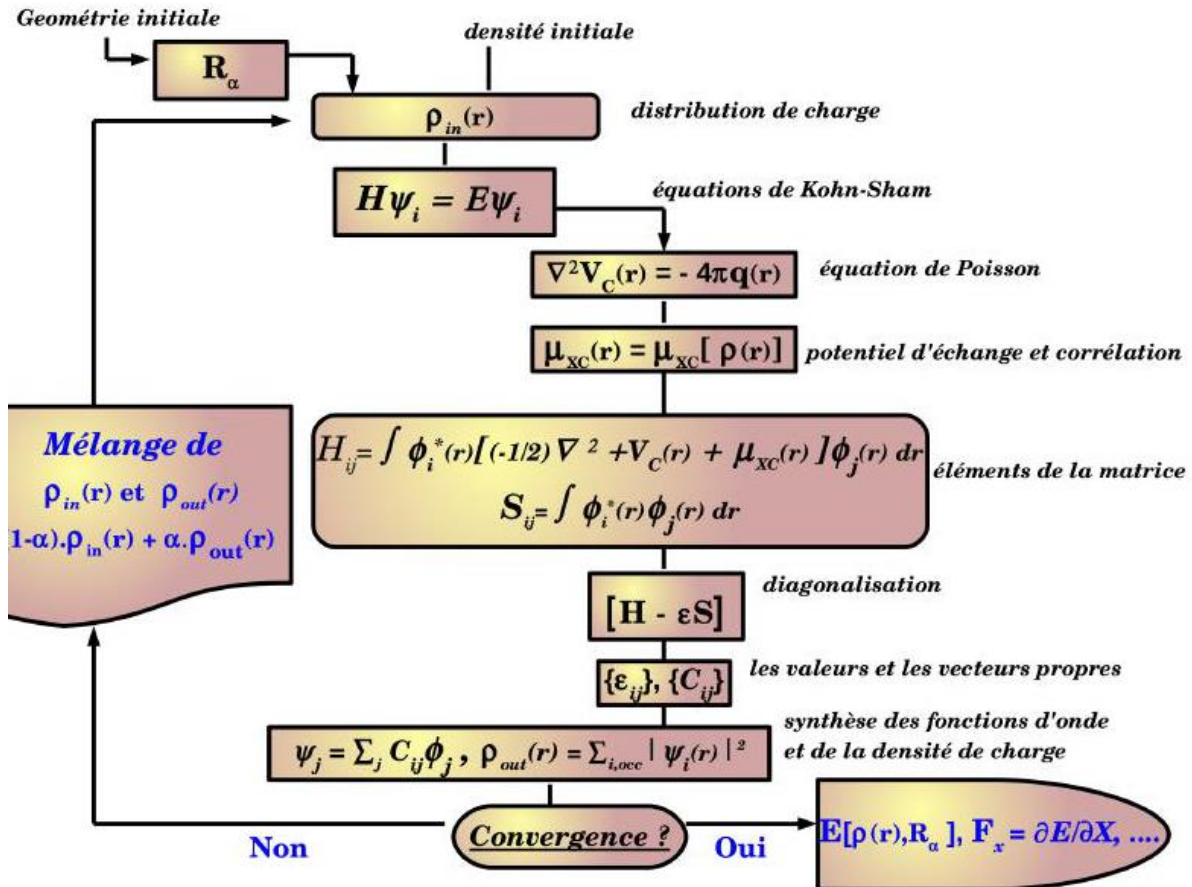


Figure (2.1) Schéma d'auto-cohérence d'un calcul DFT.

- Cycles auto cohérents

Nous allons maintenant décrire schématiquement toutes les grandes étapes d'un calcul DFT. Elles sont indépendantes du code utilisé (voir figure 2.2). Tout Commence avec les positions initiales  $R_j=0$

A et la nature des noyaux atomiques

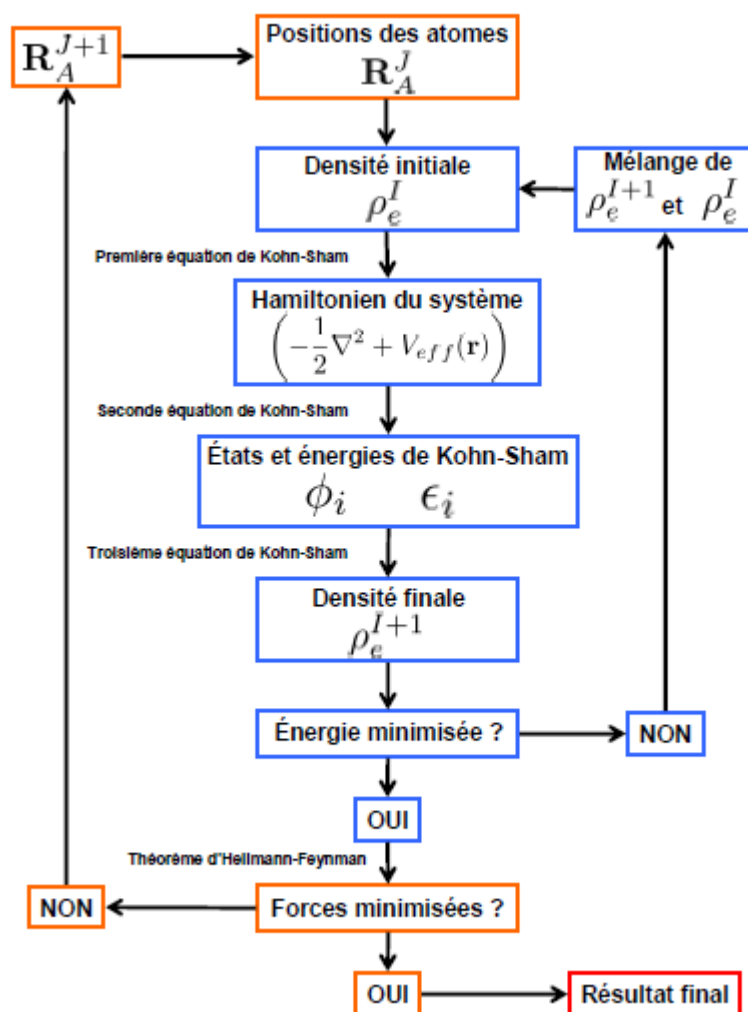


Figure ? Cycles autocohérents électroniques et de relaxation de géométrie d'un calcul DFT.

- Calcul du terme échange et corrélation.

La fonctionnelle d'échange et corrélation Regroupe tous les effets du système de Ne électrons. Cette contribution provient de la nature purement quantique des électrons. La fonction d'onde d'un système de plusieurs électrons doit être antisymétrique lorsque L'on échange deux électrons l'un avec autre, car les électrons sont des fermions C'est le principe d'exclusion de Pauli, aussi appelé corrélation de Fermi. Ceci réduit donc l'énergie coulombienne du système (interaction répulsive entre deux électrons). L'énergie coulombienne est appelée

l'énergie d'échange EX. De même il existe une corrélation entre les positions spatiales des électrons de spin opposés en raison de l'interaction coulombienne répulsive. C'est la corrélation de Coulomb, qui n'est pas pleinement prise en compte l'approximation de Hartree-Fock (fonction d'onde antisymétrique approximée à un seul déterminant de Slater ; l'électron ne voit que le champ moyen généré par les autres électrons et pas la répulsion dépendant des positions instantanées). La différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie calculée dans l'approximation de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation EC [18],[19]. On a pour l'énergie d'échange et corrélation EXC :

$$EXC = EX + EC$$

#### II.2.4 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale. Cette approximation est basée sur le modèle du gaz homogène d'électron où l'on considère que la densité varie très lentement (localement) ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. L'énergie d'échange-corrélation ne dépend que de la valeur local de  $\rho(r)$ . Peut être traité le solide localement comme un gaz d'électrons homogène [20]. L'énergie d'échange et de corrélation [21, 22] s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr \quad (2.21)$$

$\varepsilon_{xc}$  : est l'énergie d'échange-corrélation par un électron pour un gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho(r)$ .

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

Le terme échange est connue analytiquement[33]

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{1}{3} \left( \frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.25)$$

$E_x$  : est le terme d'échange appelé échange de Dirac calculé par P.A.M.Dirac [23].



Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie d'échange par électron  $\varepsilon_x[\rho]$  s'écrit sous la forme suivant :

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{4} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.26)$$

Pour le terme de corrélation, des valeurs précises sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique et paramétrées par Ceperley et Alder (1980).

#### - Approximation du Gradient Généralisé

Dans certains cas, lorsque le système comporte une densité de charge non homogène, qui est le cas de plusieurs espèces atomique, la densité locale n'est pas suffisante pour décrire correctement la variation de la densité de charge. Il faut donc de trouver un moyen d'avoir une approximation pour prendre en compte ces variations dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation. L'approximation (GGA) décrit l'énergie en fonction de la densité locale ainsi qu'une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui dépend de la densité locale et aussi de son gradient. (GGA) apporte une amélioration par rapport à la LDA la différence entre LDA et GGA est que LDA l'énergie d'échange-corrélation ne dépend que de la densité  $[\rho(r)]$  alors dans l'approximation de GGA, l'énergie s'exprime en fonction de la densité électronique et de son gradient. Donc l'énergie d'échange-corrélation s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc\rho}[\rho(r)\nabla\rho(r)] dr^3 \quad (2.28)$$

$f_{xc}[\rho(r)\nabla\rho(r)]$  : La fonction d'échange-corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient [24,25,26].

