

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Physique



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

Aicha KHEMISSI

Thème :

Propagation des ondes électroniques dans les structures quantiques mésoscopiques à défauts sélectifs

Soutenue le 14/05/2024, devant le jury composé de :

Ahmed HOCINE	MCA	Université de Chlef	Président
Hafid KHALFOUN	Professeur	Université de Chlef	Rapporteur
Habib RACHED	Professeur	Université de Chlef	Co-rapporteur
Oussama ZEGGAI	MCA	Université de Chlef	Examineur
Samiha DERGAL	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
Ahmed BOUHEKKA	Professeur	Université de Tissemsilt	Examineur



Thèse de Doctorat LMD en Physique

Propagation des ondes électroniques dans les structures quantiques mésoscopiques à défauts sélectifs

Aicha KHEMISSI

Laboratoire de Physique Théorique et Physique des Matériaux
Faculté des Sciences Exactes et Informatique
Université Hassiba Ben-Bouali de Chlef

14 Mai 2024

Remerciements

Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la passion et l'amour de mon travail de recherche pour mener à bien ma formation académique.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué de manière significative à la réalisation de cette thèse de doctorat. Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien inestimable de nombreuses personnes qui ont partagé leurs connaissances, leurs expertises et leurs encouragements.

En premier lieu, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers mon directeur de thèse, le Prof. Dr. Hafid KHALFOUN, pour ses conseils perspicaces et son dévouement constant tout au long de ce parcours académique. Je suis reconnaissante aussi au Prof. Dr. Habib RACHED pour sa co-direction malgré ses occupations scientifiques et administratives.

Je tiens à remercier le Dr. Ahmed HOCINE d'avoir accepté la présidence du jury. Mes sincères remerciements vont également aux membres de jury, le Pr. Dr. Ahmed BOU-HEKKA, au Dr. Oussama ZEGGAI et à Dr. Samiha DERGAL, pour avoir accepté de juger ce travail et consacré le temps nécessaire pour l'évaluer et l'enrichir par leurs remarques constructives.

Je tiens à remercier mes parents et ma famille pour leur amour, leur encouragement et leur compréhension pendant ces longues années d'études. Leur soutien indéfectible a été ma source de force. Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes collègues de recherche et mes camarades de laboratoire qui ont créé autour de moi un environnement stimulant et collaboratif. Leurs idées, discussions et amitiés ont enrichi mon expérience doctorale.

Enfin, je suis reconnaissante envers tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à cette aventure académique et cette expérience humaine. Votre soutien a été précieux, et je vous en suis profondément reconnaissante.

Sincèrement,
Aicha KHEMISSI

« Pas à pas, se (re)chercher vers un nouvel état d'équilibre,
Evoluer dans son espace-temps, parfaire son propre chemin,
Optimiser son énergie, rediriger ses forces,
Apprendre à se connaître dans la contrainte, dans l'adversité,
Petit à petit, identifier son propre parcours,
Tracer sa trajectoire,
Avancer, Mûrir puis Grandir... »

Hafid KHALFOUN

Publications internationales

1. A. Khemissi and H. Khalfoun, “**Stability and electronic transport properties for discernible binary (BN) C_x armchair heteronanotubes,**” Journal of Solid State Chemistry, vol. 312, p. 123200, 2022.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459622003255>.
2. A. Khemissi and H. Khalfoun, “**The electronic transport properties of armchair carbon nanotubes with single and multiple horizontal boron-nitride lines : Unusual effects of high bias voltage on I-V characteristics,**” Diamond and Related Materials, vol. 140, p. 110436, 2023.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925963523007616>.

Résumé

Nous étudions les propriétés du transport électronique quantique dans des nanotubes de carbone (CNT) « armchair » contenant des atomes de bore B et d'azote N - en substitution - selon des arrangements réguliers en lignes de nitrures de bore BN. Pour ces structures, l'hybridation entre les orbitales atomiques C, et celles des atomes invités B et N au sein de la structure tubulaire hôte, permettra la conception de nouveaux nanotubes BNC dits hybrides dont les propriétés physiques dépendront intimement des arrangements sélectifs de ces atomes à l'échelle atomique.

Suivant l'axe du nanotube, la disposition géométrique des lignes BN est conforme aux géométries verticales et horizontales respectivement. Dans la direction circulaire, chaque géométrie est associée à une orientation parallèle et à une orientation antiparallèle, selon des dispositions identiques ou opposées de l'orientation spatiale de la paire BN le long du contour du nanotube.

À ce sujet, nous examinons les propriétés du transport électronique de ces structures en étudiant les propriétés des structures de bandes d'énergie, du coefficient de transmission et des caractéristiques courant-tension (I-V), associées à ces structures, dans un processus de transport électronique à deux terminaux. Les calculs numériques ont été effectués sur la base du modèle mathématique de liaisons fortes associé à la théorie de la fonctionnelle de la densité, tel que implémenté dans le code de calcul DFTB+.

En conclusion, l'orientation antiparallèle associée à des motifs BN sélectifs peut constituer un paramètre supplémentaire pouvant influencer significativement la propagation des ondes électroniques dans ces structures quantiques.

Abstract

We study the properties of the quantum electronic transport for the "armchair" carbon nanotubes (CNT) containing boron (B) and nitrogen (N) atoms - in substitution - throughout regular arrangements of boron-nitride (BN) lines. For these structures, the hybridization between the atomic orbitals of C and those of the guest atoms B and N within the host tubular structure will allow the design of hybrid BNC nanotubes with new physical properties intimately related to the selective arrangements of these atoms at the atomic scale.

According to the nanotube's axis, the BN lines arrangement follows the vertical and the horizontal geometries respectively. Each geometry is then associated in the circular direction, with a parallel orientation and an antiparallel orientation, according to identical or opposite arrangements of the spatial orientation of the BN atomic pair along the contour of the nanotube.

In this context, we examine the electronic transport properties of these structures by studying the energy band structures, the transmission coefficient, and the current-voltage (I-V) characteristics, within a two-terminal electronic transport process. The numerical calculations were based on the mathematical model of tight-binding associated with the density functional theory, as implemented in the DFTB+ calculation code.

In conclusion, the antiparallel orientation associated with the selective BN patterns can constitute an additional parameter that can significantly influence the propagation of electronic waves in these quantum structures.

ملخص

قمنا بدراسة خواص النقل الإلكتروني الكمي في الأنابيب النانوية الكربونية (CNT) المحتوية على ذرات البورون (B) والنيتروجين (N) - بديلاً - وفقاً لترتيبات منتظمة في خطوط نيتريدات البورون (BN). بالنسبة لهذه الهياكل، فإن التهجين بين المدارات الذرية C، وتلك الخاصة بالذرات الضيف B و N داخل البنية الأنبوية المضيئة، سيسمح بتصميم ما يسمى بالأنابيب النانوية BNC الهجينة الجديدة التي ستعتمد خصائصها الفيزيائية بشكل وثيق على هذه الذرات على المقياس الذري.

على طول محور الأنبوب النانوي، يتوافق الترتيب الهندسي لخطوط BN مع الأشكال الهندسية العمودية والأفقية على التوالي. في الاتجاه الدائري، ترتبط كل هندسة باتجاه مواز واتجاه مضاد للتوازي، وفقاً لترتيبات متطابقة أو معاكسة للاتجاه المكاني لزوج BN على طول محيط الأنبوب النانوي.

في هذا الموضوع، قمنا بدراسة خصائص النقل الإلكتروني لهذه الهياكل من خلال دراسة خصائص هياكل نطاق الطاقة ومعامل النقل وخصائص تيار الجهد ($I - V$)، المرتبطة بهذه الهياكل، في عملية نقل إلكترونية ذات طرفين. تم إجراء الحسابات العددية على أساس النموذج الرياضي للروابط القوية المرتبطة بنظرية الكثافة الوظيفية، كما هو مطبق في برنامج حساب DFTB+.

في الختام، يمكن أن يشكل الاتجاه المعاكس المرتبط بأنماط BN الانتقائية عاملاً إضافياً قد يؤثر بشكل كبير على انتشار الأمواج الإلكترونية في هذه الهياكل الكمية.

Table des matières

Table des figures	i
Liste des tableaux	vi
Nomenclature	vii
Introduction Générale	1
1 Généralités sur les nanotubes de carbone	4
1.1 Introduction	5
1.2 Le carbone et l'hybridation sp^2	7
1.3 Le graphène	8
1.3.1 Structure de bandes d'énergie du graphène par la méthode de liaisons fortes	9
1.3.1.1 Méthode de liaisons fortes	10
1.3.1.2 Méthode de liaisons fortes dans le cas du graphène	12
1.4 Le nanotube de carbone	17
1.4.1 Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone	18
1.4.2 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone mono-paroi	21
1.4.2.1 Réseau réciproque du nanotube de carbone	21
1.4.2.2 Structure de bandes d'énergie du nanotube de carbone armchair	22
1.4.3 Synthèse de nanotube de carbone	24
1.4.3.1 Méthode d'arc-décharge	24
1.4.3.2 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	25
1.4.3.3 Méthode d'ablation laser	25
1.5 Conclusion	27
2 Généralités sur la DFTB	28
2.1 Introduction	29

2.2	Principes de base de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) . . .	30
2.2.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité	32
2.2.1.1	Premier théorème de Hohenberg-Kohn	32
2.2.1.2	Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn	33
2.2.1.3	Théorème de Kohn-Sham	33
2.3	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité associé au modèle des liaisons fortes (DFTB)	36
2.3.1	Le modèle de liaisons fortes (TB) pour la DFT	37
2.3.2	De la DFT à la DFTB	38
2.3.2.1	La DFTB standard (Non SCC-DFTB)	40
2.3.2.2	La correction de charge auto-cohérente SCC-DFTB	42
2.3.3	Transport électronique par l'approche de la fonction de Green associée au modèle des liaisons fortes NEGF-DFTB	45
2.4	Conclusion	52
3	Résultats et discussions	53
3.1	Introduction	54
3.2	Étude des propriétés de transport électronique des hétéronanotubes BNC à lignes BN verticales	58
3.2.1	Propriétés électroniques	58
3.2.1.1	Supercellule $(BN)C_x$ armchair simple	58
3.2.1.2	Supercellule armchair binaire	60
3.2.1.2.1	Configuration verticale	61
3.2.1.2.2	Configuration verticale opposée	68
3.2.2	Stabilité énergétique	72
3.2.2.1	Supercellule binaire verticale : parallèle / antiparallèle	72
3.2.2.2	Supercellule binaire verticale opposée : parallèle / antiparallèle	74
3.3	Étude des propriétés de transport électronique des hétéronanotubes BNC à lignes BN horizontales	75
3.3.1	Étude des Propriétés électroniques : Calcul de structure de bandes d'énergie	77
3.3.1.1	Structure mono segments BN	77
3.3.1.2	Structure multi segments BN	79
3.3.2	Propriétés de transport électronique hors équilibre thermodynamique	83
3.3.2.1	Structure mono segments BN	83
3.3.2.2	Structure multi segments BN	88

3.4 Conclusion	96
Conclusion Générale	98
Bibliographie	101

Table des figures

1.1	Micrographique électronique des microtubules de nanotube de carbone multi-feuilles observés en 1991 (Iijima, Nature 354, 56) [4] , (a) 5 feuilles de graphène à diamètre 6.7 nm, (b) 2 feuilles de graphène à 5.5 nm, (b) 7 feuilles de graphène à 6.5 nm. (d) observation d'un nanotube de carbone mono-paroi vue au microscope électronique en transmission TEM (Bethune, Iijima et al, Nature 363, 605 (1993)) [13].	5
1.2	Différents allotropies formés par différents types d'hybridation d'atomes de carbone, (a) diamant (sp^3), (b) graphite (sp^2), (c) carbyne (sp^1) [22].	7
1.3	Structure hexagonale à partir d'une hybridation sp^2	8
1.4	Différents allotropies qui peuvent construire à partir d'une feuille de graphène [23].	9
1.5	Les vecteurs primitifs (a) dans l'espace direct et (b) dans l'espace réciproque [25].	10
1.6	(a) Comparaison entre la structure de bandes d'énergie obtenue par un calcul ab-initio et le modèle de liaisons fortes (TB) montrant un bon accord aux basses énergies (énergies autour du point K), les valeurs $\gamma_0 = 2,7$ eV et $s_0 = 0$ sont utilisées, (b) la différence d'énergie ΔE entre le calcul ab-initio et TB, (C) représentation tridimensionnelle de la structure de bandes d'énergie de graphène avec un agrandissement de la région montrant le « cône de Dirac » [29].	16
1.7	(a) La première zone de Brillouin avec une dispersion de l'énergie sous forme de cône de Dirac. Les deux différentes conditions de quantification de $E(k)$: (b) métal, (c) semi-conducteurs [31].	17
1.8	Réseau hexagonal d'une feuille de graphène et construction d'un nanotube de carbone de type chiral après l'enroulement de la feuille de graphène ($n = 6, m = 3$) [14].	18

