

Etude par simulation numérique des propriétés
électroniques des nanotubes de carbone à faible diamètre
(3,3) et (4,0)

Sofiane SAFER

Soutenu le 09 juin 2013
Département de physique de l'université de Béjaia

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du département de physique de l'université de Béjaia.

Je tiens à remercier d'abord le professeur Mohamed Akli Belkhir, qui m'a apporté tout au long de ce travail, le précieux soutien de son expérience. Sa patience et ses conseils m'ont permis de mener à bien ce modeste travail de recherche.

Je remercie vivement monsieur Rezouali Karim pour l'aide qu'il m'a apportée.

Je remercie également mes collègues Ourdani Djoudi et Aggoune Wahib pour leur aide et leur soutien tout au long de ce travail.

Je remercie aussi mes parents, mes frères et sœurs, ainsi que tous mes amis qui m'ont toujours encouragé à aller de l'avant. Je n'oublierai pas bien sûr mes sincères remerciements à Thiziri qui a été toujours à mes côtés pour m'encourager et me soutenir à continuer dans cette voie.

TABLE DES MATIÈRES

1	Généralités sur les nanotubes de carbone	6
1.1	Les formes allotropiques du carbone :	6
1.2	Les nanotubes de carbone	9
1.2.1	Structure des nanotubes de carbone	9
1.2.2	Nomenclature des nanotubes de carbone :	11
1.2.3	Propriétés des nanotubes de carbone	12
1.2.4	Propriétés électroniques	12
1.2.5	L'approche des liaisons fortes	17
1.2.6	Propriétés thermiques	17
1.2.7	Propriétés optiques	18
1.2.8	Propriétés mécaniques	19
1.2.9	Propriétés d'émission de champ	19
1.3	Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone	20
1.3.1	Arc électrique	20
1.3.2	Ablation laser	21
1.3.3	Dépôt chimique en phase vapeur, CVD	22
1.4	Applications des nanotubes de carbone	23
1.4.1	Matériaux composites (conductivité)	23
1.4.2	Matériaux composites (Structure)	24
1.4.3	En électronique	24
2	L'approche ab-initio	26
2.1	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	28
2.1.1	Théorème de Hohenberg - Kohn	28
2.2	Équations de Kohn - Sham	29
2.2.1	Les différentes approximations pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange - corrélation	30
2.2.2	Résolution numérique des équations de Kohn - Sham	31
2.2.3	Pseudo - Potentiels	32
2.3	Le code de calcul SIESTA	34
2.3.1	Le pseudo - potentiel en SIESTA	34
2.3.2	Base des orbitales atomiques	35

3	Méthodes, résultats et discussions	37
3.1	Pseudo - potentiels	38
3.1.1	Génération des pseudo - potentiels	38
3.1.2	Test de transférabilité	42
3.1.3	Résultats du test de transférabilité	42
3.2	Résultats des calculs	44
3.2.1	Les nanotubes de carbone	44
3.2.2	Les nanotubes de silicène	49
	Annexes	55
	A Les différents modes d'hybridations	56
	Bibliographie	59

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La modélisation en physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus important, dans de nombreux domaines, allant de la physique du solide à la chimie moléculaire. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants, a permis l'implémentation de méthodes de calculs complexes, permettant de rendre compte avec une précision toujours croissante des résultats expérimentaux.

Parmi les théories qui ont grandement fait avancer la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), celle-ci vise à rendre compte de l'état fondamentale d'un système, et dont le traitement numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années soixante et soixante-dix.

L'arrivée d'algorithmes de dynamique moléculaire grâce notamment à Roberto Car et Michele Parrinello dans les années quatre-vingts, ont permis l'étude de la dynamique des réactions chimiques et de relaxation structurale des matériaux. La physique du solide et des nanomatériaux est fortement corrélés aux avancées technologiques, qui ont lieu dans les domaines de la micro et nanoélectronique. La bonne connaissance des propriétés des matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques, et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes. Parmi ces matériaux prometteurs, les nanotubes de carbone ont suscité un très grand intérêt depuis leur découverte dans les années quatre-vingt-dix.

Notre travail sera focalisé dans un premier temps sur des généralités concernant les nanotubes de carbone, leur découverte ainsi que leurs structures et propriétés. Dans un deuxième volet de ce

mémoire on va prendre comme objet d'études deux exemples de nanotubes de carbone, le (3,3) et le (4,0) qui possèdent un faible diamètre, et on va essayer d'étudier leurs propriétés électroniques, en faisant une relaxation structurale des deux nanotubes par la dynamique moléculaire : on calculera ensuite la structure de bande et la densité d'états (DOS), en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), à l'aide du code SIESTA[1].

Enfin, on va essayer de construire des nanotubes de silicène, et cela en remplaçant les atomes de carbone par ceux du silicium, dans les deux exemples précédents (3.3) et (4.0), et voir les propriétés électroniques qui vont surgir de cette construction, ensuite les comparer avec les résultats obtenus pour les nanotubes de carbone.

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOTUBES DE CARBONE

1.1 Les formes allotropiques du carbone :

Le carbone (symbole C), est le premier élément de la famille des cristallogènes. Il a pour numéro atomique $Z=6$, une masse atomique $M=12$ g/mol et une structure électronique dans l'état fondamental $1s^2 2s^2 2p^2$. C'est un élément tétra-valent qui a la particularité de former des complexes moléculaire de grande stabilité. De ce fait, le carbone a une place importante sur la terre, puisqu'il est l'élément de base de la chimie du vivant. Le carbone est connu depuis l'antiquité sous deux formes allotropiques minérales : Le graphite et le diamant.

Le graphite :

Le graphite est la forme minérale la plus commune du carbone. Elle est constituée de feuillets de graphène empilés. Le feuillet de graphène est composé d'atomes de carbone organisés sur un réseau hexagonal à la manière d'un nid d'abeilles. Les atomes de carbone d'un feuillet de graphène sont hybridés sp^2 (voir annexe A).

Le graphite adopte une structure hexagonale de groupe d'espace $P_{6/m}^{63}mc$ avec les paramètres de maille $a = b = 2,46$ Å et $c = 6,71$ Å. La distance entre deux feuillets successifs est de 3,35 Å. La distance entre deux carbones voisins est de 1.42 Å (voir figure 1.1). IL se peut cependant qu'il

existe des fautes d'empilement comme dans le graphite turbostratique. La distance inter-feuillets est alors voisine de $3,45 \text{ \AA}$. La cohésion des feuillets de graphène est due aux forces de Van der Waals. Ces forces de cohésions faibles sont à l'origine du caractère friable du graphite. Il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et très communément comme mines de crayon.

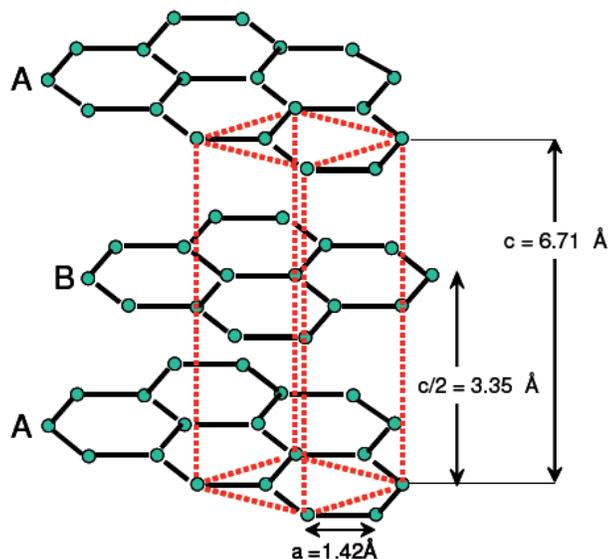


FIGURE 1.1 – Représentation de la structure du graphite [7]

Le diamant :

La seconde forme allotropique du carbone est le diamant (voir figure 1.2). La structure de ce dernier dérive de la structure cubique à faces centrées avec l'occupation supplémentaire de 4 des 8 sites tétraédriques. Le diamant a pour groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec des paramètres de maille $a = b = c = 3,59 \text{ \AA}$. Les atomes de carbone y sont hybridés sp^3 (voir annexe A). Le diamant existe également sous une forme appelée lonsdaléite qui est le diamant hexagonal. Le diamant est un matériau transparent possédant des propriétés mécaniques uniques, puisqu'il est le plus dur des matériaux naturels.

Comme mentionné précédemment, le carbone peut se présenter sous différentes structures physiques, appelées allotropes. Ces derniers peuvent être classés dans trois familles : les structures de type sp^2 (graphite), de type sp^3 (diamant) et depuis 1985, les fullerènes qui résultent d'une combinaison de ces deux hybridations.

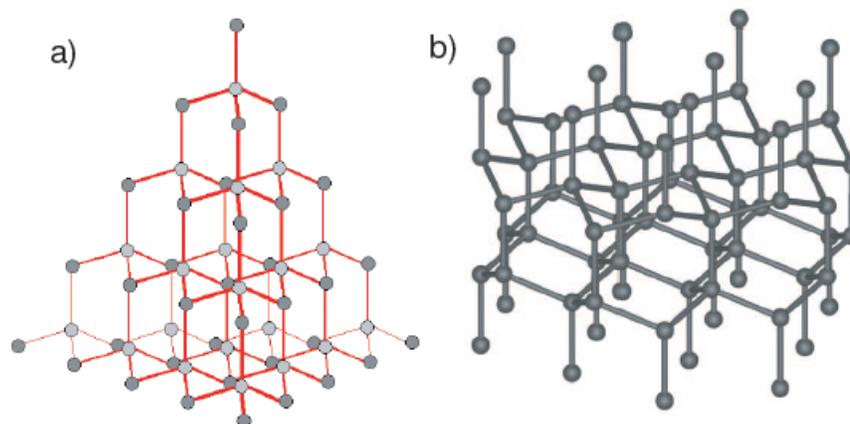


FIGURE 1.2 – a) Structure diamant. b) Structure diamant hexagonale (lonsdalite) [7]

Les fullerènes sont la troisième forme allotropique du carbone, ils sont composés d'atomes de carbone pouvant prendre une forme sphérique ellipsoïdale, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. En 1985, H. Kroto et son équipe ont tenté de synthétiser en laboratoire des molécules à base de carbone qui pouvaient être hypothétiquement présentes dans le milieu interstellaire. La méthode de synthèse consistait à sublimer du graphite dans une enceinte où la pression et la température étaient contrôlées afin de reproduire les conditions interstellaires. H. Kroto, R. F. Curl et R. E. Smalley mirent alors en évidence la formation d'une molécule composée de 60 atomes de carbone : le fullerène C_{60}

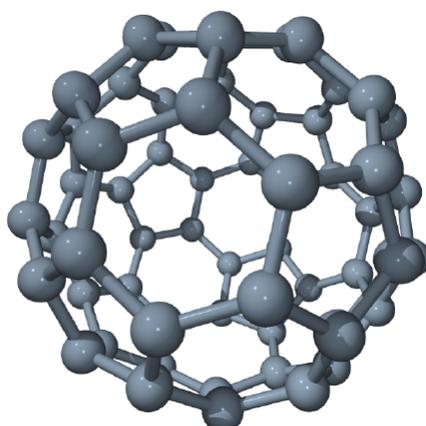


FIGURE 1.3 – Représentation d'un fullerène C_{60}

1.2 Les nanotubes de carbone

La découverte des fullerènes, en 1985, a marquée elle aussi l'histoire des nanosciences. En découvrant l'existence de ces nanosphères, les scientifiques sont parvenus à étendre la famille des allotropes du carbone, qui ne contenait jusqu'alors que le graphite et le diamant. Ce nouvel exemple de synthèse direct des structures complexes aux dimensions nanométriques encouragea le monde scientifique dans la maîtrise des nanotechnologies.

En 1991, après une expérience de synthèse de fullerènes, Sumio Iijima observe en microscopie électronique à transmission [2] au niveau des laboratoires NEC, des structures nanométriques constituées de tubes coaxiaux emboîtés à la façon de poupées russes : Les nanotubes de carbones multifeuillets (MWNT).¹

Les nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT)² ont été découverts en 1993 par deux équipes différentes, Sumio Iijima et D. Bethune. Ils ont été produits par la méthodes de l'arc électrique en ajoutant des particules métalliques catalytiques. Le diamètre moyen des SWNT est de l'ordre du nanomètre.

1.2.1 Structure des nanotubes de carbone

La structure de cette nouvelle forme de carbone est basée sur l'enroulement de plusieurs plan de graphène sur eux mêmes de manière à obtenir un tube. La structure d'un nanotube peut être entièrement décrite grâce au couple d'indices (n, m) [3]. Il permet de définir le vecteur chiral \vec{C} qui correspond à la circonférence du tube, le vecteur \vec{T} qui correspond à la période le long de l'axe du nanotube et l'angle chiral qui définit l'angle entre le vecteur \vec{C} et un vecteur de base du réseau de la feuille de graphène (voir figure 1.5).

Le vecteur chiral \vec{C} est exprimé en fonction des vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 du réseau hexagonal

1. Les nanotubes de carbone avaient été observés en 1976 par Oberlin et son équipe, mais que l'annonce n'avait pas suscité le même enthousiasme que celle faite par Iijima.

MWNT : multi-walled Carbon nanotubes

2. SWNT :single-walled carbon nanotubes

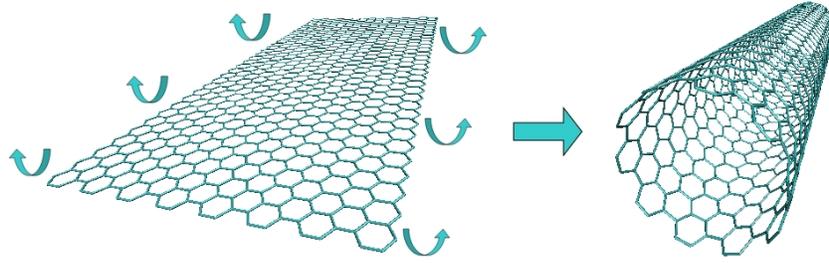


FIGURE 1.4 – Construction d'un nanotube à partir d'un feuillet de graphène

et lie deux points équivalents de la feuille de graphène.

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

Le diamètre du nanotube est défini en fonction du vecteur chiral par :

$$d = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

où $|\vec{C}|$ est le périmètre du nanotube, et $a = 1,42 \times \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille du réseau hexagonal (la longueur de la liaison C-C). On peut définir la période du nanotube de carbone par le vecteur \vec{T} :

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (1.3)$$

$$|\vec{T}| = a\sqrt{t_1^2 + t_1t_2 + t_2^2} \quad (1.4)$$

$$T = |\vec{T}| = a_0 \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{d_R}. \quad (1.5)$$

La cellule élémentaire du nanotube est ainsi une surface cylindrique de longueur T et de diamètre d_t . Elle contient N hexagones, soit $2N$ atomes de carbone :

$$N = \frac{|\vec{C} \wedge \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_t} \quad (1.6)$$

Pour les tubes achiraux on peut écrire $N = 2n$.

L'angle de chiralité est donnée par :

$$\theta = \arctan \left(\frac{\sqrt{3m}}{2n + m} \right) \quad (1.7)$$

On peut définir trois familles de nanotubes de carbone comme sur la figure (1.5), définies selon leurs indices (n,m). La symétrie de la feuille de graphène impose : $\frac{-n}{2} < m \leq n$.

- Les nanotubes Zigzag (achiraux) : sont de types (n , 0) et $\theta = 0^0$.
- Les nanotubes armchairs (achiraux) : sont de type (n , m) avec $n = m$ et $\theta = 30^0$.
- Les nanotubes chiraux : Sont de type (n , m) avec : $n \neq m$ et $n \neq 0$ et $-30^0 < \theta < 30^0$ et $\theta \neq 0$.

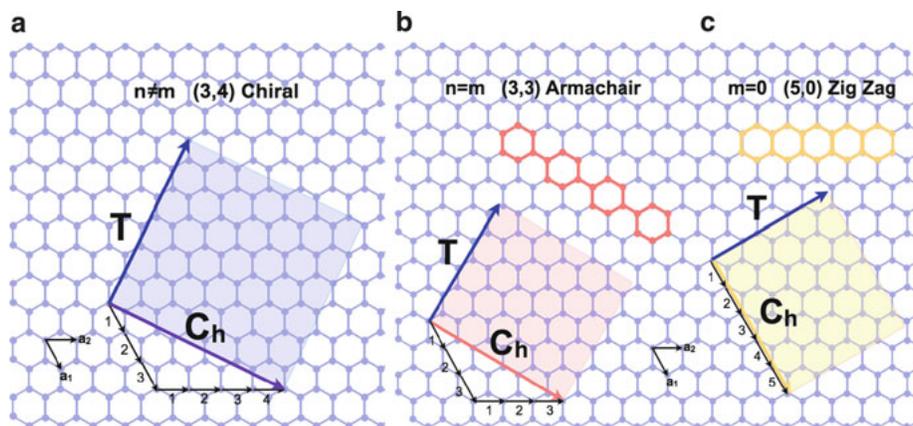


FIGURE 1.5 – Construction des trois types de nanotubes à partir de la feuille de graphène

1.2.2 Nomenclature des nanotubes de carbone :

Comme on l'a déjà mentionné, les NTC³ peuvent donc être représentés comme un (ou plusieurs) graphène(s) enroulé(s) sur lui(eux)-même(s), de manière concentrique (figure 1.6). Ces deux types de structures étant respectivement appelés nanotube simple- et multi- parois (SWNT et MWNT). L'espacement entre les parois d'un MWNT est estimé à 0.34 nm.

