



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche**  
**Scientifique**  
**Université A.MIRA-BEJAIA**

**Faculté des Sciences Exactes**  
**Département de PHYSIQUE**

**Mémoire de Master**

**Spécialité : Physique des matériaux**

**Thème :**

**Etude des propriétés électroniques et  
magnétiques des nanorubans de carbone dopés  
avec les atomes de fer.**

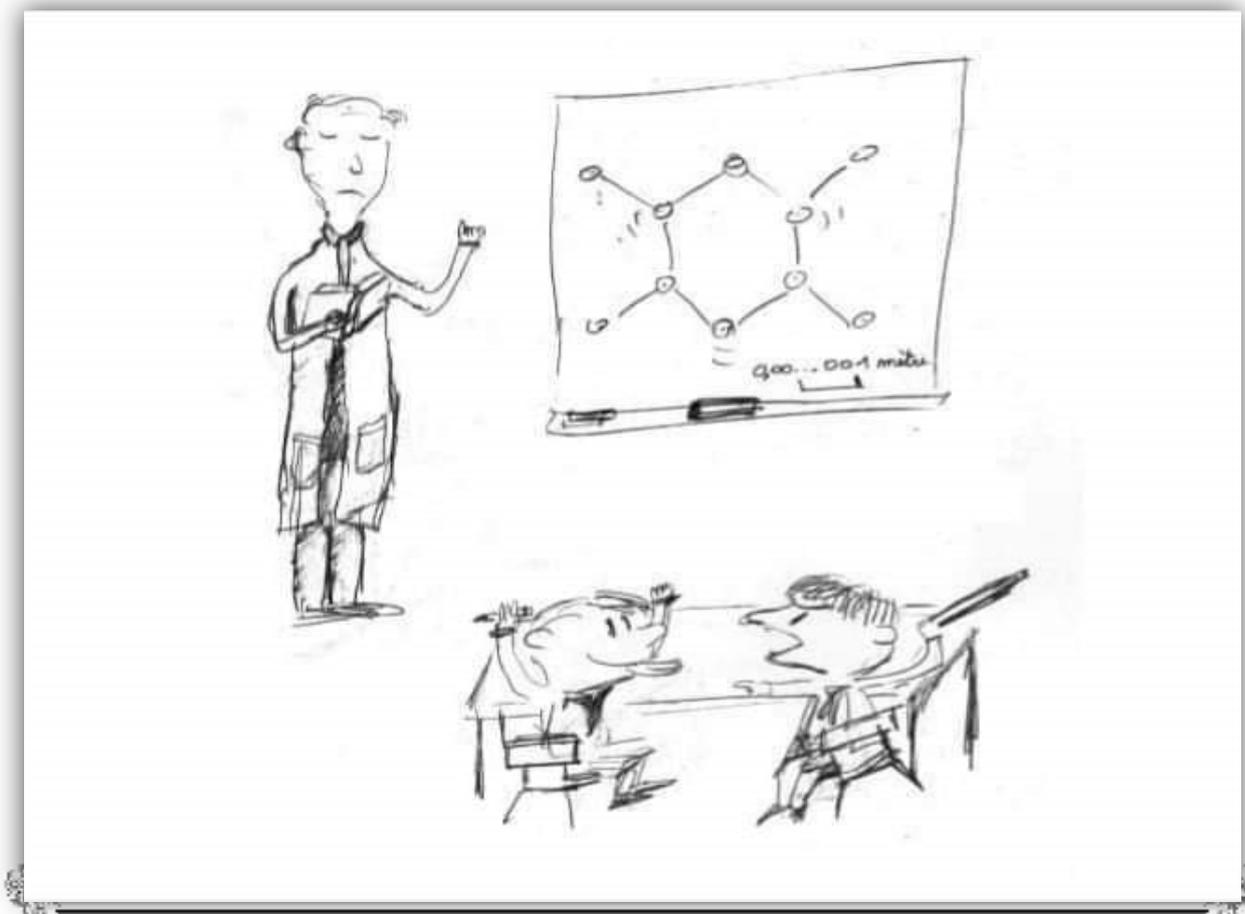
**Présentée par :**  
**MADADI Chahira**

**Devant le Jury composé de :**

<b>Nom et prénom</b>	<b>affiliation</b>	<b>qualité</b>
<b>MAHTOUT SOFIANE</b>	<b>physique</b>	<b>Président de juré</b>
<b>REZOUALI KARIM</b>	<b>physique</b>	<b>Examineur</b>
<b>BOUFALA Khaled</b>	<b>physique</b>	<b>Encadreur</b>

**Année universitaire 2020/2021**

Etude des propriétés électroniques et magnétiques de nonorubon de carbone avec code siesta



**Madadi chahira**

## **Remerciements**

*« Louange à Allah qui nous a guidés à ceci. Nous n'aurions pas été guidés, si Allah ne nous avait pas guidés »*

**[ Sourate 7. Al Araf verset 43 ]**

**Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mon encadreur Monsieur K. BOUFALA pour m'avoir dirigé tout au long de la réalisation de ce travail. Ses orientations, ses encouragements, sa compréhension, sa disponibilité constante m'ont été d'une précieuse aide.**

**Je tiens à remercier également tous mes enseignants pour leurs bonnes orientations et pour leur aide précieuse.**

**Je tiens à remercier également tous les étudiants de physique de matériaux de département de physique de l'université A.MIRA-BEJAIA.**

## Dédicace

*Je dédie ma remise de diplôme et ma joie à :  
Mes très chers parents qui m'ont toujours aidé soutenu et  
encouragé tout ou long de mes études.  
Que dieu les protège et les garde à mes côtés pour une  
longue vie.*

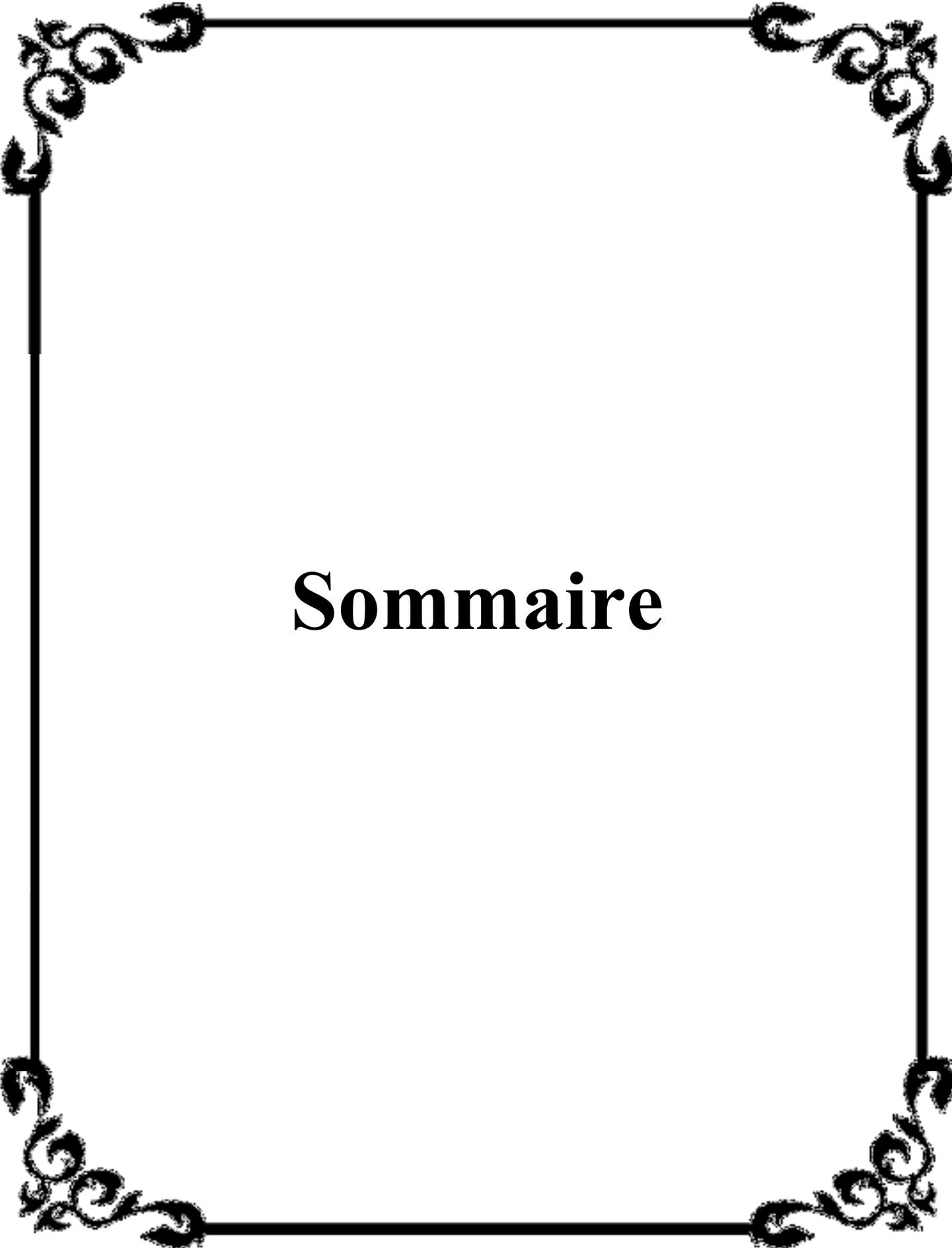
*Et je dédie spécialement ce travail à mes chers grands  
parents Aissa et Mohand Ali qui dieu les accueille dans son  
vaste paradis qui étaient toujours à mes côtés et m'ont  
soutenu dans la vie ; je souhaite qu'ils soient avec moi ce  
jour-là.*

*Je dédie aussi ce modeste travail à  
ma grande mère*

*Mon homme Bara mabrouk qui a partagé avec moi tous  
les moments d'émotion lors de la réalisation de ce  
travail il m'a chaleureusement supporté et encouragé  
tout ou long de mon parcours.*

*Ma petite fille Éline Nadjema qui est la raison de mon  
insistant*

*Mes frères Azouz et Samir  
Mes sœurs Saliha Nadjat et Karima  
Ma cher sœur siham et son mari mabrouk  
Pour leurs soutiens moral et leurs conseils précieux tout  
au long de mes études.  
Et toute ma famille, mes collègues et mes amis.*

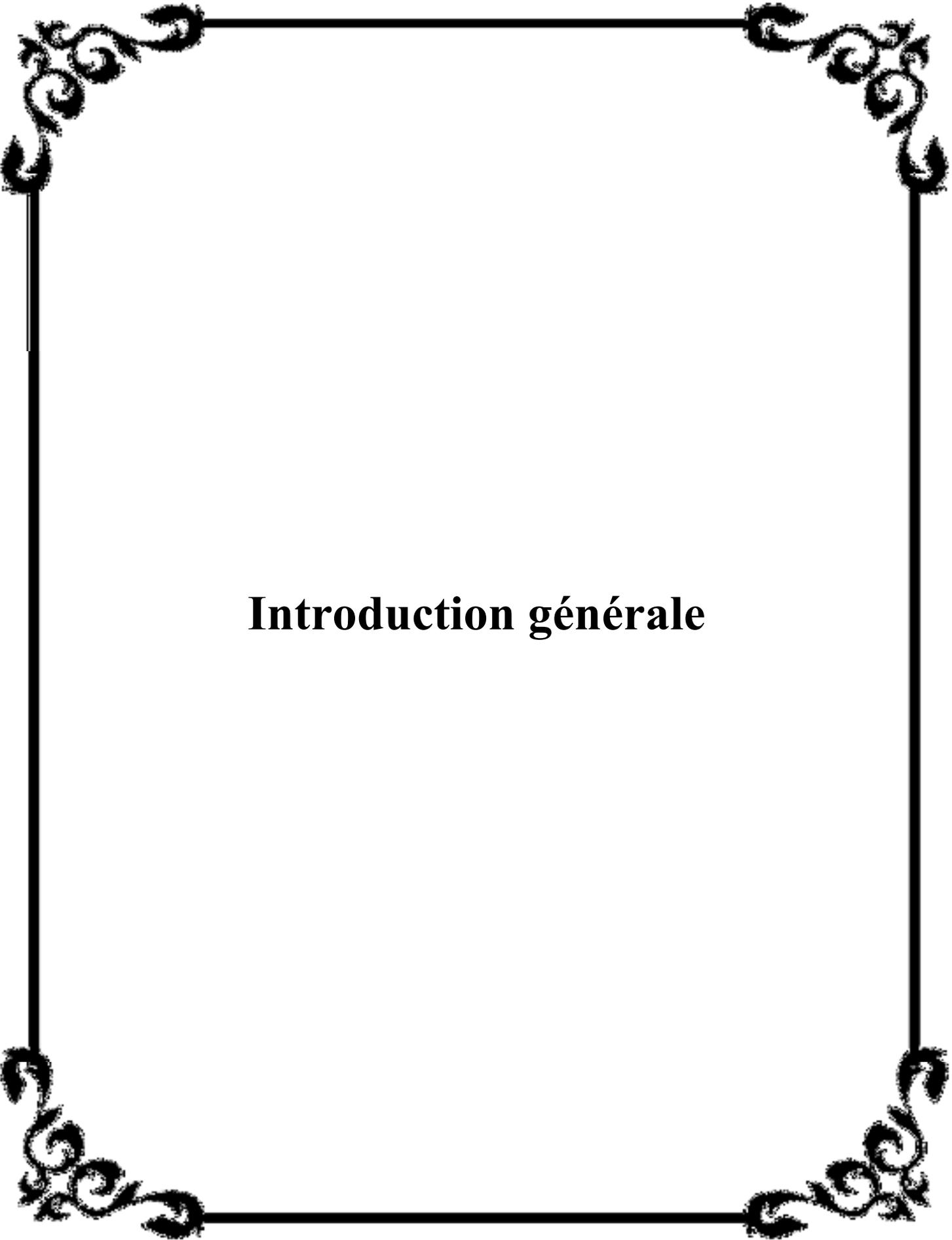


# Sommaire

## Sommaire

Page	Les titres
-	<b>Dédicace</b>
-	<b>Remerciement</b>
<b>08</b>	<b>Introduction générale</b>
-	<b>Chapitre 01 : Etudes Bibliographiques sur le graphène et nanorubans de Carbone</b>
11	<b>Titre 01</b> : aperçu historique sur le graphene
12	<b>Titre 02</b> : structure cristallographique du graphène
14	<b>Titre 03</b> : laissons chimique et structure atomique du graphène
14	<b>Titre 04</b> : structure de bandes d'énergie du graphène idéale
15	<b>Titre 05</b> : structure de bande électronique du graphène
17	<b>Titre 06</b> : Conclusion sur le graphène
18	<b>Titre 07</b> : les nanorubans de carbone
18	7.1. ruban de carbone de type armchaire
20	7.2. ruban de carbone de type armchaire
20	<b>Titre 08</b> : propriétés électroniques
21	<b>Titre 09</b> : Dopage de graphène
22	<b>Titre10</b> : quelques applications technologiques des nanorubans
22	10.1. Dans le domaine de l'électronique
22	10.1.1. Transistor à effet de champ
27	Conclusion
-	<b>Chapitre 02 : Formalisme théorique et code de calcul Siesta</b>
29	Introduction
30	<b>Titre 01</b> : Equation de Schrödinger
31	<b>Titre 02</b> : Approximation adiabatique
32	<b>Titre 03</b> : Approximation de Hartree
33	<b>Titre 04</b> : Approximation de Hartree- Fock
34	<b>Titre 05</b> : Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)
36	5.1. Equation de Kohn-Sham
38	<b>Titre 06</b> : La fonctionnelle d'échange et de corrélation
38	6.1. L'approximation parla densité locale (LDA)
39	6.2. Approximation du Gradient Généralisé(GGA)
40	<b>Titre 07</b> : La méthode des pseudopotentiels
41	7.1. Construction d'un pseudopotentiel
41	7.2. Pseudopotentielsà normes conservées
42	<b>Titre 08</b> : Correction non linéaire du cœur
43	<b>Titre 09</b> : Aperçu sur le code siesta
44	9.1. Exécution du code siesta
45	9.2. Les pseudopotentiels
45	9.3. Fichier d'entrée
45	9.4. Base utilisée par Siesta
47	9.5. Relaxation de la géométrie
47	conclusion
-	<b>Chapitre 03 : Résultats et discussion</b>
49	Introduction

49	<b>Titre 01</b> : Optimisation des paramètres de calcul
51	<b>Titre 02</b> : Etude du graphène
52	<b>Titre 03</b> : Etude du graphène dopé avec un atome de fer
52	3.1. Propriétés structurelles
54	3.2. Propriétés électroniques
55	3.3. Propriétés magnétiques
56	<b>Titre 04</b> : Etude du nanoruban de carbone de type armchair
57	4.1. Propriétés structurelles
57	4.2. Propriétés électroniques et magnétiques
58	<b>Titre 05</b> : Etude du nanoruban de type armchair dopé avec l'atome de fer
58	5.1. Propriétés électroniques
59	5.2. Propriétés magnétiques
60	<b>Titre 06</b> : Nanoruban de carbone dopé avec deux atomes de Fe
60	6.1. Cas non magnétique
60	6.1.1. Propriétés électroniques
62	6.2. Cas magnétique
62	6.2.1. Propriétés structurelles
62	6.3. Propriétés électroniques et magnétiques
64	6.4. Cas du magnétisme non colinéaire
64	<b>Titre 07</b> : Dopage avec trois atomes de fer
64	7.1. Cas non magnétique
64	7.1.1. Propriétés structurelles
64	7.1.2. Propriétés électroniques
66	7.2. Etude du cas magnétique
67	7.2.1. Structure géométrique et propriétés magnétiques
67	Conclusion
70	<b>Conclusion général</b>
73	<b>Références bibliographique</b>



# **Introduction générale**

## **Introduction générale :**

Depuis l'antiquité, les structures carbonées des systèmes à trois dimensions comme le graphite et le diamant, étaient connues et utilisées dans l'alchimie et aussi dans divers domaines de la vie quotidienne. Ces matériaux sont connus ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques, le défi consiste alors à trouver des structures dérivées qui en principe possèdent des propriétés nouvelles qui seront candidates à d'autres applications. Depuis quelques des structures à base de carbone à faible dimensions (une et deux dimensions) ont été élaborées et restent stables dans les conditions ambiantes. En effet, le graphène est un l'un des matériaux qui a intéressé les chercheurs depuis quelques dizaines d'année, à cause de ses propriétés nouvelles et qui offrent l'opportunité aux chercheurs de l'exploiter dans plusieurs domaines, à savoir, en électronique et aussi à cause de ses propriétés mécaniques performantes qui facilite son utilisation. Par ailleurs, d'autres structures à une dimension sont explorées et il se trouve qu'elles possèdent beaucoup de propriétés nouvelles qui sont absentes dans les matériaux qui ont une dimension élevée. Parmi ces matériaux, on cite, les nanorubans et les nanotubes. Ajouté à cela, les systèmes sans dimension comme le fullerène (molécules de 60 atomes) utilisée comme cage pour encapsuler d'autres molécules. Notre travail consiste à étudier l'une de ces structures qui est les nanorubans de type armchair dopés avec les atomes de fer. Le choix de ces structures a deux principaux objectifs, le premier est pédagogique, il permet à l'étudiant de s'initier dans le domaine de simulation atomistique sur un code bien connu qui le « siesta » afin de compléter sa formation de master et le préparer pour faire des travaux de recherche dans ce domaine, le deuxième objectif, est d'étudier le comportement de ces système qui sont semi-conducteur à l'état pur, de voir l'effet des atomes de fer sur les propriétés électroniques, structurelles et magnétiques. Nous avons donné une attention spéciale à l'effet du couplage des spins atomiques des atomes de fer en tenant compte du cas spins non colinéaires.

Ce mémoire est structuré en plusieurs parties dans ce qui suit. Le rapport commence par une introduction générale, qui donne un aperçu général sur le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire. Les notions de base liées aux systèmes étudiés sont reportées dans le premier chapitre. En effet, la première partie du chapitre est réservée aux propriétés des systèmes à base de carbone à une et deux dimensions, et dans la deuxième partie, nous avons donné et expliqué certaines applications en se basant sur d'autres travaux sur des système similaires. Ce chapitre est utile pour situer le travail et justifier l'importance et notre motivation pour le choix des systèmes.