#### II.2.7. Les Pseudopotentiels

L'idée de base de cette méthode [27,28,29] consiste à partager les électrons de cœur des électrons de valence, tenant compte des liaisons chimiques entre les atomes d'un solide sont formées par le transfert des électrons de leurs couches

supérieures, ces liaisons sont assurées par l'électron de valence. Donc les électrons de cœur (des couches interne) qui sont localisés près noyon sont faiblement affectées par ce l'environnement et assurées aucun liaison chimique. Donc les électrons de valence seulement responsable de toute propriété physique et chimie du matériau.

Le concept de cette méthode pseudo potentiel consiste à regrouper l'effet de noyon et les électrons de cœur par un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence, la résolution des équations de Kohn et Sham s'effectuera seulement avec les électrons de valence, De manière à réduire le nombre de variable d'électronique de système à ces seuls électrons de valence. Le potentiel effectif propre à chaque électron de valence est remplacé à l'intérieur de la région du cœur par un pseudo potentiel.

### 3. Théorie des pseudopotentiels ab initio.

La méthode des pseudopotentielles est appliquée dans le but de réduire les calculs, elle s'appelle aussi l'approximation du cœur gelé. Le principe de cette méthode consiste à définir un potentiel effectif qui assemble le noyau et les électrons de cœur et les calculs se feront uniquement sur les électrons de valence qui va réduire considérablement le temps de calcul et le nombre d'équation à résoudre. Cette théorie trouve sa justification en considérant que les électrons de cœur ne participe pas chimiquement dans les liaisons et n'ont aucun effet sur les propriétés électroniques et magnétiques du système. Contrairement aux électrons de valence qui sont situés sur les couches externes et c'est eux qui déterminent les propriétés physiques du système.

Ce sont des pseudopotentiels modernes dits à norme conservée. Ils s'obtiennent par un calcul DFT pour un atome libre, plus précisément par inversion de l'équation radiale de Schrödinger. La pseudo-fonction d'onde est ainsi paramétrée.

#### 4. Aperçu sur le code de calcul SIESTA.

C'est un ensemble de programmes informatiques écrits en Deux langage, le C et le fortran. Il est utilisé pour l'étude de la simulation des systèmes. Le code Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands atoms) [30, 31, 32, 33]. Programme permettant des calculs ab-initio des structures électronique des molécules et du solide. Le code siesta est basé sur la théorie de fonctionnelle de la densité qui utilise les pseudopotiel à norme conservée pour effectuer les calculs et une base constituée d'orbitales atomique numérisées très localisées.

Le but de code siesta baser sur la détermination de :

- Les densités d'état totales et densité des orbitales atomiques de valence.
- Structures de bandes électroniques
- Moments magnétiques
- Le moment dipolaire.
- Minimisations d'énergie et la stabilité de la géométrie (les atomes de système en équilibre).
- La densité électronique.
- La relaxation pour obtenir des structures plus stable.
- Des calculs des spins polarisés.
- L'analyse des populations électroniques.
- Une dynamique moléculaire à température constante.
- 

##### 4.1. Caractérisation du code siesta.

Le code siesta est caractérisé par :

- L'utilisation des deux fonctionnelles, la densité locale(LDA) et le gradient généralisés(GGA).
- L'utilisation d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques numériques comme base.

- La méthode standard des valeurs propres rend la mémoire et le temps nécessaires pour les calculs proportionnelle au nombre d'atomes (changement de la taille du système).

## Résultats et discussions

## 1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter quelques résultats obtenus D'après l'étude par la simulation ab-initio par le code de calcul SIESTA effectués sur plusieurs nanorubans de carbone pure et de nanorubans de carbone dopé avec l'azote et le Bore. Nous avons choisi des nanorubans de carbone de type zigzag puis nous procédés à la substitution d'atomes de carbone par celles de l'azote et de Bore. Ce choix est motivé par le fait que les propriétés électroniques des structures de types zigzag ne dépendent pas de la largeur et reste métalliques pour des largeurs finies. L'objectif est de voir comment évolue les propriétés physiques en fonction du dopage. Dans la pratique, il est intéressant d'avoir une multitude de propriétés selon le dopage qui seront utilisés sous forme de segment pour concevoir des composants électroniques.

Les calculs sont effectués par le code pseudopotentiel siesta dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Ce chapitre contient trois parties, dans la première partie est consacrée au graphène et aux nanorubans de carbone pure. Cette partie est introduite pour comparer avec les structures dopées et nous permettra aussi de tester la validité de notre pseudopotentiel.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les nanorubans dopés avec l'azote et le Bore de type zigzag avec selon la configuration  $BC_2N$ . la troisième partie est consacrée à l'étude des propriétés électroniques de nanorubans dopés avec N puis avec B et dopés avec N et B. dans cette dernière partie l'emplacement et le nombre d'atomes dopants est choisie d'une manière aléatoire afin d'explorer de nouvelles structures et voir comment change les propriétés électroniques et magnétiques. Ce chapitre se termine par une conclusion qui résume les principaux résultats obtenus.

## 2. Méthode de simulation

On s'est basé sur l'étude du graphène qui va nous conduire après relaxation à la structure géométrique stable du graphène et la structure de bande. En comparant

nos résultats à ceux obtenus expérimentalement, cela nous permettent de voir la validité des pseudopotentiels. Après simulation, nous avons trouvé un paramètre de maille de  $1.42\text{\AA}$  qui se rapproche de la valeur expérimentale qui est de  $1.417\text{\AA}$ . La structure de bande obtenue est représentée sur la figure ci-dessous :

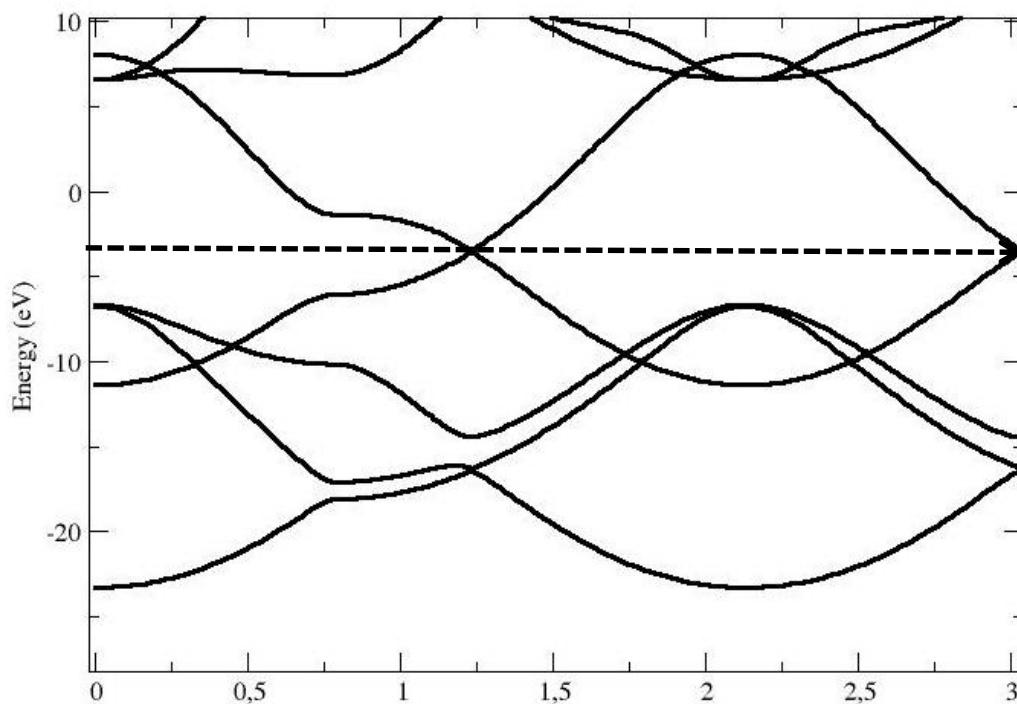


Figure 3-1 : Structure de bande de graphène obtenue avec le code de calcul siesta. Le trait discontinu indique le niveau de Fermi.

Selon la figure 3-1, on voit que le niveau de Fermi est situé au point de jonction de la bande de conduction et de la bande de valence. Ce point est obtenu suivant la direction  $k$  ou  $k'$ . c'est un point caractéristique du graphène appelé « le point de Dirac » avec un gap nul.