Pour un SWNT, l'orientation des hexagones (constituants le feuillet) par rapport à l'axe du

3. NTC : Nanotubes de carbone

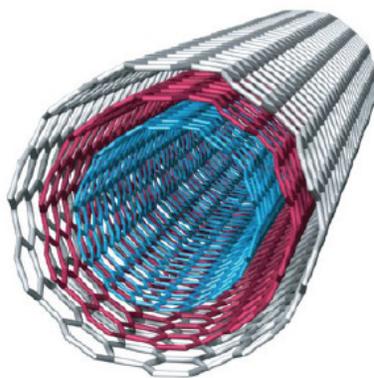


FIGURE 1.6 – Représentation schématique d'un nanotube de carbone multi-parois.

tube définit sa chiralité. Une infinité de nanotubes peuvent donc être construits, en variant cette chiralité ainsi que le diamètre. Ceci justifie la définition d'une nomenclature spécifique, basée sur ces deux caractéristiques.

1.2.3 Propriétés des nanotubes de carbone

Après avoir illustré la méthode de construction de nanotube de carbone à partir d'un feuillet de graphène, on va essayer de voir les différentes propriétés qui surgissent de cette construction, et pour cela il est indispensable de connaître d'abord celles du graphène. Dans ce qui va suivre on va s'intéresser à l'étude des propriétés des nanotubes monofeuillets.

1.2.4 Propriétés électroniques

Structure de bande du graphène

Un plan de graphène consiste en un réseau bidimensionnel d'atomes de carbone qui forme une structure de type nid d'abeilles. La maille du réseau de Bravais, représentée dans la figure (1.7) est définie par les deux vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 et contient deux atomes de carbone. La figure (1.7) décrit le réseau réciproque associé ainsi que sa première zone de Brillouin.

En définissant la constante de réseau du graphène par : $a = a_{C-C}\sqrt{3} = (1.42 \times \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA})$

où a_{C-C} est la distance entre deux atomes plus proches voisins.

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}). \quad (1.8)$$

Dans l'espace réciproque, les vecteurs de base \vec{b}_1 et \vec{b}_2 s'écrivent :

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right). \quad (1.9)$$

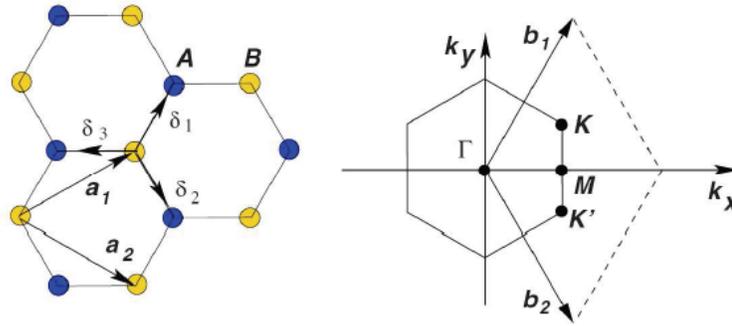


FIGURE 1.7 – Réseau directe et réciproque du graphène [4].

Comme on l'a déjà mentionné, les atomes de carbone présentent trois liaisons de valence σ hybridées sp^2 dans le plan de graphène. Les orbitales libres p_z , contenant le dernier électron de valence et perpendiculaire à ce plan vont s'hybrider avec les plus proches voisins, pour former des liaisons π liantes et π^* anti-liantes [4]. La relation de dispersion des électrons π est décrite par la méthode dite des liaisons fortes, incorporant juste les interactions avec les premiers proches voisins.

$$E^\pm(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (1.10)$$

γ_0 est l'intégrale de transfert entre les orbitales π des atomes premiers voisins, sa valeur expérimentale est de 3 eV.

Le signe (-) de l'équation (1.10) correspond à la bande π qui est entièrement occupée, et le signe (+) correspond à la bande vide π^* . Les deux bandes π et π^* se touchent aux deux points K et K' (figure 1.8).

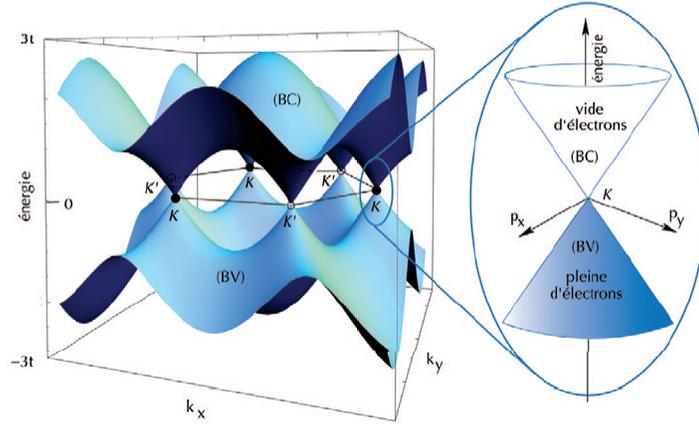


FIGURE 1.8 – Relation de dispersion (Énergie E en fonction de l'impulsion $P = \hbar K$) des électrons de conduction du graphène[4].

Structure de bande des nanotubes de carbone

Essayons d'abord de construire la première zone de Brillouin (PZB) (figure 1.9) du nanotube, à partir de celle du graphène. Pour un nanotube, la cellule élémentaire est définie dans l'espace réel par les vecteurs \vec{C}_h et \vec{T} [3]. Les vecteurs du réseau réciproque correspondants sont respectivement \vec{K}_\perp et \vec{K}_Z , qui s'écrivent donc dans la base du réseau réciproque du graphène :

$$\vec{K}_\perp = \frac{2n + m}{Nd_R} \vec{b}_1 + \frac{2m + n}{Nd_R} \vec{b}_2 \quad \text{et} \quad \vec{K}_Z = -\frac{m}{N} \vec{b}_1 + \frac{n}{N} \vec{b}_2. \quad (1.11)$$

\vec{K}_Z correspond à la période de translation du nanotube selon son axe, de sorte que l'on a aussi $K_Z = \frac{2\pi}{T}$. De même \vec{k}_\perp est lié à la rotation autour de l'axe du tube selon la circonférence : $K_\perp = \frac{2\pi}{C_h}$.

Après avoir déterminé les segments qui constituent la PZB⁴ d'un nanotube, on va maintenant essayer d'obtenir de manière simple la structure de bande associée. On prolonge le raisonnement en effectuant des coupes selon ces segments dans la structure de bande 2D du graphène : C'est la

4. PZB : Première zone de Brillouin.

méthode dite du repliement des bandes, qui est une approximation simple ; elle néglige pas mal de chose mais elle est très efficace.

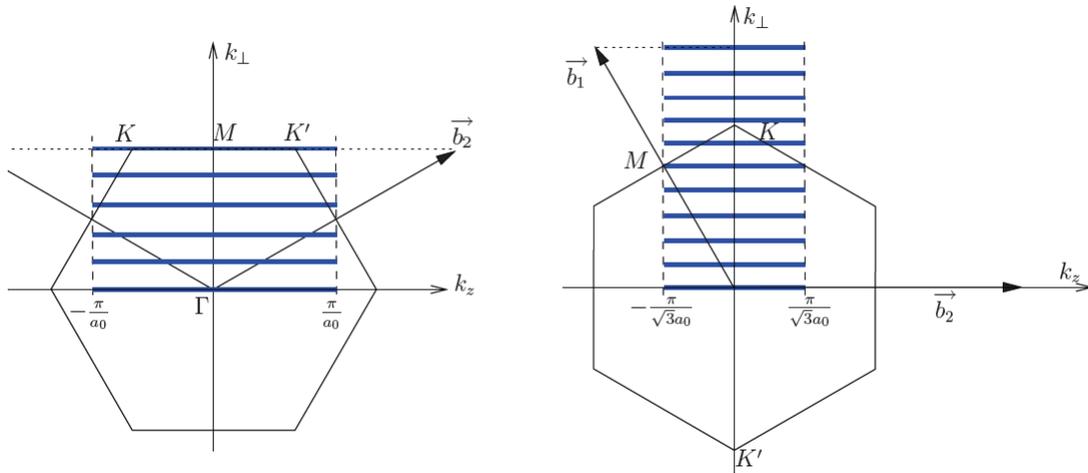


FIGURE 1.9 – Première zone de Brillouin des nanotubes chaise (5,5) (à gauche) et Zig zag (10,0) (à droite) superposée à celle du graphène.

Notons que la dispersion d'énergie est différente d'un type de nanotube à un autre, dans la figure (1.10) on illustre la dispersion de deux nanotubes différents, l'un a un caractère métallique et l'autre est semi-conducteur.

On constate sur la figure (1.10) que la structure de bandes du nanotube (10,0) présente une bande interdite : Le nanotube (10,0) est semi-conducteur. A l'opposé comme la PZB du nanotube chaise (5,5) possède un point K (voir figure(1.9)), ses bandes de conduction et de valence sont dégénérées en $k_z = \frac{2\pi}{3a}$, tout comme le graphène. On dit que le nanotube (5,5) a un caractère métallique.

Comme on vient de voir, la méthode du repliement des bandes permet de connaître une propriété électronique essentielle d'un nanotube, à savoir son caractère métallique ou semi-conducteur. L'approche des liaisons fortes permet de calculer la dépendance du gap des nanotubes semi-conducteurs en fonction du diamètre du tube, l'énergie du gap est donnée alors en première approximation par

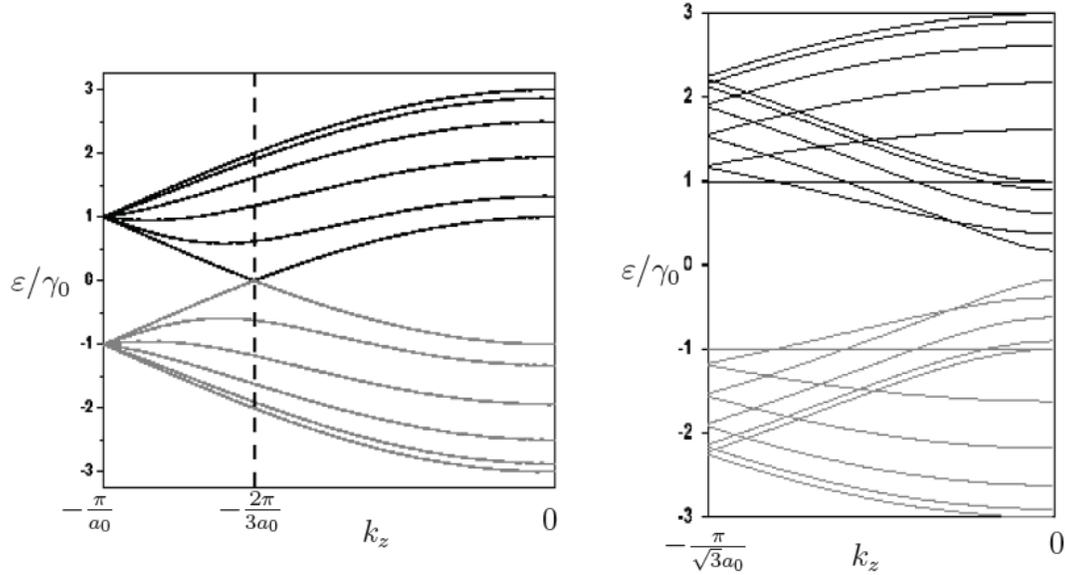


FIGURE 1.10 – Dispersion d'énergie des nanotubes de carbone chaise (5,5) (à gauche) et zig zag (10,0) (à droite) [3].

la relation :

$$E_{gap} = \frac{2\gamma_0 a_{C-C}}{d_t} \quad (1.12)$$

Pour résumer, un nanotube de chiralité (n,m) est métallique si $(2n+m)$ est multiple de 3. Dans le cas contraire, il est semi conducteur. On peut exprimer cela un peu différemment, en remarquant que $(2n+m) + (n-m)$ est toujours un multiple de 3, de sorte que les nanotubes métalliques sont ceux dont les indices vérifient $(n-m)$ multiple de 3, on appelle cette condition la règle 3K.

Comme la structure de bande est unidimensionnelle, la densité d'état (Density of states, DOS) obtenue par dérivation de celle-ci présente des pics appelés singularités de Van Hove (figure 1.11), en bas (en haut) de chaque sous-bande. De plus, dans le cas des bandes linéaires, la densité d'état est constante.

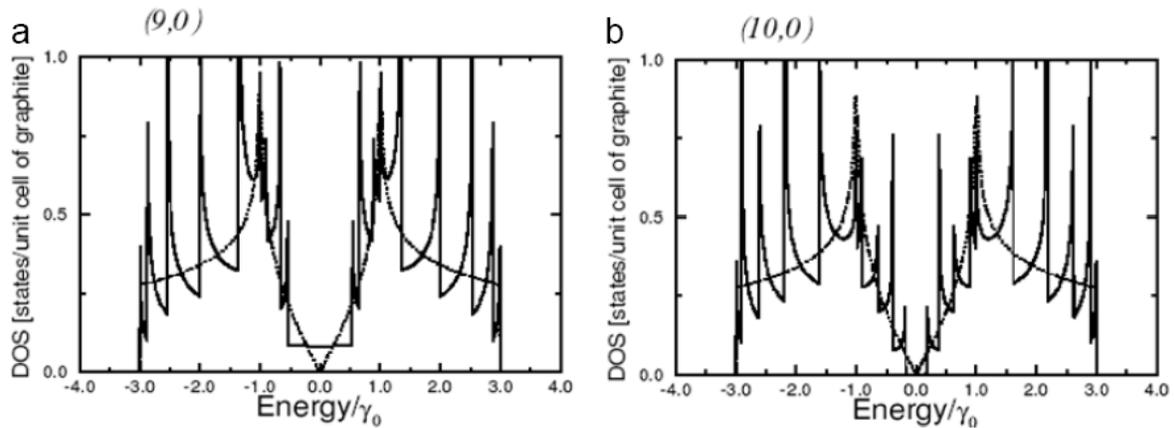


FIGURE 1.11 – Densité d'états des nanotubes de carbone monofeuillets métallique (a) et semi-conducteur (b) [14].

Il existe d'autres méthodes pour l'étude des propriétés électroniques des solides d'une manière générale, et en particulier pour l'étude des nanotubes de carbone, on peut citer l'approche dite des liaisons fortes et l'approche ab-initio qui sera discutée dans le deuxième chapitre.

1.2.5 L'approche des liaisons fortes

Le modèle des liaisons fortes est utilisé, lorsque la contribution principale à l'énergie de cohésion du solide est due à des électrons qui restent relativement localisés. Ce modèle s'applique bien aux métaux de transitions [5], qui considère les fonctions d'ondes atomiques dans le solide comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur chaque atome. Les orbitales atomiques sont alors utilisées comme base de développement des fonctions d'onde dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approximation est basée sur l'idée que le potentiel effectif ressenti par les électrons est très proche de la superposition des potentiels des atomes neutres.

1.2.6 Propriétés thermiques

Le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour (environ $10^3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K)[6]. Le plan de graphène possède une conductivité comparable. La structure particulière des NTC permet de penser que leur conductivité doit également être importante le long de l'axe du nanotube.

La mesure des propriétés thermiques d'un nano-objet comme les NTC est délicate, cependant quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique des nanotubes multifeuillets. Leur conductivité est grande, (de 600 à 2000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [6], mais significativement plus faible que celle du graphite. Les résultats sont à priori décevants, mais ils peuvent s'expliquer en considérant le fait que tous les feuillets ont participé à la conduction thermique alors que seul le feuillet externe a été utilisé pour les mesures. Ces considérations permettent d'estimer que la conductivité d'un tube monofeuillet est du même ordre que celle du graphite.

1.2.7 Propriétés optiques

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés optiques intéressantes. En effet, le matériau le plus noir jamais conçu par l'homme est un tapis de nanotubes disposés verticalement, réalisé par des chercheurs l'Université Rice autour du professeur Pulickel Ajayan avec un indice de réfraction de 0,045 % [13], il est trente fois plus sombre que le carbone, ce qui lui permet d'absorber 99,9 % de la lumière qu'il reçoit. C'est trois fois « mieux » que ce que permettait l'alliage de nickel-phosphore qui était le matériau réputé le plus sombre. Ces inventions pourraient intéresser les secteurs militaire, de la communication, de l'énergie (solaire notamment), de l'observation, des colorants, etc ..

De plus la photophysique des nanotubes en fait un matériau très prometteur pour la conception d'une nouvelle famille de détecteurs infrarouge. En effet, les nanotubes se comportent comme un semi-conducteur à gap direct, dont la valeur varie typiquement entre 0,1 eV et 1 eV, en fonction du diamètre des nanotubes et selon leur géométrie spatiale (symétrie) ou leur composition (mono ou multi-feuillet). Les nanotubes présentent donc des propriétés d'absorption intéressantes dans l'infrarouge. Des chercheurs d'IBM ont indiqué avoir réussi à faire émettre de la lumière infra-rouge par des NTC semi-conducteurs placés dans une géométrie de transistor.