1.9	Les trois types de nanotubes de carbone qui peuvent construire à partir de l'enroulement d'une feuille de graphène : (a) zigzag, (b) chiral (c) armchair [37, 38].	20
1.10	Zone de Brillouin de nanotube de carbone armchair (3,3). Les nombres présentées réfèrent à $j = 0, 1, \dots, 5$ pour un total de $N = 6$ bandes 1D [21].	22
1.11	Structure de bandes d'énergie d'un nanotube de carbone armchair Par la méthode de liaisons fortes [21].	24
1.12	Synthèse de nanotube de carbone par la méthode d'arc-décharge [42].	25
1.13	Synthèse de nanotube de carbone par la méthode CVD [42].	25
1.14	Synthèse de nanotube de carbone par la méthode d'ablation laser [42].	26
2.1	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [46].	35
2.2	Domaine de validation spatio-temporelle des méthodes de simulation numérique pour le calcul de mécanique quantique (QM), la DFT, la DFTB et le calcul des forces semi-classiques [57].	36
2.3	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité associé au modèle de liaisons fortes (DFTB) [69].	44
2.4	Représentation schématique de processus de transport électronique : (a) Le dispositif électronique soumis à une différence de potentiel V_b , (b) le dispositif est mis en contact avec deux électrodes semi-infinies supposées être à l'équilibre, (c) décomposition de l'Hamiltonien en blocs et en sous-matrices associées à la région centrale (device) et aux couches principales semi-infinies des électrodes [22].	46
2.5	Cycle auto-cohérent de la méthode de NEGF-DFTB. δ est un seuil donné [69].	51
3.1	Configuration géométrique de la supercellule $(BN)C_x$ du motif simple. $x = 4$ désigne le nombre de cellule de nanotube de carbone armchair. Les atomes de carbone, d'azote et de bore sont indiqués par des couleurs grises, bleues et roses respectivement.	59
3.2	Calcul de structure de bandes d'énergie électronique de la supercellule $(BN)C_x$ simple. x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.	59
3.3	Configuration géométrique de transport électronique à deux terminaux. La région de diffusion est connectée à deux électrodes (L) et (R) de nanotube de carbone propre. Dans le présent exemple la supercellule binaire indiscernable $(BN)C_x(BN)C_x$ pour $x = 4$ est illustrée.	61

3.4	Configuration géométrique de la supercellule $(BN)C_x(BN)C_x$ du motif binaire indiscernable. x désigne le nombre de cellule de nanotube de carbone armchair. Dans le présent exemple $x = 4$	61
3.5	Structure de bandes d'énergie électronique des supercellules binaires indiscernables $(BN)C_x(BN)C_x$ (Fig.(a)-(i)) et les profils de transmission correspondants (Fig.(j)-(r)). x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.	62
3.6	Configuration géométrique de la supercellule $(BN)C_x(BN)^*C_x$ du motif binaire discernable. x désigne le nombre de cellule armchair de nanotube de carbone. Dans le présent exemple $x = 4$. Le symbole (*) désigne l'orientation antiparallèle.	64
3.7	Structure de bandes d'énergie électronique des supercellules binaires discernables $(BN)C_x(BN)^*C_x$ (Fig.(a)-(i)) et les profils de transmission correspondants (Fig.(j)-(r)). x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.	65
3.8	Structure de bandes d'énergie des supercellules binaires discernables quadruple période $(BN)C_x(BN)^*C_x$ (Fig.(a)-(c)) et les profils de transmission correspondants (Fig.(d)- (f)). x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 3$ respectivement.	67
3.9	Comparaison de la largeur de la bande interdite (en eV) entre le motif parallèle et le motif antiparallèle dans le cas d'une configuration verticale, x désigne le nombre de cellules armchair de carbone. Le type associé à la variable x est représenté en fonction de la séquence correspondante.	68
3.10	Configuration géométrique de la supercellule verticale opposée du motif binaire discernable $(BN)C_{x,x+1}(BN)C_{x,x+1}$. x désigne le nombre de cellule armchair de nanotube de carbone. Dans le présent exemple $x = 4$	69
3.11	Structure de bandes d'énergie électronique des supercellules binaires discernables verticales opposées $(BN)C_{x,x+1}(BN)C_{x,x+1}$ (Fig.(a)-(i)) et les profils de transmission correspondants (Fig.(j)-(r)). x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.	69
3.12	Configuration géométrique de la supercellule verticale opposée du motif binaire discernable $(BN)C_{x,x+1}(BN)^*C_{x,x+1}$. x désigne le nombre de cellule armchair de nanotube de carbone. Dans le présent exemple $x = 4$	70
3.13	Structure de bandes d'énergie électronique des supercellules binaires discernables verticales opposées $(BN)C_{x,x+1}(BN)C_{x,x+1}$ (Fig.(a)-(i)) et les profils de transmission correspondants (Fig.(j)- (r)). x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.	71

3.14	Comparaison de l'énergie de la bande interdite (en eV) entre la phase parallèle et la phase antiparallèle dans le cas d'une configuration verticale opposée, x désigne le nombre de cellules armchair de carbone.	72
3.15	(a) Configurations géométriques de (10,10) BNC hétéronanotubes à quatre segments $(BN)_5C_5(BN)_5C_5NT$ et $(BN)_5C_5(NB)_5C_5NT$, (b) configuration géométrique de transport électronique à deux terminaux proposées par H.P. Xiao [9].	76
3.16	Configurations géométriques de nanotube $(BN)_8C_4$, (a) structure mono segment, (b) configuration parallèle et (c) configuration antiparallèle de la géométrie multi segments BN respectivement [8].	77
3.17	Calcul de structure de bandes d'énergie électronique pour les hétéronanotubes $(BN)_xC_{x'}$ avec un seul segment BN. $x(x')$ désignant le nombre de lignes de zigzag horizontales B-N (C-C) à l'intérieur de la cellule unitaire (6,6), x prend des valeurs croissantes de $x = 0$ à $x = 12$. Les cas $x = 1, 3, 4, 6, 8, 9$ et 11 sont considérés comme des configurations intermédiaires.	78
3.18	Calcul de structure de bandes d'énergie électronique pour les hétéronanotubes $(BN)_xC_{x'}$ en multi segments BN parallèles. $x(x')$ désignant le nombre de lignes zigzag horizontales B-N (C-C) à l'intérieur de la cellule unitaire (6,6), x prend des valeurs croissantes de $x = 2$ à $x = 10$	79
3.19	Calcul de structure de bandes d'énergie électronique pour les hétéronanotubes $(BN)_xC_{x'}$ en multi segments BN antiparallèles. $x(x')$ désignant le nombre de lignes zigzag horizontales B-N (C-C) à l'intérieur de la cellule unitaire (6,6), x prend des valeurs croissantes de $x = 2$ à $x = 10$	81
3.20	La largeur de la bande interdite (E_g en eV) pour les configurations mono et multi segments BN dans les hétéronanotubes $(BN)_xC_{x'}$. Le symbole (*) désigne les géométries antiparallèles.	82
3.21	Configuration géométrique de transport électronique à deux terminaux. Les électrodes L et R sont considérés comme une extension naturelle de la région de diffusion (device) [8].	83
3.22	Caractéristiques I-V pour l'hétéronanotube mono segment $(BN)_xC_{x'}$ avec $1 \leq x \leq 12$ en polarisation directe ($0V < V_b < 3V$). Les valeurs de seuil sont directement observées sur l'axe V_b	84

3.23	L'effet de l'augmentation de la tension de polarisation sur le profil de la structure double barrière quantique de (a) à (d) : L'effet tunnel résonant est obtenu avec le confinement des états localisés vers le niveau de Fermi et la rupture du profil et les propriétés de transmission de la structure double barrière [99].	85
3.24	Profil de transmission en fonction de tension de polarisation pour mono segment BNC-hétéronanotube, la polarisation prend des valeurs croissantes : (a) pour $x = 1$ et (b) pour $x = 7$	86
3.25	Caractéristiques I-V pour l'hétéronanotube multi segment $(BN)_x C_{x'}$ avec $2 \leq x \leq 10$ en polarisation directe ($0V < V_b < 3V$) : (a) orientation parallèle, (b) orientation antiparallèle. Les valeurs seuils sont directement observées sur l'axe V_b	88
3.26	Caractéristiques I-V avec (a) le régime de saturation, (b) le régime RDN. Les flèches horizontales dans le $T(E, V_b)$ associé indiquent les effets de confinement des états quasi-liés induits par la tension de polarisation. Des creux quantiques deviennent visibles $V_b = 1.2V$ et $V_b = 0.4V$ pour les structures $x = (1 * 2)^*$ et $x = (2 * 2)^*$ respectivement.	91
3.27	Les courants des liaisons en fonction de tension de polarisation pour deux régimes : (a) régime de saturation pour $x = (1 * 2)^*$, (b) régime RDN pour $x = (2 * 2)^*$. Les courants des liaisons sont illustrés par des vecteurs jaunes sur chaque site atomique de l'élément du dispositif.	93
3.28	Structure de bandes d'énergie et les états d'interface localisés projetés sur le MBV et le MBC : (a) pour une structure hélicoïdale parallèle $x = (2 * 2)$, (b) pour une structure hélicoïdale antiparallèle $x = (2 * 2)^*$. Les fonctions d'ondes chirales sont illustrées en couleur jaune et verte [83].	94

Liste des tableaux

1.1	Les propriétés des nanotubes de carbone : chiral, armchair et zigzag respectivement [22].	20
1.2	Paramètres géométriques de certains nanotubes de carbone. E_g représente la largeur de la bande interdite calculée par la méthode de liaisons fortes [39].	21
3.1	Les paramètres énergétiques moyens (en eV/atomes) pour les phases parallèles et antiparallèles des structures verticales de $x = 1$ à 9.	73
3.2	Les paramètres énergétiques moyens (en eV/atomes) pour les phases parallèles et antiparallèles des structures verticales opposés.	75

Nomenclature

Acronymes / Abréviations

E_b	Énergie de liaisons
E_{coh}	Énergie de cohésion
E_{form}	Énergie de formation
E_F	Énergie de Fermi
E_g	Énergie de la bande interdite
E_{tot}	Énergie totale
$T(E)$	Coefficient de transmission
V_b	Tension de polarisation
V_s	Tension de seuil
BNNT	Nanotube de nitrure de bore
CNT	Nanotube de carbone
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DFTB	Théorie de la fonctionnelle de la densité associée au modèle de liaisons fortes
RDN	Résistance différentielle négative
SCC-DFTB	Correction de charge auto-cohérente de la théorie de la fonctionnelle de la densité associée au modèle de liaisons fortes
TB	Modèle de liaisons fortes

Introduction Générale

L'élément carbone, du fait de ses diverses formes cristallines, occupe une place exceptionnelle dans le domaines des sciences des matériaux et de la nanotechnologie. Sa capacité à engendrer diverses allotropies, telles que le fullerène, le graphène et le nanotube de carbone, en fait des sujets d'étude à la fois fascinants et cruciaux. Ces structures en carbone, au cœur de nombreuses avancées technologiques, ont révolutionné plusieurs secteurs de la recherche [1].

Le graphène est composé d'un seul plan d'atomes de carbone distants de 1.42 Å [2], organisés en forme de nids d'abeille dans un réseau hexagonal bidimensionnel. Il a été isolé pour la première fois en 2004 par les physiciens Andre Geim et Konstantin Novoselov à l'université de Manchester [3]. Depuis la confirmation de son existence expérimentale, le graphène a reçu l'attention de la communauté scientifique. En termes de géométrie, les nanotubes de carbone résultent de l'enroulement d'une feuille de graphène autour d'elle-même suivant une certaine direction dite la direction chirale. Depuis leurs premières observations en 1991 par S. Iijima [4], ces structures occupent une place prépondérante dans le domaine de la nanotechnologie en raison de leurs propriétés exceptionnelles et fascinantes. Ils se présentent en plusieurs formes en mono-paroi ou multi-parois, et en différents types en zigzag, en armchair ou en chiral. Leurs propriétés électroniques dépendent uniquement de la chiralité et du diamètre, ce qui les rend extrêmement polyvalents. Diverses méthodes expérimentales, telles que l'arc décharge et l'ablation laser, ont confirmé la faisabilité de la synthèse des nanotubes de carbone, chaque méthode présentant ses propres avantages et autres inconvénients [5].