### 2.1. Optimisation des paramètres de calcul

Parmi les paramètres de calcul les plus important qui peuvent être fixé dans le fichier d'entrée, il y a le Mesh-cutoff qui représente le maillage de la grille dans le réseau directe. Plus ce paramètre est élevé, plus le maillage est fin et du coup les calculs sont

plus précis mais le calcul prend beaucoup de temps pour converger. Pour trouver un compromis entre ces différents facteurs, il faut bien optimiser ce paramètre pour que, d'une part, avoir une précision suffisante et d'autre part, avoir un temps de calcul raisonnable. Pour cela, l'optimisation se fait en variant ce paramètre en fixant les autres, puis on calcul l'énergie ou autre grandeur physique pour chaque valeur. Au début la courbe va fluctuer fortement puis elle se stabilise à partir d'une certaine limite. La valeur optimisée du mesh-cutoff sera fixé à partir de cette limite. Le même raisonnement sera adopté pour les autres paramètres. La figure 3-2 représente le parcours d'optimisation du paramètre mesh-cutoff.

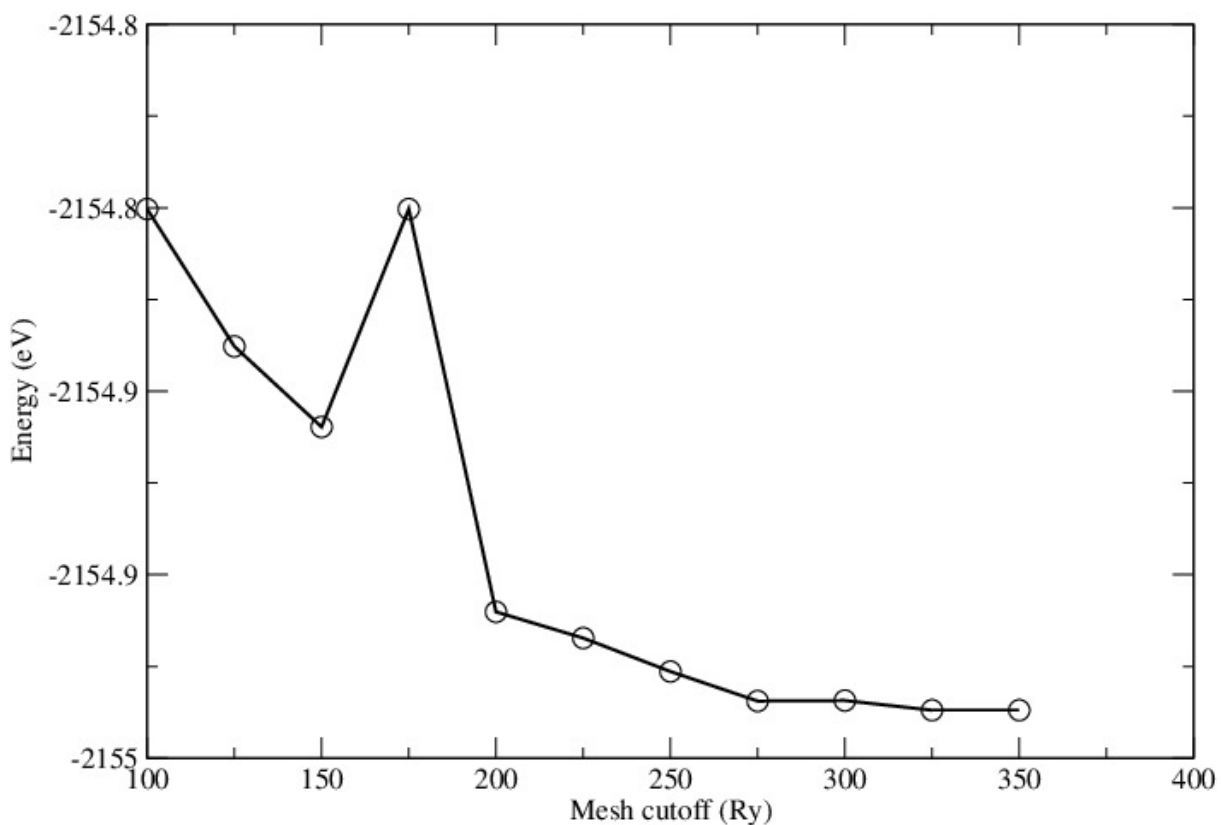
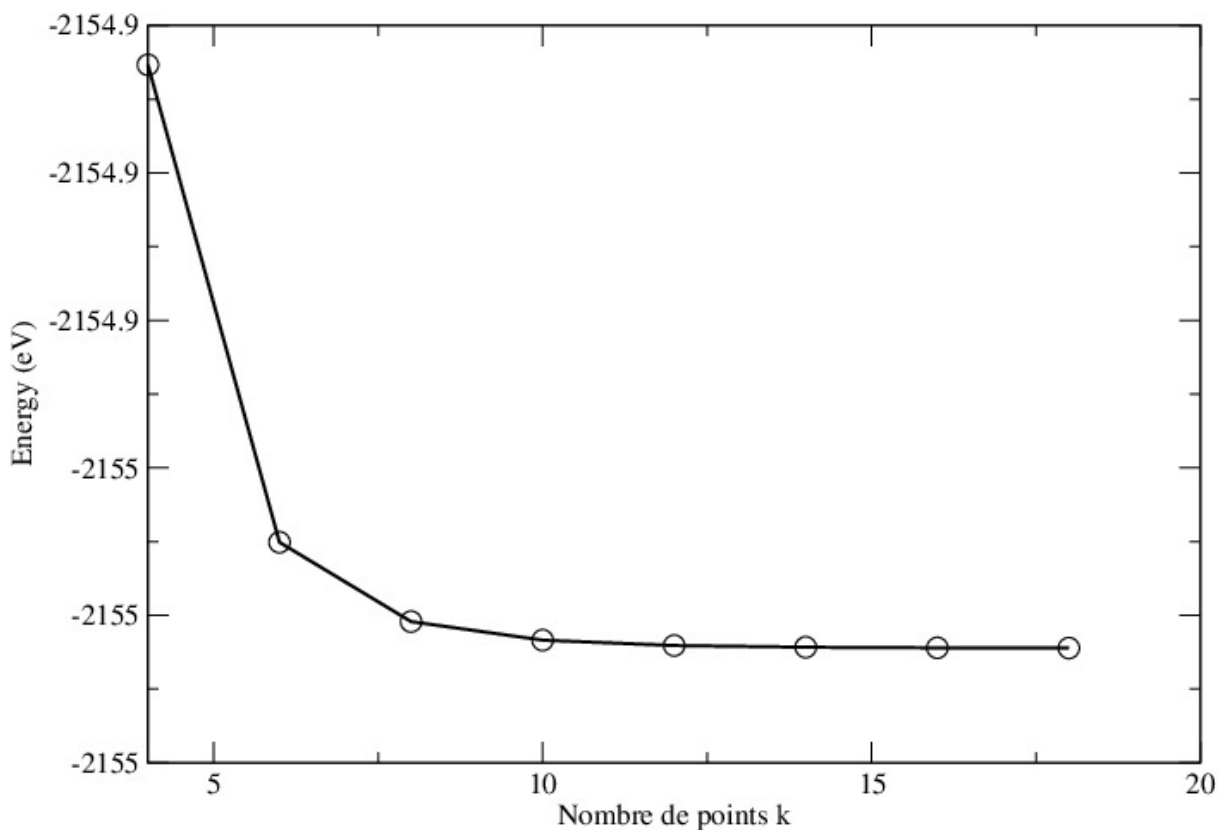


Figure 3-2 : Processus d'optimisation du paramètre de calcul mesh-cutoff. Le calcul est réalisé sur un nanorubans de type armchaire de 14 atomes [mémoire safer 2018].

Sur la figure 3-3, nous avons représenté le parcours d'optimisation du nombre de point k [mémoire Safer].





.Figure 3-3 : Parcours d'optimisation du nombre de points k [mémoire Safer 2018].

L'étude du graphène se fait sur système composé d'un plan unique d'atomes de carbone arrangés en nid d'abeilles avec une maille élémentaire composé de deux atomes, la translation est réalisé par deux vecteurs (voir chapitre 1). Le mesh-cutoff est fixé à 350 Ry, le nombre de point k suivant la direction oy est fixé à 15 points k qui est largement suffisant. Le terme d'échange-corrélation est calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé qui convient mieux pour ce genre de matériaux composé de plusieurs types d'atomes, où la densité est fortement hétérogène. Le confinement suivant les directions ox et oz est assuré avec une isolation de  $20\text{\AA}$ . La relaxation de la géométrie a été réalisée avec la méthode du gradient conjugué (CG) avec un critère de convergence du maximum de la force toléré, qui est de  $0.001\text{Ry}/\text{\AA}$ . Dans le cas du graphène, le nombre de point k est fixé à  $10 \times 10$ .

Pour tracer la structure de bande on a choisi les points haut symétrie comme suit :  $\Gamma(0,0,0)$   $M(0,1,0)$ .

### 3. Résultats obtenu dans le cas d'un nanoruban de carbone pure

Nous avons réalisé cette partie afin de comparer les différentes propriétés avant et après le dopage. Sur la figure 3-4, nous avons représenté la structure de bandes d'énergie pour un nanoruban composé de 12 atomes de carbone de type zigzag.