1.2.8 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des NTC, résultent directement de la liaison sp^2 carbone - carbone dans le graphite, cette liaison est considérée comme l'une des liaisons les plus fortes dans les matériaux solides. Le module de Young d'un matériau solide, est directement lié aux liaisons chimique entre les constituants atomiques. Selon des études, le module de Young des SWNT estimé par simulation numérique varie entre 1 TPa et 1.8 TPa [12]. Pour comparaison, le module de Young de l'acier est de 210 GPa. Ces simulations ont révélées que les NTC pouvait subir une déformation axiale d'environ 30%, avant rupture, et sans subir de dommages dans leurs arrangement graphitique [13], comme le montre la figure(1.12)

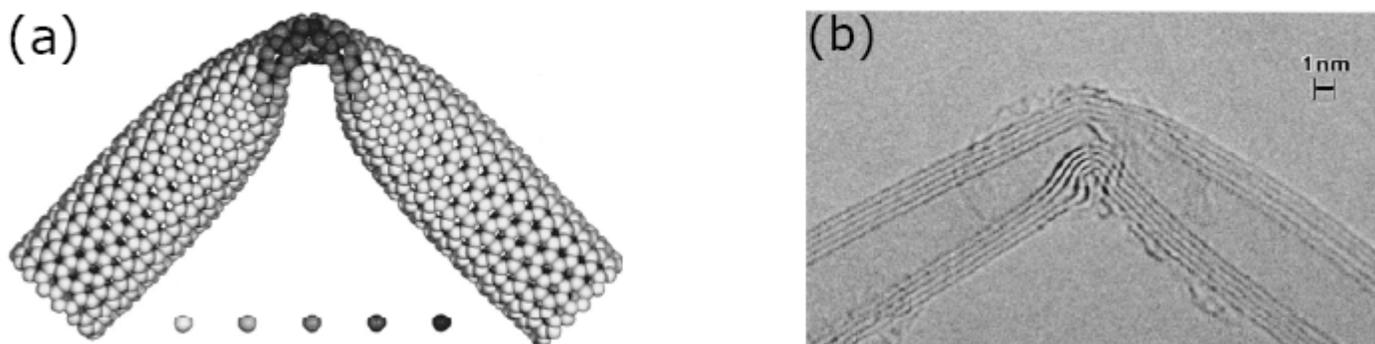


FIGURE 1.12 – a) Simulation de la structure atomique d'un coude obtenu par pliure d'un NTC monoparoi. b) micrographie en champs claire d'un coude formé sur MWNT sous contraintes mécaniques [13].

1.2.9 Propriétés d'émission de champ

Comme nous l'avons vu précédemment, les nanotubes de carbone présentent une longueur extrêmement grande devant leur diamètre. Soumis à un champ électrique, ils vont donc présenter un très fort effet de pointe. Ainsi, avec des tensions relativement faibles, on peut générer à leurs extrémités des champs électriques colossaux capables d'arracher des électrons de la matière et de les émettre vers l'extérieur. C'est l'émission de champ. Cette émission est extrêmement localisée (à l'extrémité du tube) et peut donc servir à envoyer des électrons sur un lieu bien précis, un petit élément de matériau phosphorescent qui constituera le pixel d'un écran plat, par exemple.

Le matériau phosphorescent évacue alors l'énergie reçue sous forme de lumière [7].

1.3 Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

Plusieurs méthodes ont été élaborées pour synthétiser des nanotubes de carbone. Elles peuvent être divisées principalement en deux catégories : Méthodes physiques et méthodes chimiques, et cela selon l'usage de la nature de la source de carbone.

Les méthodes physiques, comme l'ablation laser et l'arc électrique, sont basées sur la sublimation du carbone solide dans un plasma sous atmosphère inerte. Ce procédé est réalisé à haute température $T > 300^{\circ}\text{C}$ en présence ou non de catalyseurs métalliques. Les méthodes chimiques comme la CVD, (Dépôt chimique en phase vapeur) et la méthodes HiPCO, (Décomposition du monoxyde de carbone à haute pression), sont basées sur la décomposition catalytique d'un précurseur carboné gazeux sur des nanoparticules métalliques à moyenne température, entre 500°C et 1200°C .

1.3.1 Arc électrique

La synthèse par arc électrique a été utilisée dans les années soixante pour produire des fibres de carbone. En 1991, en utilisant cette méthode, Ijima a identifié les nanotubes de carbone. Cette méthode consiste à établir une décharge électrique entre deux électrodes qui sont placées dans une enceinte remplie d'un gaz inerte (hélium ou argon). Les deux électrodes qui sont deux barreaux de graphite généralement refroidies à l'eau, sont approchées jusqu'à ce que la distance soit assez faible pour qu'un arc électrique se déclenche. La décharge électrique résultante augmente la température inter-électrodes jusqu'à des températures maximales qui peuvent atteindre les 6000°C qui en entraîne la sublimation du carbone, l'anode se consume et se condense dans la plus froide (figure 1.13) [8].

Dans le cas de l'évaporation du graphite sans catalyseurs, qui est souvent à base des métaux de transition comme le (Co, Fe, Ni,...). Les nanotubes obtenus sont monofeuillets, le contrôle des synthèse par arc électrique est difficile et délicat à cause du faible nombre de paramètres expérimentaux modifiable.

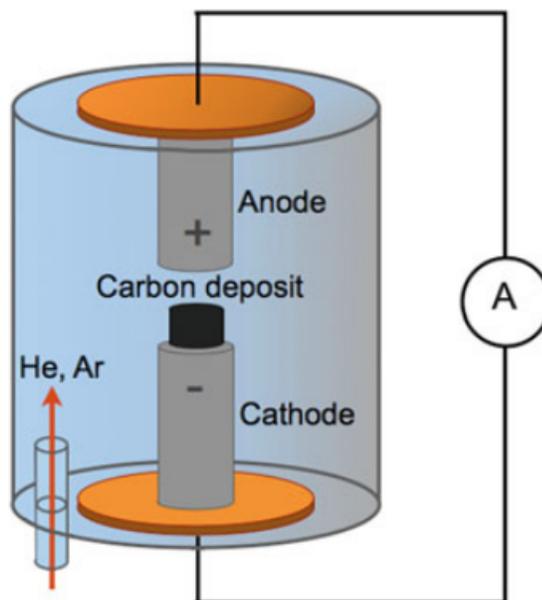


FIGURE 1.13 – Représentation schématique d'un réacteur à arc électrique [9].

1.3.2 Ablation laser

Cette synthèse a été utilisée pour la première fois en 1995. Elle consiste à placer une cible de graphite à haute température (1200°C) sous atmosphère inerte (hélium ou argon) et à la vaporiser par une source de laser pulsée ou continue. Sous l'effet du faisceau laser, la surface de la cible est sublimée et l'espèce carbonée produite est entraînée par le flux de gaz [9].

Les nanotubes formés se déposent sur un collecteur refroidi (figure 1.14), comme dans la synthèse par arc électrique, la synthèse par ablation laser des nanotubes de carbone en partant d'un échantillon de graphite pur, donne lieu à des nanotubes multifeuillets. Si la synthèse des nanotubes de carbone se fait en partant du graphite chargé en catalyseurs (des métaux de transition Co, Fe, Ni,...), elle donne lieu à des nanotubes monofeuillets.

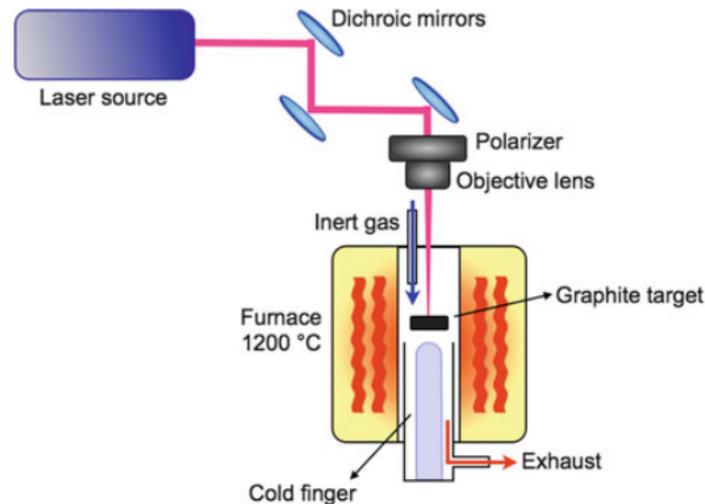


FIGURE 1.14 – Schéma de la méthode d'ablation laser [9].

1.3.3 Dépôt chimique en phase vapeur, CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur, CVD de l'anglais (Chemical Vapor Deposition) (figure 1.15), est une technique connue depuis de nombreuses années et récemment adaptée à la synthèse des nanotubes de carbone. Le principe de la synthèse des nanotubes de carbone par CVD consiste à décomposer un gaz carboné par des nanoparticules de catalyseurs métalliques. Cette synthèse se fait à températures plus basses (500°C - 1200°C) que celle appliquée dans les autres méthodes physiques. La CVD est la seule méthode qui permet de synthétiser des nanotubes de carbone individuels. [9]

Il existe deux modes de synthèse, la synthèse avec le catalyseur formé in-situ par l'introduction directe du précurseur métallique gazeux dans le réacteur. Cette méthode est utilisée pour synthétiser des HiPCO en utilisant du pentacarbonyle de fer ($Fe(CO)_5$), comme précurseur métallique et le monoxyde de carbone comme gaz carburé, la synthèse se fait entre 800°C et 1200°C . Le deuxième mode est la synthèse des nanotubes de carbone sur des nanoparticules supportées où le catalyseur est déposé sur le substrat. Le dépôt du catalyseur peut se faire à partir d'une suspension de nanoparticules, ou par pulvérisation cathodique.

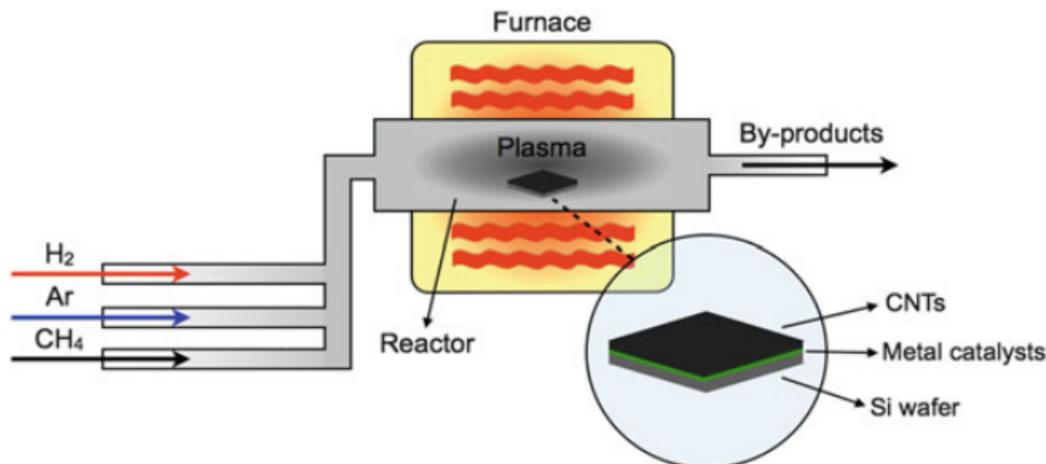


FIGURE 1.15 – Synthèse de nanotubes de carbone par voie CVD en utilisant des particules métalliques déposées sur un substrat comme catalyseur [9].

1.4 Applications des nanotubes de carbone

En considérant les propriétés remarquables des nanotubes de carbone, il est évident qu'ils représentent une famille de matériaux qui peut trouver de nombreuses applications dans des domaines aussi divers que les matériaux composites, l'électronique, ou encore la chimie. Dans ce paragraphe, nous allons présenter les applications des nanotubes qui peuvent conduire à des réalisations industrielles à court ou moyen terme.

1.4.1 Matériaux composites (conductivité)

La première application commerciale qui a été découverte par Hyperion Catalysis International, et exploite les propriétés conductrices des NTC. En effet, en introduisant de faibles chargements (de l'ordre de 0.5 – 5% en poids) de nanotubes dans une matrice polymérique, on peut obtenir des conductivités de l'ordre de 0.01 – 0.1 S.cm⁻¹[10] qui sont largement suffisantes pour dissiper les charges électrostatiques.[10]

Des articles parus plus récemment, montrent des conductivités encore plus élevées : 10² S.cm⁻¹ pour 2.5% de MWNT dans une matrice de polyacrylonitrile (PAN). L'intérêt de ces polymères conducteurs, est l'élimination de l'électricité statique. Ainsi, au niveau industriel, ils peuvent permettre de diminuer les risques d'explosion liés aux charges électrostatiques (sur les lignes ou centaines de

combustibles) et aussi diminuer les coûts de production de certains produits.

D'autres applications qui exploitent ces propriétés sont le packaging antistatique, les peintures, les résines conductrices pour la microélectronique, ou encore le blindage électromagnétique pour des appareils tel que les téléphones mobiles, les ordinateurs ou le matériel militaire.

1.4.2 Matériaux composites (Structure)

Les propriétés mécaniques excellentes que sont l'élasticité, la résistance à la traction liées à la faible densité, à l'inertie chimique et à la résistance thermique, font des nanotubes de carbone des candidats idéaux pour être utilisés comme fibres de renfort dans des composites de structure.

Des études préliminaires, aussi bien théoriques qu'expérimentales, ont été réalisées afin de déterminer si les sollicitations mécaniques sont effectivement transmises de la matrice aux nanotubes. En effet, si tel n'était pas le cas, toute tentative de renforcer une matrice avec des nanotubes serait totalement inutile. Des calculs de mécanique moléculaire ont mis en évidence que les interactions entre les CNT et la matrice sont fortes et que les tensions mécaniques sont facilement transmises entre la matrice et le renfort.

Ces études montrent que les nanotubes pourraient être un matériau intéressant pour substituer les fibres de renfort qui sont utilisées à ce jour [8], telles que les fibres de carbone, les fibres de verre, les matériaux nano-cristallins, les fibres aramides ou de polyéthylène ou encore les fullerènes ou les nano-argilles.

1.4.3 En électronique

La combinaison de la taille, de la légèreté et des propriétés électriques des nanotubes de carbone a amené la communauté scientifique à s'investir massivement afin de déterminer quels types d'applications pourraient être réalisés avec des CNT dans le domaine de l'électronique.

Une première analyse qui doit être prise en compte concerne le type de nanotubes. A ce jour, les SWNT semblent être les meilleurs candidats pour ce genre d'application car le contrôle des propriétés électriques est extrêmement difficile pour les MWNT du fait des différences d'enroulement au niveau des parois qui constituent les tubes.

La première application qui a été étudiée est celle qui exploite les propriétés d'émission de champ [11], en vue d'une utilisation dans différents instruments tel que :

- a) Les amplificateurs des micro-ondes.
- b) Des lampes avec une durée de vie élevée, une grande puissance (lumière de stade) et un impact environnemental plus faible que celui des lampes classiques.
- c) Les écrans plats (émission à effet de champ).

La réalisation d'écrans plats est probablement une des applications les plus lucratives, envisageables dans un futur proche, mais comporte certaines difficultés de réalisation. S'il est vrai que les SWNT ont une bonne capacité d'émission (2.9 mA/cm^2 pour une tension de 3.7 V) [11], il reste nécessaire d'avoir des nanotubes alignés et sans défauts pour pouvoir obtenir des hautes définitions. Par contre, ils présentent, en comparaison avec les cristaux liquides (LCD), de nombreux avantages tel qu'une consommation électrique réduite, une grande brillance et une gamme de températures d'utilisation assez large.

Les nanotubes de carbone devraient revêtir un rôle important dans plusieurs domaines liés à la chimie. Quatre domaines d'application ont été étudiés largement à ce jour : Le stockage de gaz, les piles à combustible, les capteurs de gaz et la catalyse.

CHAPITRE 2

L'APPROCHE AB-INITIO

Les méthodes ab initio visent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique à N corps, sans utiliser de variables ajustables. D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en R_n), (de charge Z_n et de masse m_n), et de N_e électrons (situés en r_i) en interaction coulombienne (atome, molécule ou solide). On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$H\psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n\psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (2.1)$$

où ψ_n est la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n , avec n un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système. H est l'opérateur Hamiltonien du système n_n noyaux + N_e électrons et s'écrit de manière générale :

$$H = V_{nn} + T_n + V_{en} + V_{ee} + T_e \quad (2.2)$$

avec :

- * V_{nn} : terme d'interaction noyaux - noyaux.
 - * T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
-

* V_{en} : terme d'interaction électrons - électrons.

* T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

En détail le développement de l'Hamiltonien ¹, s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{N=1}^{N_n} \frac{\nabla_n^2}{m_n} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_n} \sum_{N'<N} \frac{Z_n Z_{n'}}{|\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_n} \frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_i|} \quad (2.3)$$

Les termes contenant ∇_i^2 et ∇_n^2 , représentent l'énergie cinétique respectivement du $i^{\text{ème}}$ électron, et du $n^{\text{ème}}$ noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électron - électron, noyau - noyau et noyau - électron.

En appliquant l'approximation de la BOA (Born- Oppenheimer Approximation), qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Schrödinger peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre l'Hamiltonien électronique suivant :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_n} \frac{Z_n}{|\vec{R}_i - \vec{r}_n|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger, se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause de l'existence du terme d'interaction électron - électron (dernier terme de l'équation (2.4)). Cette difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree-Fock qui décrit des électrons individuels, en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu. D'un autre côté, on trouve la DFT (Density functional Theory), qui est basée sur une description du système en entier de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de ce type de problème polyélectronique. Cette théorie sera utilisée dans notre travail et sera exposée ci-dessous.