D'autre part, l'évolution technique associée aux moyens de programmation numérique a ouvert la voie à des simulations très avancées sur les propriétés physiques des systèmes cristallographiques à l'échelle même des atomes. Ces avancées permettent de prédire et/ou de vérifier ces propriétés physiques à partir du calcul de la structure de bandes d'énergie et de la densité de charge électronique correspondante. Notre étude s'inscrit dans le cadre

théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité associée au modèle de liaisons fortes (DFTB). Cette approche combine les principes fondamentaux de la DFT avec les concepts fondamentaux du modèle de liaisons fortes (TB). De cette combinaison, il en résulte une aptitude de modélisation accrue pour des systèmes larges contenant un grand nombre d'atomes, tout en réduisant considérablement le temps de calcul. Cette théorie est implémentée dans le code DFTB+ [6].

Dans ces contextes physique et numérique, notre démarche consiste à étudier les propriétés de transport électronique dans les nanotubes hybrides BNCNT, des structures tubulaires contenant du bore (B), de l'azote (N) et du carbone (C). Pour y parvenir, nous associons le nanotube de carbone (CNT) et le nanotube de nitrure de bore (BNNT) suivant des configurations géométriques en lignes verticales [7] puis en lignes horizontales [8], selon les deux orientations parallèle et antiparallèle dans un nanotube armchair hôte. Notre objectif principal est d'analyser les conséquences de la manipulation sélective de ces distributions sur les propriétés électroniques de ces matériaux afin de pouvoir définir, contrôler et maîtriser l'identité électroniques des structures BNCNT hybrides résultantes.

En vue d'atteindre cet objectif, notre manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre rappelle les propriétés générales sur les nanotubes de carbone. Ce chapitre réintroduit les bases essentielles liées au graphène et examine les conditions d'enroulement de celui-ci qui conduisent en général à la formation des structures tubulaires et en particulier au nanotube de carbone armchair. Une présentation succincte sur les méthodes expérimentales utilisées pour synthétiser ces matériaux est aussi évoquée.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la méthode DFTB intégrant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en combinaison avec le modèle de liaisons fortes (TB). Nous procédons à un passage sur ses principes fondamentaux, en exposant sa dérivation à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode constitue le fondement sur lequel repose nos calculs numériques de la structure de bandes d'énergie et du transport électronique au cœur de notre étude, tel qu'implémenté dans le code de calcul DFTB+.

Le dernier chapitre examine et décrit les propriétés électroniques des structures hybrides BNCNT selon les deux configurations géométriques proposées :

- La configuration verticale consiste à considérer la ligne de nitrure de bore BN sous forme d'un anneau BN (armchair) formé dans le plan transversal du tube. Dans le but de définir la réponse de la rétrodiffusion quantique sur ce type d'élément diffuseur, l'étude est étendue à la structure binaire correspondante : nous examinerons d'abord le cas de la cellule double période 'parfaite' nommée indiscernable. La brisure de la symétrie est ensuite introduite en modifiant l'orientation du second motif par rapport au plan transversal vertical du tube. Ceci nous amène à introduire le motif opposé correspondant.

- La configuration horizontale consiste à introduire des lignes horizontales zigzag BN sous forme d'agrégats BN continus ou discontinus dans la direction longitudinale. Ces agrégats sont représentés en mono segments et multi segments BN respectivement dans la direction transversale.

En s'inspirant du travail original de H.P. Xiao et al [9], la considération de l'orientation antiparallèle pour chaque configuration est vue comme un moyen supplémentaire pouvant significativement altérer les propriétés électroniques dans les structures BNCNT examinées, dotées de motifs sélectifs.

Une conclusion générale rapportant l'ensemble des résultats obtenus sur les propriétés de transport électroniques régissant la propagation des ondes électroniques dans ces structures et résume l'essentiel du travail accompli.

Chapitre 1

Généralités sur les nanotubes de carbone

1.1 Introduction

Au début des années 80, le carbone à l'état condensé se manifeste à travers deux structures distinctes : le diamant [10] et le graphite [11]. Dans le diamant, le carbone forme quatre liaisons covalentes avec les atomes de carbone voisins (hybridation sp^3), conférant à ces matériaux une structure cristalline tridimensionnelle. En 1985, H. Kroto, R.F. Curl et R.E. Smalley font une découverte significative en identifiant une nouvelle allotropie du carbone pur, le fullerène C_{60} [12]. Ce matériau innovant est composé de 60 atomes de carbone disposés en une configuration hexagonale et pentagonale, donnant l'apparence d'un ballon de football creux. Cette trouvaille marque le début d'une exploration plus approfondie des structures carbonées. En effet, lors de la synthèse des fullerènes C_{60} en 1991, S. Iijima observe l'émergence de structures rigides et allongées. L'observation au microscope électronique révèle la présence de "microtubules hélicoïdaux de carbone graphitique" comportant de 2 à 50 parois (tubes), avec des diamètres variant de 4 à 30 nm. Cette observation marque la découverte des nanotubes de carbone multi-feuilles et ouvre ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux carbonés [4].

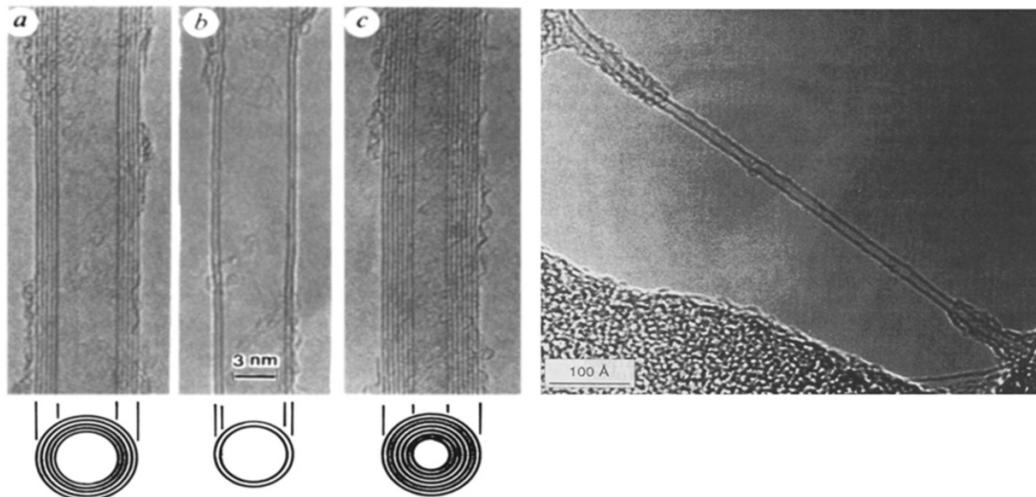


Figure 1.1: Micrographique électronique des microtubules de nanotube de carbone multi-feuilles observés en 1991 (Iijima, Nature 354, 56) [4], (a) 5 feuilles de graphène à diamètre 6.7 nm, (b) 2 feuilles de graphène à 5.5 nm, (b) 7 feuilles de graphène à 6.5 nm. (d) observation d'un nanotube de carbone mono-paroi vue au microscope électronique en transmission TEM (Bethune, Iijima et al, Nature 363, 605 (1993)) [13].

Dans chaque tube, les hexagones d'atomes de carbone sont orientés suivant une direction hélicoïdale par rapport à l'axe de la structure cylindrique. Deux ans plus tard, en 1993, l'équipe de S. Iijima et D. Bethune mettent en valeur la possibilité de synthétiser des nanotubes de carbone ne comportant qu'une seule paroi, c'est le nanotube de carbone

mono paroi. La dernière allotropie en date à avoir été découverte est le graphène. Celui-ci est composé d'un plan monoatomique d'atomes de carbone. En 2004 l'équipe de K.S. Novoselov et Geim [3] a réussi pour la première fois à extraire un plan atomique unique. Ils ont été récompensés du prix Nobel en 2010 pour « des expériences révolutionnaires concernant le graphène bidimensionnel ».

Depuis la découverte du nanotube de carbone, un grand intérêt sur ces matériaux a été reporté de la part de la communauté scientifique spécialisée. Ces matériaux sont considérés comme une révolution technologique dans le domaine de nanomatériaux, en raison de leurs propriétés mécaniques, thermiques et électroniques intéressantes et exceptionnelles liées directement à leur géométrie particulière [14] : Les nanotubes de carbone sont rigides et ont une résistance mécanique très élevée. Ils sont plus de 100 fois plus résistants que l'acier malgré leur légèreté [15, 16]. Ils ont aussi une excellente conductivité thermique [17]. Quant aux propriétés électroniques (qui font l'objet de notre travail), les nanotubes de carbone possèdent une mobilité électronique très élevée, dépassant celle du cuivre [18, 19], ce qui signifie que les électrons peuvent se déplacer librement à travers ces structures. En termes de structure de bandes d'énergie, les nanotubes de carbone peuvent être soit métalliques, soit semi-conducteurs ou même isolants en fonction de leur chiralité et diamètre [20].

Dans ce chapitre nous allons présenter les notions générales sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone, depuis les orbitales électroniques permises de l'atome de carbone en passant par le graphène jusqu'à la détermination de la structure de bandes d'énergie des nanotubes de carbone. Nous nous intéresserons aux nanotubes de carbone mono paroi et plus particulièrement aux nanotubes de carbone « armchair ». En deuxième partie, nous aborderons l'approche de liaisons fortes utilisée pour modéliser ce genre de matériaux et les relations générales qui caractérisent le nanotube de carbone. Enfin, nous allons brièvement citer quelques méthodes expérimentales de synthèse des nanotubes de carbone [21, 22].

1.2 Le carbone et l'hybridation sp^2

Le carbone est l'élément le plus commun dans la nature, il est très actif dans la production de nombreux composés moléculaires et solides cristallins. Il forme une grande variété de structures cristallines. Dans la classification de Mendeleïev, le carbone se trouve sur la deuxième ligne, en sixième colonne, il porte un numéro atomique $Z = 6$. La configuration électronique du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$, deux électrons ne servent pas aux liaisons (électrons de cœur), l'hybridation concerne uniquement les quatre électrons de valence non appariés qui occupent l'orbitale $2s$ et $2p$ dans la couche externe et qui peuvent créer des liaisons [21].

En fonction de type de l'hybridation (sp^1 , sp^2 ou sp^3) des quatre orbitales atomiques de valence $2s$ et $2p$, le carbone permet de créer quatre liaisons covalentes qui ont tendance à interagir entre elles pour produire les différentes allotropies du carbone.

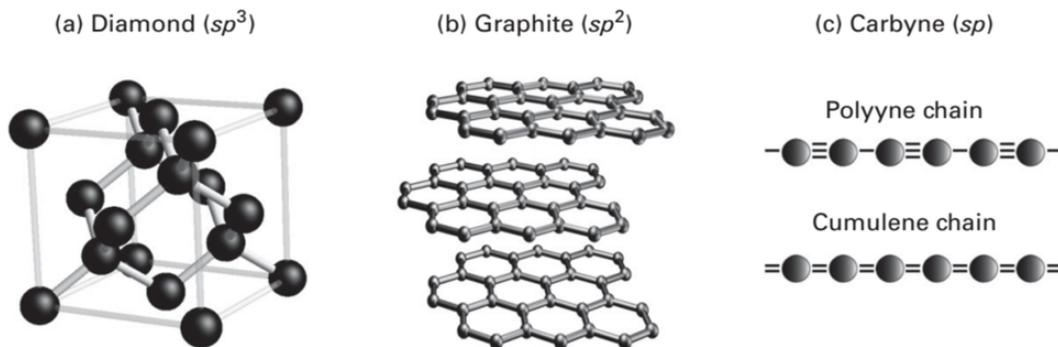


Figure 1.2: Différents allotropies formés par différents types d'hybridation d'atomes de carbone, (a) diamant (sp^3), (b) graphite (sp^2), (c) carbyne (sp^1) [22].