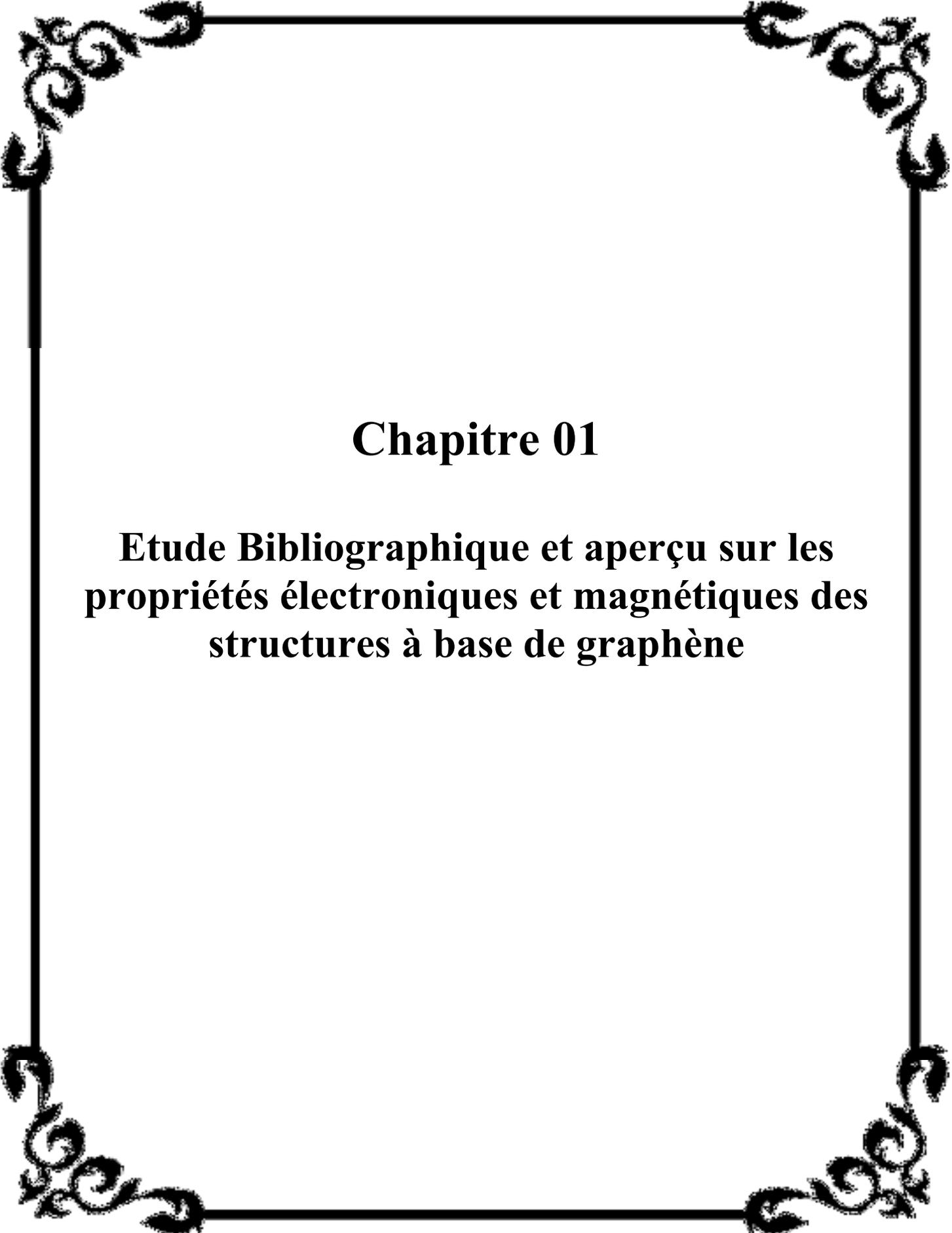
Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté, le formalisme théorique lié à la théorie de la fonctionnelle de densité et la deuxième partie du chapitre est réservée à la présentation de quelques notions sur le code de calcul « siesta » où, nous avons expliqué brièvement le fonctionnement et la fixation des paramètres utilisés dans nos calculs.

Dans le troisième chapitre, nous avons exposé les résultats obtenus avec pour tous les systèmes. Dans cette partie, nous avons donné une interprétation aux différents résultats obtenus en se basant sur les notions de base de la physique du solide.

En effet, le travail de simulation est structuré en deux parties principales, dans la première partie, nous avons étudié les propriétés du graphène afin de comparer aux résultats des autres parties. La deuxième série de calculs concerne, l'étude des nanorubans de type

armchaine à l'état pur et avec différents taux de dopage avec les atomes de fer, où, nous avons considéré le cas magnétique et non magnétique, afin de voir l'effet du magnétisme sur les structures géométriques et aussi sur les propriétés électroniques à travers la structure de bandes.

Le travail se termine par une conclusion générale



# **Chapitre 01**

**Etude Bibliographique et aperçu sur les propriétés électroniques et magnétiques des structures à base de graphène**

## ***1. Aperçu historique sur le graphène***

Le graphène est constitué d'une monocouche d'atomes de carbone disposée en nid d'abeille. Ce matériau fut étudié théoriquement pour la première fois en 1947 par P. R. Wallace [1, 2]; c'est une étude théorique de la structure électronique d'un réseau bidimensionnel, où il a montré théoriquement la possibilité de l'existence du graphène avec une structure stable. Malheureusement ses travaux s'arrêtent à ce stade, car à l'époque plusieurs études interdisent la possibilité de l'existence des systèmes cristallographiques bidimensionnels y est compris le graphène. En effet, le théorème de Mermin Wagner a montré que ces matériaux ne sont pas stables [3].

La situation reste inchangée jusqu'à l'année 2004, où deux physiciens et leur équipe [4, 5] ont réussi à isoler un seul plan atomique du graphite dit « le graphène ». Ce plan atomique est obtenu par une méthode simple et reste stable et garde sa géométrie plane dans les conditions normales.

Après sa découverte, le graphène a immédiatement attiré l'attention de beaucoup de chercheurs. Il présente des propriétés électroniques uniques et joue un rôle crucial dans une future génération de composants électroniques révolutionnaires, son seul handicap est lié à son gap fermé qui le rend inutilisable dans les jonctions. Cependant, son spectre à gap fermé le rend impropre à l'application directe comme semi-conducteur. L'une des façons de contourner ce problème consiste à diminuer sa dimension de deux à une dimension pour avoir ce qu'on appelle les nanorubans de carbone ou de graphène, l'autre méthode est le dopage avec des atomes bien choisis. Le dopage conduit à la modification de la structure géométrique et électronique de ces systèmes.

Dans le cas des systèmes unidimensionnels, les propriétés électroniques et magnétiques dépendent principalement de la largeur du nanorubans et de la configuration géométrique des bords (types de nanorubans). On constate alors une bonne amélioration dans le domaine de l'industrie électronique.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique sur quelques travaux liés aux systèmes à base de graphène, ensuite sur les nanorubans de carbone de type armchair purs et dopés avec différents atomes. Ici dans ce travail, nous avons choisis d'étudier des nanorubans de carbone dopés avec les atomes de fer, afin de voir d'une

Part, l'évolution de la structure électronique et d'autre part étudier le magnétisme du fer et le couplage qui existe entre les spins des différents sites atomiques dans un cadre plus général, celui du magnétisme non colinéaire. Nous avons donné une attention particulière à l'effet du dopage sur la structure géométrique du système (graphène-Fe). Le choix des nanorubans de carbone de type armchair est motivé par le fait que ces systèmes sont semi-conducteurs et l'énergie du gap dépend uniquement de la largeur. Par ailleurs, les atomes de fer vont favoriser le comportement métallique et en fonction des positions choisies des atomes de fer, le comportement électronique et magnétique change d'une manière significative.

## 2. Structure cristallographique du graphène

Le graphène, du point de vue théorique, est un système électronique bidimensionnel parfait. En effet, n'étant composé que d'une seule couche atomique, la dynamique des porteurs de charge est donc nécessairement confinée dans un système d'épaisseur infiniment petite. Les liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons covalentes hybridées  $sp^2$  avec une distance interatomique  $a = 1.42\text{\AA}$ . En effet, l'hybridation  $SP^2$  provient du recouvrement des orbitales  $2S$ ,  $2P_x$  et  $2P_y$  conduisant à la formation de trois orbitales moléculaires de même énergie. Le fait que l'orbitale  $2P_z$  ne participe pas à cette hybridation donne le caractère bidimensionnel du graphène. En effet, dans le plan  $oxy$ , chaque atome est lié à trois atomes voisins par des liaisons covalentes.

La structure cristallographique du graphène est composée d'une maille élémentaire formée par les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  avec deux atomes par maille. Les vecteurs de base sont :

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

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

- $\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$
- $\vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$

- $\vec{\delta}_3 = a(-1,0)$

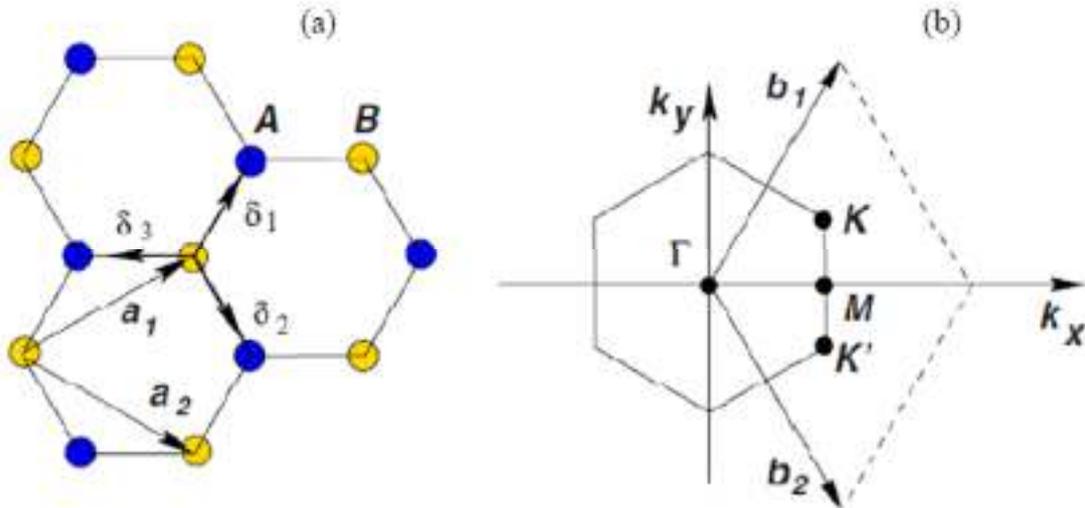
Du point de vue de l'espace réciproque, les vecteurs de base sont :

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

Ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin

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

Avec  $|\Gamma K| = |\Gamma K'| = 4\pi/3a\sqrt{3} \approx 1.7A^{-1}$

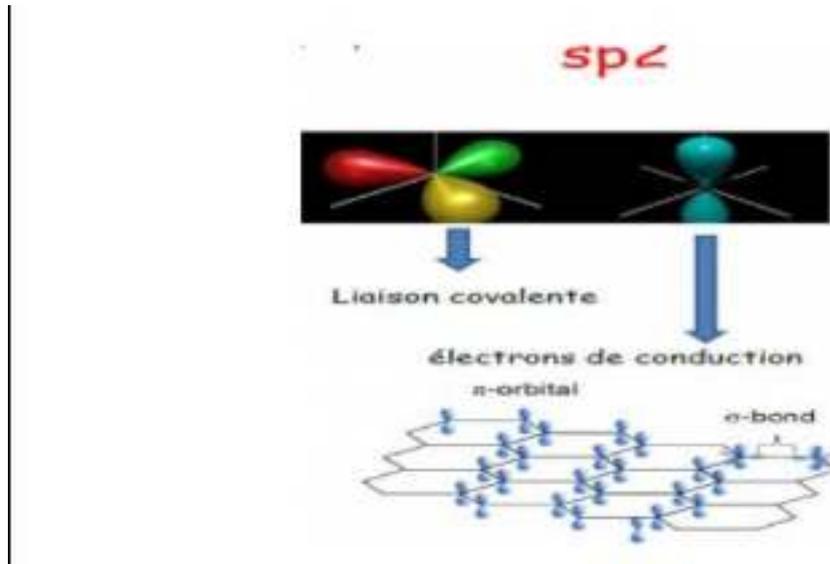


**Figure 1-1** : réseau direct et réseau réciproque du graphène [6].

### 3. Liaisons chimiques et structure atomique du graphène

Les atomes de carbone dans le graphène présentent trois liaisons de valence  $sp^2$  qui résultent de l'hybridation des orbitales  $2s, 2p_x$  et  $2p_y$  dans le plan du graphène. Les orbitales libres  $p_z$ , contenant le dernier électron de valence sont orientées perpendiculairement à ce plan et forme des liaisons pi avec les atomes plus proches voisins. En effet, le recouvrement latéral de ces orbitales avec celles des atomes plus proche voisins conduit à la formation des liaisons liantes et anti-liantes de type  $\pi$ . Dans ce cas la relation de dispersion des électrons est décrite par la méthode dite des liaisons fortes, incorporant juste les interactions avec les premiers proches voisins. Cette approche est

bien justifiée, du fait que les électrons de l'orbitale Pz sont fortement liés à l'atome et faiblement liés aux atomes voisins (figure 1-2).



**Figure 1-2** : Hybridation des atomes de carbone dans le graphène

#### 4. Structure de bandes d'énergie du graphène idéale

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

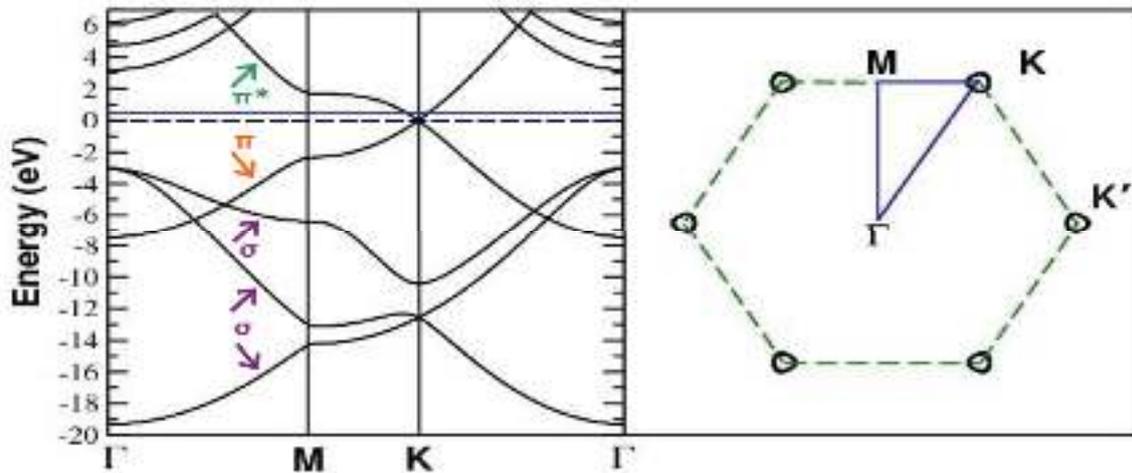


Figure 1-3 : structure de bande de graphène obtenu par le calcul ab initio [9].

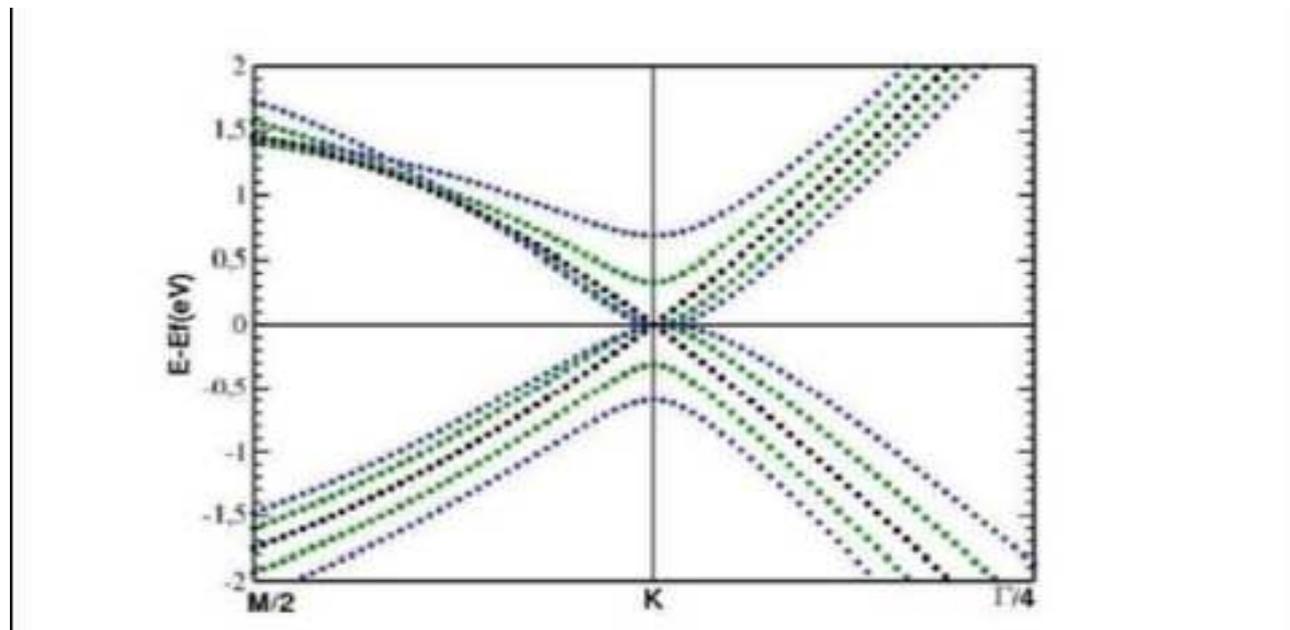


Figure 1-4: Comparaison des structures de bandes calculées ab-initio du graphène (points noirs), du biplan de graphène (carrés verts) et du graphite (points bleus) à proximité du point K et au voisinage du niveau de Fermi.[10]

## 5. Structure de bande électronique du graphène

Les atomes de carbone présentent trois liaisons de valence  $\sigma$  hybridées  $sp^2$  dans le Plan du graphène. Les orbitales libres  $P_z$ , contenant le dernier électron de valence sont perpendiculaires à ce plan vont créer des orbitales moléculaires liantes et anti-liantes ( $\pi$  et

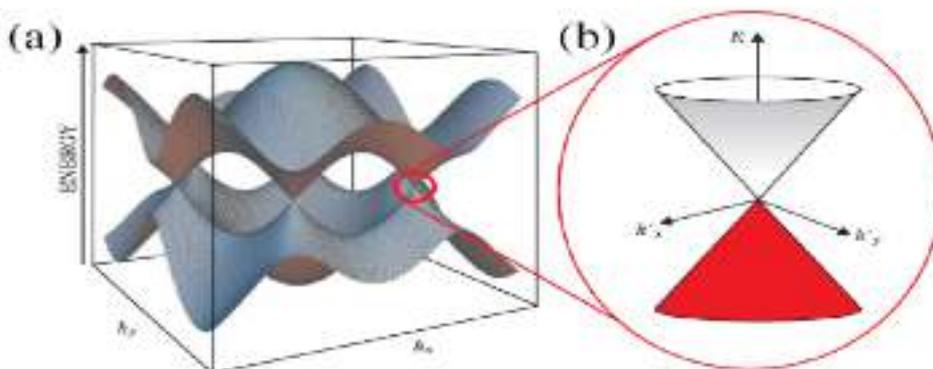
$\pi^*$ ) avec les atomes les plus proches. Le calcul par liaisons fortes des orbitales Pz prévoit le point de Dirac (gap nul). Les propriétés électroniques du graphène, du moins à basse énergie, découlent de ces liaisons. La structure de bande électronique du graphène peut être calculée de manière simple en utilisant la méthode dite des liaisons fortes par P. R. Wallace en 1947 [1]. On définit  $\gamma_0$ , l'intégrale du recouvrement entre les orbitales pz des atomes plus proches voisins. Les propriétés électroniques du graphène sont données par l'équation de dispersion ci-dessous.

$$E \pm (k_x, k_y) = \pm \gamma [3 + 4 \cos(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}) \cos(\frac{k_y a}{2}) + \cos(k_y a)]^{\frac{1}{2}}$$

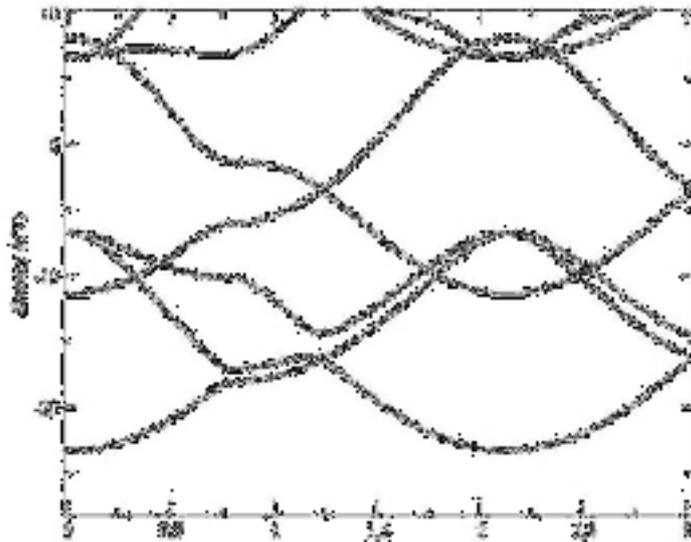
Avec  $\gamma = 2.7 \text{ eV}$

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

La structure de bande électronique du graphène est présentée sur les figures 1-5 et 1-6 qui 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 la bande au voisinage des points K



**Figure 1-5 :** (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. [7,8].



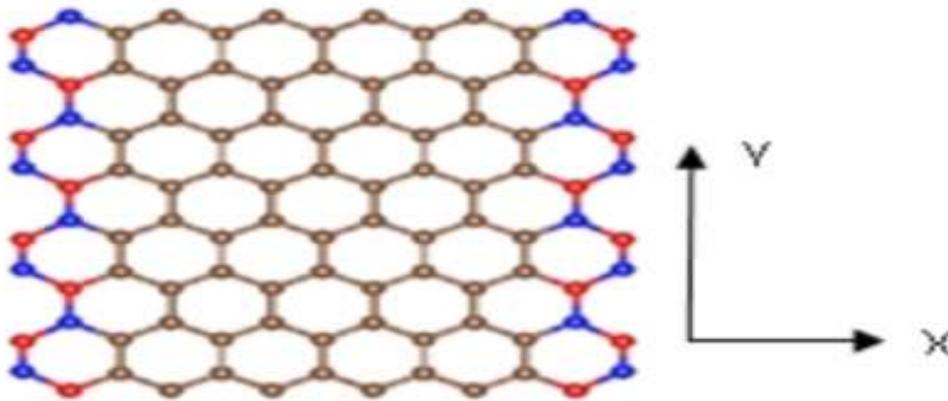
**Figure 1-6 :** Structure de bandes du graphène obtenue avec le code siesta [6].

## 6. Conclusion sur le graphène

En résumé, le graphène est considéré comme un matériau miraculeux, alors qu'il n'est constitué que d'une seule couche atomique de carbone arrangé en hexagonal. Il s'avère que ce type de matériaux (systèmes à base de graphène) possède des propriétés électriques meilleurs que celles du cuivre et celles du silicium et aussi une résistance mécanique à la rupture beaucoup plus importante que celle de l'acier, ce qui fait de lui un excellent candidat pour une armada d'applications dans divers domaines. En effet, il est utilisé principalement dans l'électronique et permet la conception d'ordinateurs plus légers avec une performance optimale, ajouté à ça son utilisation dans les lasers, dans l'élaboration de cellules photovoltaïques et même dans les ordinateurs quantiques. Bien évidemment, les propriétés du graphène sont améliorées avec le dopage et aussi en réduisant sa dimension à 1 pour obtenir les nanotubes et les nanorubans qui ont des propriétés nouvelles et absente dans le graphène. Dans le paragraphe suivant, nous allons aborder les nanorubans de carbone et quelques propriétés connues.