1. Cet Hamiltonien est développé en unités atomiques, c'est à dire $\hbar = 1, e^2 = 1$ et $m_c = 1$, ce qui donne des énergies de Hartree.

2.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density - Functional Theory), est un outil mathématique pour la résolution des problèmes à N corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes polyélectroniques corrélés, en général et des solides cristallins en particulier.

La DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg - Kohn [15], et allant au - delà de HFA², en prenant compte des effets de corrélation dans ses études des propriétés physiques de l'état fondamental, des systèmes polyélectroniques corrélés. L'origine de ces deux théorèmes est tirés des travaux de Slater, ainsi que ceux de Thomas et Fermi [16].

L'approche de la DFT, exprime les propriétés de l'état fondamental, tels que l'énergie totale, les positions d'équilibre et les moments magnétiques, en terme de densité électronique $\rho(r)$, ou de densité électronique par spin $\rho_\sigma(r)$. La méthode évite ainsi d'avoir à calculer la fonction d'onde de l'état fondamental.

2.1.1 Théorème de Hohenberg - Kohn

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale, d'un gaz d'électrons soumis à un potentiel externe quelconque est une fonctionnelle unique de la densité du gaz.

Le premier théorème montre qu'à un potentiel extérieur donné $V_{ext}(r)$, on associe un seul état et une seule densité de l'état fondamental $\rho(r)$, de telle sorte à pouvoir décrire la valeur de toute observable X, sous forme d'une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte, propre à cet état fondamental :

$$\langle \psi | X(\vec{r}) | \psi \rangle = X[\rho] \quad ; \quad \rho \equiv \rho(\vec{r}) \quad (2.5)$$

Le second théorème de Hohenberg - Kohn, est le résultat d'une application du premier théorème, dans le cas d'une observable hamiltonienne ($X = H$), il met en évidence une écriture de l'énergie totale de l'état fondamentale du système polyélectronique, comme une fonctionnelle de sa densité de charge :

$$E[V_{ext}[\rho]] \equiv E[\rho] \quad (2.6)$$

2. Hartree Fock Approximation

L'énergie du système dans son état fondamental, est obtenue en minimisant cette fonctionnelle de la densité :

$$\min(E[\rho]) = E[\rho_0] \quad (2.7)$$

Où $E[\rho_0]$ est l'énergie de l'état fondamental.

2.2 Équations de Kohn - Sham

Comme on vient déjà de le citer, il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, reste maintenant à trouver la façon de calculer cette densité. En 1965, Kohn et Sham[17], ont réussi à réaliser ce calcul de manière approchée, leur idée était de remplacer le système de particules réelles, par un système équivalent à particules indépendantes, à la condition qu'à l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité, après le système de départ sera remplacé par un système fictif, de particules indépendantes plongée dans un potentiel, pour lequel on obtient la densité associée.

La densité de Kohn Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.8)$$

La fonctionnelle de Kohn - Sham s'écrit :

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (2.9)$$

avec : T_{KS} L'énergie cinétique.

$E_H[\rho]$ l'énergie de Hartree :

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (2.10)$$

Et $E_{xc}[\rho]$, l'énergie d'échange - corrélation. C'est de cette énergie et de la qualité de la fonctionnelle que dépend la bonne description de la densité électronique.

2.2.1 Les différentes approximations pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange - corrélation

Comme on l'a déjà cité, le terme d'échange - corrélation dans l'équation (2.9), joue un rôle très important dans la bonne description de la densité électronique, et pose un problème dans la résolution des équations de Kohn - Sham, mais pour soulever ce problème, deux approximations majeures ont été développées : (LDA) dans les années quatre-vingts et (GGA) dans les années quatre-vingt-dix.

Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'idée de Kohn et Sham dans l'approximation LDA (Local Density Approximation), consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié. L'énergie d'échange - corrélation pour un électron en r_0 dans le système de densité locale $\rho(r_0) = \rho_0$, est considérée identique à l'énergie d'échange-corrélation par électron, d'un gaz homogène à N corps de densité ρ_0 .

Dans le cas où on prend compte de la densité de spin, on parle alors de la LSDA (local Spin Density Approximation), qui est une approximation semblable à la LDA. Ceperley et Alder [18], dans les années quatre-vingts, ont apporté une grande contribution à cette approche. Dans cette approximation, le terme d'échange - corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (2.11)$$

Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Après l'application de la LDA et LSDA, pour la résolution des équations de Kohn - Sham, et le traitement des problèmes à N corps, il s'est avéré que ces deux approximations avait besoin d'améliorations pour pouvoir traiter tous les problèmes à N corps, et pour cela une autre approximation a été développée, il s'agit de la GGA (Generalized Gradient Approximation). Dans cette dernière, afin de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, il a fallu introduire des termes en gradient $\nabla_\rho(r)$ [19], dans l'expression de l'énergie d'échange - corrélation, qui s'écrit

de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(\vec{r})) \cdot \nabla_{\rho}(\vec{r}) dr \quad (2.12)$$

Après avoir décrit les différentes approximations, on a choisi d'utiliser la LDA pour réaliser notre travail, et cela pour la simplicité des calculs.

2.2.2 Résolution numérique des équations de Kohn - Sham

Afin de parvenir à résoudre les équations de Kohn - Sham numériquement, il est indispensable de choisir une base, pour décrire les fonctions d'ondes mono-électroniques $\varphi_i(r)$, comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de cette base.

En général, les différents codes de simulation utilisent deux grands types de bases : la base d'ondes planes et la base d'orbitales localisées. Pour les codes utilisant la base d'ondes planes, on peut citer les logiciels PW, SCF et ABINIT, et pour ceux qui utilisent la base d'orbitales localisées, on citera le code GAUSSIAN et le code SIESTA. C'est ce dernier qu'on va utiliser dans l'étude des propriétés électroniques des nanotubes de carbone à faible diamètre (3.3) et (4.0), ainsi que les nanotubes de silicène, nous allons discuter ces principes dans la suite.

Dans tous les codes qui sont basés sur la DFT, les équations de Kohn - Sham sont résolues d'une manière itérative, dite auto-cohérente, cette technique d'auto-cohérence vise à diagonaliser la matrice de l'Hamiltonien. Pour cela, il faut choisir une densité de charge électronique $\rho_{in}(r)$, à partir de laquelle on va calculer le potentiel de Hartree, et le potentiel d'échange - corrélation dans l'approximation choisie (LDA, LSDA, GGA), (Dans notre cas, il s'agit de la LDA), pour résoudre les équations de Kohn - Sham une première fois [20].

Les orbitales de plus basse énergie, seront utilisées pour la construction d'une nouvelle densité électronique, qui permet de remonter au potentiel de Hartree, par l'inversion de l'équation de Poisson, et au potentiel d'échange - corrélation dans l'approximation choisie. Une nouvelle densité $\rho_{out}(r)$ est calculée, avec toutes les contributions. A la fin on compare $\rho_{out}(r)$ et $\rho_{in}(r)$, si elles sont suffisamment proches, l'algorithme s'arrête et on obtient les propriétés de l'état fondamental, si non, on définit une nouvelle densité d'entrée à partir d'une combinaison de $\rho_{in}(r)$ et $\rho_{out}(r)$. Le potentiel ainsi généré sert de départ pour une nouvelle itération. L'algorithme itératif de résolution

des équations de Kohn - Sham est représenté sur la figure (2.1).

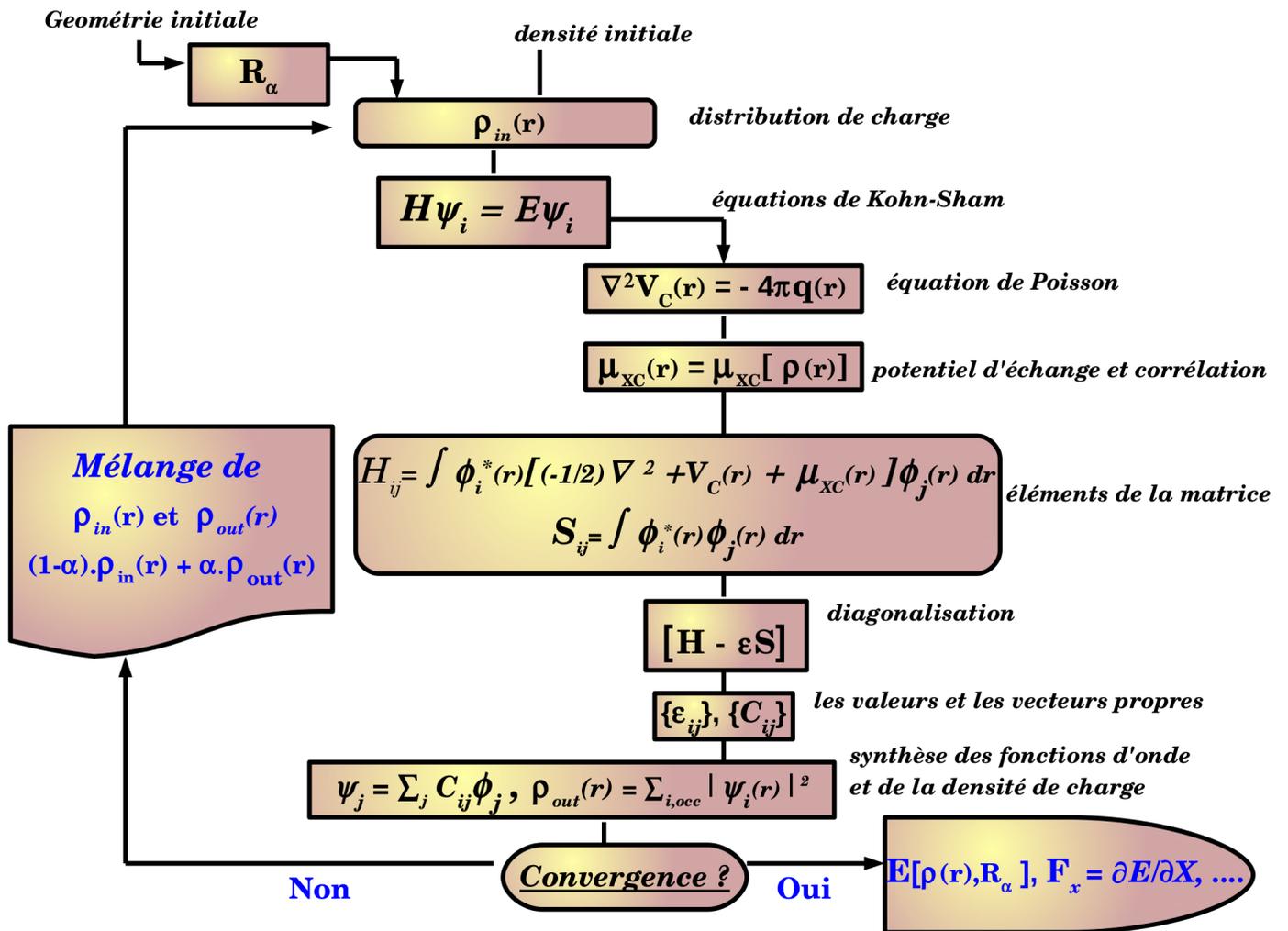


FIGURE 2.1 – schéma typique des calculs de structure électronique. Cycle représentant la procédure auto-cohérente de résolution des équations de Kohn - Sham [20].

2.2.3 Pseudo - Potentiels

L'idée principale des pseudo - potentiels, consiste à considérer deux types d'électrons dans un atome : les électrons du cœur, qui ne participent pas directement aux liaisons dans le solide, on dit qu'ils sont « figés ». Le deuxième type sont les électrons de valence, ces derniers sont responsables des liaisons créées entre les atomes dans les solides, par conséquent responsables aussi des différentes propriétés physiques manifestées par ces derniers.

Comme on l'a déjà mentionné, le terme qui contient le potentiel V_{ext} créé par le noyau, pose

un problème technique dans les calculs, surtout dans les systèmes de grande dimension, mais pour lever cette difficulté, l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble noyau et électrons du cœur, peut être remplacée par un pseudo - potentiel moins attractif [20], que le potentiel créé par le noyau. Dans ce cas le fort potentiel atomique est substitué par un pseudo - potentiel plus doux, qui reproduit les effets des électrons du cœur et du noyau.

Le remplacement du potentiel atomique par un pseudo - potentiel, se fait à la condition que ce dernier conduit pour une configuration électronique de référence, de l'atome isolé (avec tous les électrons), aux valeurs propres exactes, et à des fonctions propres aussi régulières que possible, en accord avec les fonctions d'onde atomiques, au-delà d'un certain rayon de coupure r_c . Autrement dit, ce pseudo - potentiel doit être transférable, c'est à dire qu'une fois créé dans une configuration donnée (atome isolé), il doit donner des calculs précis dans un solide. Le but d'introduire ces pseudo - potentiels, est de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul ainsi que le nombre de fonctions d'ondes à calculer. Dans le cas de notre étude sur les nanotubes de carbone, ce dernier possède six électrons en tout, mais, l'application d'un pseudo - potentiel permet de geler la densité du cœur, et de ne traiter que les quatre électrons de valence.

On peut noter aussi qu'il existe plusieurs types de pseudo - potentiels, chacun imposant ses propres conditions supplémentaires, comme par exemple les pseudo - potentiels à norme conservée introduits par Hamman [21], qui seront utilisés après par la méthode de Troullier et Martins [22], les pseudo - potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [23], et les pseudo - potentiels espace dual Gaussian introduits par Goedecker [24]. Dans notre travail, on a choisi d'utiliser les pseudo - potentiels à norme conservée du type Troullier - Martins, qui sont compatibles avec le code SIESTA utilisé pour réaliser nos calculs.

En général, les pseudo - potentiels à norme conservée respectent les conditions suivantes [25] :

- 1 - Pour assurer la précision numérique du pseudo - potentiel, il faut qu'il existe une égalité des valeurs propres pseudo (PS) et réelles (AE)³ pour une configuration donnée : $\varepsilon_{ln}^{PS} = \varepsilon_{ln}^{AE}$.
- 2 - Les pseudo-fonctions d'onde sont égales aux fonctions d'onde réelles, au-delà du rayon de coupure (r_c) : $\chi_{ln}^{PS}(r) = \chi_{ln}^{AE}(r)$; pour $r > r_c$.
- 3 - La pseudo-fonction ne possède pas de nœuds qui posent des problèmes techniques dans le

3. AE : all electron

calcul.

- 4 - L'intégrale entre 0 et r_c , de la densité électronique obtenue avec le pseudo - potentiel et celle qui est réelle, doivent être identiques pour chaque orbitale de valence (propriétés de conservation de la norme).
- 5 - Enfin, pour assurer la transférabilité du pseudo - potentiel, les dérivées logarithmiques des pseudo-fonctions d'onde et celles qui sont réelles par rapport à l'énergie, doivent être identiques pour $r > r_c$, ainsi que leurs dérivées.

2.3 Le code de calcul SIESTA

Comme on l'a déjà cité, il existe plusieurs codes de calculs basés sur la DFT, parmi ces codes on a choisi d'utiliser le SIESTA⁴, pour l'étude des propriétés électroniques des NTC (3,3), (4,0) et (5,0) ainsi que les nanotubes de silicène (3,3) et (4,0).

Le code SIESTA peut utiliser en outre les deux fonctionnelles, la densité locale (LDA) et le gradient généralisés (GGA), incluant la polarisation de spin. Les électrons de cœur sont remplacés par un pseudo - potentiel à norme conservée. SIESTA utilise un ensemble de base en confinant les orbitales atomiques (LCAO), pour construire l'ensemble de base à l'intérieur d'un rayon de coupure fini. Les fonctions de base obtenues sont appelées orbitales atomiques numériques (NAOs) [20]. Il peut être utilisé pour la relaxation de structures ou la simulation de dynamique moléculaire, ces principales caractéristiques sont données ci-dessous.

2.3.1 Le pseudo - potentiel en SIESTA

Afin de parvenir à résoudre les équations de Kohn - Sham, SIESTA remplace les électrons de cœur par un pseudo - potentiel à norme conservée, ce dernier, SIESTA le lit en forme semi-locale en utilisant la méthode de Troullier - Martins [22]. Enfin, SIESTA transforme cette forme semi-locale en une forme non - locale proposée par Kleinman et Bylander (KB) [26], qui s'écrit de la façon suivante :

$$V_1^{\text{PS}}(r) = V_{\text{ion,local}}^{\text{PS}}(r) + V_{\text{nonlocal}}^{\text{KB}} \quad (2.13)$$

4. SIESTA : Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms

Le choix du pseudo - potentiel doit être optimisé pour une utilisation particulière, ce dernier doit toujours vérifier les cinq conditions citées précédemment. Dans notre travail, on a généré deux pseudo - potentiels de type Troullier - Martins, le premier pour l'atome de carbone et le second pour le silicium. Le tableau suivant représente la charge du pseudo ion, la charge de valence, la configuration électronique et des rayons de coupure pour chaque l , des deux éléments C et Si.