- L'hybridation sp est formée par la combinaison linéaire d'une orbitale atomique de type s avec une orbitale atomique de type p , conduisant à la formation de deux orbitales atomiques hybrides sp identiques et deux orbitales atomiques de type p , la géométrie qui résulte est linéaire avec un angle de 180° entre les orbitales sp , les deux orbitales de type p qui ne sont pas hybridés sont perpendiculaires l'une à l'autre comme le cas de carbyne (Figure 1.2 (c)).
- L'hybridation sp^2 est créée par une combinaison de l'orbitale s avec deux orbitales p_x et p_y , conduisant à la formation de trois orbitales hybrides sp^2 et une orbitale atomique non hybride de type p_z qui sera perpendiculaire à ce plan. Les trois orbitales hybrides sp^2 s'arrangeront pour être plus éloignées que possible, conduisant à une géométrie planaire trigonale où l'angle entre elles est 120° . Le graphite est un

cristal tridimensionnel constitué de couches empilées d'atomes de carbone hybridés en sp^2 (Figure 1.2 (b)).

- L'hybridation sp^3 résulte de la combinaison entre une orbitale atomique de type s et trois orbitales atomiques de type p , conduisant à la formation de quatre orbitales atomiques hybrides dégénérées sp^3 . Ces orbitales vont optimiser leur positionnement dans l'espace formant une géométrie tétragonale avec un angle de 109.5° entre les orbitales sp^3 . Le diamant est une allotropie tridimensionnelle du carbone où les atomes sont positionnés dans un cube à faces centrées. Dans un diamant, tous les atomes ont une hybridation sp^3 liés avec des liaisons σ (Figure 1.2 (a)). C'est un isolant électrique avec une largeur de bande interdite de l'ordre de 5.5 eV.

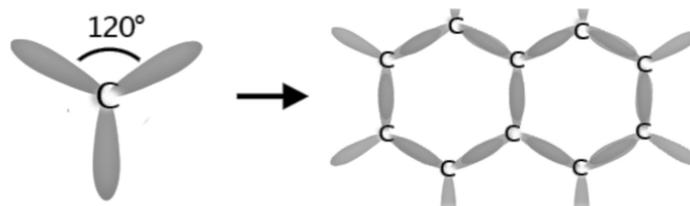


Figure 1.3: Structure hexagonale à partir d'une hybridation sp^2 .

L'hybridation sp^2 permet à la formation d'un plan où les atomes de carbone sont disposés en forme nid d'abeilles, un tel plan isolé est appelé le graphène. L'empilement de ces plans suivant une structure hexagonale compacte constitue le graphite.

1.3 Le graphène

Le graphène ou bien le graphite bidimensionnel est un cristal bidimensionnel constitué essentiellement d'atomes de carbone, organisé en forme de nid d'abeilles, dans une structure hexagonale. La cellule du graphène est constituée de deux atomes A et B, séparés par une distance interatomique $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$, la structure atomique de graphène est définie par deux types de liaisons covalentes hybridées en sp^2 (Figure 1.3).

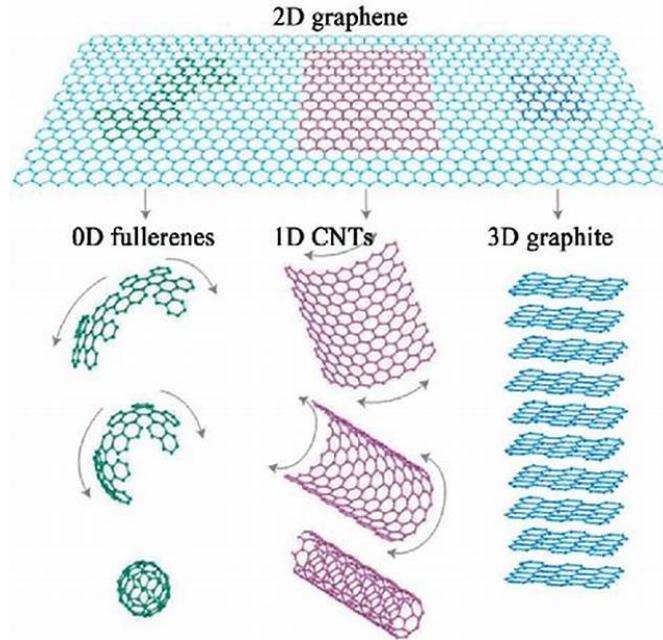


Figure 1.4: Différents allotropies qui peuvent construire à partir d'une feuille de graphène [23].

Le graphène peut être considéré comme l'élément de base de plusieurs allotropies de carbone dans toutes les dimensions (voir Figure 1.4). Une portion d'un plan de graphène permet de construire :

- le fullerène (0D) par l'insertion des pentagones qui vont induire la courbure du feuillet de graphène.
- le nanotube de carbone mono paroi (quasi-1D) à partir de l'enroulement d'une feuille de graphène sur lui-même.
- le graphène (2D) par l'empilement d'une feuille de graphène suivant une structure hexagonale compacte.
- le graphite (3D) comme l'empilement de plusieurs feuilles de graphène.

1.3.1 Structure de bandes d'énergie du graphène par la méthode de liaisons fortes

Le réseau du graphène est constitué de deux sous réseaux décalés l'un de l'autre d'une distance $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$, les vecteurs de réseau du graphène dans l'espace direct (a_1, a_2) sont illustrés sur la Figure 1.5 (a) et définis par [24] :

$$a_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), a_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (1.1)$$

$a = \sqrt{3}a_{c-c}$ étant le constante de réseau et a_{c-c} la distance carbone-carbone.

En utilisant la relation conventionnelle de passage de réseau direct vers le réseau réciproque.

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.2)$$

les vecteurs primitifs (b_1, b_2) de réseau réciproque dans la première zone de Brillouin sont illustrés sur la Figure 1.5 (b) et s'écrivent :

$$b_1 = b \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), b_2 = b \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad (1.3)$$

où : $b = 2\pi/3a_{c-c}$ est le constante de réseau dans l'espace réciproque.

Chaque atome de carbone étant lié par trois premiers voisins, les vecteurs séparant l'atome A de ces voisins des atomes B sont nommés : \vec{R}_1, \vec{R}_2 et \vec{R}_3 tel que $|R_1| = |R_2| = |R_3| = a_{c-c}$.

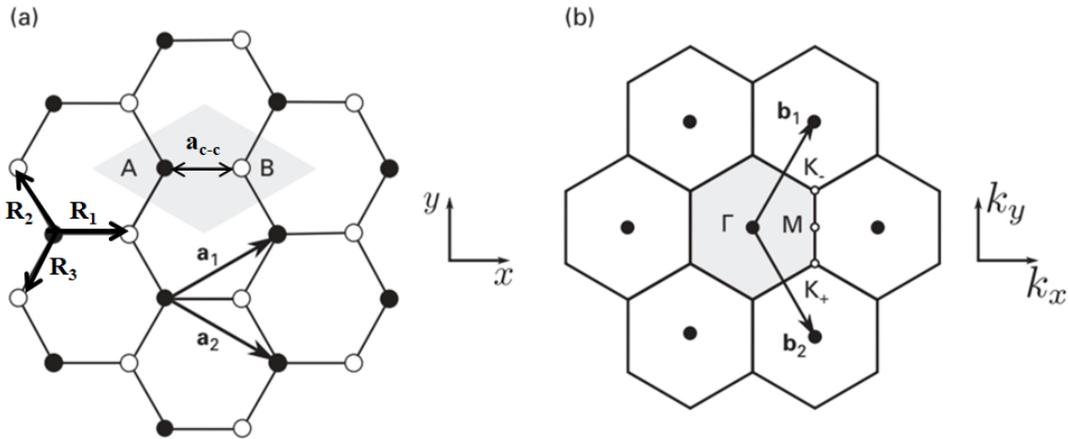


Figure 1.5: Les vecteurs primitifs (a) dans l'espace direct et (b) dans l'espace réciproque [25].

1.3.1.1 Méthode de liaisons fortes

Pour comprendre les propriétés électroniques des nanotubes de carbone, il est nécessaire de faire une analogie avec le graphène. En effet, la structure de bandes d'énergie du graphène peut être présentée par une relation entre l'énergie E et le vecteur d'onde \vec{K} , connue dans la physique des solides sous le nom de la relation de dispersion $E(\vec{K})$. Wallace (1946) [26], Mc. Clure (1957), Slonczewski et Weiss (1957), Slonczewski et Weiss (1958) ont commencé à étudier la structure de bandes d'énergie du graphène par la méthode de liaisons fortes (Tight binding method) appelé aussi LCAO (linear combination of atomic

orbitals). Dans cette approche, on suppose que ces électrons se trouvent en première approximation localisés sur les orbitales atomiques des atomes isolés, puis on examine leur délocalisation quand chaque atome s'approche puis interagit avec ses plus proches voisins dans une structure cristalline. Cette méthode consiste à développer les fonctions d'ondes du cristal sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) en tenant compte du théorème de Bloch.

Considérons un électron qui se déplace dans une structure périodique. L'Hamiltonien global régissant le comportement de cet électron peut être décomposé en deux contributions distinctes : une partie cinétique et une partie potentielle exprimant l'interaction coulombienne. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{P^2}{2m} + \sum V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (1.4)$$

où r est la position de l'électron et R_n est la position de n^{ime} électrons considéré fixe.

L'Hamiltonien total du cristal s'écrit comme l'Hamiltonien d'un seul atome localisé sur le nœud R_n .

$$H_{at(\vec{r}-\vec{R}_n)} = \frac{P^2}{2m} + \sum V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (1.5)$$

Cet Hamiltonien répond à l'équation aux valeurs propres :

$$H_{at(\vec{r}-\vec{R}_n)}\phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} = E\phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} \quad (1.6)$$

La fonction d'onde d'un électron dans le cristal devant vérifier le théorème de Bloch :

$$\psi_{(\vec{r})} = \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n}\phi_{at}(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (1.7)$$

La méthode de liaison fortes présente l'avantage d'être moins coûteuse en temps de calcul que les méthodes dites ab-initio. Cette méthode est particulièrement adaptée aux systèmes larges contenant un grand nombre d'atomes. Elle est largement utilisée dans le domaine de la science computationnelle des matériaux et de la physique de la matière condensée pour étudier diverses propriétés des nanomatériaux et autres matériaux complexes [27].

1.3.1.2 Méthode de liaisons fortes dans le cas du graphène

La fonction d'onde électronique totale du cristal s'écrit sur la base de deux fonctions propres relatives aux sites A et B de la cellule élémentaire du graphène.

$$|\psi\rangle = c_A |\psi_k^A\rangle + c_B |\psi_k^B\rangle \quad (1.8)$$

où c_A et c_B sont des constantes non nulles.

La fonction d'onde relative aux sites A et B, s'écrit comme une combinaison linéaire des fonctions d'ondes atomiques (superposition des fonctions d'ondes).

$$\begin{cases} \psi_k^A(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \cdot \phi\left(\vec{r} - \vec{R}_n\right) \\ \psi_k^B(\vec{r}) = \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \cdot \phi\left(\vec{r} - \left(\vec{R}_m - \tau_B\right)\right) \end{cases} \quad (1.9)$$

où $\vec{\tau}_B$ est le vecteur de translation de l'atome A à l'atome B.

La relation de dispersion $E(\vec{K})$ du réseau de graphène est obtenue après la résolution de problème aux valeurs propres d'un Hamiltonien $H(2 \times 2)$ associé à la matrice de recouvrement $S(2 \times 2)$ liée aux atomes de la maille élémentaire de graphène A et B.

En tenant compte uniquement de l'interaction entre premiers plus proches voisins, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.10)$$

soit :

$$c_A \cdot H |\psi_k^A\rangle + c_B \cdot H |\psi_k^B\rangle = E \cdot (c_A \cdot |\psi_k^A\rangle + c_B \cdot |\psi_k^B\rangle) \quad (1.11)$$

La projection de l'Hamiltonien du cristal sur l'état ψ_A et ψ_B donne respectivement :

$$\begin{cases} c_A \langle \psi_k^A | H | \psi_k^A \rangle + c_B \langle \psi_k^A | H | \psi_k^B \rangle = E (c_A \langle \psi_k^A | \psi_k^A \rangle + c_B \langle \psi_k^A | \psi_k^B \rangle) \\ c_A \langle \psi_k^B | H | \psi_k^A \rangle + c_B \langle \psi_k^B | H | \psi_k^B \rangle = E (c_A \langle \psi_k^B | \psi_k^A \rangle + c_B \langle \psi_k^B | \psi_k^B \rangle) \end{cases} \quad (1.12)$$

En considérant la notation ci-dessus :

$$\begin{cases} H_{ij} = \langle \psi_k^i | H | \psi_k^j \rangle \\ S_{ij} = \langle \psi_k^i | \psi_k^j \rangle \end{cases} \quad (1.13)$$

H_{ij} est défini l'interaction entre les fonctions d'ondes, tandis que S_{ij} représente le terme

de recouvrement entre les fonctions d'ondes, et les indices i et j indiquent le type du site considéré.