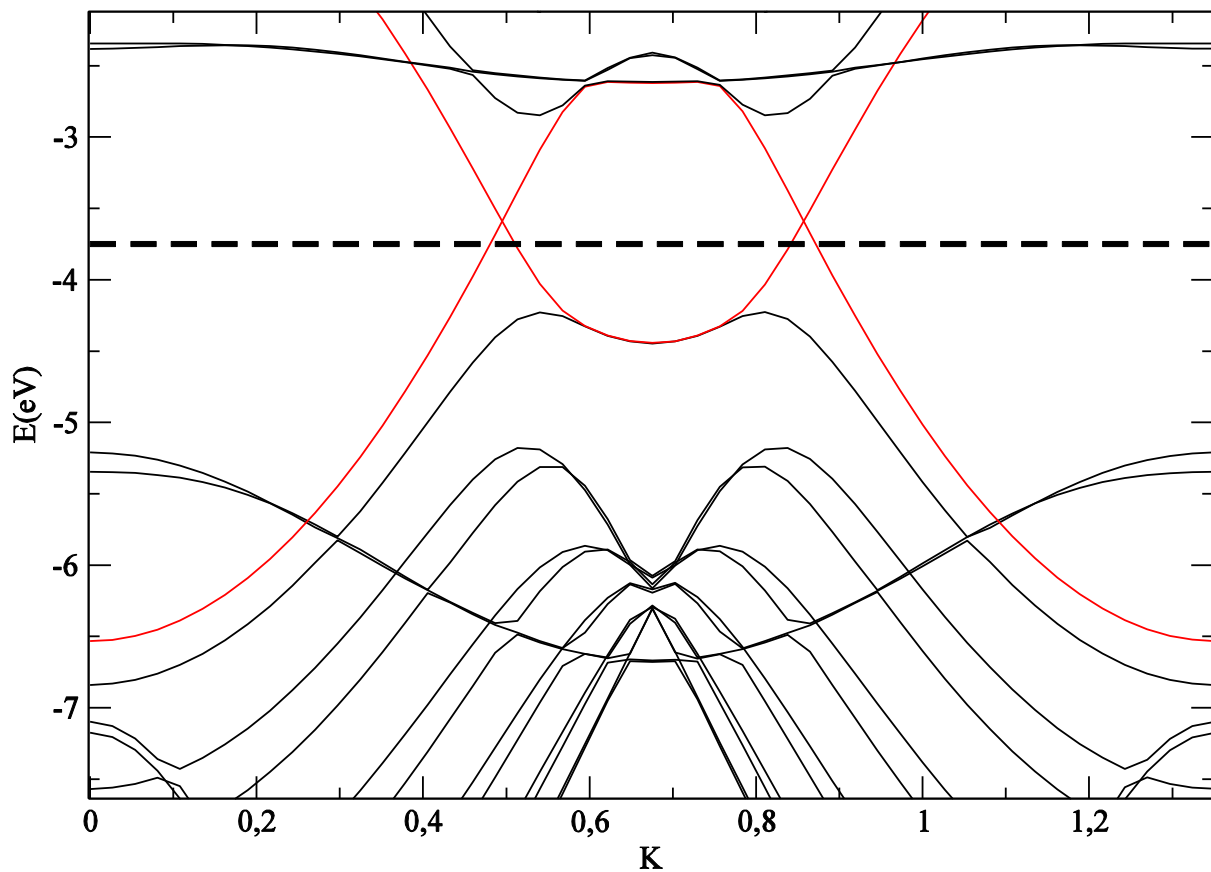


Figure 3-4 : Structure de bande d'un nanoruban de carbone de 12 atomes.

On voit sur la figure que le nanoruban est de nature métallique, c'est un résultat qui est confirmé par plusieurs études. En effet, le nanoruban de carbone de type zigzag est toujours métallique quel que soit sa largeur. Ce nanoruban possède un moment

magnétique non nul qui est focalisé essentiellement sur les atomes des deux bords suivant un arrangement antiferromagnétique au fur et à mesure qu'on se dirige vers le centre. Le moment magnétique atomique au niveau des deux bords est  $1.29 \mu_B$ , le moment au centre est  $0.011 \mu_B$ . Ce résultat peut être expliqué par le fait que les atomes situés aux deux bords, possèdent moins de liaisons avec les proches voisins qui se rapproche des atomes isolés, par contre, les atomes situés au centre possèdent beaucoup plus de liaisons et se comportent comme celles du graphène avec un moment nul.

#### 4. Nanorubans de graphène dopés avec les atomes de Bore

Dans cette partie, nous avons lancé des calculs sur des systèmes constitués de nanorubans de carbone avec différents dopage avec des atomes B. sur la figure 3-5 et 3-6, nous avons représenté les structures géométriques et les structures de bandes correspondantes. Dans tous les calculs, nous avons rajouté au niveau des bords, des atomes d'hydrogène afin de saturer les liaisons sans pour autant affecter le résultat des calculs.

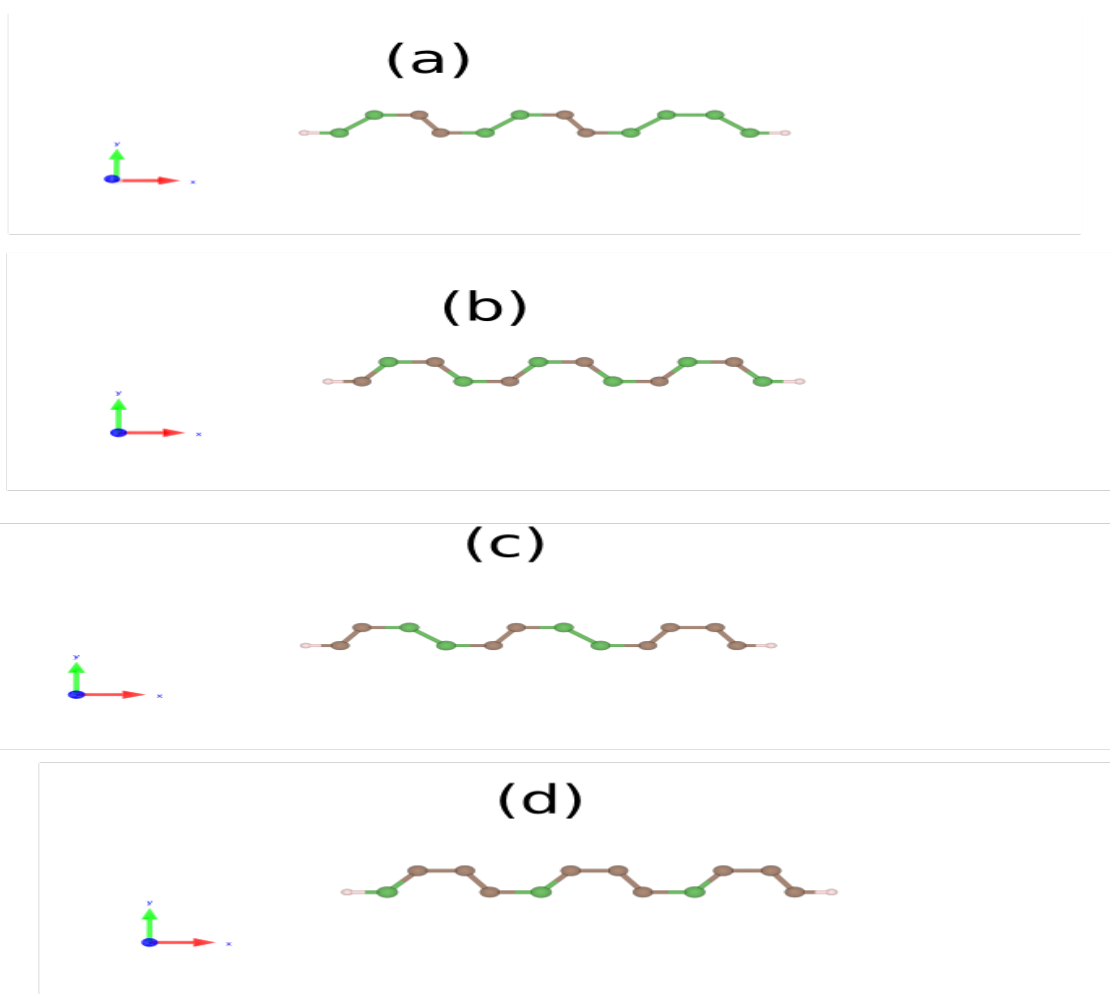


Figure 3-5 : Structures géométriques des nanorubans dopés avec les atomes de B. En vert, les atomes de B.