## 7. Les nanorubans de carbone

Le nanorubans 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 dans le graphène. Selon la direction choisie, on peut parler de plusieurs types de nanorubans, à savoir, le type armchaire, zigzag et autres qui sont classés selon la configuration géométrique des bords. Ci-dessous les structures géométriques de nanorubans armchaire et zigzag.



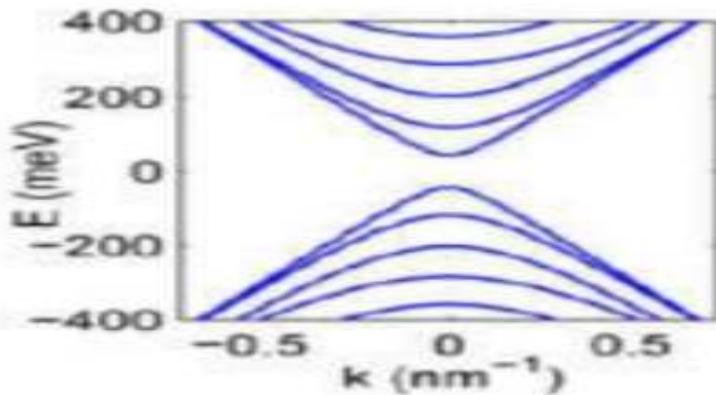
**Figure 1-7** : Nanorubans de type armchaire (infini suivant oy) et nanoruban de type zigzag (suivant ox). Les atomes en blue et rouge représentent uniquement la forme des bords.

Sur la figure 1-7, si on prend la direction oy comme direction de symétrie de translation et la largeur suivant ox est fixe, on parle alors de nanoruban de type armchaire. Le type zigzag correspond à situation inverse.

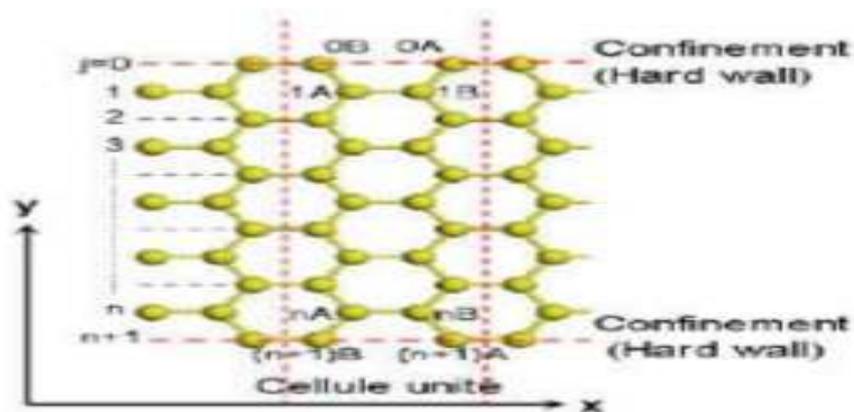
### 7.1. Ruban de carbone de type armchaire

Les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [11, 12] montrent que les nanorubans de carbone de type armchaire sont semi-conducteur avec une énergie de gap proportionnelle à l'inverse de la largeur du nanoruban [13] pour s'annuler à une largeur largement suffisante et converger vers le cas du graphène avec un gap fermé. Des études expérimentales sur les nanorubans de graphène à orientation contrôlée des bords ont été fabriquées par lithographie en utilisant le microscope électronique à

balayage. Les résultats montrent qu'il existe des écarts d'énergie de l'ordre de 0.5 eV pour un nanoruban de carbone de type armchaire de 2.5nm de largeur comme le montre la figure ci-dessous.



**Figure 1-8 :** Structure de bandes d'énergie obtenue pour un nanoruban de type armchaire [14]



**Figure 1-9 :** Structure d'un ruban armchaire avec les deux sous-réseaux A et B. La largeur du ruban est L. Toutes les cellules unitaires contiennent N atomes de type A et B. [15]

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

En effet, la distorsion qui affecte la longueur des liaisons de carbone et les effets dus aux interactions avec les atomes voisins d'ordres supérieurs modifient les propriétés

électroniques des nanorubans de type "armchaire". Des termes supplémentaires doivent être pris en compte dans le modèle des liaisons fortes pour s'accorder aux simulations ab-initio.

## 7.2. Ruban type zigzag

Les nanorubans de type zigzag sont différents de ceux de type « armchaire ». Les premiers ont un comportement métallique avec un recouvrement des bandes de conduction et de valence au voisinage du niveau de Fermi. Il y a à souligner que ces nanorubans sont magnétiques avec un couplage antiferromagnétique entre les moments magnétiques des atomes de carbone. Le moment est maximum au niveau et diminue progressivement en allant vers le centre du nanoruban.



**Figure (1-10)** : Structure de bande 1D pour un nanoruban de type zigzag (15 atomes), obtenu par simulation avec le code siesta [13].

## 8. 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.

## 9. Dopage de graphène

Dans certains cas, et malgré la haute conductivité du graphène, le gap nul constitue un problème pour la conception de jonctions qui seront utilisées dans diverses applications en électronique. Il faut donc trouver un moyen pour ouvrir le gap. 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 dans la structure de base qui va conduire 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, de faire un dopage avec les atomes de fer et plusieurs structures géométriques avec des combinaisons différentes seront étudiées. Dans ce mémoire nous avons limité l'étude aux nanorubans de type armchair car ils sont semi-conducteurs et l'introduction du fer va améliorer et diversifier les propriétés électroniques du fait du caractère métallique du fer d'une part et d'autre part et du fait que le fer possède le moment magnétique atomique le plus élevé va augmenter le moment des atomes voisins avec un couplage antiferromagnétique. Par ailleurs, nous voyons la stabilité de la structure géométrique en introduisant le fer qui sera utile pour être utilisée comme support d'adsorption de certaines molécules. En effet, il a été montré par plusieurs études [16, 17, 18,19] que les molécules comme CO, CO<sub>2</sub> et autres molécules qu'elles ne sont pas stables sur la surface du graphène ou les nanorubans, en introduisant des atomes de fer en substitution à la place du carbone garantit une bonne cohésion de ces molécules et contribue à un changement visible des propriétés électronique et magnétiques en présence de ces molécules et aussi par la variation des propriétés du transport (conductivité électrique). Ce genre de système est utilisé pour la conception de détecteurs de molécules très sensible. Le choix du fer est motivé aussi par la présence de la couche 3d qui va conduire à un transfert de charge avec la couche 2p du carbone.

Dans ce travail et étant donné que tous les sites du nanoruban sont équivalents, nous allons faire la substitution des atomes de fer et étudier par la suite la stabilité, les propriétés

électronique et aussi les propriétés magnétiques en étudiant les interactions des différents moments magnétiques des sites atomique (Fe-Fe), (Fe-C) et (C-C).

## **10. Quelques applications technologiques des nanorubans**

### **10.1. Dans le domaine de l'électronique**

L'objectif principal recherché est la miniaturisation des composants électroniques à travers l'élaboration de jonction à l'échelle du nanomètre et de la molécule. En effet, le dopage des nanorubans par des atomes bien choisis permet de contrôler les propriétés électroniques sur une zone très réduite de l'espace en faisant varier le type des nanorubans, les atomes dopants et aussi les sites de substitution. Avec cette méthode, on peut obtenir une multitude de matériaux avec des comportements différents. L'assemblage de ces nanorubans permet l'élaboration de jonctions électronique et du coup, des composants électroniques utiles à l'échelle macroscopique dans la fabrication par exemple de disque durs avec une capacité de stockage importante et une vitesse optimale.

Le nanoruban de graphène est constitué d'un fil électrique de largeur nanométrique et de longueur finie mais suffisamment longue pour être approximée par un nanoruban infini comme le prédit la théorie. Avec une technique avancée de pointe, on arrive à tailler des nanorubans de tailles différentes pour graver les circuits électroniques.

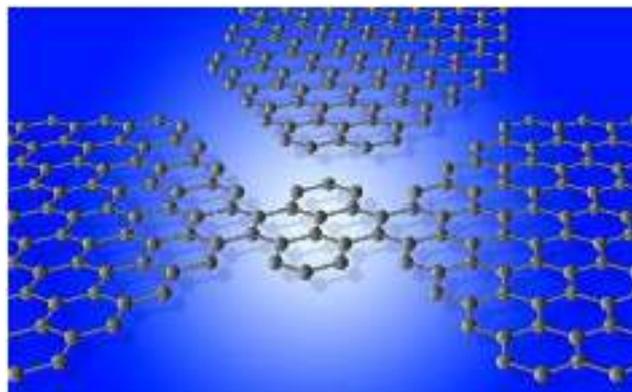
Le graphène et les systèmes à une dimension à base de graphène ont le potentiel de remplacer le silicium, qui est à la base de l'électronique actuelle.

#### **10.1.1. Transistor à effet de champ**

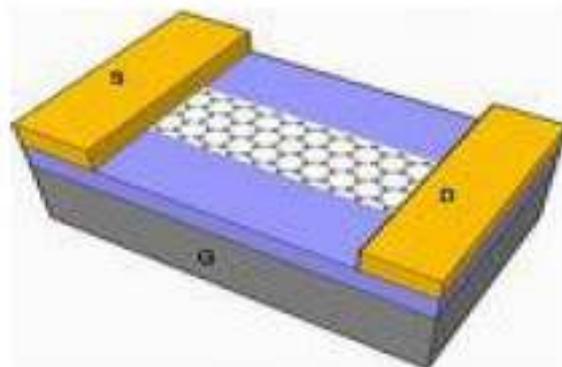
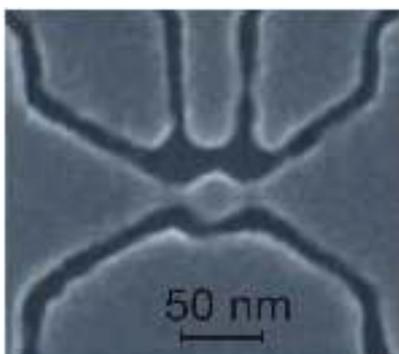
L'une des applications est la conception des transistors à effet de champs (MOSFET). Un transistor à effet de champs est unipolaire et le principe de son fonctionnement est basé sur l'action d'un champ électrique, utilisé pour le contrôle des porteurs de charge (électrons ou trou). Cela se fait par la variation d'un champ électrique. Il est composé de trois points principaux : la grille (G), le drain (D) et la source (S).

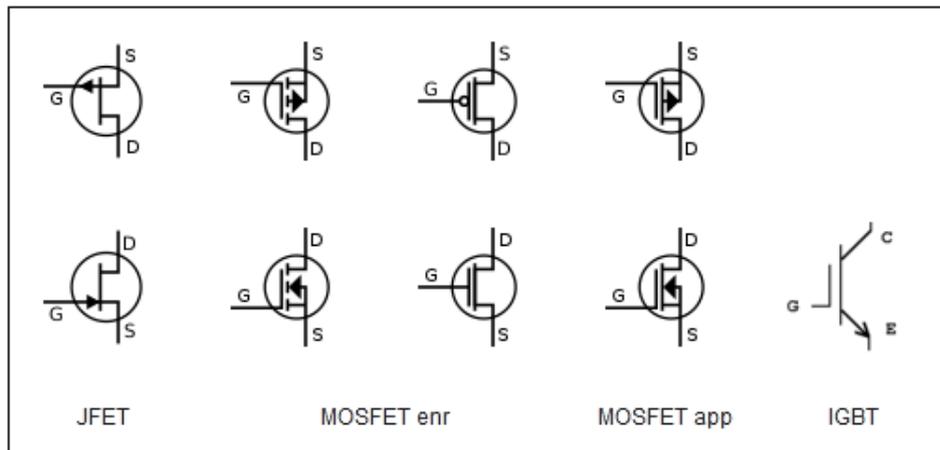
Le rapport :  $g = \frac{I_{DS}}{U_{GS}}$  appelé, « transconductance » qui est l'inverse de la résistance, cette valeur donne une estimation du gain du transistor et plus cette valeur est plus le transistor est performant.

Le transistor le plus petit au monde comme l'illustre la figure ci-dessous a une largeur de 10 atomes, une épaisseur d'un seul atome, alors que, le transistor le plus petit fabriqué à base de silicium ne devrait pas aller en dessous de 10 nanomètres, c'est-à-dire, au moins constitué de 30 atomes. La taille ne constitue pas le seul défi, mais il y a aussi, la conductivité des nanorubans qui 100 fois supérieur à celle du silicium et cela est dû à la densité élevée de porteurs comparé au silicium. De ce fait on pourra avoir des composants électroniques rapides, très économiques en énergie avec un coût raisonnable et bien sûr avec une densité de stockage très importante.



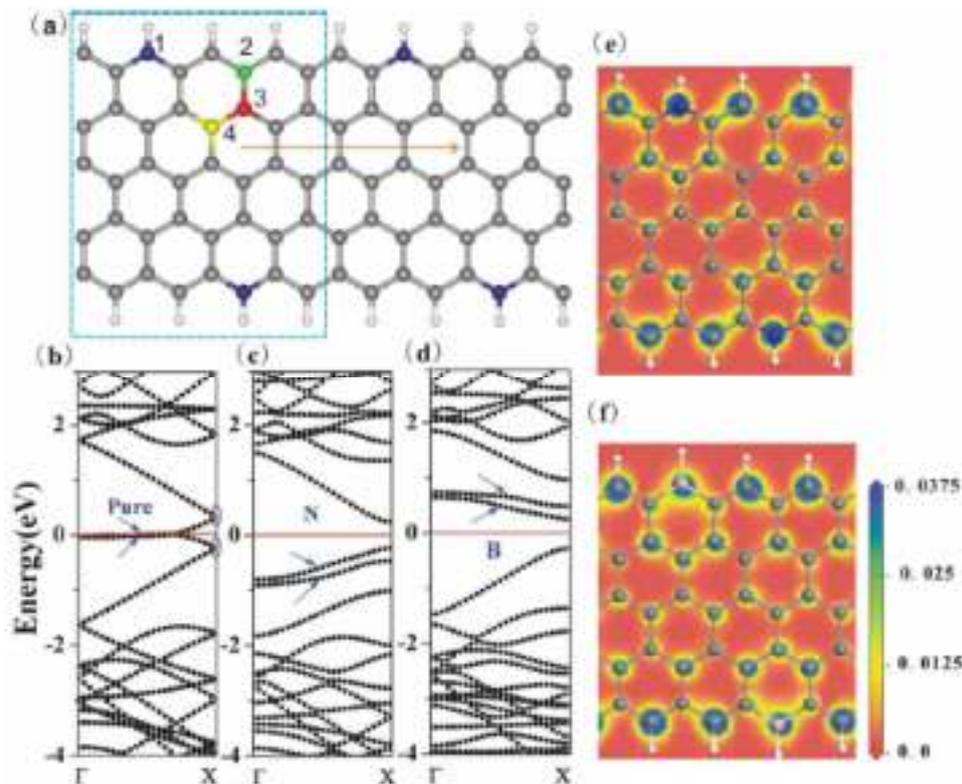
**Figure 1-11** : illustration d'une jonction qui représente un transistor à effet de champs.





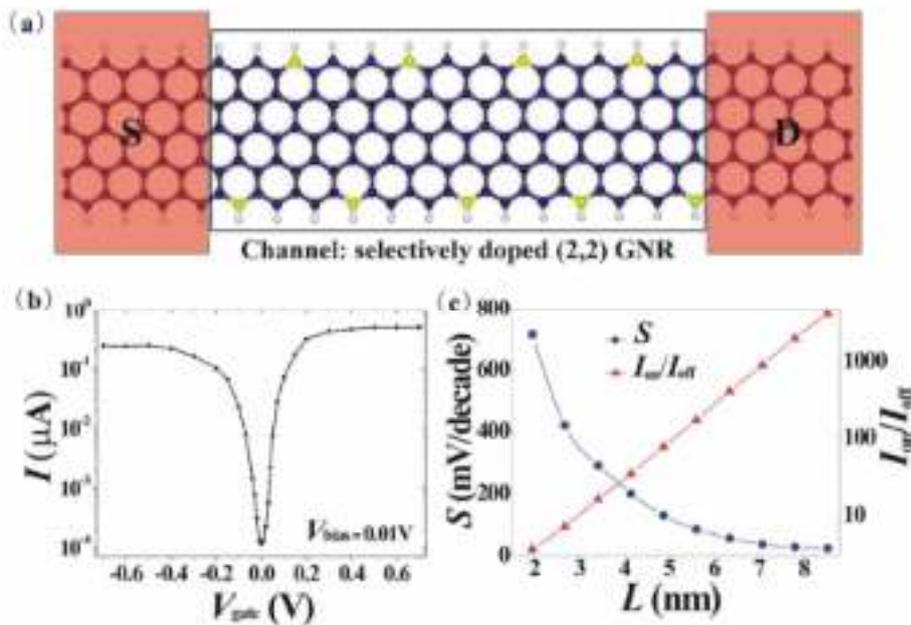
**Figure 1-12 :** Illustration d’une jonction à l’échelle nanométrique (à gauche). La figure de droite représente un transistor à effet de champs, la figure du dessous représente le schéma électronique [20].

Dans la référence [21], sur le principe de fabrication des transistors à effet de champ (FET) par une sélection des atomes en substitution, à savoir l’azote et le bore. Ce travail n’est exactement lié au notre mais le même principe est utilisé. Dans un premier temps, ils ont étudié la relation qui existe entre le comportement électronique d’un nanoruban de type armchair dopé avec l’azote puis avec le bore comme le montre la figure ci-dessous (figure 1-13).



**Figure 1-13** : Nanoruban de carbone de type zigzag dopé avec les atomes de d'azote et de bore placés dans trois différentes positions (1, 2, 3 et 4) [21].

Dans ce travail [21], un exemple de l'importance du dopage ainsi que l'emplacement de l'atome dopant qui a un effet sur les propriétés électroniques globales du nanoruban. Sur la figure 1-13 (b), on voit bien les structures de bandes correspondantes aux différents cas (nature de l'atome et emplacement dans la structure). De gauche à droite, on constate qu'il y a un changement visible. En effet, la première figure illustre un cas de gap fermé, la deuxième est celui d'un semi-conducteur dont le gap est inférieur au troisième cas avec un gap nettement supérieur. Il faut oublier que le dopage avec l'azote et le bore donne lieu à deux semi-conducteurs différents à savoir de type n et de type p, selon le cas. Ces structures seront assemblées pour former le transistor à effet de champs, comme le montre la figure 1-14 ci-dessous.



**Figure 1-14** : schéma explicatif d'un transistor à effet de champ à partir de nanorubans de carbone dopés avec l'azote et le bore [21].

La figure 1-14 (a) montre la structure atomique du principe de conception d'un transistor à effet de champs à partir d'une zone (au milieu avec un dopage à l'azote, au voisinage des bords) limité par deux régions (S) et (D) (qui représentent la source et le drain), ces deux dernières zone utilisées comme cathode sont constitués de deux nanorubans de carbone non dopés. Les atomes placés aux deux bords du nanoruban sont des atomes d'hydrogènes utilisés uniquement pour saturer les liaisons aux deux bords du nanoruban. Dans une étude, il y a lieu de souligner brièvement l'utilisation des nanorubans dopés avec les atomes de fer dans le domaine de la spintronique [22]. Ce nouveau domaine exploite en plus de la charge des électrons, le spin des électrons, ce qui conduit à l'élaboration de nouveau matériaux dont les propriétés dépendent du spin. En effet, on parle d'un semi-métal qui a un comportement semi-conducteur suivant une direction de spin et métallique selon l'autre direction du spin (up et down).

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté d'abord quelques notions liées à ce travail, et après une étude bibliographique concise sur quelques principaux travaux en relation avec les structures à base de graphène, nous avons montré que c'est un domaine d'actualité dans lequel plusieurs applications de pointes émergent à savoir dans le domaine de l'électronique dans la conception des composants plus rapides et plus performants.