Pour des orbitales atomiques normées $S_{ij} = 1$, le système d'équations (1.12) devient :

$$\begin{cases} c_A (H_{AA} - E) + c_B (H_{AB} - ES_{AB}) = 0 \\ c_A (H_{BA} - ES_{BA}) + c_B (H_{BB} - E) = 0 \end{cases} \quad (1.14)$$

Les atomes A et B occupant les sites du réseau cristallin sont équivalents (indiscernables). Par conséquent, leurs termes énergétiques et de recouvrement sont équivalents respectivement.

$$H_{BA} = H_{AB}^* \quad \text{et} \quad S_{BA} = S_{AB}^* \quad (1.15)$$

Le système d'équations devient un ensemble de deux équations linéaires homogènes. Ce système admettra des solutions non nulles pour C_A et C_B si et seulement si le déterminant correspondant est nul [28] :

$$\det \begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB}^* & H_{BB} - E \end{pmatrix} = 0 \quad (1.16)$$

Ainsi

$$E^\pm(\vec{k}) = \frac{-(-2E_0 + E_1) \pm \sqrt{(-2E_0 + E_1)^2 - 4E_2E_3}}{2E_3} \quad (1.17)$$

où

$$\begin{cases} E_0 = H_{AA} \\ E_1 = S_{AB} \cdot H_{AB}^* + H_{AB} \cdot S_{AB}^* \\ E_2 = H_{AA}^2 - H_{AB} \cdot H_{AB}^* \\ E_3 = 1 - S_{AB} \cdot S_{BA}^* \end{cases} \quad (1.18)$$

Le modèle de liaisons fortes pour les premiers proches voisins implique trois approximations :

- L'énergie H_{AA} devient une constante car les atomes A n'interagissent qu'avec leurs premiers voisins, qui sont également les trois atomes B, et vice versa.

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_n \sum_{n^n} \langle \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} | H | \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_{n^n})} \rangle \cdot e^{i\vec{k}(\vec{R}_{n^n}-\vec{R}_n)} \\ &= \frac{1}{N} \sum_n \langle \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} | H | \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} \rangle \end{aligned} \quad (1.19)$$

où N est le nombre de cellule élémentaire dans le cristal et ϕ désigne la fonction d'onde atomique de l'orbitale p_z .

soit :

$$H_{AA} = \varepsilon_{2p} \quad (1.20)$$

où ε_{2p} étant l'énergie du site de l'orbitale atomique $2p$.

— L'interaction entre les atomes A et B s'étend uniquement aux mailles voisines.

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_n \sum_m e^{i\vec{k}(\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \left\langle \phi_{(\vec{r} - \vec{R}_n)} | H | \phi_{(\vec{r} - (\vec{R}_m - \vec{r}_B))} \right\rangle. \quad (1.21)$$

on peut également écrire :

$$H_{AB} = \gamma_0 \cdot \left(e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} + e^{-i\vec{k}(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)} \right) \quad (1.22)$$

avec

$$\gamma_0 = \left\langle \phi_{(\vec{r} - \vec{R}_n)} | H | \phi_{(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{a}_i)} \right\rangle \quad (1.23)$$

— De la même manière pour les matrices d'interactions :

$$S_{AB} = S_0 \cdot \left(e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} + e^{-i\vec{k}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} \right) \quad (1.24)$$

avec

$$S_0 = \left\langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_n) | \phi(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{a}_i) \right\rangle \quad (1.25)$$

À ce niveau-là, nous insérons l'Hamiltonien et les éléments de matrice de chevauchement dans les équations (1.17) et (1.18) et définissons la fonction :

$$\begin{aligned} f(\vec{k}) &= \left(e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} + e^{-i\vec{k}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} \right) \cdot \left(e^{+i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{+i\vec{k}\vec{a}_2} + e^{+i\vec{k}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} \right) \\ f(\vec{k}) &= 3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)) \end{aligned} \quad (1.26)$$

cette fonction peut être aussi écrite en coordonnées cartésiennes x, y comme :

$$f(k) = 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \quad (1.27)$$

l'équation (1.18) peut être réexprimée de la manière suivante :

$$\begin{cases} E_0 = \varepsilon_{2p} \\ E_1 = 2\gamma_0 \cdot s_0 \cdot f(\vec{k}) \\ E_2 = \varepsilon_{2p}^2 - \gamma_0^2 \cdot f(\vec{k}) \\ E_3 = 1 - s_0^2 \cdot f(\vec{k}) \end{cases} \quad (1.28)$$

En réécrivant l'équation (1.17) avec ces nouvelles équations, l'expression finale de l'énergie de l'électron p_z est obtenue :

$$E^\pm(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(\vec{k})}{1 \pm s_0 w(\vec{k})} \quad (1.29)$$

$E^+(k)$ et $E^-(k)$ correspondent respectivement à l'énergie de la bande de valence π et de la conduction π^* . La fonction $w(k)$ est donnée par :

$$w(\vec{k}) = \sqrt{f(k)} = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (1.30)$$

Les bandes π et π^* sont symétriques autour de niveau de Fermi $E = \varepsilon_{2p}$ lorsque $s_0 = 0$. Dans ce cas, la relation de dispersion à partir du calcul de Wallas devient [26] :

$$E^\pm(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (1.31)$$

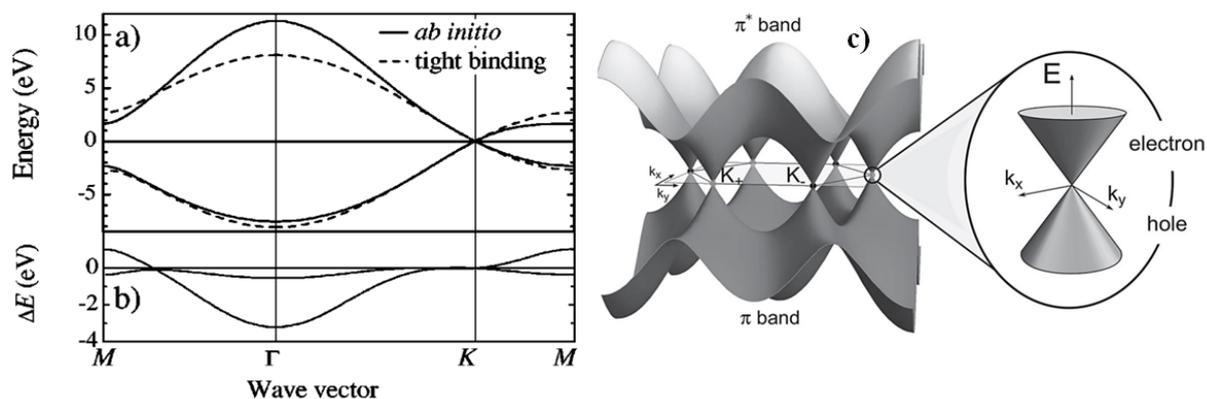


Figure 1.6: (a) Comparaison entre la structure de bandes d'énergie obtenue par un calcul *ab initio* et le modèle de liaisons fortes (TB) montrant un bon accord aux basses énergies (énergies autour du point K), les valeurs $\gamma_0 = 2,7$ eV et $s_0 = 0$ sont utilisées, (b) la différence d'énergie ΔE entre le calcul *ab-initio* et TB, (C) représentation tridimensionnelle de la structure de bandes d'énergie de graphène avec un agrandissement de la région montrant le « cône de Dirac » [29].

γ_0 est appelé l'intégrale de liaisons fortes. Celle-ci mesure l'interaction d'échange entre un atome avec ses premiers proches voisins. Le signe négatif apparaît dans l'équation (1.31) représente la bande de valence du graphène formée par les orbitales liantes π (celle-ci occupe la moitié inférieure de la dispersion), tandis que le signe positif présente la bande de conduction formée par les orbitales anti-liantes π^* (celle-ci occupe la moitié supérieure de la dispersion autour du niveau de Fermi). Ces bandes se rencontrent aux points de haute symétrie K et K' à l'énergie de Fermi. C'est de cette particularité intéressante que le graphène tire son appellation « semi-conducteur à gap nul ou un semi-métal ». La relation de dispersion est linéaire et isotrope autour de l'énergie de Fermi formant ce qui est communément nommé cône de Dirac [30].

L'enroulement de la feuille de graphène sur elle-même donne lieu à une nouvelle allotropie de carbone appelée le nanotube de carbone. Cette structure impose des nouvelles contraintes sur la structure de bandes d'énergie de graphène et revient à introduire pour les fonctions d'ondes une condition de périodicité supplémentaire le long de la circonférence du nanotube. Cette contrainte s'exprime par :

$$\vec{k}_\perp \vec{C}_h = 2\pi l \quad (1.32)$$

où l est un entier.

Cette quantification de vecteur d'onde dans la direction de vecteur chiral revient à définir une série de coupes parallèles dans la structure de bandes d'énergie du graphène.

Les possibilités de coupes sont présentées sur la Figure 1.7.

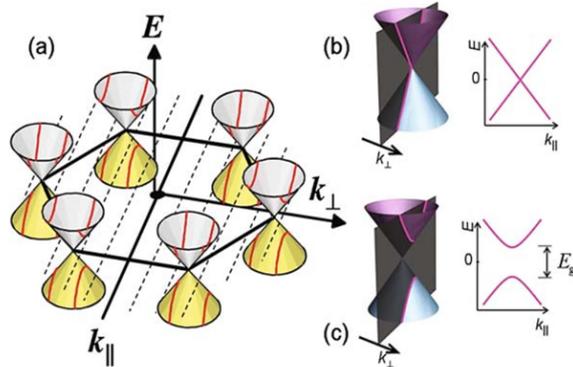


Figure 1.7: (a) La première zone de Brillouin avec une dispersion de l'énergie sous forme de cône de Dirac. Les deux différentes conditions de quantification de $E(k)$: (b) métal, (c) semi-conducteurs [31].

Dans le premier cas, la coupe passe directement par le point K et K' (Figure 1.7(b)), il n'y a pas de bande interdite et en conséquence, le nanotube de carbone est métallique. Dans le deuxième cas, la coupe passe à côté de point K et K' (Figure 1.7 (c)), une bande interdite y apparaît. Le nanotube de carbone est ainsi semi-conducteur.

1.4 Le nanotube de carbone

Un nanotube de carbone est construit à partir de l'enroulement d'une feuille de graphène selon une certaine direction appelée direction chirale C_h (Figure 1.8). Ce vecteur est construit sur la base des vecteurs primitifs de la structure hexagonale du graphène \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . C'est à partir de ce vecteur que différentes propriétés structurales peuvent être définies.

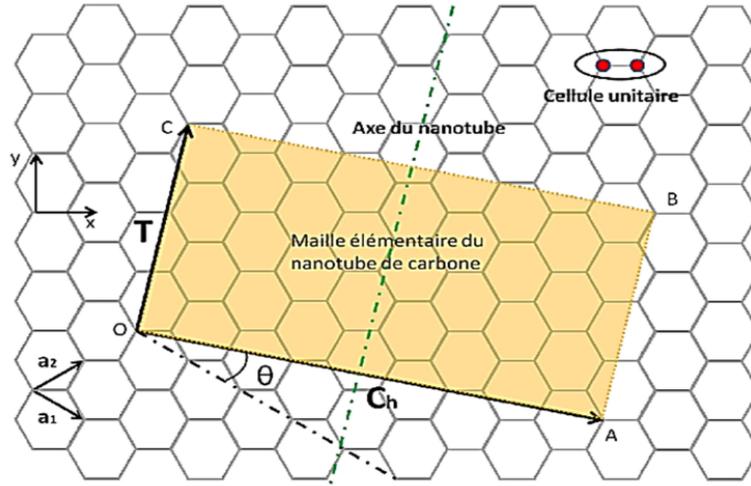


Figure 1.8: Réseau hexagonal d'une feuille de graphène et construction d'un nanotube de carbone de type chiral après l'enroulement de la feuille de graphène ($n = 6$, $m = 3$) [14].

1.4.1 Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone

Soient deux points O et A appartenant au réseau hexagonal d'une feuille de graphène générés par les vecteurs primitifs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 (Figure 1.8). Ces deux points sont reliés par un vecteur appelé le vecteur chiral $\vec{C}_h = \vec{OA}$ dont les compositions sont notées, n et m . La géométrie de nanotube est complètement spécifiée par le couple d'entier n et m , définissant la position relative de vecteur chiral [32, 33].