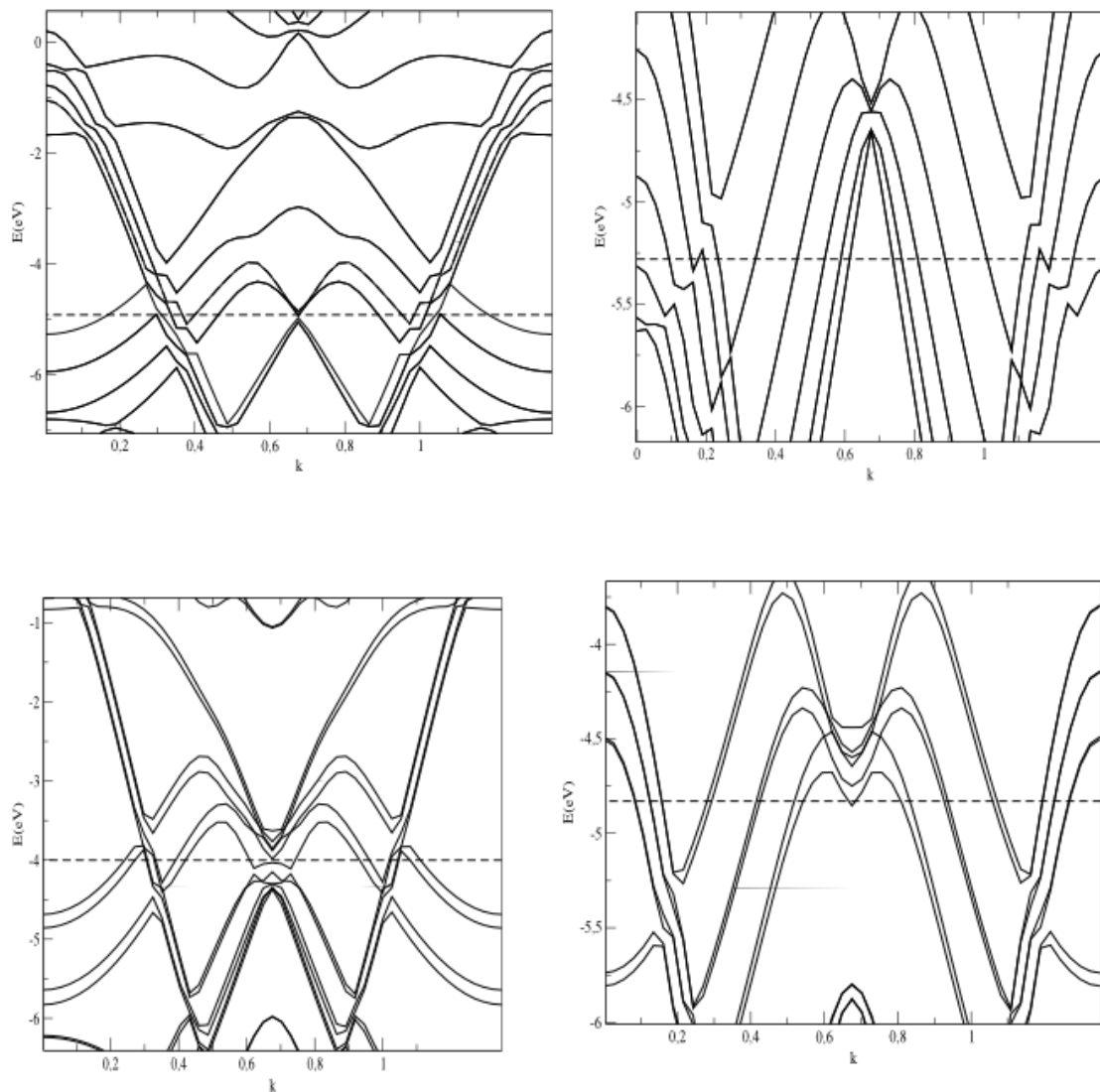


Figure 3-6 : Structures de bandes correspondantes aux quatre configurations géométriques représentées dans la figure 3-5.

Selon la figure 3-6, on voit bien que toutes les structures de bandes correspondent à un comportement métallique. Sur le tableau ci-dessous, nous avons représenté les moments magnétiques, et l'énergie de cohésion de chaque système.

Configuration	Propriétés électroniques	Moment magnétique total ( $\mu_B$ )	Niveau de Fermi	Energie de cohésion (eV)
(a)	Métallique	0,10	-4,92	-87,011
(b)	Métallique	0,19	-5,28	-90,054
(c)	Métallique	0,59	-4,00	-96,514
(d)	Métallique	0,22	-4,83	-98,021

Tableau 3-1 : Propriétés électroniques et magnétiques et énergie de cohésion des configurations géométriques des nanorubans dopés avec les atomes de B.

On voit sur le tableau que la structure la plus stable parmi les quatre structures étudiées, est la structure (d). Ce résultat peut être expliqué par deux approches, d'une part, la longueur de liaison C-C est plus courte que la liaison C-B ce qui conduit à un grand recouvrement des orbitales et du coup l'augmentation de l'énergie de cohésion, d'autre part la structure (d) correspond au cas où on'a le maximum de liaisons C-C comparé aux structures (a,b et c).

Concernant le magnétisme, la structure (c) possède le moment total le plus élevé avec une valeur de  $0.59\mu_B$ , cela est dû au fait que ce système est caractérisé par deux atomes de carbone placés aux deux bords contrairement aux cas a, b et d et en plus il n'y a qu'une seule liaison C-C dans ce système. On tient à préciser que le moment magnétique dans un système est inversement proportionnel à la longueur de liaison et plus la longueur de liaison diminue, plus le couplage ferromagnétique diminue et le moment aussi.

On peut clairement voir d'après les quatre systèmes que l'atome de carbone placé au bord donne lieu à un moment magnétique plus élevé que l'atome de Bore placé au bord. Dans le cas (d) le moment est relativement faible par rapport au cas (c) car dans la configuration (d), il y a le maximum de liaison C-C avec des longueurs nettement

plus faibles conduisant à la diminution du moment total et du moment atomique au bord.

Finalement, on peut constater que le moment magnétique des nanorubans de carbone est supérieur à celui des nanorubans de carbone dopé avec le Bore. L'augmentation du moment magnétique est due aux atomes de carbone placés aux bords du nanoruban en compétition avec le couplage ferromagnétique C-C.

### 5. Nanorubans de carbone dopé avec l'azote

La figure 3-7 ci-dessous représente, les structures géométriques relaxées des nanorubans de carbone dopés avec l'azote.

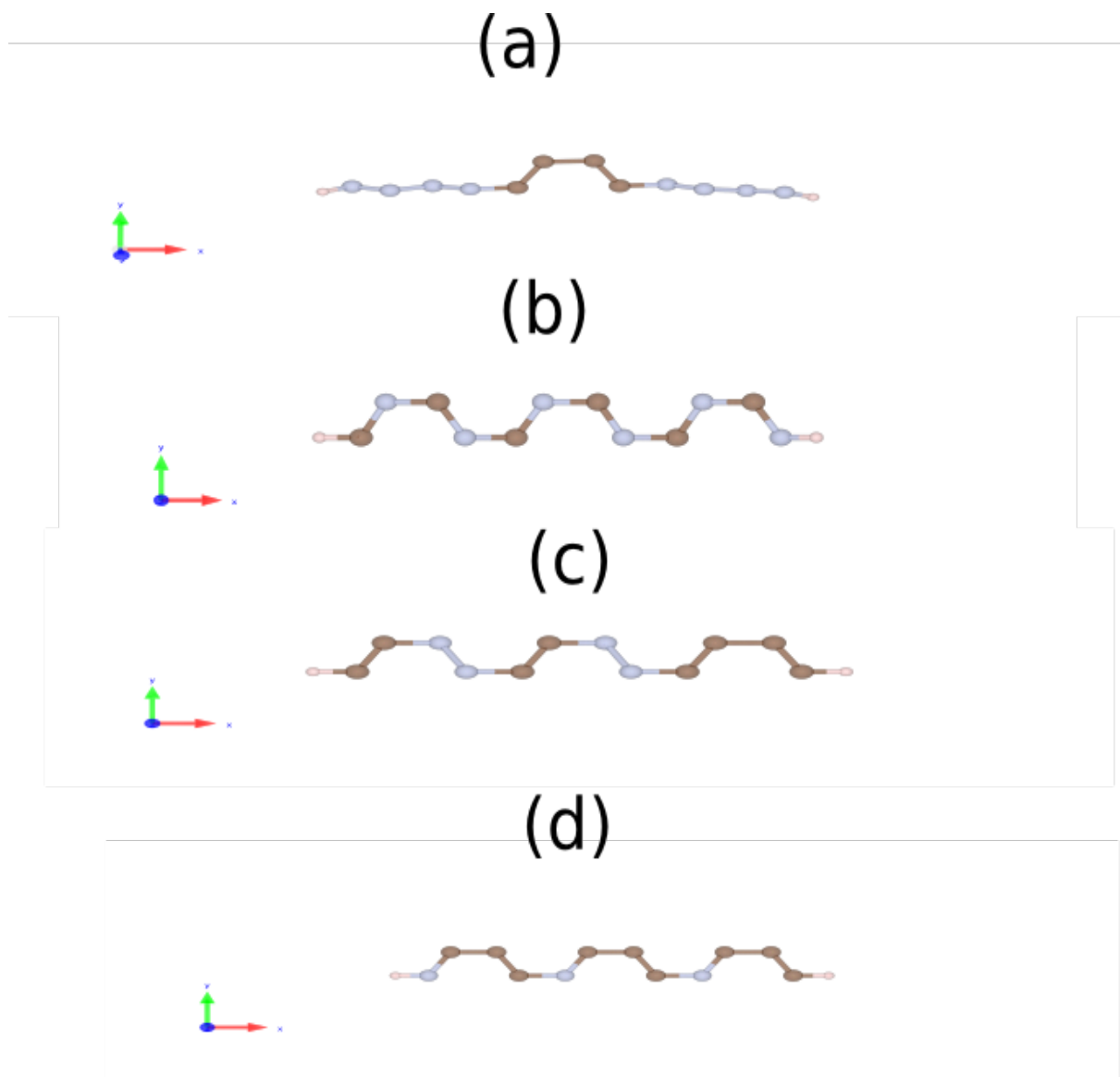


Figure 3-7 : Structures géométriques relaxées des nanorubans de carbone dopés avec l'azote. Les atomes clairs représentent les atomes d'azote.