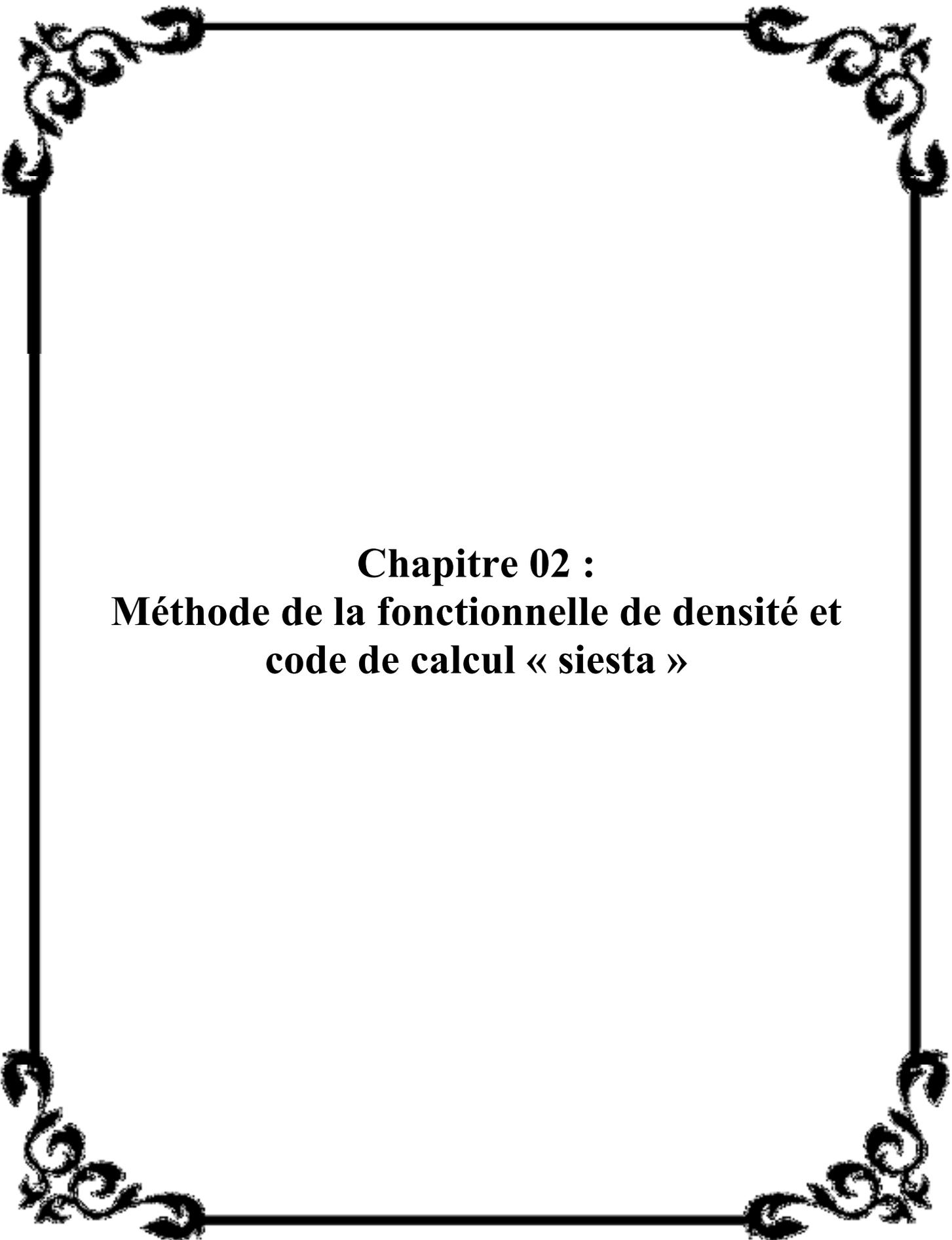
Le travail abordé dans ce mémoire est consacré essentiellement à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des nanorubans de graphène de type armchair dopés avec les atomes de fer. Le choix des atomes de fer comme dopants est motivé par :

1/Placer un atome (Fe) magnétique dans un environnement non magnétique (nanoruban de carbone de type armchair) va conduire à améliorer les propriétés magnétiques et même les propriétés électroniques au niveau l'énergie du gap, du fait le fer est un élément métallique connu (dans la phase massive).

2/Voir l'interaction (couplage magnétique) des atomes de fer avec les plus proches voisins dans le cadre du magnétisme non colinéaire (Interaction des vecteurs de spins atomiques).

3/Etudier la géométrie et la stabilité de chaque structure après relaxation.

Dans la troisième partie du chapitre 1, nous avons montré quelques travaux réalisés dans ce domaine afin d'appuyer l'importance de ce domaine dans le monde.



**Chapitre 02 :**  
**Méthode de la fonctionnelle de densité et**  
**code de calcul « siesta »**

## Introduction

En matière condensée, l'étude des propriétés physiques et chimiques des systèmes composés de plusieurs atomes (atome, molécules, solide etc..) est basé sur deux volets, la méthode expérimentale d'une part qui a permis ces dernières années l'exploration de la matière à l'échelle de l'atome et plus, cela est dû à l'avancé dans l'outil expérimental avec des techniques très avancées, d'autre part, il y a l'avancé dans la théorie à travers plusieurs modèles et aussi dans le domaine de résolution numérique des équations avec des approximations bien construites, et à travers les années plusieurs termes et modèles sont utilisés pour améliorer et affiner les calculs. Par ailleurs, le développement des moyens de calcul à travers la conception d'ordinateurs et de supercalculateurs de plus en plus puissant rend possible des simulations sur des systèmes de tailles importantes avec un grand nombre d'atomes.

Les méthodes numériques sont utilisées pour trouver des solutions numériques approximatives et cela est dû à l'impossibilité de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger pour un système possédant plus de deux électrons, car le seul cas où la solution exacte existe est dans le cas de l'atome d'hydrogène (noyau+1 électron).

Dans ce chapitre, nous allons aborder quelques approximations et à la fin, nous allons expliquer la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

En effet, la résolution des problèmes dit à « N corps » fait recours à des approximations pour simplifier les calculs, avec une bonne approche plus réaliste des systèmes physiques. L'objectif principal recherché en physique du solide consiste à traiter un système composé de  $n$  électrons et  $N$  noyaux. Dans le cas d'un solide, cela nécessiterait la résolution simultanée d'un grand nombre d'équations différentielles.

Méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) a révolutionné le développement du formalisme théorique du calcul. Avec des approximations de plus en plus précises qui permettent dans une certaine mesure de réduire les calculs en gardant une précision acceptable. Le chapitre est structuré en trois principales parties, la première partie sera consacrée à une étude bibliographique sur les méthodes utilisées pour approximer l'équation de Schrödinger. Dans la deuxième partie, nous allons aborder le principe de la théorie de la fonctionnelle de densité et la troisième traitera le code de calcul siesta. Une attention spéciale

est accordée aux deux dernières parties car les calculs sont réalisés avec le code siesta dans le cadre de la DFT.

## 1. Equation de Schrödinger

Dans les calculs de physique du solide, on traite un système composé d'atomes et d'électrons comme des particules microscopique qui nécessite l'utilisation de la mécanique quantique. Pour cela la solution de ce problème doit impérativement passer par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps à l'état fondamental qui a la forme générale suivante :

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

Avec :

E : l'énergie électronique.

$\Psi$  : fonction d'onde du système.

H : Le Hamiltonien d'un système composé de N noyaux et n électrons est donné par l'équation (2) qui s'écrit sous la forme suivante :

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

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

-M et m sont les masses des noyaux et des électrons

-Les trois derniers termes représentent respectivement, l'interaction électrostatique électron-noyau, et l'interaction électrostatique répulsive électron-électron (potentiel de Hartree) et l'interaction noyau-noyau.

Sous forme simplifiée, on écrit :

$$H = T_n + V_{n-n} + T_e + V_{ee} + V_{e-n} \quad (3)$$

$T_n$  : énergie cinétique des noyaux.

$T_e$  : énergie cinétique des électrons.

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

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

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

La résolution analytique ou numérique de l'équation de Schrödinger sous la forme (2) est impossible à cause d'une part de la présence du terme  $1/r_{ij}$  et d'autre part par le nombre important de noyaux et d'électrons. A ce stade, il est impossible de résoudre cette équation sans d'autres approximations.

## 2. Approximation adiabatique

C'est une idée avancée par Born- Oppenheimer Approximation [23] dans laquelle il néglige l'énergie cinétique des noyaux et considère les noyaux comme fixe avec une énergie potentielle constante. Cette approximation est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons et que ces derniers voient le noyau fixe. En effet, la masse du proton (ou du neutron) est 1800 fois supérieure à celle de l'électron, ce qui veut dire que la mobilité des électrons est très élevée comparée à celle des noyaux. Avec cette approximation, on arrive à réduire considérablement le nombre d'équations et le couplage noyau-électron. Les équations (2) restent toujours compliquées à résoudre et traiter des systèmes à plusieurs électrons et noyaux. L'équation (3) devient alors :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{e-n} \quad (3)$$

Le potentiel noyau-noyau est considéré comme constant et n'affecte l'état fondamental du système, mais il constitue uniquement un décalage sur la valeur de l'énergie.

### 3. Approximation de Hartree [24]

Selon Hartree, la fonction d'onde globale est décrite par le produit de toutes les fonctions monoélectroniques.

$$\psi(r) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N). \quad (3)$$

L'équation de Schrödinger est composée de l'opérateur énergie cinétique, potentiel d'interaction électron-noyau  $V_N$  et électron-électron dit de Hartree  $V_H$  la somme est regroupée dans un potentiel effectif. Le problème qui se pose est celui lié au potentiel

$V_H$  car il comporte un calcul à deux centres, pour remédier à ce problème, Hartree propose une solution auto-cohérente au problème du système électronique. En effet, à partir d'un jeu de fonctions d'onde monoélectroniques arbitraires on obtient la densité de charge par la relation :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) * \psi_i(r),$$

Le potentiel de Hartree est obtenu par l'équation de poisson  $\Delta V_H(r) = -\rho(r)/\epsilon_0$ , ( $\epsilon_0$  est le constant diélectrique du vide), par la suite l'équation de Schrödinger suivante (2-3) sera résolue pour obtenir d'autres fonctions d'ondes monoélectroniques et le cycle continue.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_N + V_H^i \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (4)$$

Dans cette approche l'électron est dans un potentiel moyen crée par les autres électrons .autrement dit chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres électrons.

Cette approximation est insuffisante et ne décrit pas correctement le comportement des électrons comme des fermions à travers la fonction d'onde (3) qui ne satisfait pas cette condition. En effet, la fonction d'onde doit changer de signe lors d'une permutation de deux particules. Cette théorie a été corrigé par la suite propose une autre fonction d'onde qui vérifie l'antisymétrie de la fonction d'onde.

#### 4. Approximation de Hartree-Fock

Comme les résultats calculés dans le cadre de méthode de Hartree sont quantitativement loin de la valeur obtenue et mesurée expérimentalement justifie la faiblesse de cette approche. En effet, dans le Hamiltonien de Hartree il y a des termes d'interaction qui manquent, et principalement le terme d'échange qui provient du

principe d'exclusion de Pauli faute d'être antisymétrique (étant donné que les électrons sont des fermions). Ce principe interdit à deux fermions d'occuper le même état quantique du fait de l'indiscernabilité des particules.

Pour remédier à ce problème, Fock exprime Les fonctions d'onde électroniques totales sous la forme d'un déterminant de Slater donné par la relation ci-dessous.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi(1) & \Psi(2) & \dots & \Psi(n) \\ \Psi(n) & \Psi(n) & \dots & \Psi(n) \end{vmatrix} \quad (5)$$

On peut écrire donc l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Hartree -fock sous la forme :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + V_i \right] \Phi_i(r) + V_{ex}\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad (6)$$

Le système d'équations donné par (6) est résolu de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend de la fonction d'onde, c'est-à-dire, on commence par un potentiel initial arbitraire, puis on résout le système, on obtient les fonctions d'onde et on l'introduit dans l'expression du potentiel, on calcul un nouveau potentiel qu'on introduit à son tour dans l'équation et ainsi de suite.

Le principe variationnel permet de calculer cette fonction d'onde en minimisant l'énergie totale du système par rapport aux fonctions d'onde monoélectroniques  $\Phi_i$ . Cette approximation tient compte de l'interaction d'échange et améliore les calculs par rapport

à la méthode de Hartree, mais, il reste toujours un certain écart par rapport à la valeur expérimentale. Cela est dû à l'incapacité de cette approximation de décrire l'énergie d'échange-corrélation qui est d'origine quantique, ce qui présente l'échec majeur de cette théorie.

Les meilleures fonctions d'ondes sont déterminées par la méthode LCAO (combinaison linéaire des orbitales atomiques) dans le cadre de la théorie des liaisons fortes.

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

$$\Psi_{\text{moléculaire}} = \sum_{i=1}^N C_i \Phi_i \quad (7)$$

N représente le nombre d'orbitales atomiques dans chaque orbitale moléculaire. Représente les coefficients calculés par le principe variationnel. Il faut attendre les années 60 où une nouvelle théorie émerge et tient compte de l'interaction d'échange et de corrélation, cette théorie est appelée : théorie de la fonctionnelle de densité qu'on va expliquer dans ce qui suit.

## 5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) transpose le problème de la recherche de fonction d'onde à la recherche de la densité électronique, c'est-à-dire, utiliser la densité électronique comme variable fondamentale qui va faciliter considérablement la résolution de l'équation de Schrödinger. Le mot « fonctionnelle » vient du fait que la densité considérée comme variable dépend d'autres variables. Cette théorie relie l'énergie du système à sa densité électronique à l'état fondamental.

L'idée d'écrire l'énergie comme une fonctionnelle de la densité a été introduite dans les travaux de Thomas [25], Fermi [26] porté sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant, ou ils ont émis le postulat : « que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en termes d'une fonctionnelle de la densité électronique ».

Hohenberg et Kohn [11, 12] en reprenant le modèle de Fermi, selon lequel les propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, ils ont établi la théorie de la fonctionnelle de densité qui repose sur deux théorèmes. L'énergie d'un

système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est fonctionnelle unique de la densité et la vraie densité est celle qui minimise l'énergie.

- **Théorème 1 :**

1. Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  peut s'écrire :

Ils ont écrit l'énergie sous forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (8)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (9)$$

Où :

$F[\rho(\vec{r})]$  Est la fonctionnelle universelle (unique) qui contient les fonctionnelles énergies cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  , et les autre fonctionnelle d'interaction électron-électron

- **Théorème 2 :**

Le principe variationnel, prévoit que la vraie densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est celle qui reproduit l'état fondamentale c'est-à-dire la vraie densité est celle qui minimise l'énergie totale du système  $E[\rho(\vec{r})]$ .

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = \mu$$

$\mu$  Est un paramètre de Lagrange relative à la conservation du nombre de particules.

$$\int \rho(\vec{r})d(\vec{r}) = N_e$$

En appliquant le principe variationnel c'est-à-dire minimiser la fonctionnelle énergie totale du système par rapport à la densité électronique, on obtient :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta} \quad (10)$$

Malheureusement dans la théorie de la fonctionnelle de densité, l'étude ne prévoit pas la forme de la fonctionnelle universelle donnée par l'équation (9).

### 5.1. Equation de Kohn-Sham

La seule façon de résoudre la densité de l'état fondamental est de trouver une méthode de calcul. En 1965, Kohn et Sham [27] ont effectué avec succès ce calcul de manière approximative, Leur idée est de remplacer le système de particules réel (en interaction) par un système équivalent de particules indépendantes, à condition que les deux systèmes soient à l'état fondamental Avec la même densité, après avoir remplacé le système de démarrage par un système virtuel, Les particules individuelles sont immergées dans le potentiel électrique, pour lequel nous obtenons la densité appropriée. L'expression de l'énergie de Kohn et Sham s'écrit en fonction de la fonction d'onde à N particules libres, et peut être remplacé par un système plus simple à résoudre qui s'écrit comme suit :

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

La densité de Kohn et Sham s'écrit :

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

Avec :

$T_{KS}$  : L'énergie cinétique

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

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

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

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

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right] |\phi_i(r)\rangle = \varepsilon_i |\phi_i(r)\rangle \quad (11)$$

Les équations données par (11) Correspondent aux équations de Kohn et Sham, La fonctionnelle d'échange et corrélation doit tenir compte en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Déterminer la fonctionnelle de manière exacte est équivalent à trouver la solution exacte du problème a N corps, une tâche impossible jusqu'à maintenant et des approximations s'imposent pour l'approcher

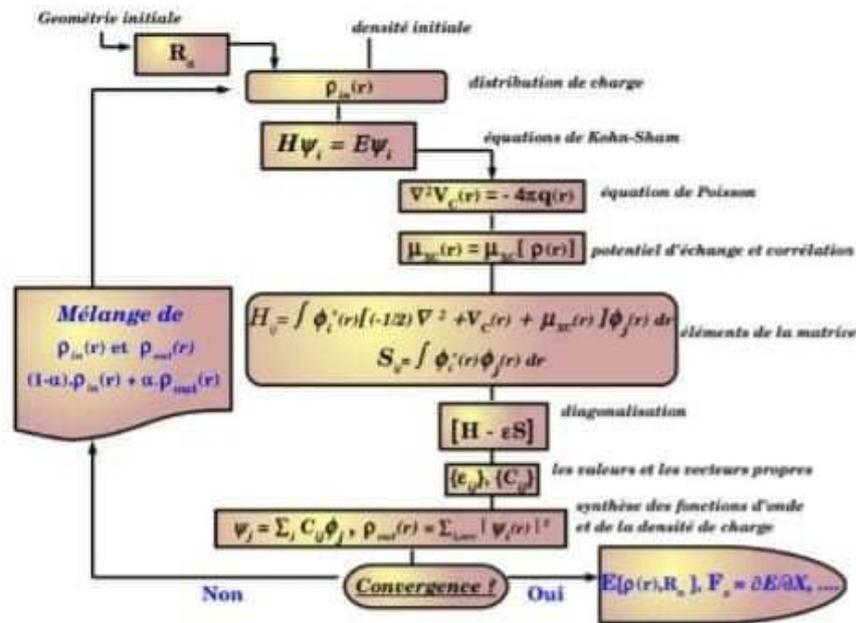


Figure (1.2) : Schéma de principe pour la détermination de l'état fondamentale électronique et géométrique d'un système d'atomes

## 6. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le terme d'échange –corrélation apparaissant dans l'équation suivant :

$$V(r) = V_{ext}(r) + V_{XC}(r) + V_H(r)$$

L'énergie d'échange-corrélation est une fonction inconnue qui sera déterminée par d'autres approximations qui vont s'appuyer sur plusieurs considérations empiriques et théoriques. L'énergie correspondante est une fonctionnelle de la densité. Vu que l'on n'a aucune indication sur son expression, on a souvent recours à des approximations. Parmi les plus connues, on cite l'approximation de la densité locale et celle du gradient généralisé.

### 6.1. L'approximation par la densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont supposé que la densité fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié dans l'approximation LDA (Local Density Approximation). Elle est une approximation sur laquelle reposent presque toutes les approches actuellement employées. Elle consiste à utiliser directement le résultat obtenu dans les de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC) de l'énergie d'échange-corrélation, en tant que densité d'énergie dans le cas général, et de négliger les effets des variations de la densité. C'est une approximation largement utilisée dans les systèmes dont la densité est homogène et ne varie pas trop dans l'espace, comme le cas d'un système composé d'un seul type d'atomes.

Dans le cas d'un système non polarisé, cette approximation (LDA) de l'énergie d'échange-corrélation s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (12)$$

$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ : est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons.

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs sont disponibles via les calculs de Monté-Carlo quantiques établies par Ceperley [28] et Alder [29] dont les résultats peuvent être

interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Parmi les paramétrisations qui existe, on cite : Hedin-Lundqvist, Perdew-Zugner [30] ou Volko-Wilkes-Nusair [31].

Dans l'approximation de LSDA (lorsqu'on prend compte de la densité de spin) (local Spin Densité Approximation), qui est une approximation semblable à la LDA, le terme d'échange - corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr$$

Cette approximation ne repose pas sur des critères physiques mais plutôt sur des modèles numériques interpolés, automatiquement elle ne donne des résultats acceptables que dans un nombre réduit de systèmes assez particuliers (où la densité  $\rho$  varie peu). Mais dans la pratique, l'expérience a montré le contraire, cette approximation permet d'obtenir une bonne précision dans de très nombreux cas. L'inconvénient majeur de l'approximation LDA c'est qu'on s'aperçoit que pour les atomes, elle sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à-peu-près 100% le terme de corrélation. Ajouté à ça, la méthode LDA n'est pas adapté pour les systèmes magnétiques, par exemple, dans le cas du fer elle prédit la phase non magnétique avec la structure CFC plus stable alors que l'expérimentale prédit la phase CC.

## 6.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La résolution des équations de Kohn – Sham et le traitement des problèmes à N corps avec les deux approximations LDA et LSDA avait besoin d'améliorations pour pouvoir traiter tous les problèmes correctement pour les systèmes dont la charge est fortement inhomogène. Ceci, car l'approche de la LDA se produisait sur le modèle du gaz d'électrons qui suppose que la densité électronique est uniforme. Néanmoins, les systèmes atomiques ou moléculaires sont dans la majorité des cas, très différents d'un gaz d'électrons homogène. Alors, on fait appel à l'approximation de la GGA (Generalized Gradient Approximation) (ou parfois appelée méthode non locale), qui a été développée en tenant compte en plus de la densité de charge, de la variation de celle-ci autour d'un rayon en exprimant les énergies d'échanges et de corrélations en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est- à-dire sa dérivée première). Donc, l'introduction des termes en gradient  $\nabla\rho(r)$  dans l'approximation de la LDA prend compte de

l'inhomogénéité de la densité électronique, dans l'expression de l'énergie d'échange - corrélation, qui s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (13)$$

$f_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  : Est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité électronique. Elle dépend du choix de l'étude (propriétés structurales, électroniques et structure de bande...)

Dans la pratique, cette approximation abouti à des résultats catastrophiques (moins bons que la LDA elle-même), à cause de traitement de la partie échange et la partie corrélation séparément et leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques (pas sur les principes physiques). La fonctionnelle qu'on va utiliser pour la GGA est proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [32]. Après avoir décrit les différentes approximations, on a choisi d'utiliser la GGA pour réaliser notre travail. Dans notre travail, ce choix est motivé par le fait qu'on utilise des systèmes de nanorubans de carbone dopés avec les atomes de fer, l'inhomogénéité de la densité charge apparaissent au voisinage des atomes dopants et aussi au voisinage des bords à cause la déformation de la structure géométrique à proximité des atomes de fer et aussi aux bords des nanorubans, conduisant à une densité très variable qui nécessite de prendre en charge cette variation à travers l'introduction de l'approximation du gradient généralisé (GGA).

## 7. La méthode des pseudopotentiels

C'est une idée originale qui a comme objectif la réduction du coût des calculs en gardant une précision acceptable. Elle est basée sur la séparation spatiale des électrons de cœurs et de valence et dans les calculs, on considère uniquement les électrons de valence, en d'autres termes, l'atome réel est remplacé par un atome fictif composé de noyau+électrons de cœur et des électrons de valence. Cette méthode trouve sa justification dans le fait que les électrons de cœur sont situés dans les couches profonde et ont moins d'impact sur les propriétés électroniques et physique des matériaux, alors que les propriétés des matériaux sont décrite plutôt par les électrons de valence qui sont délocalisé lors d'une

liaison avec un autre atome. Le noyau et les électrons de cœur forment un potentiel fictif (pseudo potentiel) agissant sur les électrons de valence. Ce concept réduit considérablement le nombre d'équations à résoudre du fait qu'on considère que les électrons de valence au lieu de prendre tous les électrons.