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.33)$$

Ces indices sont appelés indices chiraux [34]. Dans un réseau direct, les vecteurs primitifs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont définis par :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right); \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right) \quad (1.34)$$

avec

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C} \quad (1.35)$$

où $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$ est la distance séparant deux atomes de carbone et ' a ' est le constante de réseau de Bravais de nanotube de carbone, $a = 2.46 \text{ \AA}$ (voir la Figure 1.5 (a)).

À partir des indices chiraux, il devient possible de définir le diamètre d'un nanotube de carbone. La norme du vecteur chiral étant équivalente à la circonférence du nanotube

considéré. Ce dernier est relié à la chiralité du nanotube, par l'expression suivante :

$$d = \frac{\|\vec{C}_h\|}{\pi} = \frac{a_{C-C}\sqrt{3(n^2 + 2nm + m^2)}}{\pi} \quad (1.36)$$

La direction longitudinale de nanotube est décrite par un vecteur de translation \vec{T} dont les composantes sont $(2m + n/N_R)$ et $(-2m + n/N_R)$ dans la base des vecteurs primitives \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont [35].

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (1.37)$$

avec

$$t_1 = \frac{(2m + n)}{N_R}; t_2 = -\frac{(2m + n)}{N_R} \quad (1.38)$$

La direction de vecteur de translation est perpendiculaire au vecteur \vec{C}_h . N_R désigne le plus grand diviseur commun entre $(2n + m)$ et $(2m + n)$. La longueur du vecteur de translation est exprimée par :

$$t = \|\vec{T}\| = \frac{\sqrt{3a(n^2 + nm + m^2)}}{N_R} \quad (1.39)$$

Le nombre d'atomes par cellule élémentaire est déterminé par :

$$N_e = \frac{4(n^2 + nm + m^2)}{N_R} \quad (1.40)$$

La symétrie d'un nanotube de carbone peut être également décrite à partir de l'angle formé entre le vecteur de circonférence \vec{C}_h et le vecteur de base \vec{a}_1 du réseau de graphène. Cet angle est nommé angle chiral θ . Celui-ci définit l'orientation de l'hexagone par rapport à l'axe de tube. θ est donné par l'expression :

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad (1.41)$$

À partir des couples d'entiers n et m et l'angle chiral θ , trois grandes familles de symétries dans les nanotubes de carbone peuvent être définies : les nanotubes chaise (ou armchair), les nanotubes zigzag et les nanotubes chiraux [36].

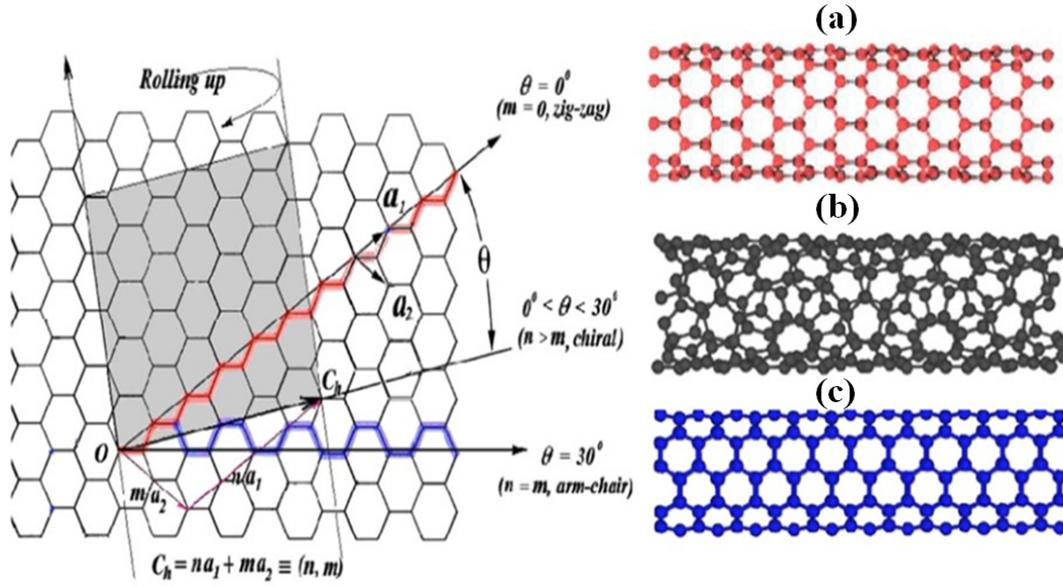


Figure 1.9: Les trois types de nanotubes de carbone qui peuvent construire à partir de l'enroulement d'une feuille de graphène : (a) zigzag, (b) chiral (c) armchair [37, 38].

- Le nanotube zigzag (zCNT) présente une chiralité $(n, 0)$, son extrémité présente un chemin zigzag avec un angle $\theta = 0^\circ$.
- Le nanotube armchair (aCNT) présente une chiralité (n, n) , son extrémité présente une forme de fauteuil au niveau de la circonférence de tube avec un angle $\theta = 30^\circ$.
- Le nanotube chiral (cCNT) présente une chiralité (n, m) , l'angle est compris entre $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ et $n \neq m$.

L'ensemble des propriétés structurales relatives aux nanotubes (n, m) sont résumées dans le Tableau suivant :

Nom, Symbole	cCNT	aCNT	zCNT
Vecteur chiral \vec{C}_h	$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n, m)$	$C_h = (n, n)$	$C_h = (n, 0)$
Longueur du vecteur chiral C_h	$C_h = C_h = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}$	$C_h = a\sqrt{3}n$	$C_h = an$
Diamètre d_t	$d_t = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$	$d_t = \frac{an}{\pi}\sqrt{3}$	$d_t = \frac{an}{\pi}$
Angle chiral θ	$\cos \theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}}$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 0^\circ$
Plus grand diviseur commun g_d	$g_d \equiv \text{gcd}(2m+n, 2n+m)$	$g_d = 3n$	$g_d = n$
Vecteur de translation \vec{T}	$T = \frac{2m+n}{g_d}a_1 - \frac{2n+m}{g_d}a_2$	$T = a_1 - a_2$	$T = a_1 - 2a_2$
Longueur du vecteur de translation T	$T = T = \frac{\sqrt{3}C_h}{g_d}$	$T = a$	$T = a\sqrt{3}$
Nombre d'hexagones/cellule N	$N = \frac{2C_h^2}{a^2g_d}$	$N = 2n$	$N = 2n$

Tableau 1.1: Les propriétés des nanotubes de carbone : chiral, armchair et zigzag respectivement [22].

À titre d'exemples, le tableau suivant résume les paramètres géométriques de certains nanotubes de carbone dont le diamètre varie entre 1 nm à 3 nm [39] :

C_h	$d_t(\text{nm})$	$C_h(\text{nm})$	$T(\text{ nm})$	$\Theta(\text{deg})$	N	$E_g(\text{eV})$
(10, 4)	0.98	3.07	0.89	16.1	52	0
(10, 5)	1.04	3.25	1.13	19.1	70	0.86
(13, 0)	1.02	3.20	0.43	0	26	0.84
(15, 15)	2.03	6.40	0.25	30	30	0
(16, 5)	1.49	4.67	8.10	13.2	722	0.60
(16, 14)	2.04	6.40	5.54	27.8	676	0.43
(19, 0)	1.49	4.67	0.43	0	38	0.58
(26, 0)	2.04	6.40	0.43	0	52	0.44
(32, 0)	2.51	7.87	0.43	0	64	0.35
(38, 0)	2.98	9.35	0.43	0	76	0.30

Tableau 1.2: Paramètres géométriques de certains nanotubes de carbone. E_g représente la largeur de la bande interdite calculée par la méthode de liaisons fortes [39].

1.4.2 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone mono-paroi

1.4.2.1 Réseau réciproque du nanotube de carbone

La zone de Brillouin d'un nanotube de carbone est constituée d'une série de coupes de lignes de réseau réciproque de graphène, celui-ci étant définie par les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 (voir Figure 1.5 (b)) et présentés sous la forme [40] :

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right); \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.42)$$

La première zone de Brillouin du graphène est un hexagone avec trois points de haute symétries : Γ au centre, K aux coins et M au milieu des bords, tandis que les vecteurs \vec{C}_h et \vec{T} constituent la base du nanotube de carbone dans le réseau direct. Sa base dans le réseau réciproque est formée par deux vecteurs \vec{K}_c et \vec{K}_a définis le long de la circonférence et l'axe du nanotube respectivement. Selon la condition de réciprocity des vecteurs d'ondes définissant le CNT dans la première zone de Brillouin :

$$e^{i(\vec{k}_a + \vec{k}_c) \cdot (\vec{C}_h + \vec{T})} = 1 \quad (1.43)$$

ces vecteurs sont obtenus par une relation d'orthogonalité par rapport aux vecteurs de base du réseau direct [21] :

$$\begin{aligned} \vec{C}_h \vec{K}_a &= 2\pi & \vec{T} \vec{K}_a &= \vec{0} \\ \vec{C}_h \vec{K}_c &= \vec{0} & \vec{T} \vec{K}_c &= 2\pi \end{aligned} \quad (1.44)$$

Une fois réexprimés à partir des vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 du réseau réciproque du graphène, les vecteurs d'ondes peuvent être dérivés algébriquement selon \vec{C}_h , \vec{T} et N :

$$\vec{K}_c = \frac{1}{N} (-t_2 b_1 + t_1 b_2) \quad \vec{K}_a = \frac{1}{N} (-m b_1 + n b_2) \quad (1.45)$$

Les longueurs des vecteurs d'ondes du réseau réciproque sont inversement proportionnelles aux dimensions du réseau de nanotube de carbone. C'est-à-dire :

$$|K_c| = \frac{2\pi}{C_h} \quad |K_a| = \frac{2\pi}{T} \quad (1.46)$$

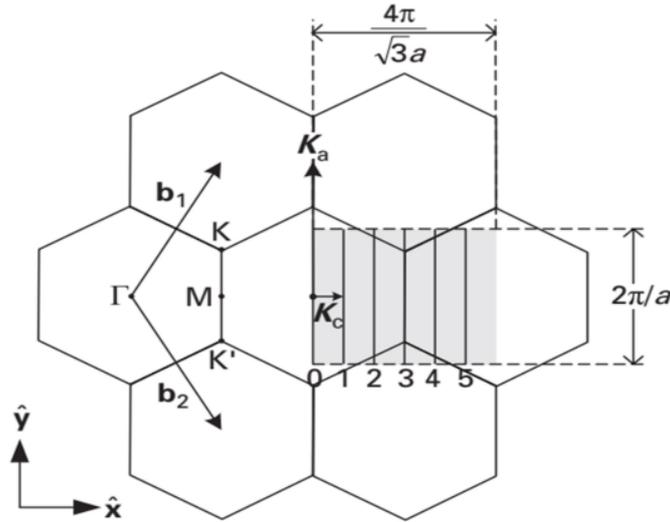


Figure 1.10: Zone de Brillouin de nanotube de carbone armchair (3,3). Les nombres présentées réfèrent à $j = 0, 1, \dots, 5$ pour un total de $N = 6$ bandes 1D [21].

1.4.2.2 Structure de bandes d'énergie du nanotube de carbone armchair

Pour obtenir la relation de dispersion pour un nanotube de carbone armchair, l'expression de la relation de dispersion du graphène présentée dans l'équation (1.31) est utilisée avec une méthode dite "repliement de zones". Le repliement du feuillet de graphène sur lui-même dans l'espace réel ou direct revient à considérer des conditions de périodicité des fonctions d'ondes autour de la circonférence de nanotube. Dans l'équation (1.31), \vec{K} se réfère au vecteur d'onde arbitraire de la zone de Brillouin du nanotube de carbone donnée

par [21] :

$$\vec{k} = k \frac{\vec{k}_a}{2\pi/T} + j \vec{k}_c, \quad \left(j = 0, 1, \dots, N-1, \text{ et } -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \right) \quad (1.47)$$

Ce vecteur peut être réécrit en termes de ses composantes $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$ comme $\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}}$. Les composantes vectorielles pour des nanotubes chiraux arbitraires sont données par :

$$k_x = \frac{2\pi\sqrt{3}aj(n+m)C_h + a^3k(n^3 - m^3)}{2C_h^3} \quad (1.48)$$

$$k_y = \frac{\sqrt{3}ak(n+m)C_h + 2\pi aj(n-m)}{2C_h^3} \quad (1.49)$$

Dans le cas du nanotube de carbone de type armchair, les vecteurs d'ondes de la zone de Brillouin sont exprimés en termes des coordonnées $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$ par :

$$\mathbf{k} = (2\pi j / \sqrt{3}an) \hat{\mathbf{x}} + k \hat{\mathbf{y}} \quad (1.50)$$

Par conséquent :

$$E_q^{armchair}(k) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{j\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad (1.51)$$

avec

$$j = 0, 1, \dots, 2n-1, \text{ et } -\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a} \quad (1.52)$$

n est un nombre entier présente le nombre chiral.