Atome	Z_{ion}	configuration	r_s	r_p	r_d	r_f
C : Z = 6	4	$2s^2 2p^2 3d^0 4f^0$	1.54	1.54	1.54	1.54
Si : Z = 14	4	$3s^2 3p^2 3d^0 4f^0$	1.75	1.94	2.09	2.09

TABLEAU 2.1 : configurations électroniques et rayons de coupure des orbitales des deux atomes C et Si

2.3.2 Base des orbitales atomiques

Afin de parvenir à résoudre les équations de Kohn - Sham, SIESTA décompose les orbitales ϕ sur une base de fonction d'onde φ_i .

$$\phi(r) = \sum_i C_i \varphi_i(r) \quad (2.14)$$

Ce type de base est un atout considérable pour avoir une matrice petite à résoudre. SIESTA considère ces fonctions d'onde de base φ_i , comme des orbitales atomiques numériques (NAO's)⁵, localisées dans \mathfrak{R}^3 , centrées sur les atomes. Ce type de base doit être ajustée suivant le milieu dans lequel l'atome se trouve. Dans notre travail on a utilisé la base créée par défaut dans SIESTA, celle-ci donne des résultats souvent avec une bonne précision [27], surtout pour les petits systèmes.

Dans SIESTA, on définit une base en ajustant trois paramètres :

- La dimension de la base : nombre d'orbitales.
- L'extension de la base, c'est-à-dire le rayon des orbitales.
- Finesse de la grille dans l'espace réelle (Meshcutoff), ce paramètre règle l'échantillonnage de l'espace réelle, pour représenter la densité.

5. NAO's : Numerical Atomic Orbitals

Avec SIESTA, les orbitales sont décrites par des fonctions de type ζ [28], la première fonction ζ correspond à l'orbitale atomique, elle est confinée à un certain rayon. La seconde fonction ζ est définie pour compléter la première. Son rayon est plus petit que le rayon de confinement de la première. On peut ajouter autant de fonction ζ que l'on souhaite. On appelle une base avec une seule ζ (SZ) pour Single- ζ , une base avec deux ζ (DZ), et ainsi de suite.

Enfin, afin de compléter cette base, il est possible de définir une orbitale excitée, en général celle-ci est prise comme la première orbitale non-occupée de l'atome isolé. Dans ce cas on ajoute un P dans l'appellation de la base pour «polarisée».

CHAPITRE 3

MÉTHODES, RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Notre travail consiste à faire une étude des propriétés électroniques des nanotubes de carbone et de silicène armchair (3,3) et zigzag (4,0), en utilisant l'approche ab-initio. Dans un premier temps, nous avons construit un modèle pour chaque nanotube en utilisant le programme de dynamique moléculaire implémenté dans SIESTA. Après relaxation des structures, nous avons fait un calcul de structure de bande électronique et de densité d'états. Pour réaliser tous ces calculs nous avons suivi les étapes développées ci-après.

Après avoir obtenu les résultats de la relaxation par la dynamique moléculaire, nous avons visualisé les mailles élémentaires et les structures des différents NTC's, (figures (3.1) et (3.2)).

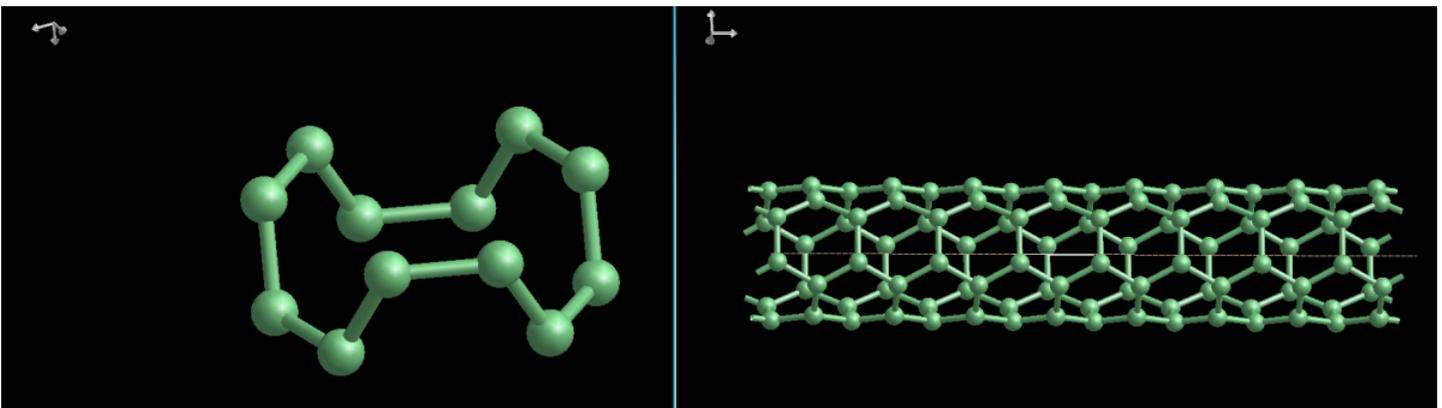


FIGURE 3.1 – Maille élémentaire (à gauche) et structure du NTC (3,3) (à droite).

Notons que les mailles élémentaires des NTC's (3,3) et (4,0) contiennent respectivement 12 et

16 atomes. Leurs diamètres sont respectivement 4.06 Å et 3.12 Å.

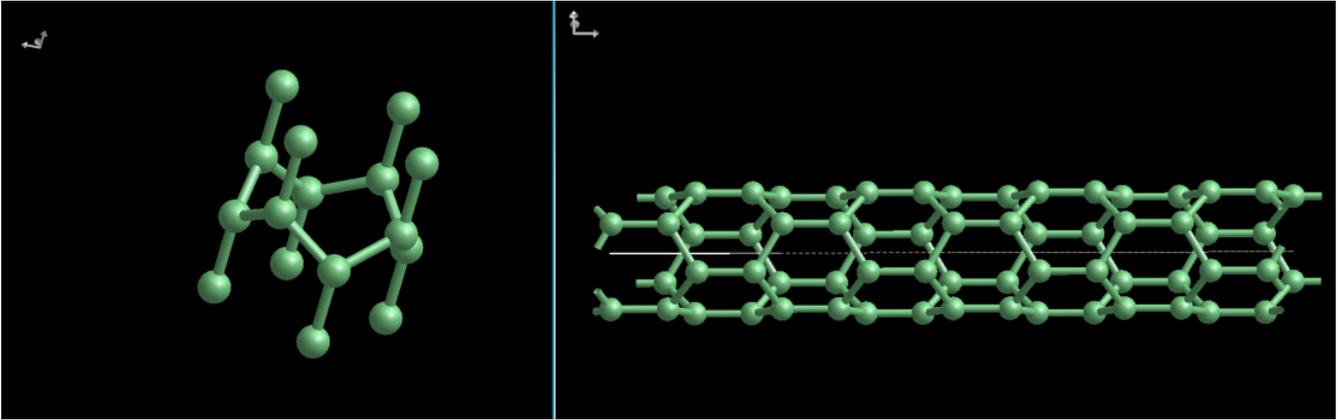


FIGURE 3.2 – Maille élémentaire (à gauche), et structure du NTC (4,0) (à droite).

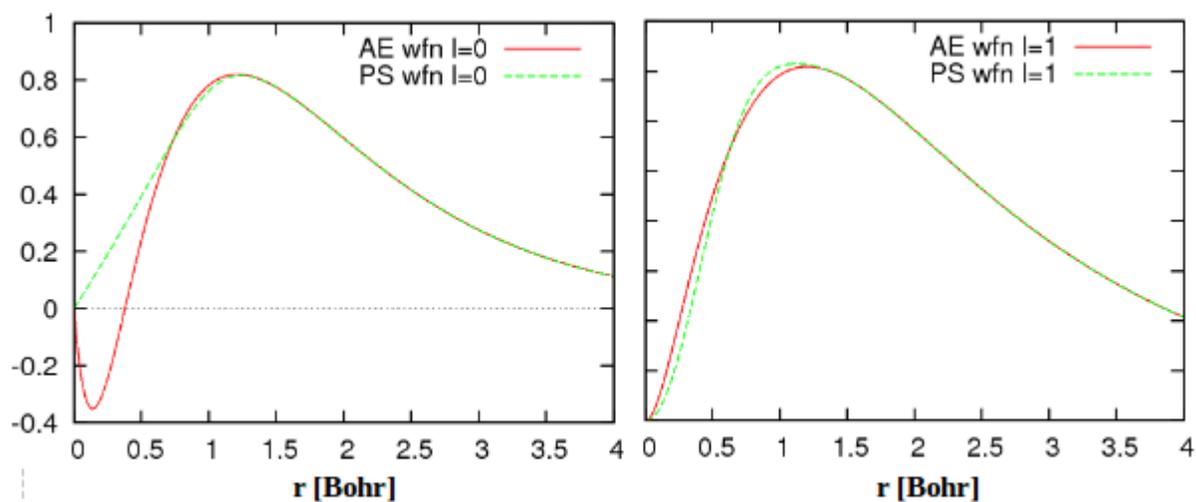
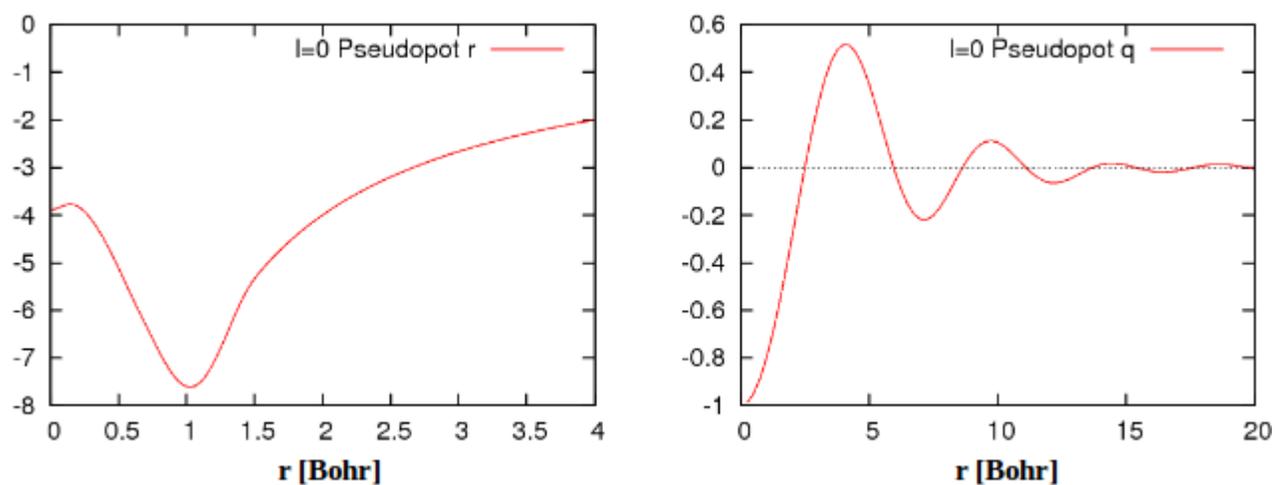
Les positions atomiques dans la maille primitive sont obtenues en faisant usage d'un programme spécifique appelé TubGen (Carbon Nanotube structures Generator), et le nanotube est construit par translation de cette maille sur l'axe du tube.

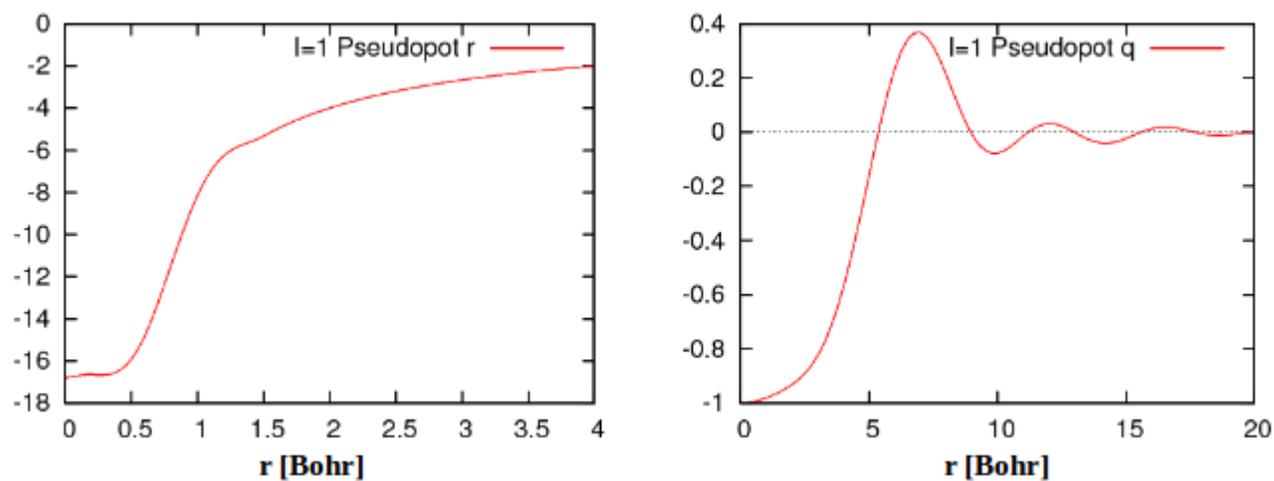
3.1 Pseudo - potentiels

3.1.1 Génération des pseudo - potentiels

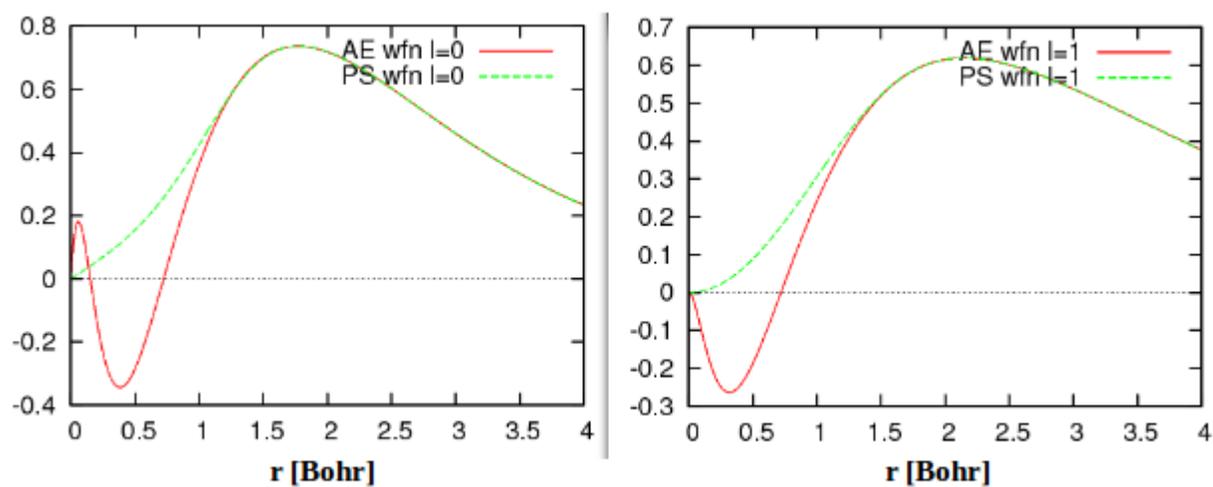
La première étape consiste à générer un pseudo - potentiel pour chaque espèce atomique (carbone et silicium). Plusieurs programmes (OPIUM, ATOM,...etc.) existent pour la construction des différents pseudo-potentiels (norme-conservée, ultra-doux,...etc.) Notre choix s'est porté sur le programme ATOM qui est un module du code SIESTA. ATOM est capable de générer une large gamme de pseudo - potentiels à normes conservées, en utilisant les différentes fonctionnelles d'échange - corrélation et peut même être utilisé pour effectuer des tests de transférabilité. Nous avons choisi la méthode de Troullier - Martins afin de tenir compte de l'effet des électrons du cœur. Les rayons de coupure des orbitales s, p, d et f de chaque espèce atomique sont illustrés dans le tableau (2.1) du chapitre précédent. Les graphes des pseudo - potentiels et des pseudo - fonctions d'onde sont représentés ci - dessous.