### 7.1. Construction d'un pseudopotentiel

Le principe utilisé dans la construction d'un pseudopotentiel est basé sur la résolution inverse de l'équation de Schrödinger pour un atome isolé. En effet, en connaissant les fonctions propres et les valeurs propres on cherche le potentiel effectif en éliminant l'écrantage des électrons de cœur.

Les pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent pour une configuration électronique de référence d'un atome isolé aux mêmes valeurs propres que celles obtenues dans un calcul AE de l'atome isolé, le calcul est réalisé par la DFT sur tous les électrons de l'atome considéré. Les fonctions d'ondes doivent être les mêmes au-delà d'un rayon choisie appelé rayon de coupure  $r_c$  [24].

### 7.2. Pseudopotentiels à normes conservées [24]

Dans le cadre du formalisme sans spin, chaque état propre de l'équation de Shrodinger atomique est défini par trois nombres  $n, l$  et  $m$ , la fonction d'onde s'écrit :

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (14)$$

Etant donné la symétrie sphérique de l'atome, on considère l'équation de Schrödinger radiale où intervient la solution  $R_{n,l}(r)$ .

Les Pseudopotentiels à norme conservée doivent vérifier les conditions suivantes :

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

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

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

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

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

$$\int_0^{\epsilon_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{\epsilon_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (15)$$

En utilisant ces pseudo-fonctions injectées dans l'équation de Schrödinger, on obtient le pseudopotentiel écranté par tous les électrons y compris ceux de valence. Cela se fait par inversement de l'équation de Schrödinger.

$$V_{e,l}^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{ps}(r)] \quad (16)$$

Le pseudopotentiel ionique est obtenu en éliminant au pseudopotentiel écranté l'effet des électrons de valence du au potentiel coulombien (de Hartree)  $V_H^{ps}(r)$  et celui d'échange corrélation  $V_{xc}^{ps}(r)$  calculé à partir des pseudofonctions d'onde. On obtient :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ecr,l}^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{XC}^{ps}(r) \quad (2-21)$$

Ce pseudopotentiel est non local du fait de sa dépendance en  $l$ . en séparant les parties locales et non locales, on obtient le pseudopotentiel semi local :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{non\ local}^{ps}(r) \hat{P}_l \quad (2-22)$$

$\hat{P}_l$  : Project la  $l^{\text{ème}}$  composante du moment angulaire.

Le pseudopotentiel ainsi formé est celui qui doit remplacer  $V_{ext}(r)$  dans les équations de Kohn et Sham pour un  $l$  donné.

Kleiman et Bylander ont proposé une forme de la partie non locale du pseudopotentiel

## 8. Correction non linéaire du cœur [24, 33]

Quand on utilise les pseudopotentiels, on suppose que les contributions des électrons de cœur sont séparées de celles de valence lors du calcul de l'énergie ou de la génération du pseudopotentiel. La densité électronique est séparée en densité de cœur et une de valence :

$$\rho(r) = \rho_c(r) + \rho_v(r)$$

Ceci revient à supposer que l'énergie est linéaire par rapport à la densité, cette approximation est valable pour les éléments légers et lorsque les densités respectives sont séparées spatialement, mais pour les éléments plus lourds comme les métaux de transition, cette relation induit une erreur sur l'énergie.

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] \neq E_{xc}[\rho_v] + E_{xc}[\rho_c]$$

Nous négligeons donc la non-linéarité de l'échange et corrélation quand nous utilisons un pseudopotentiel. Lorsque le recouvrement ne peut pas être négligé, nous devons prendre en considération le caractère non linéaire de l'échange et corrélation [Louie-1982], pour cela on définit l'énergie d'échange et corrélation associée aux électrons de valence comme :

$$E_{xc}[\rho_v] = E_{xc}[\rho_c + \rho_v] - E_{xc}[\rho_c]$$

$\rho_c$  Est prise égale à la densité de cœur de la configuration atomique qui a servi à générer le pseudopotentiel. Ce qu'il faut décrire de manière précise, c'est la région en dehors de la région de cœur, c'est-à-dire uniquement le pied de la densité du cœur. Nous allons donc adoucir la densité de cœur dans le même esprit que pour les états de valence, en conservant la densité exacte pour  $r > r_{NLCC}$ . On choisit de rayon suffisamment petit pour décrire correctement la région de recouvrement entre la valence et le cœur.

## 9. Aperçu sur le code siesta

Le code siesta, « Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousand of Atoms » est un outil numérique puissant élaboré dans le cadre de théorie de la fonctionnelle de densité dans le but de simuler les propriétés électroniques, magnétiques et physique de systèmes périodiques et non périodiques (molécules, chaînes d'atomes, couche minces et solide) [34, 35, 36]. Il est composé de plusieurs programmes de fonctions différentes écrit en langage c et fortran. Après compilation, un exécutable est obtenu et utilisé selon le besoin du chercheur. C'est un code pseudopotentiel qui utilise une base formée d'orbitales atomiques numérisée.

Pour lancer le programme, on aura besoin de l'exécutable, un fichier d'entrée dans lequel on inscrit les caractéristiques du système et les grandeurs qu'on souhaite calculer et enfin un pseudopotentiel qui est un fichier binaire qu'on peut avoir soit par l'exécutable « atom » inclut dans siesta. Lors de l'exécution, on spécifie un fichier de sortie afin de récupérer les résultats comme le moment magnétique, moment dipolaire, niveau de fermi, énergie du système et autres grandeurs inscrites dans le fichier d'entrée.

Par ailleurs, plusieurs fichiers seront créés par défaut dans le répertoire de travail ou un autre répertoire indiqué par l'utilisateur. Ces fichiers sont des fichiers de résultats, par exemple :

-Le fichier avec l'extension bands nous renseigne sur la structure de bande qu'on peut tracer après convergence du programme en utilisant l'utilitaire « gnubands », la même chose pour les densités d'états électroniques et celles des phonons et d'autres données qu'on peut tracer avec ces fichiers.

Parmi Les résultats obtenus par le code siesta, on cite :

- ❖ 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.

### 9.1. Exécution du code siesta

Pour exécuter un calcul avec siesta, trois fichiers sont indispensables, à savoir :

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

A la fin de l'exécution du programme SEISTA, un ensemble de fichiers sont créés dans le même répertoire et contiennent des informations diverses. Le fichier de sortie généré contient les résultats du calcul, comme la structure relaxée, magnétisme, énergie totale

...etc. la structure de bandes, les densités d'état et les densités de charges dans sont données dans des fichiers indépendants qu'on peut exploiter grâce à des utilitaires disponibles dans les différentes versions de siesta.

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

## 9.2. Les pseudopotentiels

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

Les fichiers pseudopotentiels doivent porter les mêmes noms indiqués par les symboles chimiques des atomes impliqués dans le calcul [13].

## 9.3. Fichier d'entrée

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

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

Concernant les instructions et les blocs utilisés par siesta, on renvoie le lecteur au manuel de siesta disponible gratuitement sur le net et dans le code source [13].

## 9.4. Base utilisée par Siesta

Contrairement à d'autres codes de calcul qui utilise les ondes planes, Siesta utilise une base de fonctions finie composée d'orbitales atomiques de valence des atomes

impliqués dans le calcul. Pour des considérations physiques et numériques, ces fonctions doivent s'annuler à partir d'un certain rayon et donc avoir une extension spatiale finie pour chaque orbitale. Le nombre de fonctions dépend de la configuration atomique de valence qui peut être augmenté de plusieurs manières selon le besoin et selon la nature du système. En effet, la taille de la base peut être augmentée en dupliquant les fonctions associées à chaque orbitale impliquée (simple zeta, double zeta et triple zeta; trois fonctions pour chaque orbitale), ou ajoutant des orbitales de polarisation. Avec siesta on peut soit déclarer uniquement la taille de la base, ou l'écrire sous forme d'un bloc appelé Pao.Basis et dans le cas de la triple zeta, il est obligatoire...

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

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

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

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

Valeur par défaut :

1.0	0.0	0.0
0.0	1.0	0.0
0.0	0.0	1.0

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

Valeur par défaut : false.

### **Remarque :**

Nous avons utilisé dans les calculs le formalisme non colinéaire pour l'étude du magnétisme et cela pour étudier le couplage qui existe surtout entre les atomes de fer. Dans le fichier d'entrée on alors rajouter la ligne suivante :

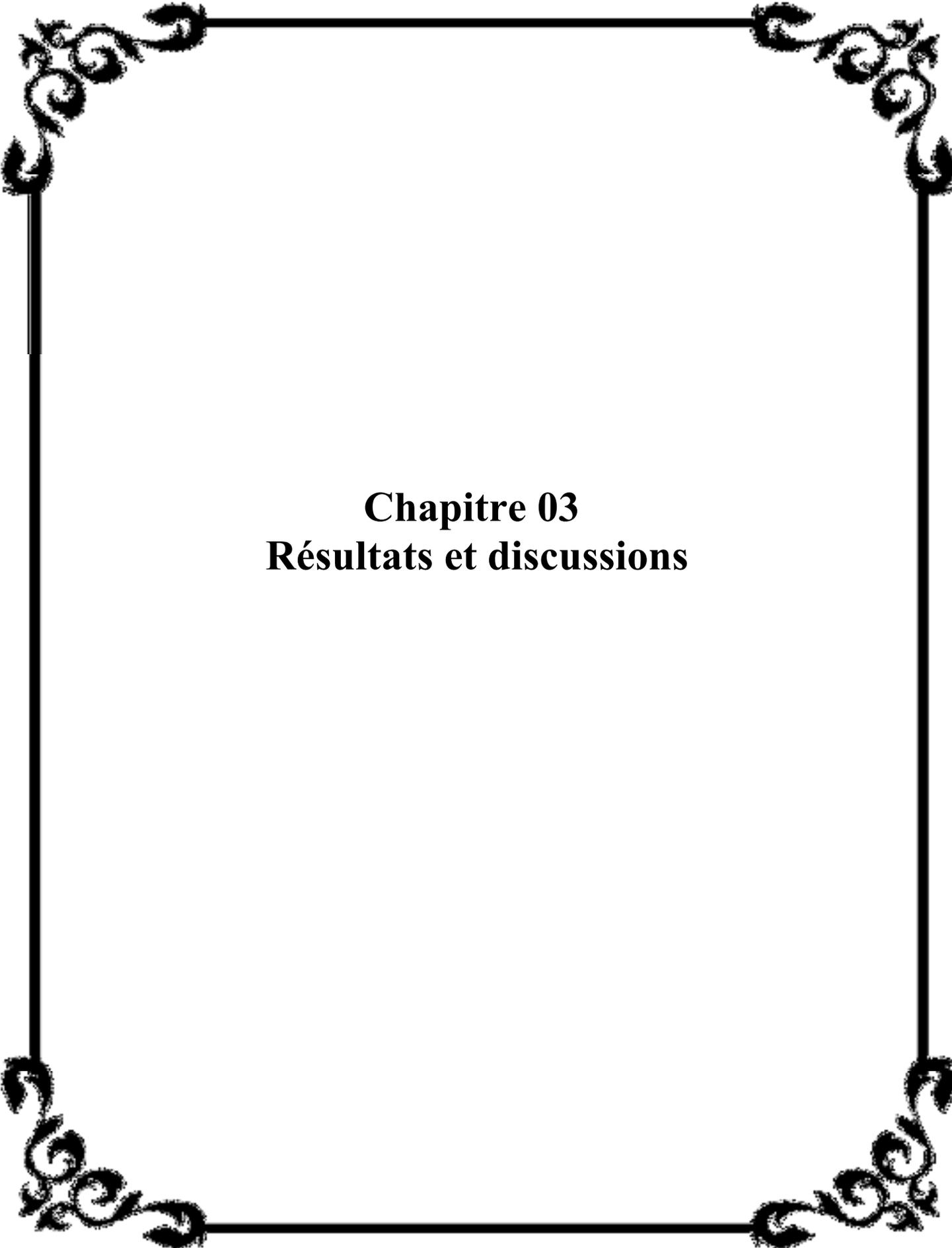
```
NonCollinearSpin True
```

### **9.5. Relaxation de la géométrie :**

La recherche de la structure géométrique correspondante au minimum d'énergie qui représente la structure la plus stable est réalisée avec la méthode de du gradient conjugué (CG) implémenté dans siesta. Après la convergence de la densité (calcul DFT avec la GGA), on obtient la force agissant sur chaque particule et les positions des atomes à partir de considérations quantiques, cette force est introduite dans le calcul de la CG afin de rechercher une structure avec une énergie minimale et une force inférieure à la force initiale en valeur absolue. Le calcul s'arrête lorsque la valeur moyenne de la force est inférieur à une valeur critique inscrite dans fichier d'entrée (la valeur par défaut est  $0.04Ry/A^\circ$ ). Après la convergence des calculs de la CG, on obtient à nouveau une nouvelle force et de nouvelles positions qui seront à leur tour injectés dans le calcul de la densité et ainsi de suite.

### **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons fait dans la première partie un aperçu historique sur les méthodes de calcul utilisées dans la résolution de l'équation de Schrödinger dans les solides avec les différentes approximations, dans la deuxième partie nous avons accordé une attention spéciale sur les concepts de base de la théorie de la fonctionnelle de densité et dans la troisième partie, nous avons donné quelques informations sur le code de calcul siesta utilisé dans la réalisation de nos calcul. L'objectif étant scientifique et pédagogique qui permet à l'étudiant de s'initier dans les calculs de simulation et avoir aussi des connaissances sur la physique du solide et de la cristallographie. Le chapitre est rédigé avec un langage simple qui permet à l'ensemble des étudiants de bénéficier et de comprendre les notions liées à notre travail.



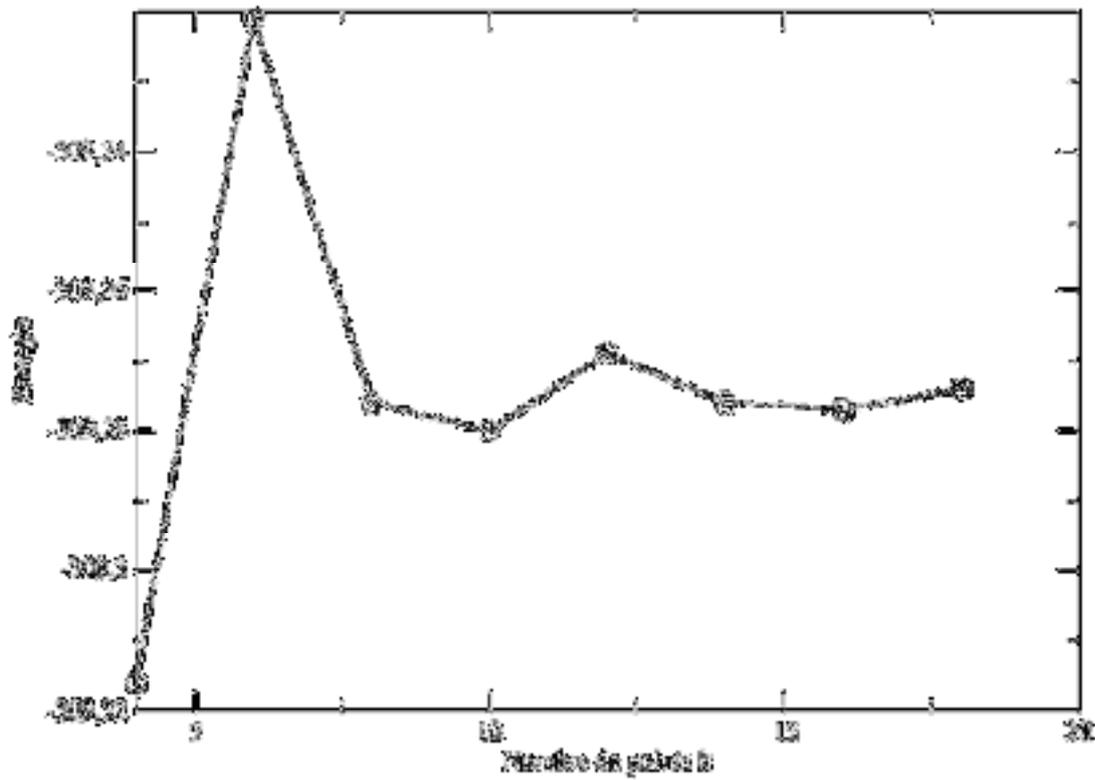
**Chapitre 03**  
**Résultats et discussions**

## Introduction

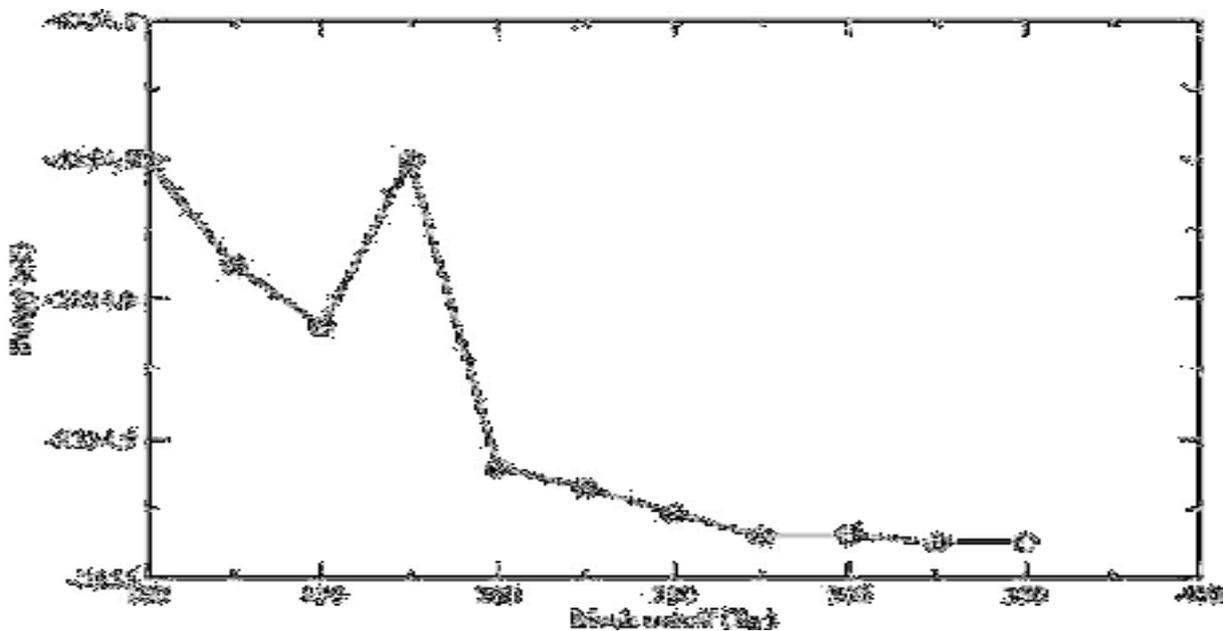
Dans ce chapitre, nous allons exposer les principaux résultats obtenus de la simulation des nanorubans de carbone dopés avec les atomes de fer (un atome, 2 atomes et 3 atomes). Le travail contient plusieurs parties réalisées avec le code siesta. Dans la première partie, nous avons optimisé les paramètres de calcul. La deuxième partie consiste à simuler la structure de graphène pure et dopé avec un atome de fer et tracer la structure de bandes, cette partie a comme objectif de comparer avec les calculs qui seront obtenus dans le cas des nanorubans. Dans la troisième partie, nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques des nanorubans de carbone dopés avec les atomes de fer, dans les cas, non magnétiques, avec le spin scalaire et dans le cas du magnétisme non colinéaire [37]. Le code utilisé est siesta avec la GGA pour le traitement du terme d'échange-corrélation.

### 1. Optimisation des paramètres de calcul

Le choix des paramètres de calcul dans le fichier d'entrée de siesta n'est triviale, mais doit être choisie minutieusement. En effet, si le paramètre est très grand, on gagne en précision mais on perd un temps considérable dans les calculs, si on prend un paramètre de valeur faible, c'est le contraire qui va se produire, on gagne du temps et on perd dans la précision. Pour remédier à ce problème, on optimise le paramètre de telle sorte à ne pas alourdir trop le calcul et avoir du coup une précision acceptable. Pour cela, on lance une série de calcul où on varie le paramètre en question tout en fixant les autres. Après convergence des calculs, on trace la courbe d'une grandeur physique (par exemple l'énergie totale) en fonction des valeurs du paramètre en question, on remarque qu'à partir d'une certaine valeur du paramètre, la courbe devient horizontale et garde une valeur fixe, même si on augmente le paramètre. La valeur optimisée du paramètre qui sera retenue est celle correspondant à cette limite où la courbe commence à devenir horizontale. Sur les figures 3-1 et 3-2, nous avons illustré le processus d'optimisation des paramètres du nombre de points  $k$  et du mesh-cutoff utilisé avec siesta.



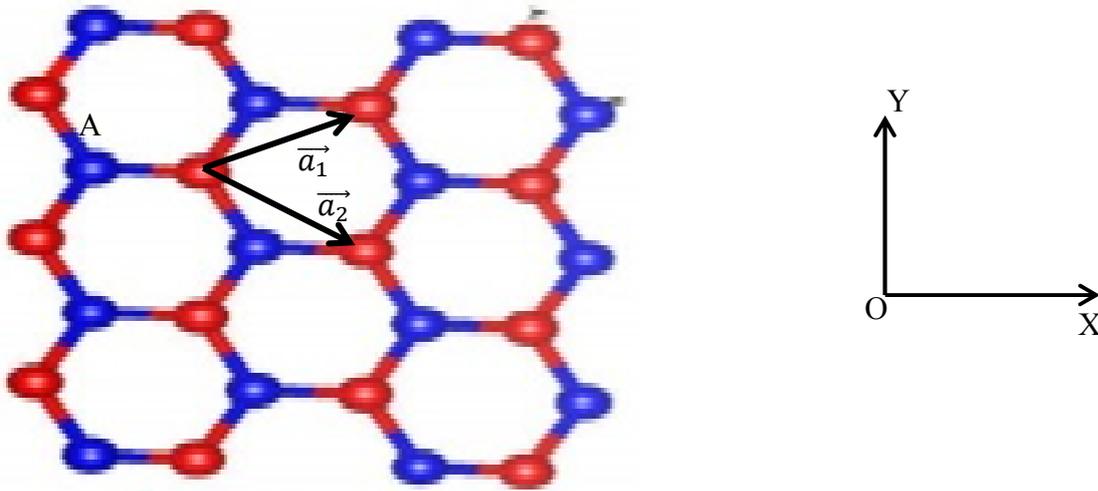
**Figure 3-1** : Optimisation du nombre de points k. Le calcul a été réalisé sur un nanorubans de cellule élémentaire de 48 atomes.