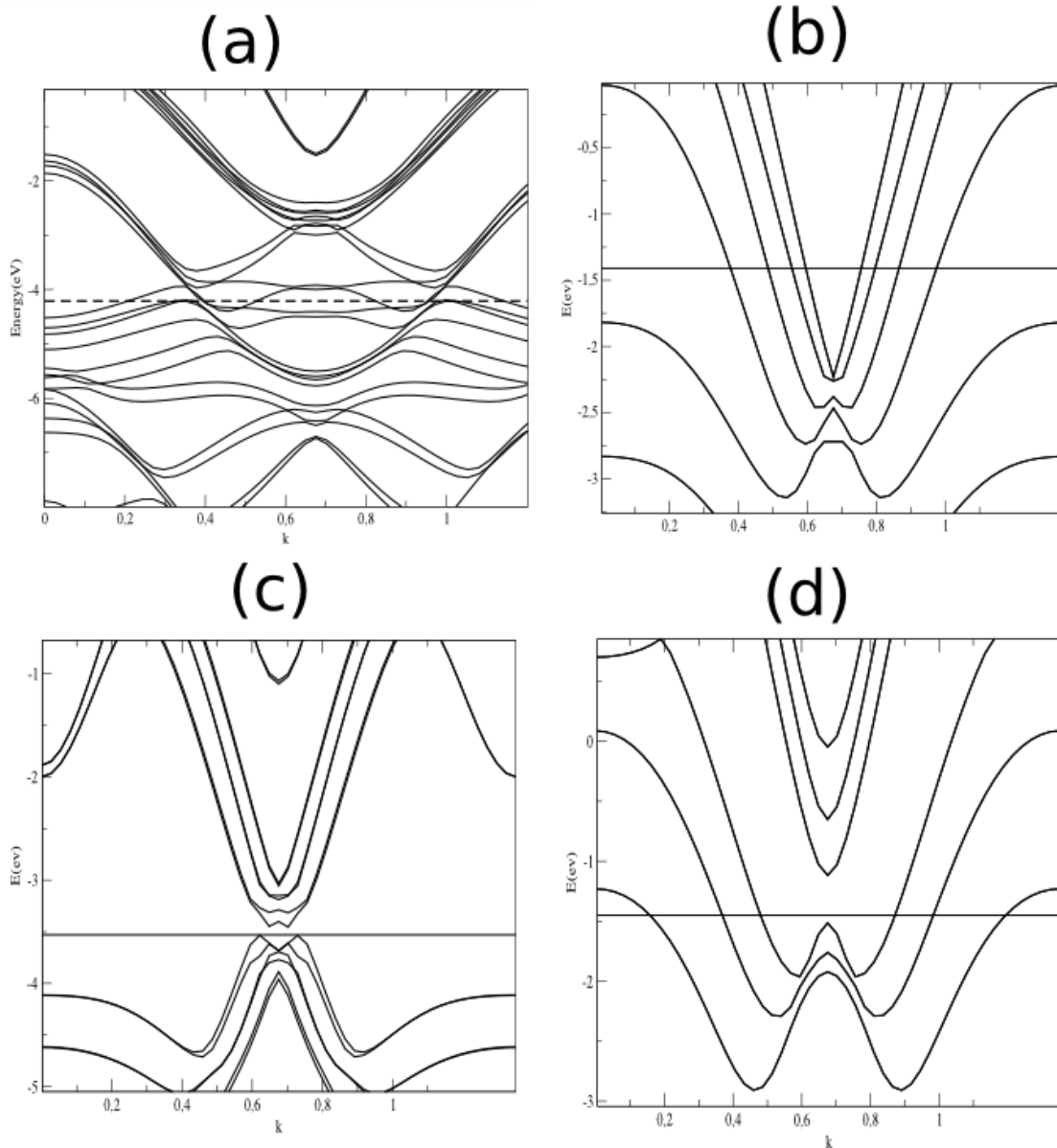
configuration	Propriétés électroniques	Moment magnétique total ( $\mu_B$ )	Niveau de Fermi (eV)	L'énergie de cohésion (eV)
(a)	Métallique	1,00	-4,21	-68,165
(b)	Métallique	0,00	-1,41	-74,064
(c)	Semi-conducteur	0,00	-3,53	-85,870
(d)	Métallique	0,00	-1,45	-92,793

Tableau 3-2 : Propriétés électroniques et magnétiques et énergie de cohésion des nanorubans de carbone dopés avec les atomes d'azote.

Dans cette partie, le dopage est aléatoire avec les atomes d'azote. L'objectif étant de voir l'effet des atomes d'azote sur la structure électronique, le magnétisme et la stabilité des structures. La seule structure qui possède un moment magnétique est la structure (a). Cette structure est tridimensionnelle dans sens où elle possède une dimension non nulle suivant la direction oz et elle est constituée majoritairement par les atomes d'azote (8 atomes de N et 4 atomes de carbone). Cette structure est la moins stable parmi toutes les structures étudiées. Les structures b,c et d sont non magnétiques. Les structures a et b ont un comportement métallique, par contre, les structures c et d, ont un comportement semi-conducteur avec des gaps respectivement de et . La structure la plus stable est la structure (d) avec une énergie de cohésion de 92.79 eV et un gap de -1,45 eV. Cette stabilité est due essentiellement à l'abondance des atomes de carbone comparée aux autres structures. En effet, la stabilité de cette structure peut être expliquée par l'énergie de



liaison C-C qui est plus élevée que celle de la liaison C-N. Le moment magnétique élevé dans la première structure est due principalement au caractère tridimensionnelle de sa géométrie qui lui plus de degré de liberté qui conduit à la localisation des orbitales moléculaire autour des atomes qui se rapproche du magnétisme atomique. Ce moment magnétique est porté par l'atome d'hydrogène situé aux deux bords du nanoruban. A travers l'étude de ces quatre géométries avec différentes dopage, on conclue qu'il est possible d'obtenir avec un dopage bien choisi, des nanorubans de carbone dopés avec l'azote qui auront un comportement semi-conducteur. Contrairement aux nanorubans de carbone pure de type zigzag, il est impossible de trouver ce caractère semi-conducteur quel que soit la taille du nanoruban.



Les structures de bandes correspondantes aux structures géométriques de la figure 3-7(dopage avec l'azote).

Nanorubans de carbone dopés avec les atomes d'azote et de Bore

Sur la figure 3-9 ci-dessous, nous avons représenté les structures géométriques relaxées(dopage avec N et B).

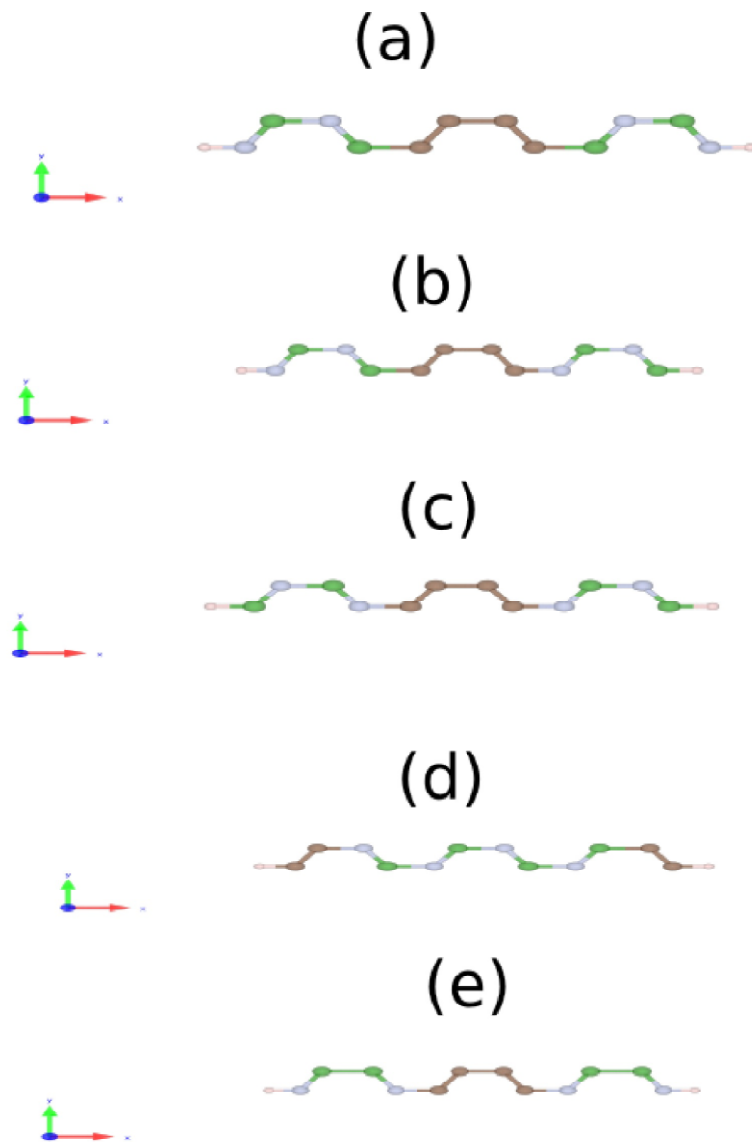


Figure 3-9 : Structures géométriques relaxées des nanorubans de carbone dopés avec les atomes de Bore et d'azote. Les atomes en vert représentent les atomes de B, en gris clair, les atomes de N.