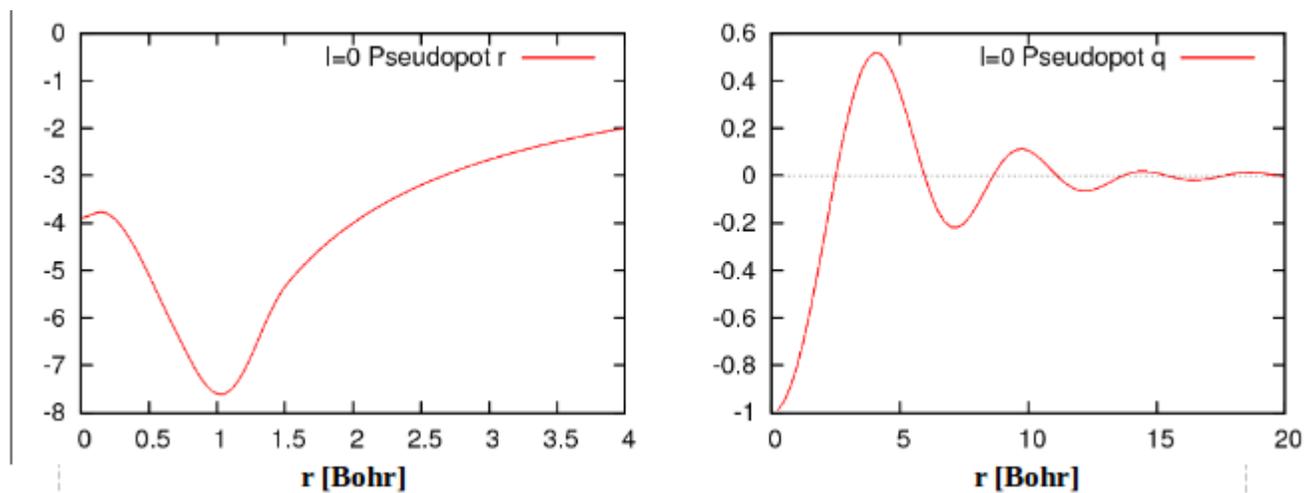
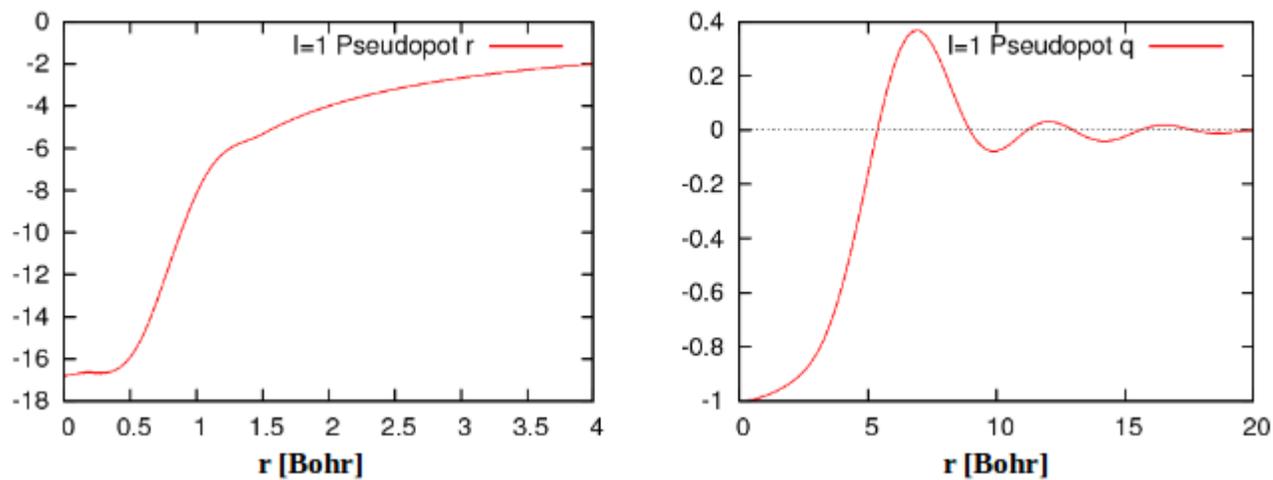
Pseudo - potentiel et pseudo - fonction d'onde de l'atome de carbone

FIGURE 3.3 – Fonction d'onde (all electron) et pseudo-fonction d'onde de l'orbitale s et p du carboneFIGURE 3.4 – Pseudo-potentiel de l'orbitale s du carbone

FIGURE 3.5 – Pseudo-potential de l'orbitale p du carbone

Pseudo - potentiel et pseudo-fonction d'onde du silicium

FIGURE 3.6 – Fonction d'onde (all electron) et pseudo-fonction d'onde des orbitales s et p du silicium

FIGURE 3.7 – Pseudo-potential de l'orbitale s du siliciumFIGURE 3.8 – Pseudo-potential de l'orbitale p du silicium

3.1.2 Test de transférabilité

Les pseudo - potentiels peuvent être obtenus à partir de différentes sources, mais pour être sûr d'avoir de bons résultats de calculs dans l'environnement où on veut les appliquer, il faut d'abord les tester et vérifier leurs transférabilité. Les pseudo-potentiels sont construits pour satisfaire les conditions atomiques, mais un bon pseudo-potential est dit transférable, s'il donne de bons résultats dans une molécule ou dans un état solide [29].

Le test de transférabilité consiste à calculer les différences d'énergie entre les niveaux atomiques (transitions d'énergie), pour différentes configurations électroniques dans le cas all electron, et les comparer aux différences d'énergie (transitions énergétiques) après l'application du pseudo-potential. Ces différences sont calculées selon la relation suivante :

$$\Delta T_{ij} = |\Delta E_{AE}^{ij} - \Delta E_{PS}^{ij}| \quad (3.1)$$

Une différence d'énergie de l'ordre de 1 mRy indique une bonne transférabilité. La même comparaison peut être faite concernant les valeurs propres (énergies) dans les deux cas précédents. Si la différence est de l'ordre de 1 mRy, le pseudo - potentiel est dit transférable. Ce test a été appliqué pour les deux pseudo - potentiels générés (carbone et silicium) et les résultats suivent.

3.1.3 Résultats du test de transférabilité

3.1.3.1 Le carbone

N ⁰	Configurations	Type de transition
1	2s ² 2p ²	état fondamental.
2	2s ² 2p ¹ 3d ¹	p → d.
3	2s ¹ 2p ³	s → p.
4	2s ¹ 2p ² 3d ¹	s → d.

TABLEAU 3.1 : Les différentes configurations électroniques utilisées pour tester le pseudo - potentiel du carbone

		i			
		1	2	3	4
j	1	0.00			
	2	0.6810	0.00		
	3	0.6220	0.059	0.00	
	4	1.3225	0.6415	0.7005	0.00

TABLEAU 3.2 : Test du pseudo - potentiel du carbone. Les différences d'énergies de transition : $\Delta T_{ij} = |\Delta E_{AE}^{ij} - \Delta E_{PS}^{ij}|$ en mRy.

3.1.3.2 Le silicium

N ⁰	Configurations	Type de transition
1	3s ² 3p ²	état fondamental.
2	3s ² 3p ¹ 3d ¹	p → d.
3	3s ¹ 3p ³	s → p.
4	3s ¹ 3p ² 3d ¹	s → d.
5	3s ⁰ 3p ³ 3d ¹	s → p, s → d.

TABLEAU 3.3 : Les différentes configurations électroniques utilisées pour tester le pseudo - potentiel du silicium

		i				
		1	2	3	4	5
j	1	0.00				
	2	0.43	0.00			
	3	0.49	0.06	0.00		
	4	0.96	0.53	0.46	0.00	
	5	1.49	1.06	1.00	0.53	0.00

TABLEAU 3.4 : Test du pseudo - potentiel du silicium. Les différences d'énergies de transition : $\Delta T_{ij} = |\Delta E_{AE}^{ij} - \Delta E_{PS}^{ij}|$ en mRy.

Après avoir effectué les tests des deux pseudo - potentiels, on a remarqué que les différences d'énergies des transitions entre le calcul all electron et pseudo-potentiel (voir les tableaux (3.2) et

(3.4)) sont de l'ordre de 1 mRy, ce qui nous laisse dire que les deux pseudo - potentiels (carbone et silicium) sont transférables.

Concernant le choix de la base, on a choisit d'utiliser la base créée par défaut dans SIESTA, à savoir la DZP, la valeur du Meshcutoff est égale à 300 Ry, cette valeur a été prise après avoir effectué des test y afférant.

3.2 Résultats des calculs

3.2.1 Les nanotubes de carbone

Après avoir généré et vérifié la transférabilité de nos deux pseudo-potentiels, nous avons créé un fichier dans le code de calculs SIESTA, qui nous a permis d'abord de relaxer les structures des nanotubes, puis de calculer la structure de bande ainsi que la densité d'états de chaque nanotube de carbone. Le nombre de points k utilisés dans les calculs dépend de la structure étudiée. Les résultats obtenues sont discutés ci-dessous.

Structure de bande et densité d'états du nanotube de carbone armchair (3,3)

Le nanotube de carbone (3,3) possède un diamètre de 4.06 Å, ce faible diamètre à un effet très important sur les propriétés électroniques du nanotube. Ceci est dû à l'effet de la courbure des parois du nanotube. Des études ont montré que cet effet apparaît un peu plus dans les nanotubes possédant un diamètre inférieur à 0.5 nm [30]. Dans notre cas, le nanotube (3,3) selon la loi 3K (déjà discutée dans le premier chapitre) doit être métallique, mais d'après nos calculs on a trouvé qu'il est semi-métallique, comme le montre la figure (3.9) représentant la structure de bande et la densité d'états.

La figure (3.9) montre que la structure de bande du NTC (3,3) contient deux bandes, la bande occupée π (liante) et la bande inoccupée π^* (anti-liante), séparées par un petit gap $E_g = 0.087$ eV. La largeur de ce gap, bien qu'il soit négligeable, constitue l'un des résultats de l'effet de la courbure résultant du faible diamètre du nanotube. Le niveau de Fermi est à -3.50 eV. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se touchent en un

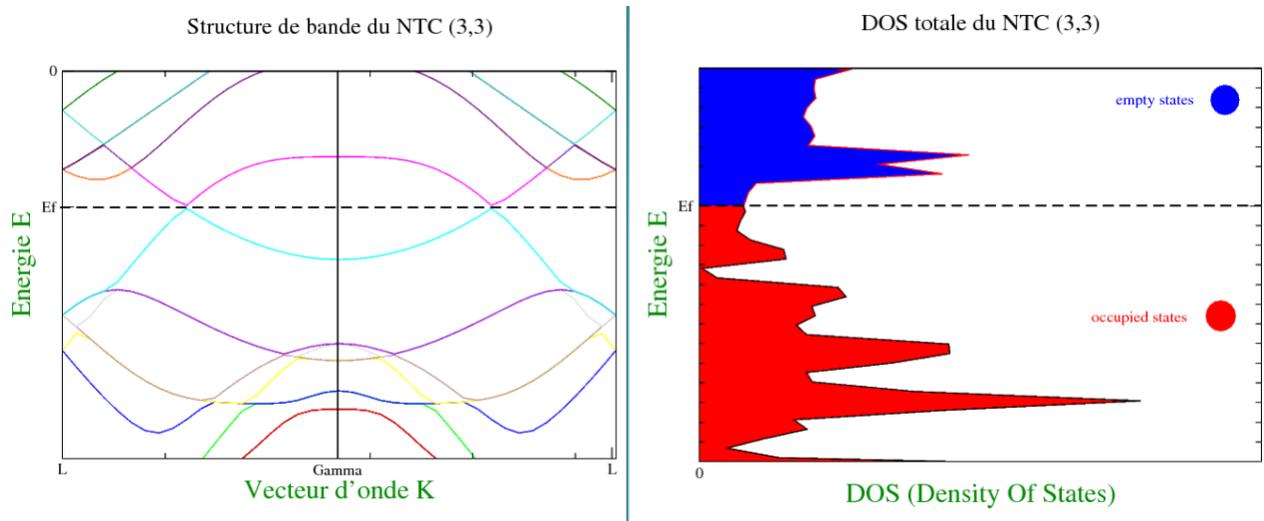


FIGURE 3.9 – Structure de bande (à gauche) et densité d'états (à droite) du nanotube armchair (3,3) obtenues par un calcul DFT-LDA.

point $K = 0.30 \text{ Bohr}^{-1}$, ce point doit être localisé par le vecteur d'onde de Fermi $k_f = \frac{2}{3} \frac{\pi}{a}$, a étant la constante du réseau. Cependant dans notre cas sous l'effet de la courbure et du faible diamètre, ce vecteur d'onde k_f est décalé (shifted en anglais) d'une valeur de -0.19 Bohr^{-1} . Notons juste que des études, [14 , 30] ont montré que c'est ce déplacement de k_f qui a permis au nanotube (3,3) de garder son caractère semi-métallique. La densité d'états montre aussi ce caractère semi-métallique, du moment où on considère que les états occupés (en rouge) et ceux qui sont vides (en bleu), sont séparés par le niveau de Fermi, mais aussi la DOS n'est pas nulle à ce niveau.

En comparant ces résultats à la structure de bande du graphène, nous avons remarqué une similitude entre le comportement des électrons au voisinage du point critique que nous avons calculé, et celui des électrons dans le graphène au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin. Au voisinage de ce point, l'équation de Schrödinger peut être remplacée par celle de Dirac. Afin de vérifier nos résultats, nous avons fait une comparaison avec des travaux publiés récemment dans la littérature [31], traitant le même sujet que le notre. La figure (3.10) montre la comparaison des deux résultats. En comparant les deux structures de bandes, nous avons constaté qu'elles sont approximativement similaires, on constate juste une légère différence dans les valeurs du niveau de Fermi et du gap.

Nous avons aussi tracé les densités d'états partielles (figure 3.11), c'est-à-dire la densité d'états de chaque orbitale (s , p_x , p_y et p_z), afin de voir la contribution de chacune d'elles. On voit bien

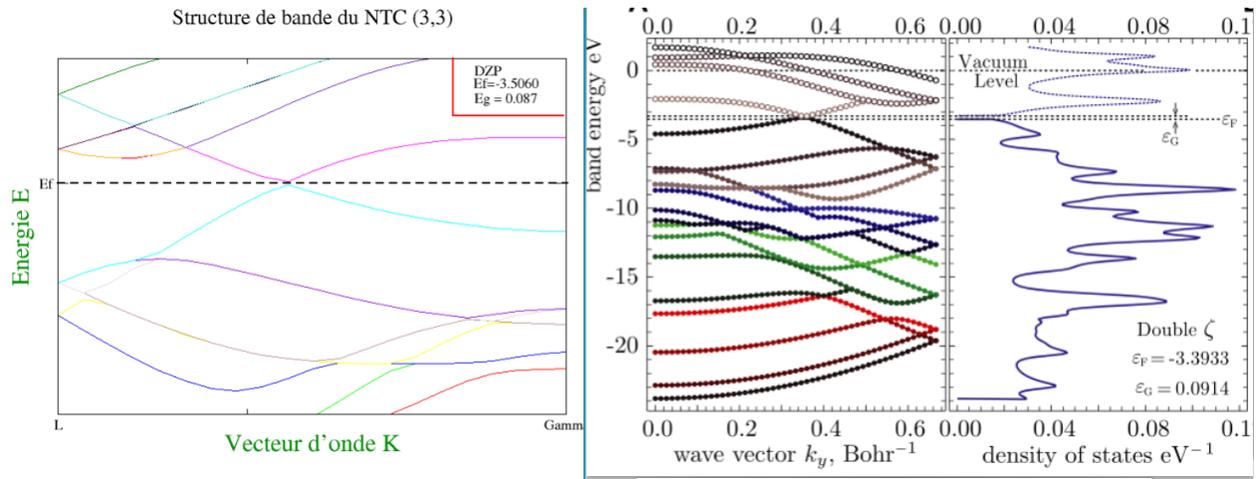


FIGURE 3.10 – Comparaison de nos résultats (à gauche) avec ceux publiés dans la référence [31](à droite).

DOS partielles du NTC (3,3)

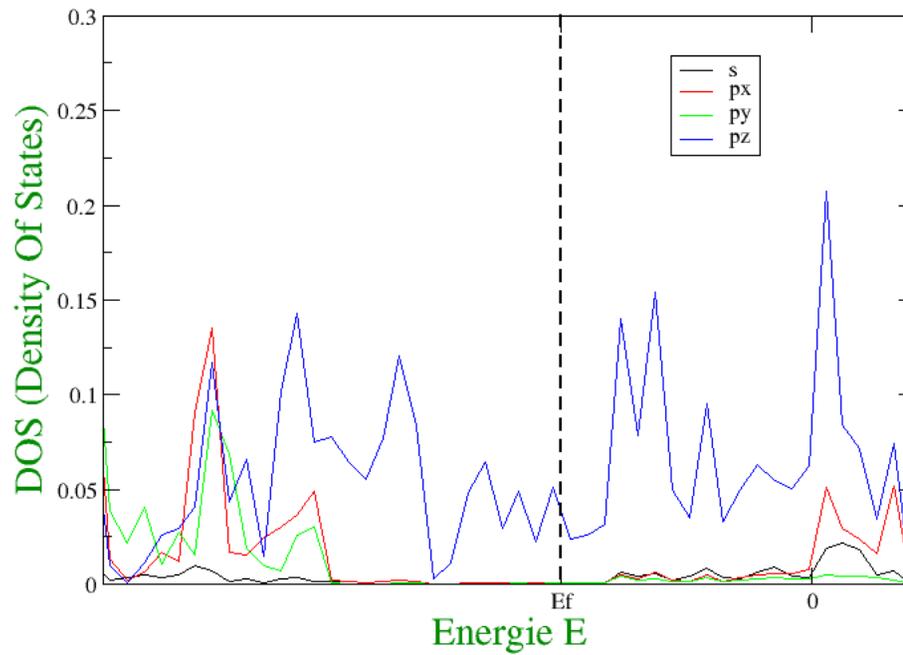


FIGURE 3.11 – Densités d'états partielles du NTC (3,3).

d'après la figure (3.11), qu'au voisinage du niveau de Fermi, c'est l'orbitale p_z qui contribue le plus, c'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont contribués par l'orbitale p_z , ce-là est dû à la nature de l'hybridation sp^2 (voir annexe A) de la liaison C-C dans les nanotubes. Notons juste que pour tracer les densités partielles, nous avons utilisé le fichier "fmpdos" créé et développé par Andrei Postnikov et son équipe de l'université de Paul Verlaine de Metz.

Structure de bande et densité d'états du NTC zigzag (4,0)

Le nanotube de carbone zigzag (4,0) possède un diamètre de 3.12 Å. Ce très faible diamètre lui confère de nouvelles propriétés électroniques. La structure de bande et la densité d'états de ce nanotube sont représentées sur la figure (3.12).