**Figure 3-2** : Optimisation du paramètre mesh-cutoff. Le calcul a été réalisé sur un nanorubans de cellule élémentaire de 48 atomes.

Dans le cas du nombre de points  $k$ , la valeur du paramètre qui sera retenu est de 10 points  $k$  au minimum. Pour le mesh-cutoff, c'est la valeur de 275 au minimum qui sera retenue.

## 2. Etude du graphène



**Figure 3-3** : Structure géométrique du graphène.

La plus petite cellule utilisée pour simuler le graphène est composée de deux atomes A et B (Figure 3-3) et de deux vecteur de translation  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  qui appartiennent au même plan OXY. Suivant OZ, on prend un plus grand vecteur (environ 15 fois la paramètre de maille au minimum) pour isoler ce système et éviter d'avoir une quelconque interaction avec son image. Dans le réseau réciproque, la structure est la même que celle du réseau directe avec une rotation de  $90^\circ$  par rapport à l'axe OZ avec la même symétrie. Pour l'échantillonnage et le maillage de la première zone de Brillouin, on prend 10 points  $k$  suivant OX et 10 points  $k$  suivant OY, suivant OZ, on prend un seule point  $k$ . La structure de bandes suivant les directions de plus hautes symétries est donnée sur la figure 3-4.

L'étude du graphène a deux objectifs, d'une part, cela nous permettra de vérifier la transférabilité de nos pseudopotentiels et d'autres part, comparer l'évolution de ces propriétés comparée au cas des nanorubans et aussi au cas du graphène avec la substitution d'un atome de fer. Les résultats obtenus sont comme suit, le système est non magnétique, tous les possèdent un moment nul, le paramètre de maille est 1.42, qui correspond à la valeur expérimentale et aussi à celles reportés par d'autres travaux de simulation. En examinant la structure de bandes donnée par la figure 3-4, on voit que suivant les directions

$K$  et  $K'$ , le graphène se comporte comme un semi-conducteur avec un gap nul. En effet, on voit bien le niveau de Fermi passe spontanément par le sommet de la bande de valence et le bas de la bande conduction. A partir de tous ces éléments, on peut conclure que les résultats sont en parfaite corrélation avec les valeurs expérimentales et les travaux de littérature, cela nous permet de valider le pseudopotentiel du carbone ainsi que la base utilisée dans les calculs.

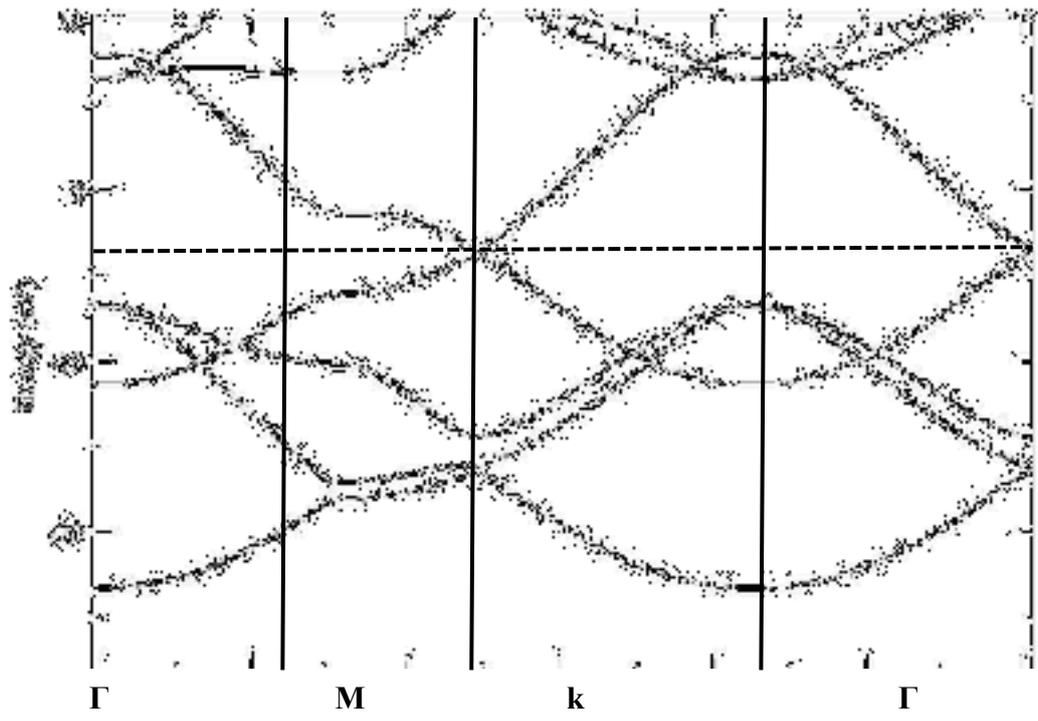


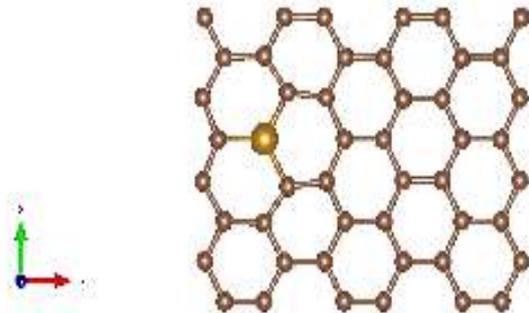
Figure 3-4 : Structure de bandes du graphène.

### 3. Etude du graphène dopé avec un atome de fer

#### 3.1. Propriétés structurales

Le travail consiste à remplacer un atome de carbone du graphène par un atome de fer et ensuite lancer la relaxation de la géométrie. La structure initiale est la structure du graphène avec le paramètre de maille  $1.42\text{\AA}$ . Après convergence du calcul, la structure géométrique du système à l'équilibre est représentée sur les figures 3-5 et 3-6. La première remarque qu'on peut tirer de la figure est le critère bidimensionnel de la structure graphène dopé avec l'atome de fer. Les longueurs de liaisons change autour de l'atome de fer. En effet, le fer étant un atome lourd avec un rayon beaucoup plus important que celui du

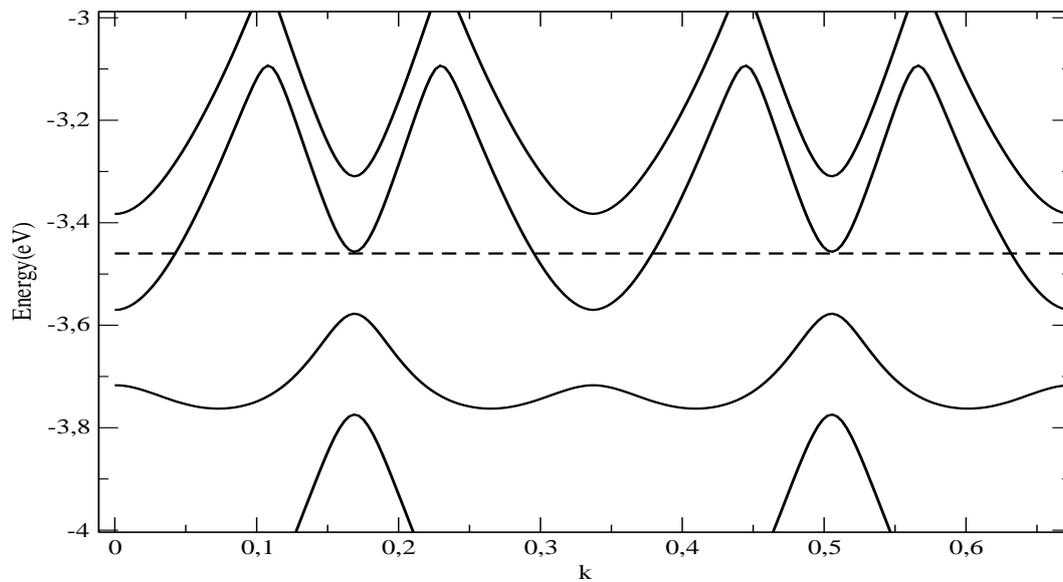
carbone, il perturbe les atomes autour de lui et on voit bien une reconstitution de la surface avec une augmentation des liaisons Fe-C (de 1.417 à 1.65Å) et une diminution des liaisons C-C les plus proches de l'atome de fer. Cela peut être expliqué comme on l'a souligné plus haut, par les différences des rayons de fer et du carbone et lors du recouvrement des orbitales atomiques pour former les orbitales moléculaire, les longueurs de liaisons dépendent fortement des orbitales impliquées.



**Figure 3-5** : Structure relaxée du graphène dopé avec un atome de fer (Plan OXY)



**Figure 3-6** : Structure relaxée du graphène dopé avec un atome de fer (Plan OYZ)



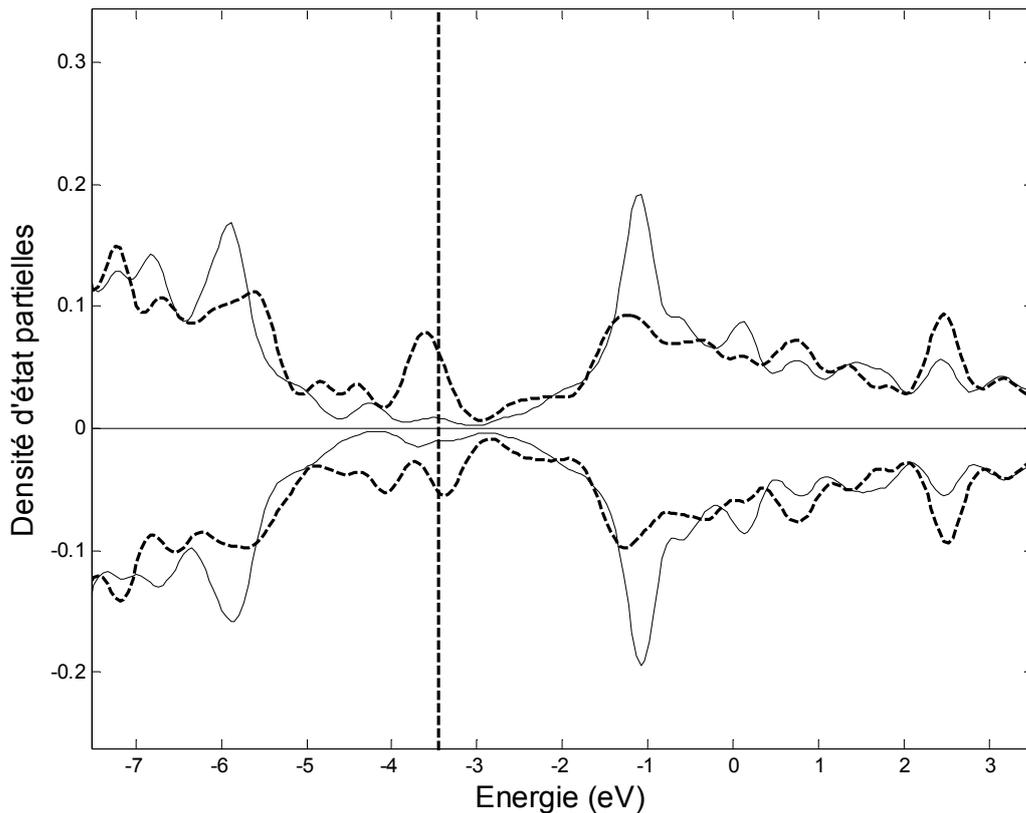
ital

discontinu représente le niveau de Fermi.

Au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'atome de fer, les liaisons C-C augmente pour atteindre celle du graphène non dopé et suffisamment loin de l'atome de fer.

### 3.2. Propriétés électroniques :

Sur la figure 3-7, nous avons représenté la structure de bande du graphène suivant les directions de plus hautes symétries utilisées pour le graphène. On voit bien que le graphène dopé avec l'atome de fer devient métallique, alors que le graphène non dopé est semi-conducteur avec un gap fermé.



**Figure 3-8** : Densités d'états partielles : La courbe discontinue est la contribution de l'atome de fer, celle en trait continu représente celle des atomes de carbone. Le trait vertical représente le niveau de Fermi.

### 3.3. Propriétés magnétiques

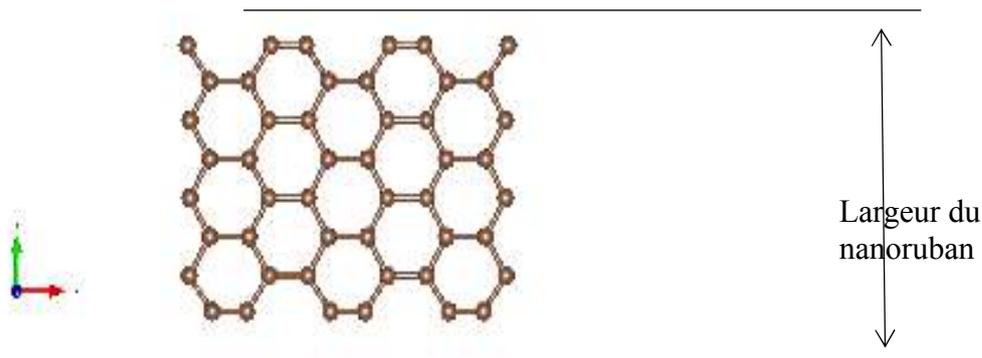
Après analyse des résultats donnés dans le fichier de sortie après convergence, nous avons trouvé que le moment magnétique total provient essentiellement de l'atome de fer et les atomes de carbone portent un moment presque nul. On remarque aussi que le moment de l'atome de fer dans le graphène est relativement faible comparé à sa valeur atomique et aussi celle du massif. Cela peut être expliqué par le transfert de charge qui conduit à un changement de populations de spin majoritaires et minoritaires. En effet, la charge atomique du fer de la couche 3d (à l'état atomique est 5 électrons up et 1 électron de spin down), dans le graphène, la situation change après transfert de charge, ce qui donne, une charge de valence totale de 4.437 électrons de spin up et 3.027 électrons de spin down, ce qui donne lieu à un moment magnétique de spin de  $1.41\mu_B$ , alors que à l'état atomique, sa valeur est de  $4\mu_B$ . Dans le calcul de l'évolution de la charge, nous avons

considéré uniquement, l'atome de fer avec les trois atomes de carbone les plus proches voisins.

Pour expliquer la présence du magnétisme au niveau de l'atome de fer et sa valeur nulle pour les atomes de carbone, nous avons tracé les densités d'état correspondantes aux deux atomes (Fe et C) dans la figure 3-8. On voit bien qu'au voisinage du niveau de Fermi, la densité d'état des atomes de fer n'est pas symétrique par rapport à l'axe ox, cela signifie qu'il y a une différence des populations de spins up et down qui donne lieu à un moment magnétique non nul. Dans le cas des atomes de carbone, on observe une diminution importante de la densité d'état et les deux populations sont presque égales au voisinage du niveau de Fermi. Cela s'explique dans le cadre de la physique du solide de la différence des énergies d'échange du carbone et du fer qui sont responsables de la répartition de la charge selon le spin.

#### 4. Etude du nanoruban de carbone de type armchaire

Le nanoruban est composé de 48 atomes de carbone comme montré sur la figure 3-9. C'est un système à une dimension avec une largeur finie. La structure initiale est découpée sur un feuillet de graphène et après relaxation, les atomes vont se réarranger pour donner la structure géométrique de la figure 3-9.



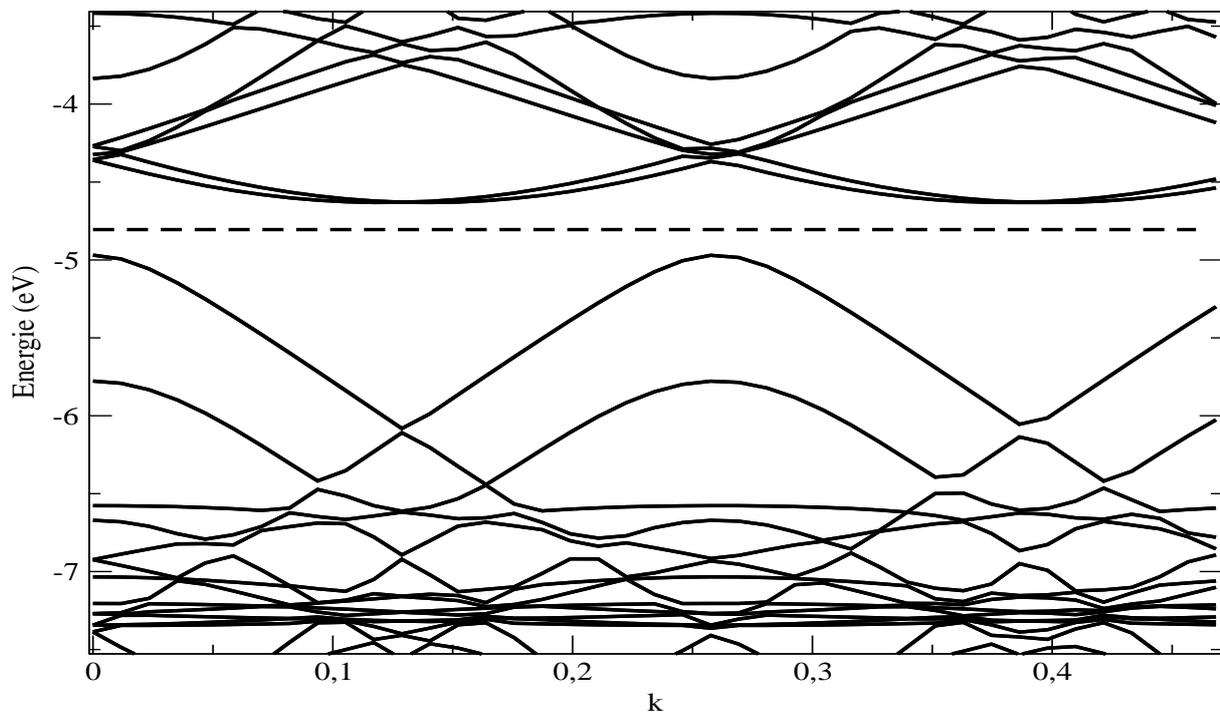
**Figure 3-9** : Structure d'un nanoruban de carbone de type armchaire après relaxation.

## 4.1. Propriétés structurales

La structure de la figure 3-9 est périodique (infinie) suivant l'axe  $ox$  et finie suivant l'axe  $oy$  et  $oz$ . Après examen de la structure, on constate que les longueurs de liaisons augmentent au milieu du nanoruban et diminuent significativement au niveau des bords. En effet au niveau des atomes de bords, la longueur de liaison est de  $1.25\text{\AA}$ , alors que au milieu elle est de  $1.42$  et plus. La diminution des longueurs de liaison aux bords peut s'expliquer intuitivement par la réduction du nombre de liaisons, ceci dit, la majorité des atomes situés aux bords sont liés par deux liaisons aux autres atomes, contrairement aux atomes situés au centre avec trois liaisons. A cet effet, le manque de recouvrement due à l'absence de la troisième liaison est compensé par la diminution de la longueur de celle-ci pour avoir un recouvrement équivalent et être stable.

## 4.2. Propriétés électroniques et magnétiques

Les nanorubans de type armchair sont toujours semi-conducteur pour des largeurs finies, avec une énergie de gap qui diminue avec la l'augmentation de la largeur pour s'annuler à une largeur suffisamment grande et atteindre celle du graphène. Dans notre



Après analyse de la figure 3-10, on constate clairement que ce matériau se comporte comme un semi-conducteur avec un gap indirect de 0.34 eV.

Concernant le magnétisme, le moment magnétique total est nul ainsi que les moments atomiques, c'est une caractéristiques qui est en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux et aussi avec les travaux de simulation déjà réalisés [13, 38].