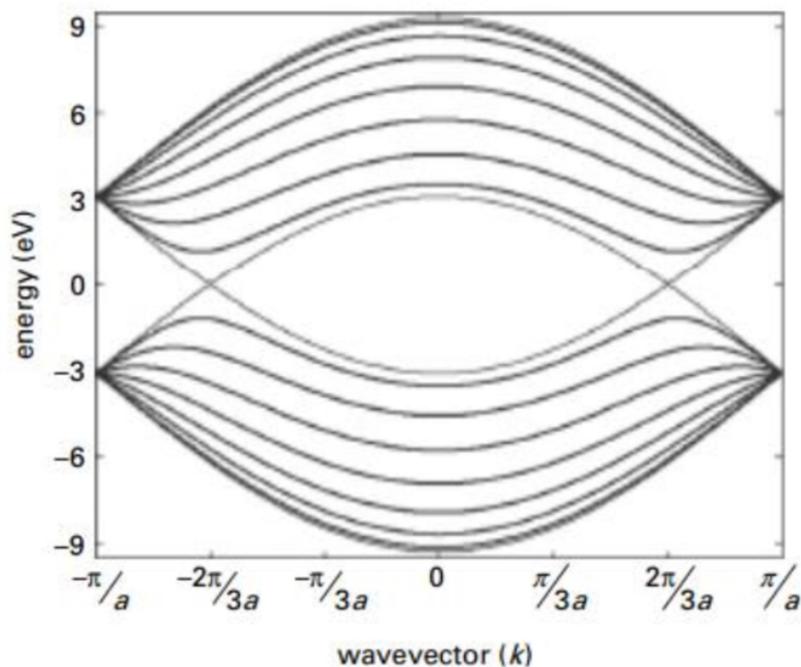


Figure 1.11: Structure de bandes d'énergie d'un nanotube de carbone armchair Par la méthode de liaisons fortes [21].

La Figure 1.11 montre la structure de bandes d'énergie d'un nanotube de carbone armchair (8,8). Celle-ci montre une dégénérescence d'énergie à $k = 2\pi a/3$, au point d'intersection de la bande de valence et de la bande de conduction. En général, tous les CNTs armchairs ont la même dégénérescence énergétique à E_F (choisie comme référence de l'énergie à 0 eV). Les nanotubes armchair sont métalliques par excellence.

1.4.3 Synthèse de nanotube de carbone

Depuis la découverte de nanotube de carbone, des méthodes de synthétisation ont été développées, chacune de ces méthodes ayant ses avantages, ses inconvénients et de plus ses propres conditions d'utilisation. Les méthodes couramment utilisées sont :

1.4.3.1 Méthode d'arc-décharge

Cette méthode est développée en 1991 au Japon par S. Iijima. Celle-ci consiste à utiliser un arc électrique entre deux électrodes de graphite pour vaporiser une cible, L'anode se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre $6000^\circ C$. Ce plasma se condense sur l'autre électrode ce qui entraîne la formation de nanotube de carbone par refroidissement rapide. Cette méthode peut produire des nanotubes de carbone de haute pureté, mais elle est coûteuse et nécessite une température très élevée [41] .

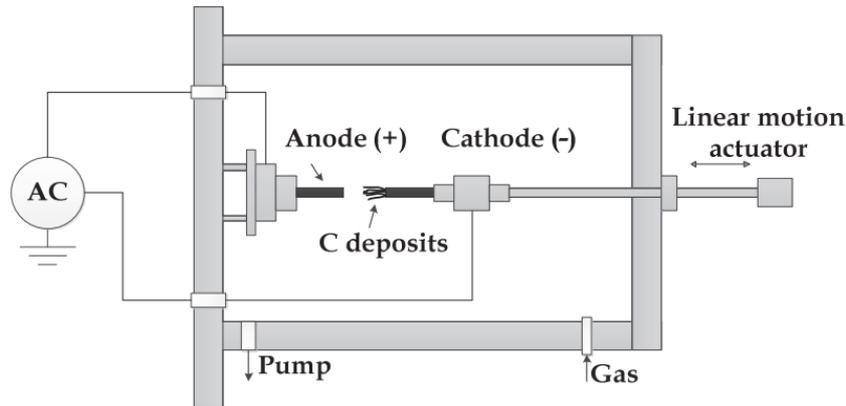


Figure 1.12: Synthèse de nanotube de carbone par la méthode d'arc-décharge [42].

1.4.3.2 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Développée par Yacaman et al, en 1993, la méthode de dépôt chimique en phase vapeur consiste à utiliser des gaz de départ, tel que le méthane ou le dioxyde de carbone et des catalyseurs comme le fer ou le nickel afin de former des nanotubes de carbone libres disposés sur des substrats solides. Elle est relativement simple à réaliser et capable de produire des nanotubes de carbone de haute qualité avec une grande quantité et un bon contrôle du diamètre de nanotube, mais elle nécessite des conditions de température très élevées et des substrats coûteux [43].

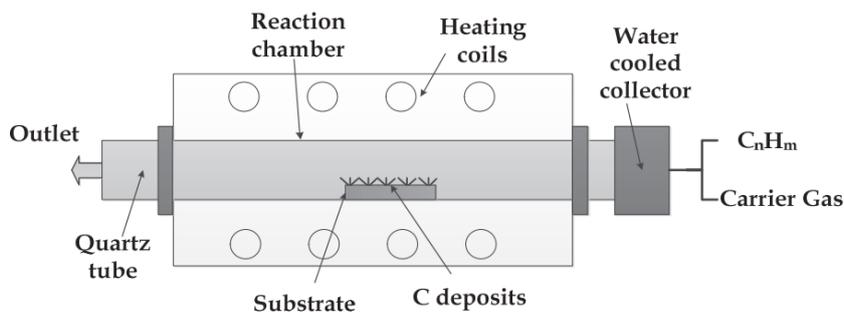


Figure 1.13: Synthèse de nanotube de carbone par la méthode CVD [42].

1.4.3.3 Méthode d'ablation laser

Développée par Guo et al. en 1995 [44], la méthode de dépôt par laser utilise un rayonnement laser pour vaporiser un matériau à base de graphite qui est ensuite refroidi pour former des nanotubes de carbone. Cette méthode est coûteuse mais appropriée pour contrôler le diamètre de nanotube formé. Elle est capable de produire des nanotubes de carbone de haute pureté. Cependant, elle ne peut pas produire les nanotubes de carbone

multi paroi MWCNT, nécessite des conditions de température très élevées et des substrats coûteux.

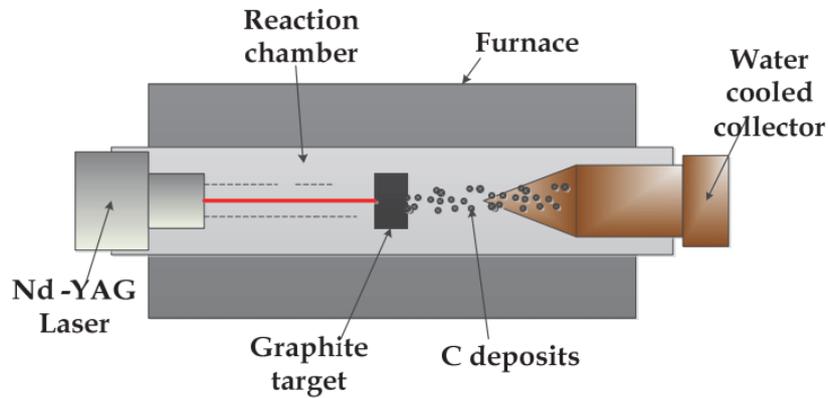


Figure 1.14: Synthèse de nanotube de carbone par la méthode d'ablation laser [42].

Ces diverses méthodes de synthèse peuvent produire les trois types de nanotubes de carbone (armchair, chiral et zigzag). Des techniques de séparation et de purification supplémentaires sont souvent nécessaires pour produire des nanotubes de carbone de haute qualité adaptés à des applications bien spécifiques [45].

1.5 Conclusion

Le graphène est une forme allotropique du carbone qui sert de base structurelle à différentes formes allotropiques du carbone telles que le graphite, les fullerènes et les nanotubes de carbone. La structure de bandes d'énergie électroniques du graphène présente des croisements de la bande de valence et de la bande de conduction uniquement aux points de haute symétrie K et K' .

Les nanotubes de carbone sont envisagés comme des feuilles de graphène repliées sur elles-mêmes, présentant ainsi des conditions de périodicité supplémentaire des fonctions d'ondes le long de leur circonférence et en conséquence une quantification du vecteur d'onde dans la direction circulaire du tube.

Ces conditions périodiques cycliques définiront le caractère métallique, semi-conducteur ou isolant du nanotube de carbone en fonction des situations d'alignement et de désalignement de plan de quantification du vecteur d'onde avec les points de haute symétrie K et K' . C'est ainsi que ces structures se comportent en métaux, semi conducteurs ou même isolants en fonction des nombres chiraux n et m .

Le nanotube de carbone de type armchair ($n, m = n$) (sujet de notre travail) est métallique par excellence.

Chapitre 2

Généralités sur la DFTB

2.1 Introduction

La compréhension des phénomènes physiques et la maîtrise de leurs propriétés à l'échelle nanométrique sont des préoccupations fondamentales en physique de la matière condensée et en sciences des matériaux. L'utilisation des méthodes de simulations numériques pour l'étude théorique de ces propriétés physiques fournit un moyen supplémentaire de prédiction, de vérification ou même de validation des modèles mathématiques associés.

Plusieurs techniques de simulation ab-initio qui reposent sur les principes fondamentaux de la physique, ont été développées pour permettre l'accès aux propriétés électroniques des systèmes, notamment les états quantiques disponibles et les énergies associées, ce qui permet de définir la structure de bandes d'énergie. Cependant, ces méthodes atteignent leurs limites techniques lorsqu'il s'agit de traiter des cellules élémentaires dont le nombre d'atomes considéré est suffisamment élevé [46].

Dans ce contexte, nous abordons dans ce chapitre la théorie de la fonctionnelle de la densité associée au modèle de liaisons fortes (DFTB). Nous commencerons d'abord par citer les notions de base qui régissent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire ensuite les équivalences permettant de passer vers la DFTB. Après, nous visiterons les concepts fondamentaux liés à la base de la méthode DFTB [47]. Enfin, une extension du modèle associé aux fonctions de Green est introduite. Ceci permettra de décrire les propriétés de transport électronique hors équilibre thermodynamique, telles que les caractéristiques I-V. Cette approche physique est compilée dans le code de calcul DFTB+.

2.2 Principes de base de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La résolution de l'équation de Schrödinger dans les systèmes à plusieurs particules (corps) n'est accessible qu'au prix de certaines approximations de base. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique. Parmi les méthodes qui ont le plus de succès, la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory).

L'objectif principal consiste à résoudre l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ dans un cristal, c'est-à-dire de déterminer la fonction d'onde ψ et l'énergie propre E correspondante. À cause des interactions nombreuses mises en jeu entre les différents types de particules (noyaux et électrons), la résolution de cette équation nécessite l'introduction de différents niveaux d'approximations.

L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) permet de séparer le mouvement électronique du mouvement nucléaire [48]. Cette approximation est basée sur la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel à cause de la grande différence de leurs masses. Les noyaux étant considérés plus lourds que les électrons, cela permet de dire que les noyaux sont quasiment fixes par rapport au mouvement des électrons. Ces derniers peuvent se déplacer dans le solide plus rapidement. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors que leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. La fonction d'onde totale est donc égale au produit de la fonction d'onde des noyaux $\Phi(R)$ et des électrons $\psi(r)$.

$$\psi_r(r, R) = \Phi(R)\psi(r) \quad (2.1)$$

Avec cette séparation des variables r et R , l'énergie totale E_{tot} qui est appelée énergie de Born-Oppenheimer sera la somme de l'énergie électronique E_e et du terme constant de répulsion du noyau V_{nn} .

$$E_{tot} = E_e + V_{nn} \quad (2.2)$$

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit alors :

$$H_e\psi_R(r) = E_e\psi_R(r) \quad \text{avec} \quad H_e = T_e + V_{en} + V_{ext} \quad (2.3)$$

ψ_r et E_e étant l'état propre et l'énergie propre du système de N électrons, et V_{ext} co-

respondant à l'interaction Coulombienne répulsive des électrons. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est toujours complexe, à cause des mouvements des électrons et des interactions qui les régissent.