Sur la figure 3-10, nous avons représenté les structures de bandes correspondantes aux géométries représentées sur la figure 3-9(dopage avec N et B).

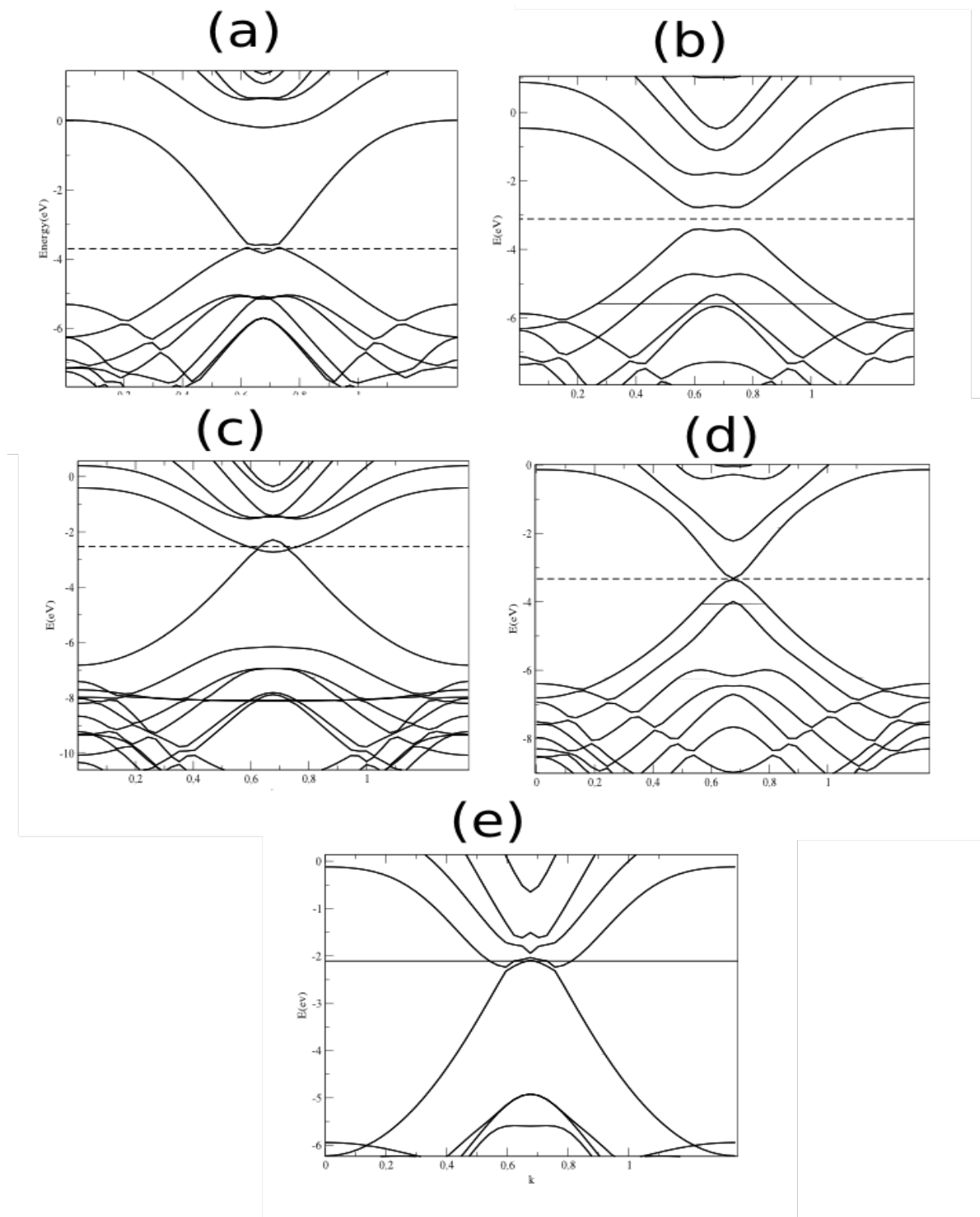


Figure 3-10 : Structures de bandes correspondantes aux nanorubans de carbone dopés avec les atomes d'azote et les atomes de Bore.

Le tableau 3-3 ci-dessous, représente les propriétés électroniques, magnétiques et l'énergie de cohésion des nanorubans de carbone dopés avec les atomes de N et B.

configuration	Structure de bandes	Moment magnétique total ( $\mu_B$ )	gap (eV)	Energie de cohésion (eV)
C-12	Métal	2,6		-95,199
a	Semi-conducteur	0,00	0.06	-96,915
b	Semi-conducteur	0,00	0.67	-96,473
c	Métal	0,00		-95,743
d	Semi-métal	0,00	0	-93,696
e	Métal	0.0		94.741

Tableau 3-3 : Caractéristiques électroniques, magnétiques et énergie de cohésion des nanorubans de carbone dopés avec les atomes de N et B.

- Discussion des résultats

Tout d'abord, on voit que les structures géométriques ont un caractère unidimensionnel et tous les atomes appartiennent au plan oxy. Dans cette étude nous avons maintenu le nombre d'atomes de chaque espèce constant, par contre, nous avons changé uniquement leur emplacement dans la maille conventionnelle. A première vue, les structures de bandes sont visiblement affectées par le changement des espèces atomique (figure 3-10). La nature électronique des cinq systèmes est sensiblement liée à la répartition des atomes, par contre le magnétisme n'est pas affecté et tous les systèmes demeurent non-magnétiques, à l'exception du nanoruban de carbone pure qui est magnétique et le magnétisme se focalise essentiellement au niveau des atomes des deux bords avec un couplage antiferromagnétique.

Les deux structures a et b sont semi-conductrices avec des énergies de gap très différentes. On comparant les énergies de cohésion de toutes les structures étudiées, on constate que ces deux structures sont les plus stables. On peut associer la valeur élevée de la stabilité de la structure (a), non pas aux longueurs de liaison mais à la symétrie. En effet, la structure (a) est parfaitement symétrique et possède deux éléments de symétrie ; miroir et un axe de symétrie d'ordre 2, contrairement aux autres structures qui ne possède aucun élément de symétrie.

Il y a lieu de constater aussi que la structure (a) possède une énergie de gap très faible et le niveau de Fermi tangente la bande de valence. La structure (b) légèrement moins stable que la structure (a) et les deux structures ont un gap direct.

Les structures (c) et (e) ont un caractère métallique avec une énergie de cohésion nettement inférieur aux systèmes (a) et (b). On peut dire à travers cette analyse que l'introduction des atomes N et B dans les nanorubans de carbone favorise dans une certaine mesure cet aspect semi-conducteur sur le comportement métallique et non magnétique, et en comparant aux nanorubans de carbone pure, l'effet est inverse avec l'apparition d'un moment magnétique non nul.

La structure (d) montre un comportement complètement différent des quatre autres structures. En effet, elle possède un comportement semi-métallique ou semi-conducteur à gap nul. Ce résultat est très important dans le sens où, on ne s'attend pas à trouver une structure unidimensionnelle à gap nul et qui est caractérisé par un point situé à l'intersection de la bande de valence et de conduction. Ce comportement caractérise uniquement le graphène qui est bidimensionnelle appelé point de Dirac. Ce résultat.

### Conclusion

Dans ce travail, nous avons réalisé des calculs de simulation par le code siesta sur des systèmes formés par des nanorubans de carbone dopés avec les atomes d'azote et de bore.

La première partie est consacrée à l'étude des nanorubans de carbone dopés avec le bore. Dans cette partie, nous avons trouvé que tous les nanorubans ont un comportement métallique avec ou sans magnétisme. Nous avons montré après analyse des structures géométriques relaxées et les structures de bandes correspondantes que le magnétisme est fortement lié à la longueur des liaisons qui sont inversement proportionnelles aux valeurs obtenues du moment magnétique totale. L'énergie de cohésion suit la même tendance et augmente avec la diminution de la longueur de liaison, c'est un résultat connue qui conduit à avoir un fort recouvrement des orbitales atomiques qui participent à la création des orbitales moléculaires.