## **5. Etude du nanoruban de type armchaire dopé avec l'atome de fer**

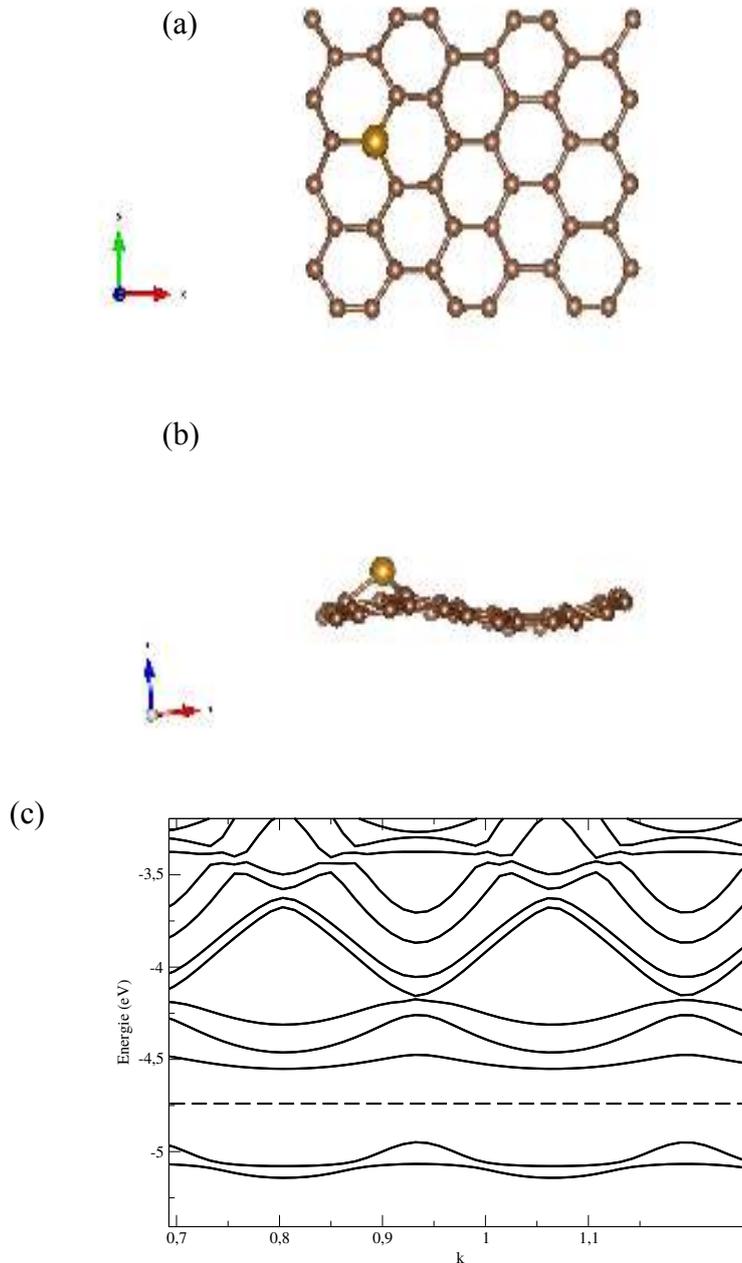
La structure géométrique est représenté sur la figure 3-11 (a et b). a est vue dans le plan oxy et (b), dans le plan oxz. On voit que la structure relaxée perd son caractère bidimensionnel à cause de la déformation au niveau du plan (xy) initialement bidimensionnel. On observe une déformation autour de l'atome de fer qui possède une composante suivant l'axe oz. On remarque aussi la perturbation des atomes de carbone qui avoisine l'atome de fer et cette perturbation diminue en s'éloignant de l'atome de fer. Ce phénomène peut être expliqué par la taille de l'atome de fer par rapport au carbone d'une part, et d'autre part, cela est dû au confinement du système comparé au graphène, qui n'offre pas la possibilité d'une relaxation dans la surface à cause du manque d'espace dans le plan, ce qui conduit à l'ejection de l'atome de fer à l'extérieur du plan pour que le système soit stable. Les longueurs de liaisons Fe-C augmentent et les liaisons C-C augmentent aussi au voisinage de l'atome de fer et diminuent progressivement en s'éloignant pour s'approcher de la valeur du nanoruban de carbone de type armchaire non dopé.

### **5.1. Propriétés électroniques**

La structure de bande est représentée sur la figure 3-11(c). Le nanoruban possède un comportement semi-conducteur avec une énergie de gap supérieur à celle calculée dans le cas du nanoruban pure. Cette augmentation peut être expliquée par la présence de l'atome de fer qui a un effet sur les orbitales électroniques d'une part à cause de la couche 3d et d'une part, la modification de la structure géométrique qui va avoir bien sûr un effet sur la structure de bandes.

## 5.2. Propriétés magnétiques

Le moment magnétique total du système est nul, et les moments atomiques sont nuls au niveau de tous les atomes y est compris l'atome de fer. C'est configuration non magnétique où il y a un transfert de charge de telle sorte à avoir une égalité parfaite des populations des deux directions de spin.



**Figure 3-11 :** Structure géométrique et structure de bande d'un nanoruban de type armchaire dopé avec un atome de fer.

## **6. Nanoruban de carbone dopé avec deux atomes de Fe**

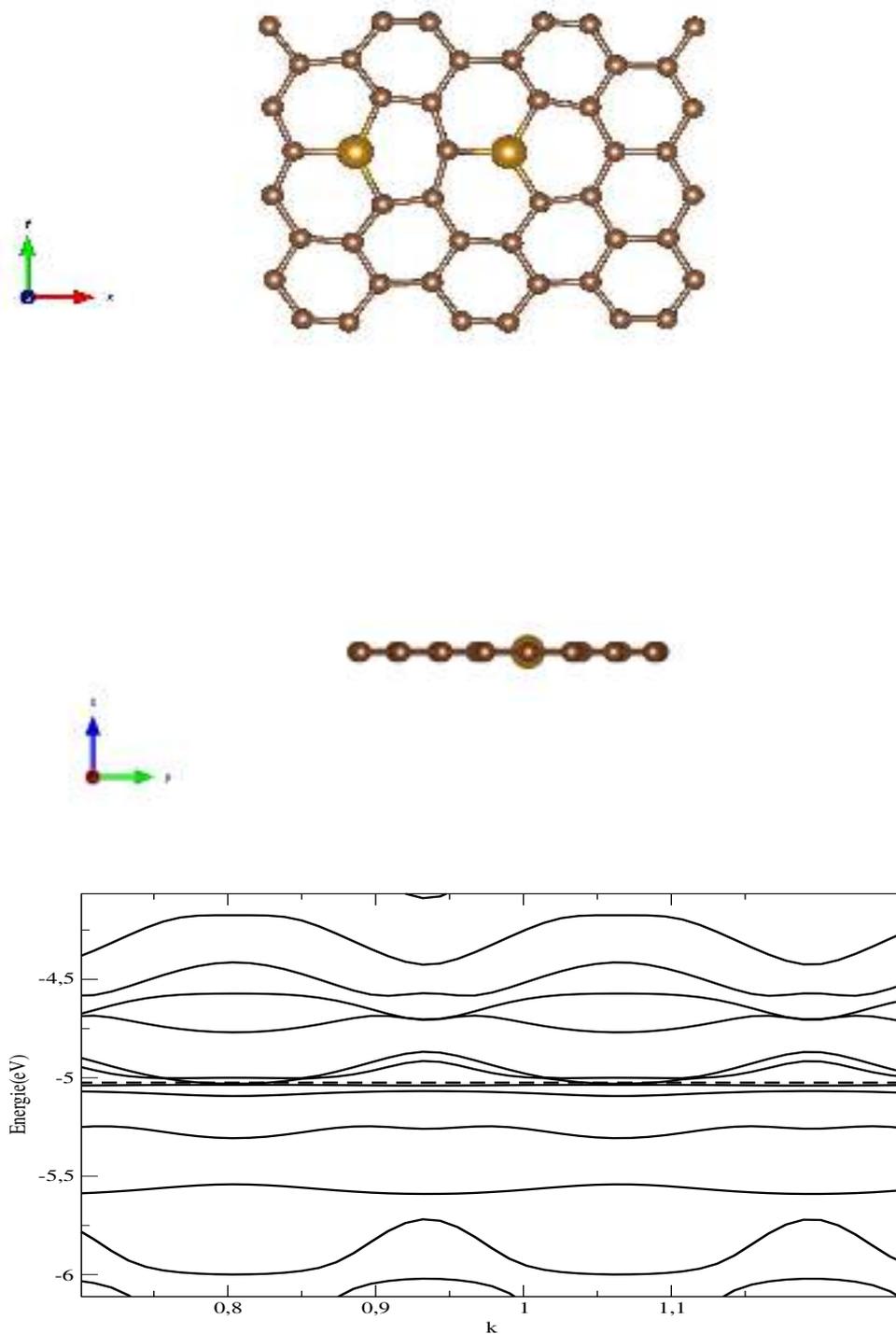
Le travail consiste à choisir au hasard deux sites sur le système et remplacer les deux atomes de carbone par des atomes de fer. Il existe évidemment beaucoup de possibilités, qu'on ne pourra pas toutes les aborder dans le cadre de ce mémoire, par contre, on prend deux configurations géométriques pour le cas du dopage avec deux atomes et trois atomes.

### **6.1. Cas non magnétique**

Les résultats sont représentés sur la figure 3-12. La structure géométrique, comme le cas du graphène est plane et les deux atomes appartiennent au plan xy. Ce cas est réalisé sans prendre en considération les deux spins pour la charge dans les calculs. L'objectif est de voir l'effet du magnétisme sur la structure géométrique et aussi sur les propriétés électroniques. Après relaxation, on observe une reconstitution de la surface en présence des deux atomes de fer comparé au cas pure. On note que les longueurs de liaisons Fe-C augmentent et les liaisons C-C varie selon la distance des atomes de fer. On peut conclure ici qu'il y a uniquement une déformation dans le plan et le nanoruban garde son caractère bidimensionnel malgré la différence de taille entre les atomes de carbone et le fer.

#### **6.1.1. Propriétés électroniques**

La structure de bande est représentée sur la figure 3-12 (c). Contrairement au cas du dopage avec un atome de fer et au cas d'un nanoruban pure, le système dopé avec deux atomes de fer dans le cas non magnétique se comporte comme un métal. Ce résultat peut être expliqué par la localisation des orbitales du fer dans le gap du nanoruban.



**Figure 3-12** : Etude du nanoruban de carbone de type armchaire dopé avec deux atomes de fer dans le cas non magnétique..

## **6.2. Cas magnétique**

### **6.2.1. Propriétés structurelles**

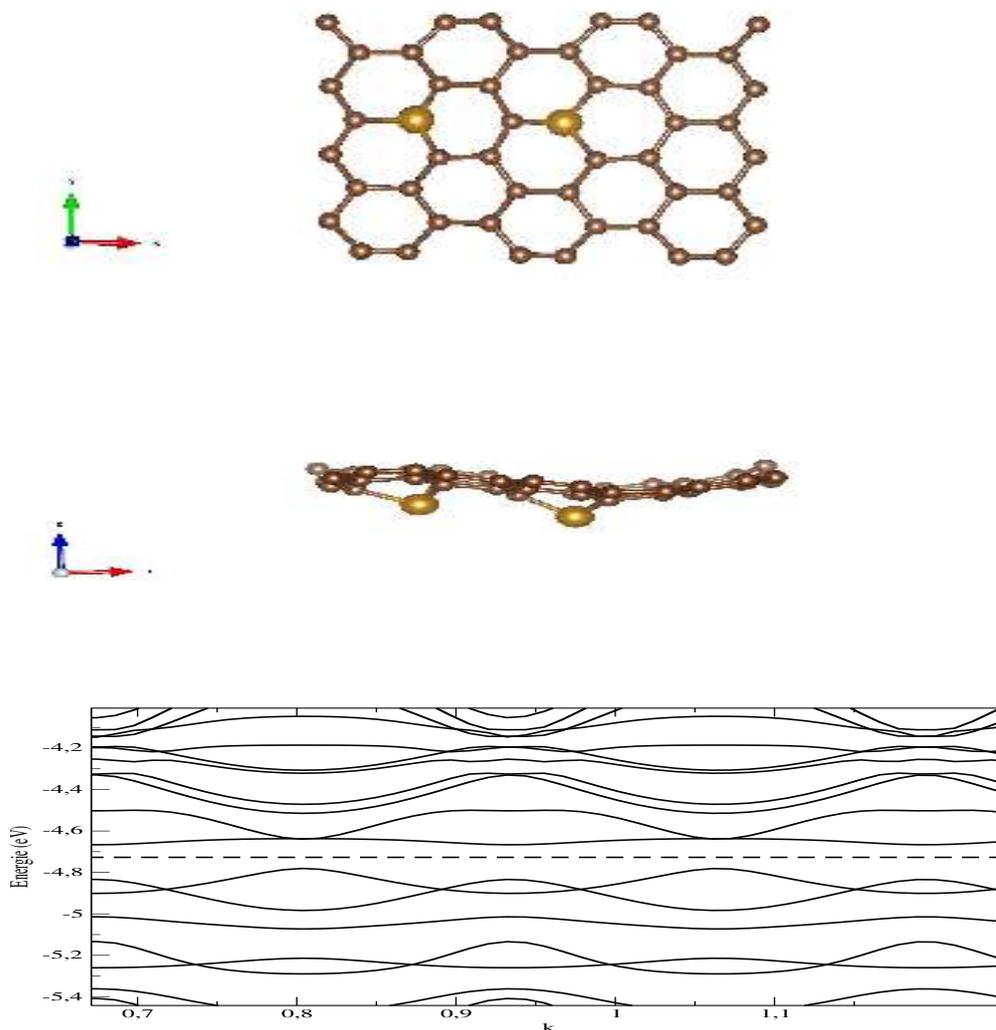
Dans cette étude, nous avons tenu compte dans les calculs du spin de l'électron. L'objectif recherché dans cette partie étant de voir le type et l'effet de l'interaction magnétiques des deux atomes sur la géométrie et sur la structure électronique. Dans le cadre de ce mémoire, nous étudié uniquement une seule configuration avec un dopage de deux atomes pour les cas magnétiques et non magnétiques. Avec le code siesta, il y a deux manière de réaliser un calcul non magnétique, dans le cas du magnétisme scalaire, on peut ne pas considérer la variable de spin et considérer uniquement les électrons sans spin. Dans le cas du magnétisme non colinéaire, on peut imposer un moment magnétique nul et faire le calcul. Dans notre étude, nous avons opté pour un calcul sans tenir compte de la polarisation du spin et tous les électrons sont identiques.

Les résultats sont représentés sur la figure 3-13. Après examen de la figure, on constate que la géométrie est tridimensionnelle avec une reconstitution des atomes de carbone dans la surface et légèrement basculés selon oz, et l'éjection des deux atomes de fer à l'extérieur de la surface avec une composante non nulle suivant l'axe oz. Les longueurs de liaisons Fe-C sont relativement élevées comparées aux longueurs de liaisons C-C. l'augmentation des longueurs de liaisons Fe-C est dû au caractère tridimensionnel de la structure où l'atome de fer possède une nouvelle composante selon oz qui fait augmenter la distance globale. En comparant ces résultats à ceux obtenus dans le cas non magnétique, on peut conclure que le changement dans la surface est causé par le magnétisme des deux atomes de fer.

### **6.3. Propriétés électroniques et magnétiques**

Le nanoruban de carbone dopé avec deux atomes de fer est semi-conducteur avec une énergie de gap de 0.12 eV. On tient aussi à noter que le gap est indirect. Ce résultat montre clairement que les propriétés électroniques et magnétiques sont liées en passant par le changement de la géométrie. Le constat est fait en comparant au cas non magnétique qui a un comportement nettement métallique.

Concernant les propriétés magnétiques, le moment magnétique total de spin est de  $2 \mu_B$  qui résultent principalement des deux atomes de fer avec des moments différents à savoir  $0.5 \mu_B$  et  $0.6 \mu_B$ . Les atomes de carbone possèdent un moment magnétique très faible par rapport aux deux atomes de fer. Cela peut être expliqué par la localisation spatiale des orbitales 3d du fer qui résulte de l'éloignement de l'atome de fer du plan qui conduit à son tour à la diminution du recouvrement des orbitales du fer et du carbone. Il est important de noter aussi l'augmentation des longueurs de liaisons Fe-C qui contribue à l'augmentation du moment magnétique du fer.



**Figure 3-13 :** Structure géométrique et structure de bande d'un nanoruban de carbone dopé avec deux atomes de fer (cas magnétique).

## **6.4. Cas du magnétisme non colinéaire**

Dans le même objectif, nous avons réalisé un calcul où les moments magnétiques atomiques de spin sont non colinéaires, c'est-à-dire, les moments magnétiques de spin sont des vecteurs portés sur les sites atomiques du système. Ce cas représente le cas le plus réel qui existe avec des interactions entre les moments de spin. Ce calcul nous permet de savoir plus précisément sur la nature du couplage magnétique entre les moments de spin des différents sites, par exemple, ferromagnétique, antiferromagnétique, etc..

En analysant le magnétisme non colinéaire du nanoruban de carbone dopé avec les deux atomes de fer, on peut voir que les moments magnétiques des deux atomes de fer sont orientés parallèlement à l'axe  $oz$  et les moments des atomes de carbone ont la même direction est sont opposés à la direction des moments de l'atome de fer. On parle ici d'un couplage antiferromagnétique entre les moments des atomes de fer et ceux des atomes de carbone les proches voisins du fer. Concernant les moments des autres atomes de carbone situés loin des atomes de fer, la direction des moments magnétiques atomiques oscille entre deux directions opposées parallèles à l'axe  $oz$  au fur et à mesure qu'on s'éloigne des bords.

## **7. Dopage avec trois atomes de fer**

### **7.1. Cas non magnétique**

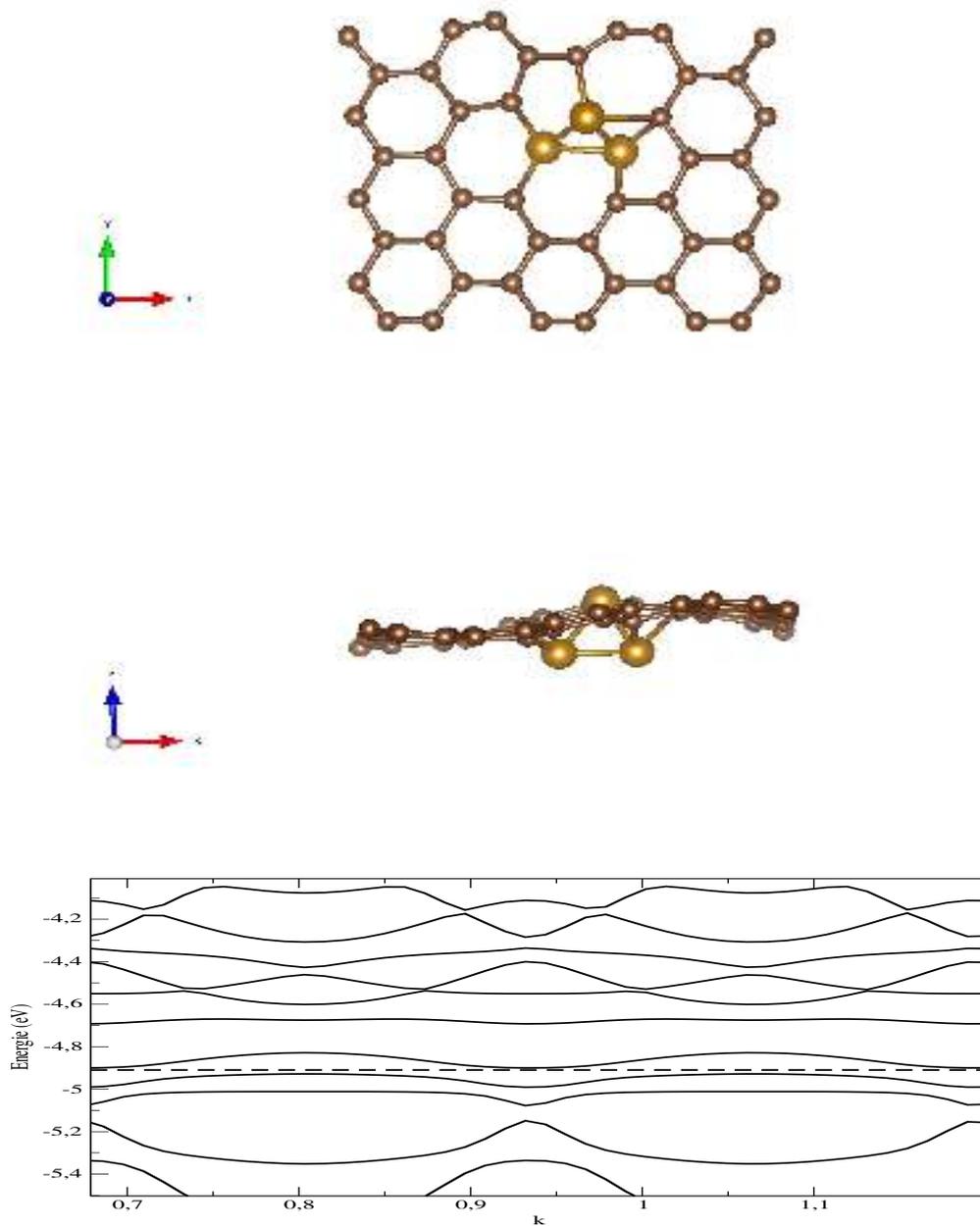
#### **7.1.1. Propriétés structurales**

En examinant les résultats de la figure 3-14, qui illustre les propriétés structurales et électroniques avec un dopage de trois atomes de fer, la structure est tridimensionnelle, et les atomes de fer sont éjectés à l'extérieur du plan.