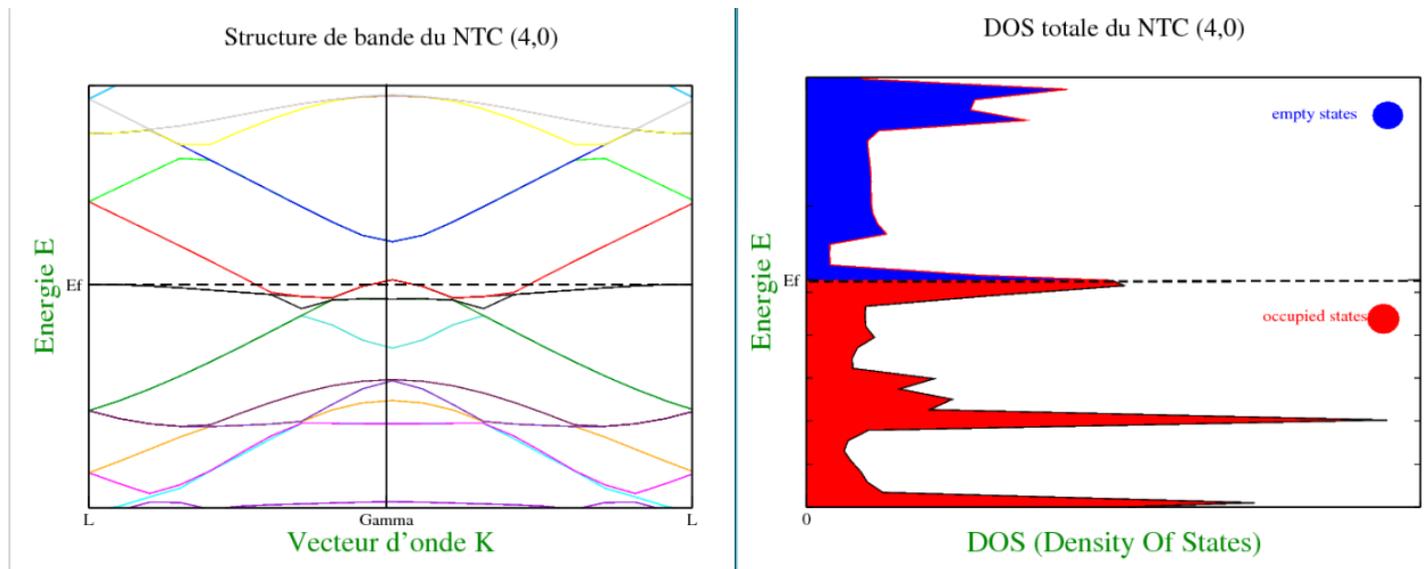


FIGURE 3.12 – Structure de bande (à gauche) et densité d'états (à droite) du NTC zigzag (4,0) obtenues par un calcul DFT-LDA.

D'après la règle 3K (déjà discutée dans le premier chapitre), le nanotube (4,0) doit être semi-conducteur, mais nos calculs ont révélé qu'il est métallique. Dans la structure de bande, le niveau de Fermi ($E_F = -4.72\text{eV}$) coupe la bande de valence, les deux bande (BV et BC) se chevauchent, et la densité d'états n'est pas nulle au niveau de Fermi, ce qui lui confère un caractère purement métallique. Ce caractère métallique est le résultat d'une ré-hybridation entre les deux bandes σ et π [32], ce qui mène à la dégénérescence de la structure de bande et la disparition du gap [30]. Tous

ces changements sont dûs à l'effet de la courbure causé par le très faible diamètre du nanotube.

Afin de vérifier ce changement de propriétés électroniques du NTC (4,0), nous avons fait un calcul de structure de bande et de densité d'états du nanotube zigzag (5,0), celui-ci possède un diamètre de 3.97 Å. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (3.13).

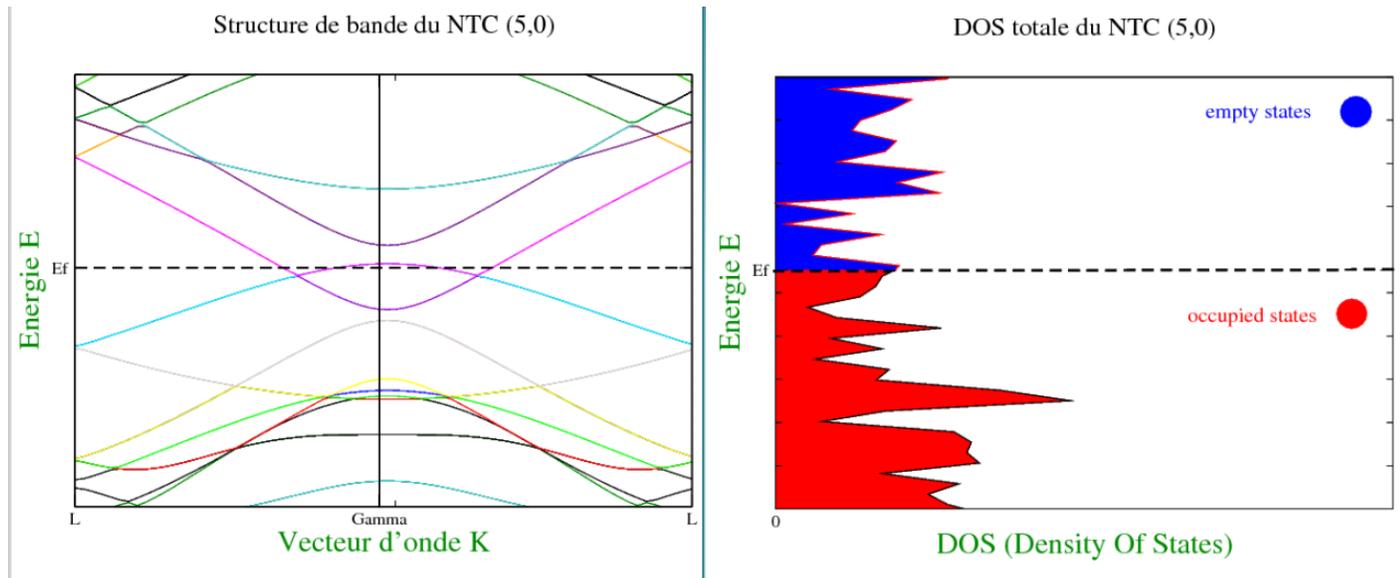


FIGURE 3.13 – Structure de bande (à gauche) et densité d'états (à droite) du NTC (5,0) obtenues par un calcul DFT-LDA.

Comme le montre la figure (3.13), le nanotube (5,0) est lui aussi métallique, par contre d'après la règle $3K$ sur les propriétés électroniques des NTC, il doit être Semi-conducteur, donc nous avons le même phénomène que celui observé dans le NTC (4,0), c'est l'effet du très faible diamètre qui cause ce changement de propriétés électroniques.

Afin de voir la contribution de chaque orbitale, nous avons tracé les densités partielles des deux nanotubes. Les états qui se trouvent au voisinage du niveau de Fermi sont contribués par l'orbitale p_z , comme le montre la figure (3.14).

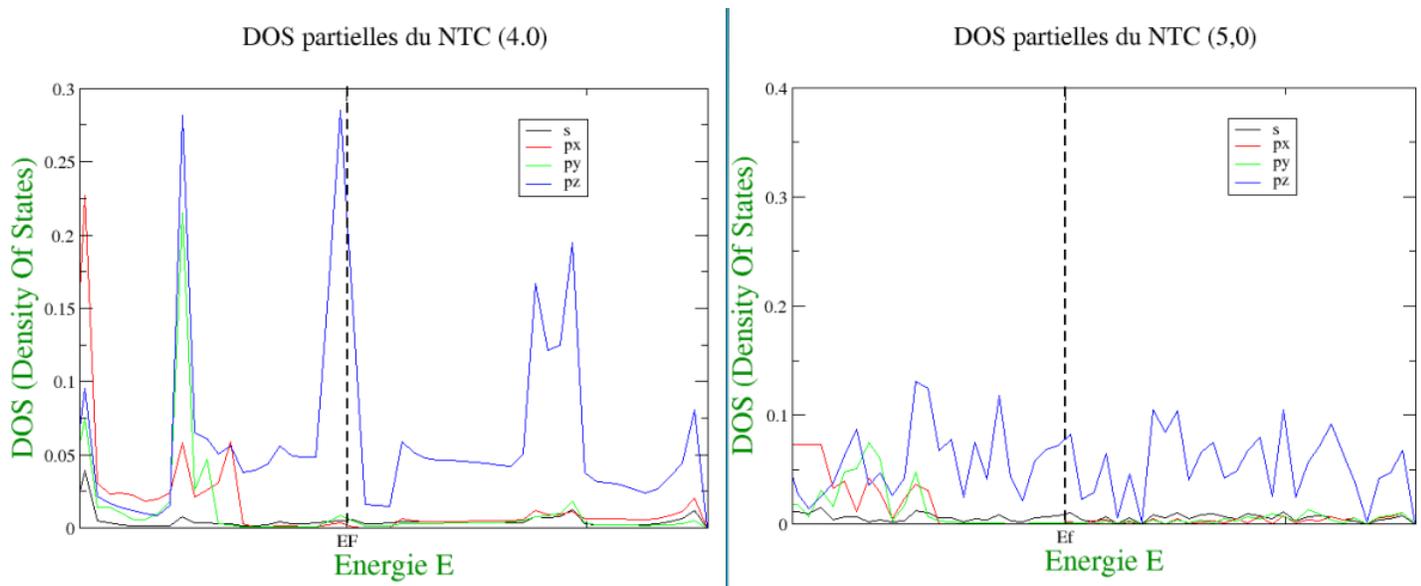


FIGURE 3.14 – Densités d'états partielles des NTC zigzag (4,0) (à gauche) et (5,0) (à droite).

3.2.2 Les nanotubes de silicène

Après avoir interprété et discuté les résultats obtenus pour les nanotubes de carbone, nous nous sommes intéressés aux nanotubes de silicène (en remplaçant les atomes de carbone par ceux du silicium), de même chiralité que ceux du carbone que nous avons déjà étudiés. En suivant les mêmes étapes déjà discutées dans le cas des NTC's, nous avons fait un calcul de structure de bande et de densité d'états des deux nanotubes de silicène (3,3) et (4,0).

Dans un premier temps, nous avons construit un modèle pour chaque nanotube et nous avons visualisé leurs mailles élémentaires et leurs structures. Les figures (3.15) et (3.16) montrent les mailles élémentaires, et les structures des deux nanotubes après la relaxation avec le programme de dynamique moléculaire de SIESTA. Notons juste que la distance Si - Si prise pour la construction de chaque modèle est égale à 2.23 Å.

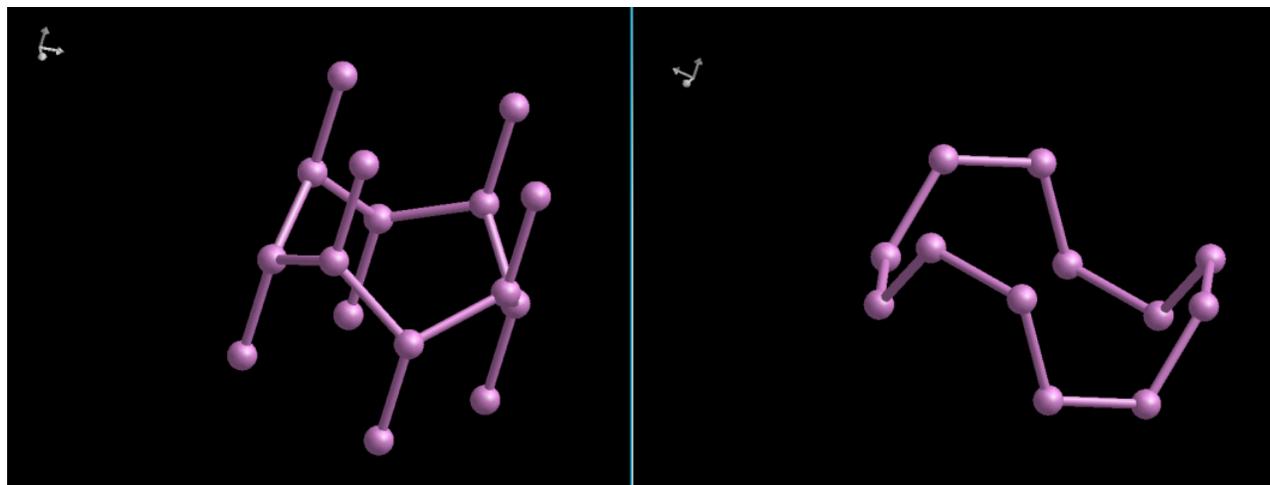


FIGURE 3.15 – Mailles élémentaires des nanotubes de silicène (4,0) (à gauche) et (3,3) (à droite).

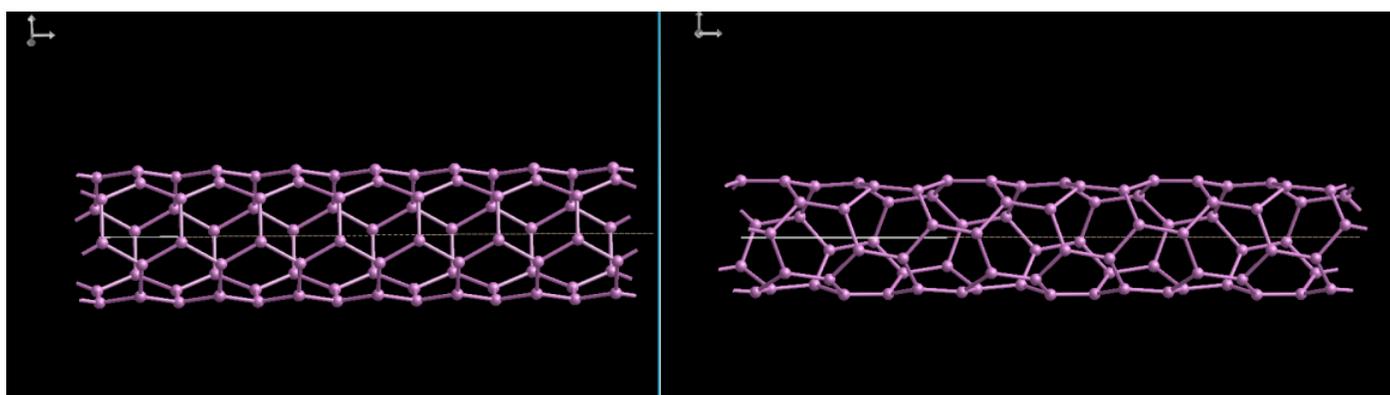


FIGURE 3.16 – Structures des nanotubes de silicène (3,3) (à gauche) et (4,0)(à droite).

Structure de bande et densité d'états des nanotubes de silicène (3,3) et (4,0)

Le nanotube de silicène (3,3) possède un diamètre de 6.38 Å, sa maille élémentaire contient 12 atomes, mais, il est plus large que le NTC (3,3), cela est dû à la longueur de la liaison Si - Si. Pour réaliser le calcul de structure de bande et de densité d'états, nous avons créé un fichier où nous avons pris trente points K pour la discrétisation de la zone de Brillouin, et un Meshcutoff de 200 Ry. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (3.17).

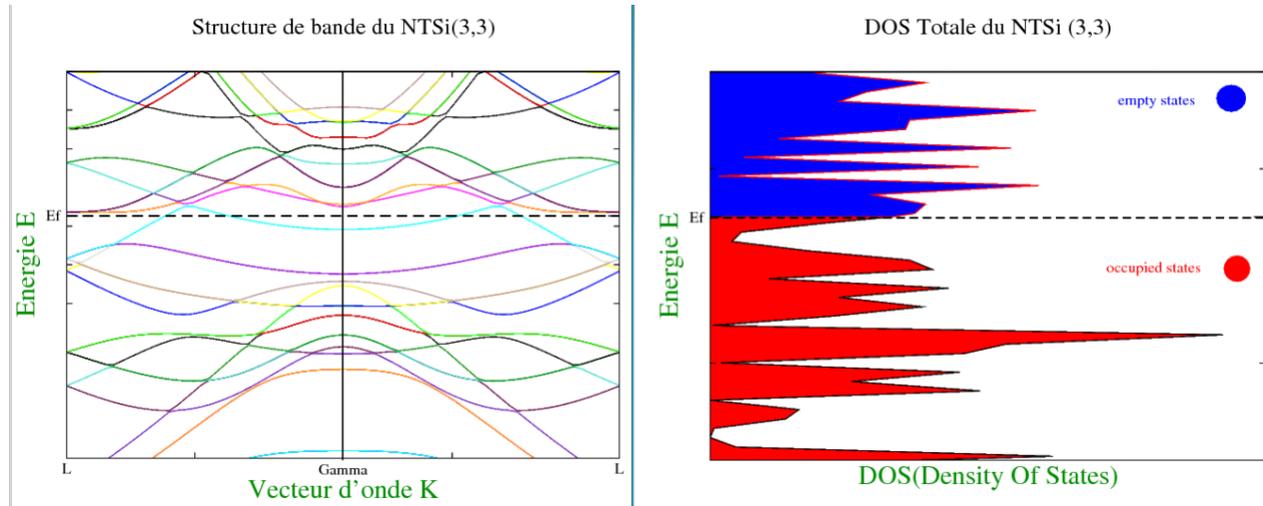


FIGURE 3.17 – Structure de bande et densité d'états du nanotube de silicène (3,3) obtenues par un calcul DFT-LDA.