Concernant, l'étude des nanorubans de carbone dopés avec l'azote, nous avons obtenu des propriétés électroniques différentes qui dépendent étroitement de la composition chimique de la structure. Deux structures montrent un comportement métalliques et les deux autres, un comportement semi-conducteur. Il y a lieu de noter que la première structure a un comportement métallique avec un moment magnétique non nul, la deuxième est métallique et non magnétique, les deux dernières structures sont semi-conductrice avec des énergies de gap différentes. La structure la plus stable est semi-conductrice et non magnétique. En comparant avec le comportement des nanorubans de carbone pure, on peut voir clairement que le dopage affecte les propriétés électroniques et magnétiques considérablement.

Dans la troisième partie, nous avons abordé, les nanorubans de carbone dopés avec l'azote et le bore simultanément. Là aussi, nous avons obtenu une multitude de propriétés fascinantes qui n'existaient pas dans le cas des nanorubans de carbone pure. L'énergie de cohésion correspond à la configuration géométrique qui possède la plus haute symétrie. On tient aussi à noter un résultat important qui est celui de la structure (d) et qui possède un gap nul similaire à celui du graphène. Ce résultat montre ce comportement peut exister même dans le cas des structures unidimensionnelle telles que les nanorubans avec un dopage bien choisie.

## Conclusion générale



## Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons étudié trois types de nanorubans de même taille. Les nanorubans de carbone dopés avec le bore, ceux dopés avec l'azote et le troisième système est dopé simultanément avec le bore et l'azote. L'objectif est de montrer que ces systèmes sont sensiblement affectés par le type d'atomes dopants et aussi l'emplacement de ces atomes dopant dans le système.

La première partie est consacrée à l'étude des nanorubans de carbone dopés avec le bore. la structure la plus stable parmi les quatre structures étudiées est la structure (d). Ce résultat peut être expliqué par deux approches, d'une part, la longueur de liaison C-C est plus courte que la liaison C-B ce qui conduit à un grand recouvrement des orbitales et du coup l'augmentation de l'énergie de cohésion, d'autre part la structure (d) correspond au cas où on'a le maximum de liaisons C-C comparé aux structures (a,b et c). L'augmentation de l'énergie de cohésion dans ce cas est dû au fait que l'énergie de liaison C-C est plus grande que celle de la liaison C-B.

Concernant le magnétisme, la structure (c) possède le moment total le plus élevé avec une valeur de  $0.59\mu_B$ , cela est dû au fait que ce système est caractérisé par deux atomes de carbone placés aux deux bords contrairement aux cas a, b et d et en plus il n'y a qu'une seule liaison C-C dans ce système. On tient à préciser que le moment magnétique dans un système est inversement proportionnel à la longueur de liaison et plus la longueur de liaison diminue, plus le couplage ferromagnétique diminue et le moment aussi. Dans la structure (c), voit que le manque de liaison C-C fait diminuer la longueur moyenne et augmenter le couplage ferromagnétique, ce qui conduit à la diminution du moment magnétique cette structure.

On peut clairement voir d'après les quatre systèmes que l'atome de carbone placé au bord donne lieu à un moment magnétique plus élevé que l'atome de Bore placé au bord. Dans le cas (d) le moment est relativement faible par rapport au cas (c) car dans la configuration (d), il y a le maximum de liaison C-C avec des longueurs nettement plus faibles conduisant à la diminution du moment total et du moment atomique au bord.

Finalement, on peut constater que le moment magnétique des nanorubans de carbone est supérieur à celui des nanorubans de carbone dopé avec le Bore. L'augmentation du moment magnétique est due aux atomes de carbone placés aux bords du nanoruban en compétition avec le couplage ferromagnétique C-C.

Dans la deuxième partie du travail, concernant les nanorubans de carbone dopés avec l'azote, la seule structure qui possède un moment magnétique est la structure (a). Cette structure est tridimensionnelle dans le sens où elle possède une dimension non nulle suivant la direction  $oz$ . Les structures b,c et d sont non magnétiques. Les structures a et b ont un comportement métallique, par contre, les structures c et d, ont un comportement semi-conducteur avec des gaps respectivement de 0.04 eV et 0.2 eV. La structure la plus stable est la structure (d) avec une énergie de cohésion de 92.79 eV. La stabilité de cette structure peut être expliquée par l'énergie de liaison C-C qui est plus élevée que celle de la liaison C-N. Le moment magnétique élevé dans la première structure est due principalement au caractère tridimensionnelle de sa géométrie qui conduit à la localisation des orbitales moléculaire autour des atomes qui se rapproche du magnétisme atomique. A travers l'étude de ces quatre géométries avec différents dopage, on conclue qu'il est possible d'obtenir avec un dopage bien choisi, des nanorubans de carbone dopés avec l'azote qui auront un comportement semi-conducteur. Contrairement aux nanorubans de carbone pure de type zigzag où il est impossible de trouver ce caractère semi-conducteur quel que soit la taille du nanoruban.

La troisième partie des calculs, traite les nanorubans de carbone dopés avec l'azote et le bore. Sur les cinq structures étudiées, on trouve une multitude de propriétés électroniques différentes. En effet, deux structures métalliques, deux structures semi-conductrices et une structure avec un gap nul semblable à celui qui caractérise le graphène. Toutes les structures ne sont pas magnétiques et la structure la plus stable est semi-conductrice.

A travers tous les résultats trouvés avec les trois types de dopage, on conclut que le type de dopage affecte considérablement les propriétés électroniques et magnétiques des nanorubans.

## Références bibliographiques

- [1] L. Chico et al., Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions, *Phys. Rev. Lett.* 76, 971 (1996).
- [2] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen and Steven G. Louie, Energy gap in graphen nanoribbons, *Phys. Rev. Latt*, 97, 216803 (2006).
- [3] M. Brousseau, physique du solide, propriétés électroniques, Masson, Paris, 1992. ISBN : 2-225-83975-1. ISSN : 0992-5538.
- [4] K. S. Novoselov et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphène, , *Nature (London)* 438, 197 (2005).
- [ref5] A H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electric properties of graphene. *Review of Modern Physics*, page Volume 81, Jan 2009.
- [5] Y. Zhang Y-W, Tan H. L., Stormer and P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphène *Nature (London)* 438, 201, (2005).
- [6] Poumirol Jean-Marie, these de doctorat, Etude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétique intense, Toulouse (2011).
- [7] Z. Safer, encadré par K. Boufala, Etude avec le code siesta des propriétés électronique des nanorubans de carbone en fonction de la largeur, physique des matériaux, Béjaia (2018).
- [8] M. Anas Benyounes, Thèse doctorat, Synthèse de nanotubes de carbone dopés à l'azote et leur application catalytique., Toulouse (2016).
- [9] ] Jinming Cai et al., Graphene nanoribbon heterojunctions, *Nature Nanotechnology* 9, 896-900 (2014).
- [10] Jinming Cai et al., Graphene nanoribbon heterojunctions, *Nature Nanotechnology* 9, 896-900 (2014).
- [11] N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto et F. Guinea. Conductance quantization in mesoscopic graphene. *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 19, page 195411, May 2006.
- [12] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 361, (1926)
- [13] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 457, (1927)

- [14] M. Borhn et R. Oppenheimer, «Zur Quantentheorie des MoleKeln», *Annealen der Physik*, vol. 389, (1927) p. 457-484.
- [15] Frank Jensen, «Introduction to computatinal Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [16] J.M Thijssen, Delft University of Technology, *Computational Physics*, Combridge University press (1999).
- [17] W. Kohn, L.J Sham, *Phys. Rev.*, 140, 1133 ()
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, B864, (1964)
- [19] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, 1133 (1965).
- [20] P.-O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.*, 2, 207, (1959)
- [21] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045, (1992)
- [22] P. Chaquin. «Méthodes des fonctionnelles».
- [23] Varchon François. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium. PhD thesis, L'université Joseph Fourier, (2008).
- [24] Hiebel Fanny. «Etude de l'interface graphène -SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio». PhD thesis, l'université de grenoble, (2011).
- [25] A. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [26] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [27] C. G. Broyden, *Math, Comp.* 19, 577 (1965).
- [28] J.P. Perdew and A. Zunger, « Self-interaction correction to densityfunctional approximation for many-electron systems », *Phys. Rev. B*, vol 23, (1981), p. 5048-5079.
- [29] S.H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis », *Can. J. Phys.*, vol. 58, (1980) p. 1200-1211.
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 80, 891 – Published 26 January 1998.

[31] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto Garcia, Javier Junquera, Pablo Ordejon and Daniel Sanchez-Portal, the SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, J. Phys.condens.Matter 14 2745- 2779,2002.

[32] E. Fermi dans Nouvo Cimento , 1934, volume 11,P .157.

[33] H.Hellmann, and W.Kassatotschkin (1925) Acta Physicocochim.U.R.s.s.5, 23.