#### **7.1.2. Propriétés électroniques**

La structure de bande illustre un cas qui ressemble au cas du graphène mais avec un gap indirecte fermé. En effet, le niveau de fermi passe par le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction avec une énergie de gap nulle. En comparant avec le gap du graphène qui est un gap directe nul, alors que pour le nanoruban de carbone dopé avec trois atomes de fer, le maximum de la bande de valence et le

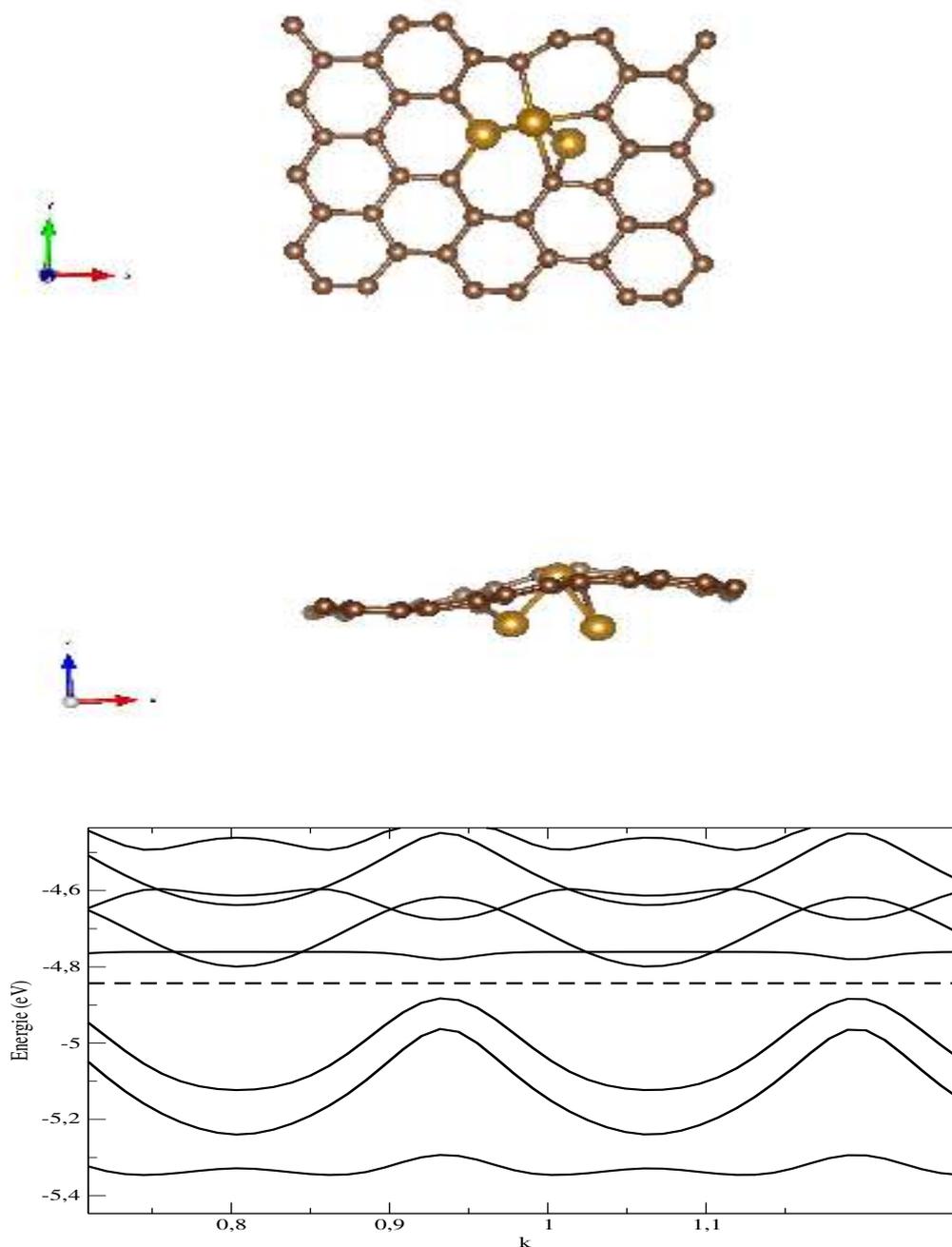
minimum de la bande de conduction ne s'alignent pas verticalement avec la même valeur du nombre  $k$ .



**Figure 3-14** : Résultats obtenus pour le nanoruban de carbone de type armchaire dopé avec trois atomes de fer (cas non magnétique).

## 7.2. Etude du cas magnétique

En considérant le cas où le spin est polarisé dans les calculs



**Figure 3-15 :** Propriétés structurelles et structure de bande d'un nanoruban de carbone dopé avec 3 atomes de fer (cas magnétique).

### 7.2.1. Structure géométrique et propriétés magnétiques

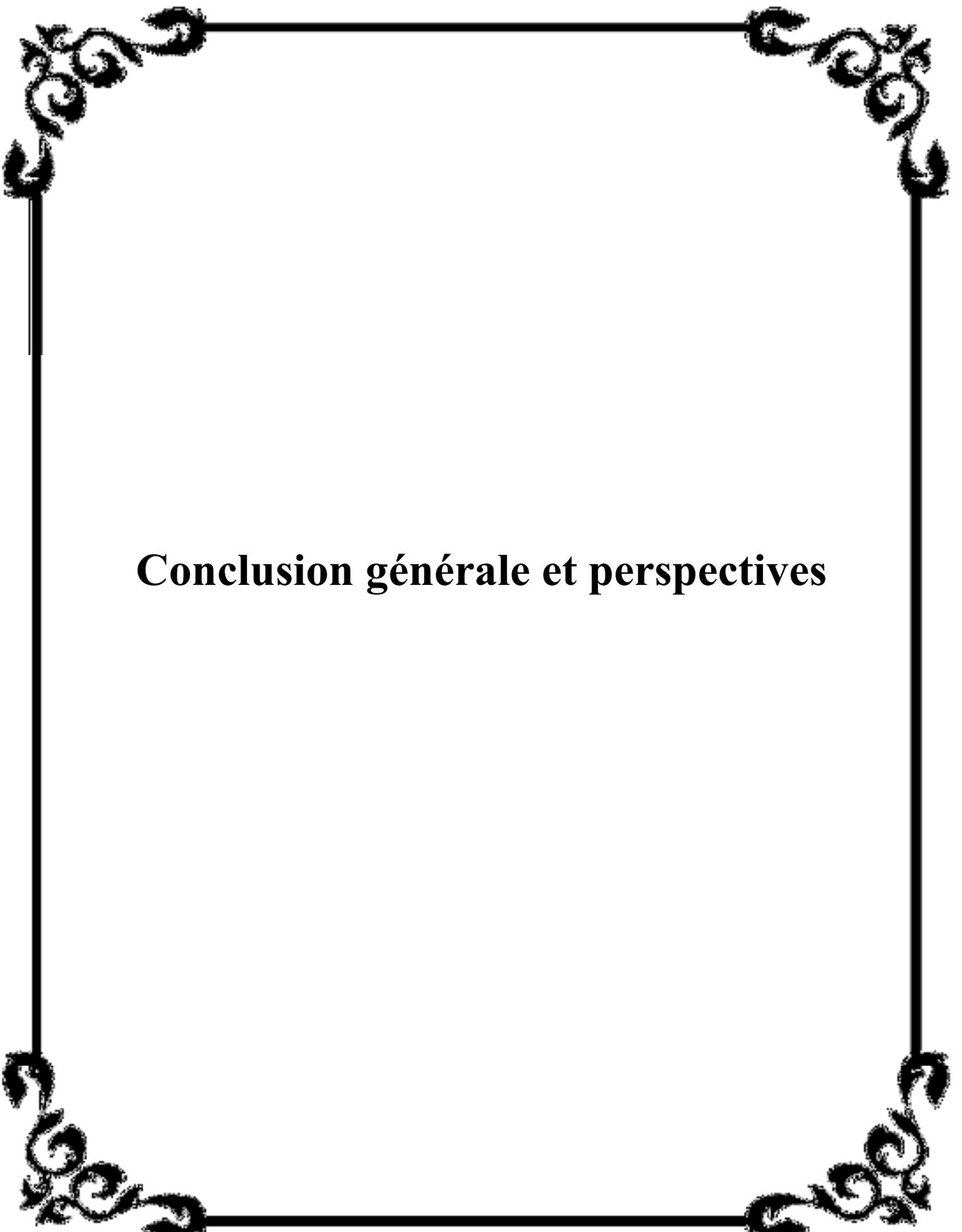
La structure géométrique obtenue après relaxation du système en tenant de la polarisation du spin est donnée sur la figure 3-15. On voit que les positions des atomes de fer différent de celles obtenues dans le cas magnétique. Ce résultat peut être expliqué par le couplage magnétique des moments de spin des trois atomes de fer. En effet, le couplage magnétique conduit à l'augmentation de la longueur de liaison moyenne Fe-Fe des trois atomes. Dans le cas non magnétique, la longueur de liaison moyenne Fe-Fe est de  $2.18 \text{ \AA}$  alors que dans le cas magnétique la longueur de liaison moyenne est de  $2.35 \text{ \AA}$ . Cette augmentation est due à l'interaction des trois moments magnétique qui se réarrange pour minimiser l'énergie du système suivant une orientation favorable.

En comparant avec les résultats du fer pur dans la structure cubique centrée, le moment du massif est légèrement inférieur à la valeur moyenne des moments magnétiques des trois atomes dans le nanoruban, alors que la longueur de liaison du fer massif est supérieure à celle du fer dans la nanoruban. Ce résultat peut être attribué à l'environnement chimique du fer massif à cause du nombre important de liaisons associées à chaque atome. En effet, chaque atome de fer dans la structure CC est lié à 8 atomes, alors que dans le nanoruban chaque atome de fer est lié uniquement à deux atomes. Le nombre de plus proche voisins augmente le couplage et du coup diminue le moment magnétique. Par ailleurs, nous avons complété le travail par un calcul avec du magnétisme non colinéaire et nous avons constaté que les spins des trois atomes de fer s'alignent dans la même direction.

### Conclusion

Le travail réalisé dans ce mémoire est consacré principalement à l'étude de l'effet du dopage des atomes de fer sur un nanoruban de carbone de type armchair. Après analyse des résultats, nous avons montré que les atomes de fer affectent les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces systèmes. Les résultats montrent différentes structures qui dépendent essentiellement du magnétisme et aussi du taux de dopage. En effet, pour un dopage avec un seul atome, le système est non magnétique et possède une structure tridimensionnelle, alors que pour le cas du dopage avec deux atomes, la structure reste plane dans le cas non magnétique avec un comportement métallique. En considérant le cas magnétique, la structure géométrique change ainsi que la structure de bande qui devient celle d'un semi-conducteur. Concernant le dopage avec

trois atomes, la configuration non magnétique est caractérisée par un gap fermé comme celui du graphène, à la seule différence qu'il est indirect. Le calcul du magnétisme non colinéaire montre un alignement des moments magnétiques de spin des atomes de fer.



## **Conclusion générale et perspectives**

## Conclusion générale et perspective

Dans ce travail, nous avons réalisé une série de calculs dans le but de faire la lumière sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nanorubans de carbone de type armchair dopés avec un atome, deux atomes et trois atomes de fer. Le calcul est réalisé avec le code siesta dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant l'approximation du gradient généralisé pour le traitement du terme d'échange-corrélation et de la méthode du gradient conjugué pour la relaxation des structures atomiques des systèmes étudiés.

Les résultats obtenus sont :

- L'étude du graphène dopé avec un atome de fer montre un comportement métallique avec un moment magnétique non nul qui provient principalement de l'atome de fer. La structure géométrique reste plane malgré l'introduction de l'atome de fer et une reconstitution des atomes de la surface est observée dans le plan. Le moment magnétique de l'atome de fer est nul à cause du nombre important de coordinations et de la petite longueur de liaison Fe-C.
- Le nanoruban de carbone dopé avec un atome de fer, est caractérisé par une structure tridimensionnelle où l'atome de fer est situé à l'extérieur du plan. Le système est semi-conducteur et possède un moment magnétique nul.
- Dans le cas du dopage avec deux atomes, nous avons considéré deux cas : dans le cas non magnétique, la structure géométrique est plane et le système se comporte comme un métal. Dans le cas où le magnétisme est considéré, la structure géométrique change et les deux atomes de fer se retrouvent à l'extérieur du plan avec une courbure du plan contenant les atomes de carbone au voisinage de l'atome de fer. En prenant en compte la polarisation du spin, la structure du nanoruban change complètement par rapport au cas non magnétique. En effet, la structure est tridimensionnelle avec les atomes de fer à l'extérieur du plan et une déformation du plan contenant les atomes de carbone au voisinage des deux atomes de fer et moins prononcée en s'éloignant. Le nanoruban se comporte comme un semi-conducteur avec un gap direct. Les moments magnétiques de spin des différents atomes s'orientent dans la même direction avec des moments différents.

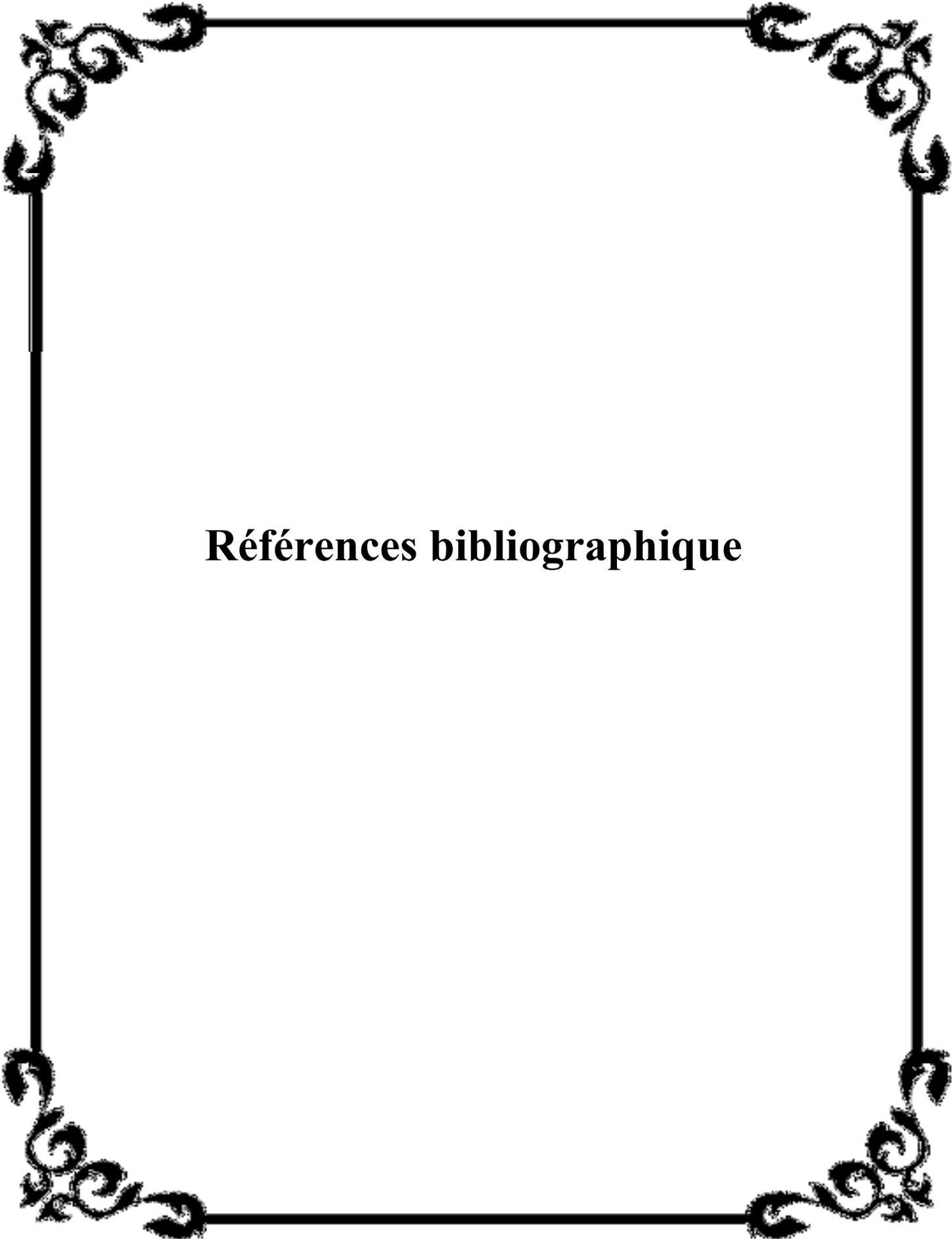
Dans partie, on peut conclure que le magnétisme des atomes fer est nettement responsable du changement de la géométrie et aussi des propriétés électroniques.

Dans le cas du dopage avec trois atomes de fer et dans non magnétique, la structure du nanoruban est tridimensionnelle et le système dans cas se comporte comme un semi-conducteur avec un gap nul avec un gap indirect contrairement au graphène qui possède un gap direct. Dans le cas magnétique, le gap est à nouveau ouvert et possède une énergie de gap non nulle et il est indirect. Le moment total du nanoruban n'est pas nul et les moments atomiques sont orientés dans la même direction.

A travers cette étude, on peut constater dans les systèmes étudiés une multitude de propriétés électroniques, structurelles et magnétiques qui dépendent du taux de dopage et aussi de la polarisation du spin.

### **Perspectives**

Etant donné, le manque de temps consacré à la réalisation de ce mémoire, nous n'avons exploré que quelques configurations géométriques de nanorubans de types armchair, ce travail peut être complété en perspective en élargissant le nombre de configurations afin de voir l'effet de la position des atomes dopants sur les propriétés électroniques, structurelles et magnétiques. Par ailleurs, on pourra limiter la déformation du plan contenant les atomes de carbone en augmentant la taille du nanoruban d'une part et aussi en procédant à la saturation des liaisons aux bords par des atomes d'hydrogène.



## Références bibliographique

## Références bibliographiques

[1] P. R. Wallace, The band theory of graphite, Phys. Rev. 71(9), 622-634, ((1947).

[2] H. Feldner, Propriétés magnétiques de systèmes à deux dimensions : systèmes de spin sur un réseau carré et p

ropriétés magnétiques des systèmes finis de graphène.

[3] N. D. Mermin, crystalline order in two dimensions, Phys. Rev. 176(1), 250-254, Dec 1968.

[4] K. S. Novoselov, Emergence of magnetism in graphène materials and nanostructures, Rep. Prog. Phys., 73(5), 056501, 2010.

[5] A. K. Geim and K.S. Novoselov, The rise of graphène, Nature Materials, 6: 183, 2007.

[6] E. V. Castro Neto et al., The electronic properties of graphene, Rev.Mod. Phys., 2009, 81, 109-162.

[7] S. Das Sarma, E. H. Wang et E. Rossi, Theory of carrier transport in bilayer graphene, Phys. Rev. B, vol 81, N° 16, page 161407 Apr 2010.

[8] Poumirol Jean-Marie, Thèse, Etude des propriétés du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétique intense (2011).

[9] Bennacer Keyan. Transport électronique dans le graphène. PHD thesis Paris XI, 2011.

[10] R. Ruoff et coll., Nano Letters 2008.

[11] P. Hoenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 136 B864 (1964).

[12] W. Kohn et J. Sham, Phys. Rev. 140 A 1133 (1965).

[13] Safer Zohra, Mémoire de master, Etude par le code siesta des propriétés électroniques des nanorubans de carbone en fonction de la largeur, Université de Béjaia, Département de Physique (2018).

[14] Poumirol 2010b] Jean-Marie Poumirol, Alessandro Cresti, Stephan Roche, Walter Esco\_er, Michel Goiran, Xinran Wang, Xiaolin Li, Hongjie Dai et Bertrand Raquet. Edge magnetotransport \_ngerprints in disordered graphene nanoribbons. Phys. Rev. B, vol. 82, no. 4, page 041413, Jul 2010

[15] Zheng 2007] Huaixiu Zheng, Z. F.Wang, Tao Luo, Q. W. Shi et Jie Chen. Analytical

- [16] Hachemi Zitoune, Christophe Adessi, Loutfi Benchallal, Madani Samah, Quantum transport properties of gas molecules adsorbed on Fe doped armchair graphene nanoribbons : A first principal study, J. of Phys. and Chem. of Solids (2021).
- [17] W. Othman, M. Fahed, S. Hatin, A Sherazi, G. Berdigorov and N. Tit, Adsorption of CO<sub>2</sub> on Fe-doped graphène nano-ribbons investigations of transport properties, J. of Phys. (2017).
- [18] Tran Yen Mi, Dong Minh triet, Ngayen thanh tien, J. of Physics, (2020).  
Doi: 10.1016/J.Phys.2020/00014.
- [19] R.C. Longo, J. Carrecte and L.J. Gallego, Magnetisme of substitutional for impurities in graphène nanoribbons, J. Chem. Phys. 134, 024704 (2011).  
Doi: 10.1063/1.3520149/
- [20] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Transistor\\_%C3%A0\\_effet\\_de\\_champ](https://fr.wikipedia.org/wiki/Transistor_%C3%A0_effet_de_champ).
- [21] Bing Huang & al., Making a field transistor on a single graphene nanoribbon by selective doping, Appl. Phys. Lett., 91, 253122 (2007).  
<https://doi.org/10.1063/1.2826547>.
- [22] Neeraj K. Jaiswal and Pankaj Srivastava, Fe-Doped Armchair Graphene Nanoribbons for Spintronic/Interconnect Applications, IEEE, Transaction on Nanotechnology, vol 12, N° 5, (2013).  
Doi: 10.1109/TNANO.2013.2268899.
- [23] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Annealen der Physik*, vol. 389, (1927) p. 457-484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [24] K. Boufala, Calcul par la méthode de la dynamique moléculaire des structures électroniques des nanostructures d'alliages relaxées, thèse doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (juin 2011).
- [25] L. H. Thomas, The calculation of atomic field, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. Vol. 23, (1927) p. 542-548.
- [26] E. Fermi, Un methodo statistico par determinazione di alcune prioritá dell atom, Rend, Accad. Naz. Lincei, vol. 6 (1927) p. 602-607.
- [27] W. Kohn et J. Sham, Phys. Rev. B, 140 A1133 (1965).
- [28] D. Ceperley, « Ground state of the fermions one-component plasma : A Monte Carlo study in two and three dimensions », Phys. Rev. B, vol. 18 (1978), p. 3126-3138.

[29] D. Ceperley et B.J. Alder, « Ground state of the electron gas by a stochastic method », *Phys. Rev. Lett.* Vol. 45 (1980) p. 566-569.

[30] J.P. Perdew and A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems », *Phys. Rev. B*, vol 23, (1981), p. 5048-5079.

[31] 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.

[32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 80, 891 – Published 26 January 1998.

[33] Victor Manuel Garcia Suarez, J. Ferrer Rodriguez, Selected topics on Molecular Electronics, Magnetism and Surface Science, Doctorat thesis for Degree of Doctor of Philosophie, Universidad de Oviedo, Département de Fisica, 2005.

[34] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho, *Phys. Rev. B* 66 205101 (2002).

[35] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal, and E. Artacho, *Phys. Rev. B* 66, 205111 (2001).

[36] J.M. Soler, E. Artacho, J. Gale, A Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* 14, 2745 (2002).

[37] David Hobbs, Noncollinear magnetism, Terma A/S, Space, Vasekaer 12, 2730 Herlev, Danmark, Institut fur Materialphysik, Sensengasse 8/12, A-1090 Wien, Austria.

[38] A. V. Rozhkov, S. Savel, and Franco Nori, Electronic properties of armchair graphène nanoribbons, *Phys. Rev. B* 79, 125420 (2009).  
DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.125420>