D'après la figure (3.17), on voit bien que le nanotube de silicène (3,3) est métallique, le niveau de Fermi $E_F = -3.73$ eV et les deux bandes π liante et π^* anti-liante se chevauchent. La densité d'états n'est pas nulle au niveau de Fermi.

Afin de vérifier la contribution des différentes orbitales au voisinage du niveau de Fermi, nous avons tracé les densités partielles du nanotube de silicène(3,3), qui sont représentées sur la figure (3.18). On voit bien qu'au voisinage du niveau de Fermi, il y a une similitude avec les densités partielles du NTC (3,3), c'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont contribués par l'orbitale p_z , et la contribution des autres orbitales est presque négligeable.

Le nanotube (4,0) possède un diamètre de 5.01 Å, sa maille élémentaire contient 16 atomes. Nous avons utilisé les mêmes paramètres que ceux du nanotube (3,3) pour calculer la structure de bande et la densité d'états, les résultats obtenus sont représentés sur la figure (3.19).

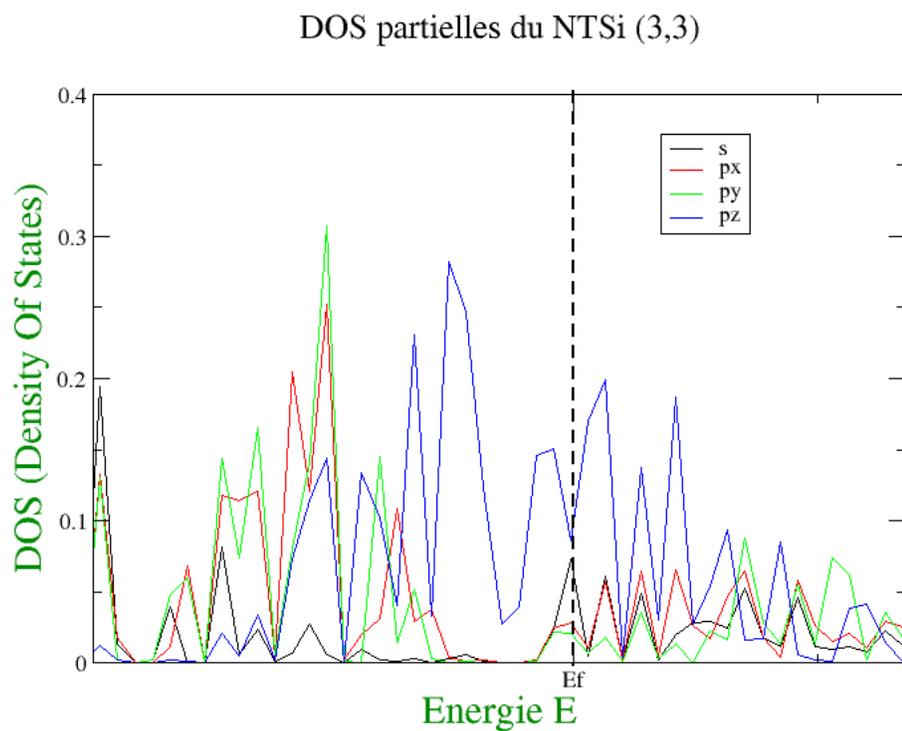


FIGURE 3.18 – Densités partielles du nanotube de silicène (3,3).

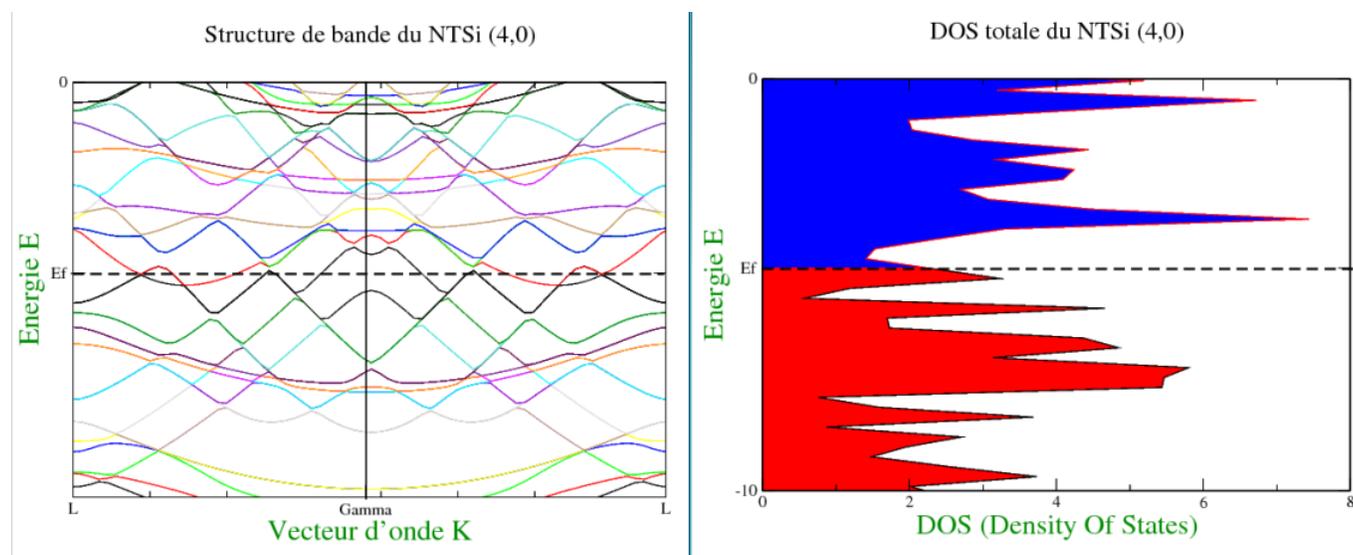


FIGURE 3.19 – Structure de bande et densité d'états du nanotube de silicène (4,0) obtenues par un calcul DFT-LDA.

On voit bien sur la figure (3.19) que le nanotube de silicène (4,0) est métallique, il y a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, son niveau de Fermi est à -4.59 eV. La densité d'états n'est pas nulle à ce niveau.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre travail se résume à l'étude des propriétés électroniques des nanotubes de carbone et de silicène à faible diamètre (3,3) et (4,0), en utilisant l'approche ab-initio à l'aide du code de calcul SIESTA. Dans un premier temps, nous avons donné un aperçu sur les nanotubes de carbone, en décrivant leurs structures, leurs propriétés et leurs potentielles applications.

Dans un deuxième volet de ce mémoire, nous avons décrit l'approche ab-initio, où on a parlé de la DFT, et des différentes approximations et méthodes de calcul qui ont permis la réalisation de notre travail. Nous avons essayé de décrire le code de calcul SIESTA, en décrivant les différentes théories et approximations implémentées dans ce dernier.

Après avoir généré et vérifié la transférabilité des deux pseudo-potentiels (C et Si), et le choix de l'approximation LDA pour la fonctionnelle d'échange - corrélation, nous avons fait un calcul de structure de bande et de densité d'états de chaque nanotube. Les résultats obtenus ont révélé que sous l'effet de la courbure des parois des nanotubes, et du faible diamètre de ces derniers, les propriétés électroniques changent et la règle 3K est violée. Dans le cas du NTC armchair (3,3), nous avons trouvé qu'il est semi-métallique, mais pour les NTC's zigzag (4,0) et (5,0), qui devait être semi-conducteur (d'après la règle 3K), nos calculs ont révélé qu'ils sont métalliques.

Après l'intérêt qu'on a porté sur les nanotubes de silicène (3,3) et (4,0), nous avons fait un calcul DFT - LDA pour la structure de bande et la densité d'états de chaque nanotube, nous avons trouvé qu'ils sont tous les deux métalliques.

En réalisant ce modeste travail de recherche, nous avons remarqué que les nanotubes de carbone

possédant un faible diamètre ($d < 0.5$ nm), manifestent des propriétés électroniques très importantes qui sont différentes de celles prédites par la règle 3K sur les propriétés électroniques des NTC's.

Comme perspectives, on peut essayer d'étudier d'autres propriétés (optiques, mécaniques et vibrationnelles) manifestées par ces nanotubes de carbone et de silicène, afin de pouvoir envisager d'éventuelles applications de ces derniers, mais aussi essayer de développer les différentes méthodes de synthèse de ces nanotubes à faible diamètre, afin de pouvoir les produire en masse.

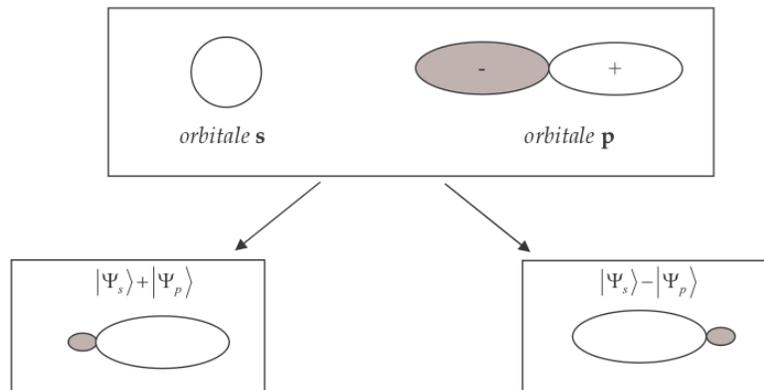
ANNEXE A

LES DIFFÉRENTS MODES D'HYBRIDATIONS

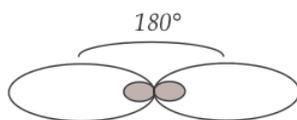
Dans le but de former des liaisons stables dans les solides, les atomes hybrident leurs orbitales atomiques. Dans le cas du carbone, chaque forme allotropique a son mode d'hybridation. Nous allons illustrer ci-dessous les trois types d'hybridations.

1 - Hybridation sp^1

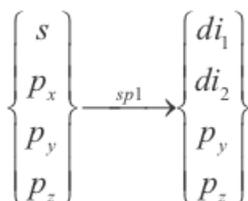
L'hybridation sp^1 consiste à mixer une orbitale s et une orbitale p . Cette opération revient à faire une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde correspondantes : deux possibilités sont possibles, l'addition et la soustraction, comme le montre la figure suivante :



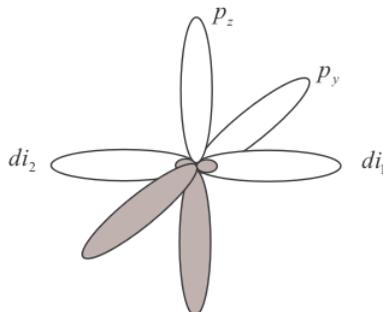
Le résultat total est donc une fonction d'onde qui a l'allure : Cette nouvelle fonction d'onde



fait apparaître deux angles de 180, elle est donc appelée diagonale. On peut représenter la transformation $sp1$ de la façon suivante : Les orbitales p_y et p_z restent inchangées, elles peuvent servir



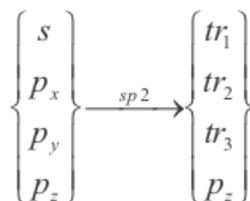
à la formation de liaison π (liaisons doubles). Ainsi la configuration globale de l'atome est comme suit : Un exemple de l'hybridation $sp1$ est la molécule de CO_2 , où l'atome de carbone est hybridé,



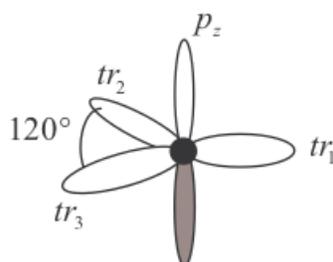
ces deux orbitales p_y et p_z servent à établir des liaisons π (doubles liaisons).

2 - Hybridation $sp2$

Le deuxième mode d'hybridation est le $sp2$, ce dernier consiste à combiner une orbitale s et deux orbitales p . On se retrouve avec 3 orbitales hybrides :



Cette fois il n'y a que l'orbitale p_z qui reste inchangée, elle peut servir pour établir des liaisons π . Les trois orbitales hybrides, construites avec les orbitales résultantes, seront situées dans un plan. En fait, on se trouve avec trois orbitales définissant trois angles (trigonales) égaux à 120° . C'est dans ce mode que sont hybridés les atomes de carbone dans le graphène et les nanotubes de



carbone.

3 - Hybridation sp^3

Le troisième mode est l'hybridation sp^3 , elle consiste à mixer toutes les orbitales entre elles pour former quatre orbitales hybrides par combinaison linéaire des quatre orbitales atomiques de départ. On obtient quatre orbitales hybrides (tétraogonales) réparties uniformément, formant quatre angles identiques de $109^\circ 27'$.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] Pablo Ordéjon, David A. Drabold, Matthew P. Grumbach and Richard M. Martin : linear system - size scaling methods for electronic - structure calculations. *Phys. Rev. B*, 51(3) : 1456 - 1476, Jan 1995.
 - [2] S. Ijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 : 56, 1994.
 - [3] R. Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus : Physical properties of carbon nanotubes. *Imperial college press*, 1998.
 - [4] A.H.Castro Neto, F Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim : The electronic properties of graphene. *Review of modern physics*, Volum 81, january-march 2009.
 - [5] C. Mottet. Thèse : Etudes par simulation numérique d'agrégats libres mono et bi-métalliques. Faculté des sciences de LUMINY Marseille, 1997.
 - [6] Elsa Garrido. Thèse : Fonctionnalisation des nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques. Université de Bordeaux, Décembre 2010.
 - [7] Mathieu Chorro. Thèse : Système unidimensionnel de fullerène C_{60} confinés dans les nanotubes de carbone. Université de Paris 6, Orsay, Novembre 2008.
 - [8] A. Jorio, Gene Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Carbon nanotubes, Advanced Topic in the synthesis, structure properties and applications. *Springer*, 2008.
 - [9] V.A. Zamolo, E. Vazquez and M. Prato. Carbon nanotubes : sythesis, strucutre, functionalization and characterisation. *Springer* Verlag Berlin, 2013.
 - [10] Massimiliano Corrias. Thèse : Nouvelles classes de catalyseurs pour la production massive en lit fluidisé de nanotubes de carbone multi-parois. Institut national polytechnique de Toulouse, juin 2005.
-

-
- [11] WWW.ONERA.FR
- [12] John E. Fischer : Carbon Nanotubes : structure and properties. Department of Materials and engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, 2005.
- [13] M. Endo, Sumio Ijima, M.S. Dresselhaus. Carbon nanotubes, *Carbon*, 1996.
- [14] J.C. Charlier, Xavier Blase, Stephan Roche : Electronic and transport properties of carbon nanotubes. *Review of Modern Physics*, 79, April-june 2007.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogenous electron gas. *Phy. Rev*, 136(3B) : B864-B871, Nov 1964.
- [16] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge *phil. Roy. Soc*, 23 : 542. 1927.
- [17] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equation including exchange and correlation effects. *Phy. Rev*, 140 (41) : 11133-11138, Nov 1965.
- [18] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Ground states of the electron gas by a stochastic method. *Phy. Rev. Lett*, 4(. (7) : 566-569. Aug 1980.
- [19] John P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized gradient approxiamtion made simple. *Phy. Rev. Lett*, 77(18) : 3865-3868, oct 1996.
- [20] JAAFAR ALI. Thèse : Etude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement chimique et structural dans les alliages et couches minces à base des métaux de transition. Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg, septembre 2010.
- [21] G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schlüter. Pseudopotentials that Work : From H to Pu. *Phy. Rev. B*, 26(8) :4199-4228, oct 1982.
- [22] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. Operators for fast iterative diagonalization. *Phy. Rev. B*, 43(11) : 8861-8869, Apr 1991.
- [23] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudo-potentials in a generalized eigenvalues formalism. *Phy. Rev. B*, 41, B, 41(11) : 7892-7895, Apr 1990.
- [24] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phy. Rev. B*, 54(3) : 703-1710, Jul 1996.
- [25] D.R. Hamann, M. Schlüter and C.chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phy. Rev. Lett*, 43(20) : 1494-1497, Nov 1979.
-

-
- [26] L. Kleinman and D.M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phy. Rev. Lett*, 48(20) : 1425-1428, May 1982.
- [27] Pierre-Yves Prod'homme. Thèse : étude ab-initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semi-conducteurs. Institut national des sciences appliquées de Rennes, juin 2008.
- [28] Otto F. Sankey and David J. Niklewski. ab-initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics systems. *Phy. Rev. B*, 40(6) : 3979-3995, Aug 1989.
- [29] G. Natarajan. Thèse : ab-initio simulation of photoinduced effects in chalcogenide. Trinity college, February 2004.
- [30] Victor Zölyömi. Thèse : theoretical investigation of small diameter carbon nanotubes. University of Budapest, 2005.
- [31] A. Sindona, M. Pisarra, F. Naccarato, P. Riccardi, F. Plastina, A. Cupolillo, N. Ligato, L.S. Caputi and G. Falcon. Core-hole effects in Fullerene molecules and small-diameter conducting nanotubes : a density functional theory study. *Journal of physics : Condensed Matter*, 25(2013) : 115301 (1pp), February 2013.
- [32] E.N. Bormontov, A.A. Ganim and L. A. Bityntskaya. Oscillations of the band gap of single-walled carbon nanotubes in the range of very small diameters. *Semiconductors*, 46(13) : 1573-1575, 2012.
-