La deuxième approximation, découle du fait qu'on peut toujours ramener un système où les particules sont en interaction dans un système où les particules y sont considérés comme indépendantes dans le cadre d'un champ moyen. Cette approximation se révèle dans la méthode de Hartree [49] : l'interaction électron-électron est négligée, mais chaque électron interagit avec le potentiel effectif V_{eff} donné par les autres électrons et le noyau. Mais cela ne signifie pas que les électrons sont 'quasi' libres. Par conséquence, la fonction d'onde électronique et l'énergie électronique seront respectivement le produit de la fonction d'onde individuelle à un électron $\phi_i(r)$ et la somme de l'énergie mono-électronique ϵ_i , qui nous donne une équation mono-électronique de Schrödinger (d'un seul électron).

$$\phi_i(r_i) = \prod_{i=1}^N \phi_i(r_i) \quad (2.4)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (2.5)$$

Dans cette approche, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit alors :

$$H_e \phi_i(r_i) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right) \phi_{R_j}(r_i) = \epsilon_i \phi_{R_j}(r_i) \quad (2.6)$$

En raison de la difficulté de définir la forme du potentiel effectif, l'approximation de Hartree a été développée par Fock. Celui-ci a suggéré de décomposer la fonction d'onde multiélectronique en un produit des fonctions spin orbitale mono-électronique. Ainsi, lorsque deux nombres quantiques électroniques sont commutés, le signe négatif (-) apparaîtra dans la fonction d'onde, ce qui permet de prendre en considération l'effet d'échange, qui était négligé dans l'approximation précédente. En parallèle, les corrélations électron-électron sont négligées. Ce type de fonctions d'ondes est appelé le déterminant de Slater qui prend la forme suivante [50] :

$$\phi_i(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(r_1) & \cdots & \phi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

$\phi_i(r_i)$ représente la fonction d'onde spin-orbitale pour un électron, elle dépend de coor-

donnée spatiale du spin et du coefficient $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ qui est un facteur de normalisation.

En utilisant la méthode variationnelle, l'énergie de Hartree Fock s'écrit :

$$\begin{aligned}
 E_{HF} = \langle \phi | H_e | \phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(r_i) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \right] \phi_i(r_i) d^3r_i \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\iint |\phi_i(r_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\phi_j(r_j)|^2 \right] d^3r_i d^3r_j \\
 &- \iint \phi_i^*(r_i) \phi_j^*(r_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j(r_j) \phi_i(r_i) d^3r_i d^3r_j
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Malgré la simplification qui a été appliquée à l'équation de Schrödinger à travers les deux approximations précédentes, celle-ci reste encore complexe à résoudre pour un système multi-corps. C'est pourquoi cela nécessite d'introduire une autre approximation. C'est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [51].

2.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie DFT a pris la densité de charge $\rho(\vec{r})$ comme une variable de base au lieu de la fonction d'onde, considéré comme une étape importante sur la voie d'une reformulation du problème de nombreuses particules en interaction en des particules indépendantes agissant dans un potentiel effectif, le potentiel effectif étant un champ moyen résultant des autres particules du système. La théorie de la DFT est basée sur deux théorèmes établis par Hohenberg-Kohn (1946) qui sont appliqués à la base du potentiel externe des noyaux. L'énergie totale devient une fonctionnelle de la densité électronique [52].

2.2.1.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Il existe une correspondance entre la densité de l'état fondamental du système à plusieurs électrons et le potentiel externe [53]. Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est uniquement déterminé par la densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental pour un système de N électrons interagissant avec un potentiel externe est une fonction de la densité électronique, l'énergie peut s'écrire comme suit :

$$E(\rho(r)) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr \tag{2.9}$$

avec

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{2.10}$$

$\int \rho(r)V_{\text{ext}}(r)dr$ représente l'énergie d'interaction électron-noyau, $F(\rho)$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (HK), qui rassemble tous les termes indépendants du potentiel externe, $T[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons et V_{ee} présente l'énergie potentielle répulsive électron-électron sont toutes deux contenues dans cette fonctionnelle.

2.2.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Ce théorème obéit au principe variationnel comme dans l'approximation de Hartree-Fock, mais la fonctionnelle de densité de l'électron est considérée au lieu de la fonction d'onde. Il énonce qu'il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique valide pour tout potentiel externe [54]. Pour chaque particule, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle. La densité qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

$$E_{\text{fon}}[\rho(r)] = \text{Min } E[\rho(r)] \quad (2.11)$$

Cette équation révèle que, pour un potentiel externe, la fonctionnelle universelle doit être connue. Malgré les théorèmes de Hohenberg et Kohn, qui considèrent la densité électronique comme une variable de base, elle reste indéterminée par un énoncé puissant. Le problème est résolu par Kohn et Sham.

2.2.1.3 Théorème de Kohn-Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham énoncé en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn, consiste à considérer un système effectif de N pseudo-électrons de même densité électronique plutôt que le système réel en interaction [55]. L'idée est de montrer que la densité électronique exacte peut être exprimée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, appelées équations de Kohn-Sham. Ainsi :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i^2 + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.12)$$

où $\rho(\vec{r})$ étant la densité électronique, peut s'écrire comme la somme des carrés d'une fonction d'onde orthonormée $\phi_i(r_i)$. Celle-ci s'exprime par :

$$\rho(r) = \sum_i^M |\phi_i|^2 \quad (2.13)$$

Les pseudo-particules subissent un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\rho(\vec{r}'))$ définie par la superposition de trois potentiels. Celui-ci est défini par :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.14)$$

Les deux termes V_H et V_{xc} s'expriment en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

$$V_H = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho[r]} \quad \text{et} \quad V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho[r]} \quad (2.15)$$

V_H est le potentiel de Hartree et V_{xc} présente le potentiel d'échange et de corrélation.

$$E^{DFT}[\rho] = E_{ne}[\rho] + T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{nn} \quad (2.16)$$

$$E^{DFT}[\rho] = E_{ne}[\rho] + T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{nn} \quad (2.17)$$

T_s étant l'énergie cinétique fonctionnelle d'un système d'électrons sans interaction calculée en fonction des orbitales moléculaires de Kohn-Sham, E_{ne} et E_e sont respectivement l'énergie d'attraction électron-noyau et de la répulsion électron-électron, E_H est l'énergie de Hartree, E_{xc} contient toutes les quantités restantes qui expliquent la différence entre l'énergie totale exacte et celle de la DFT. Toutes ces fonctionnalités sont résumées ci-dessous [56] :

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \rho_i \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.18)$$

$$E_{ne}[\rho] = -\sum_{A=1}^M \int \frac{\rho(r) Z_A}{|R_i - r|} dr \quad (2.19)$$

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (2.20)$$

$$E_{xc} = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (2.21)$$

plus explicitement :

$$E[\rho] = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left\langle \psi_{\alpha} \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') d^3 r'}{|r' - r|} \right) \right| \psi_{\alpha} \right\rangle + E_{xc}[\rho] + E_{nn} \quad (2.22)$$

Ces équations sont appelés les équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de manière itérative à l'aide d'une procédure auto-cohérente (SCC) selon un calcul itératif illustrée dans la Figure 2.1 [55].

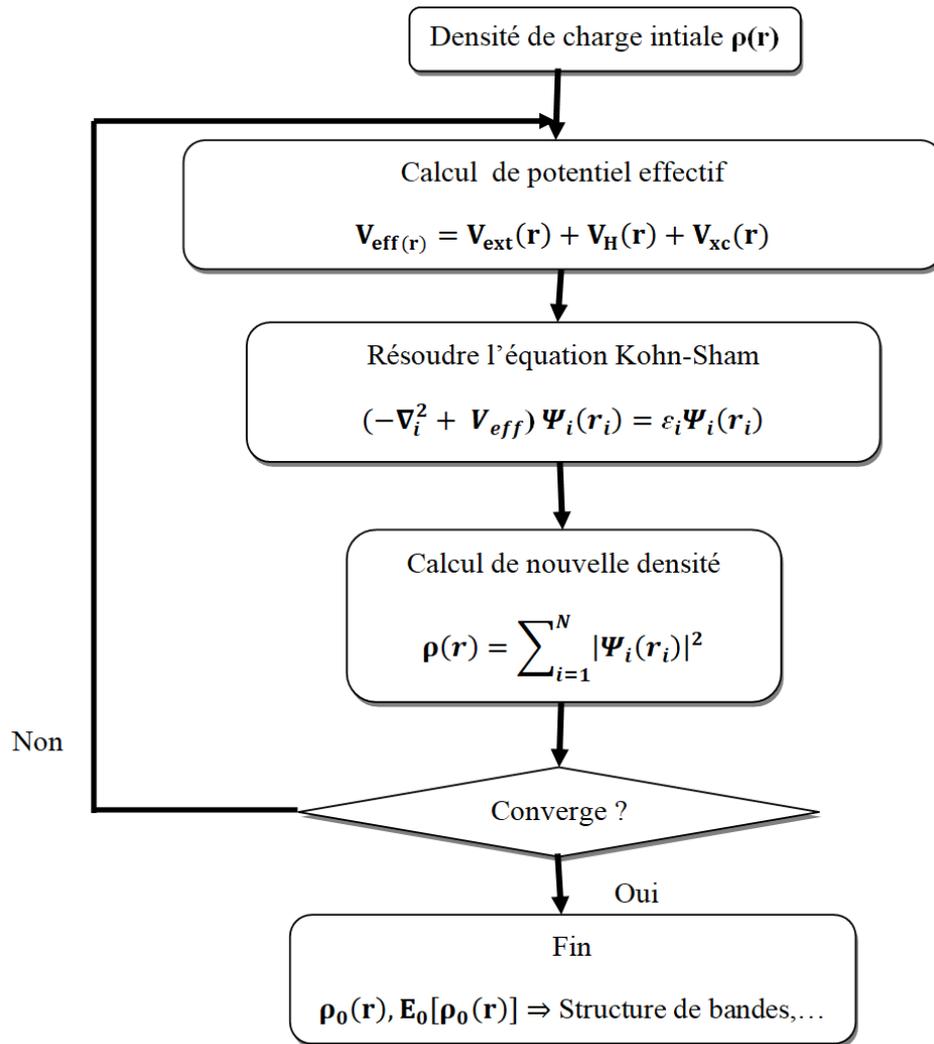


Figure 2.1: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [46].

- Une densité électronique initiale $\rho(\vec{r})$ démarre la procédure itérative.
- Le potentiel effectif est calculé en considérant la variation de l'énergie totale fonctionnelle par rapport à la densité d'électrons.
- L'équation de Kohn-Sham est résolue avec des valeurs propres et des fonctions d'ondes de particule simple.
- Une nouvelle densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ est calculée à partir des fonctions d'ondes. Si la convergence n'est pas atteinte, la densité d'électron calculée sera combinée avec la densité d'électron des itérations précédentes pour obtenir une nouvelle densité électronique.
- Une nouvelle itération commencera avec une nouvelle densité d'électrons. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte : $\rho(\vec{r})$ (new) - $\rho(\vec{r})$ est inférieur à un seuil donné.

A ce niveau-là, le calcul de V_{xc} est plus difficile, l'existence d'une densité fonctionnelle exacte est assurée par le premier théorème de Hohenberg-Kohn, mais la forme exacte de E_{xc} reste inconnue. Cependant, des nombreuses approximations de cette fonctionnelle ont été décrites dans la littérature scientifique au cours de ces 30 dernières années. En pratique, l'approximation choisie pour E_{xc} et la manière dont les orbitales Kohn-Sham sont représentées définissent les différentes méthodes de la DFT [46].

2.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité associé au modèle des liaisons fortes (DFTB)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) domine le monde des méthodes de calcul de structure de bandes d'énergie, étant la technique de référence habituelle pour modéliser les propriétés physiques des systèmes quantiques. Cependant pour des structures larges et des échelles de temps plus grands, les modèles de forces semi-classiques (FF) et la mécanique moléculaire (MM) dominant plutôt cette modélisation. C'est entre ceux-ci que se trouve le domaine des méthodes semi-empiriques, dérivées d'approximations des méthodes basées sur l'approche de Hartree Fock (HF) domaine associé à la DFTB [47].

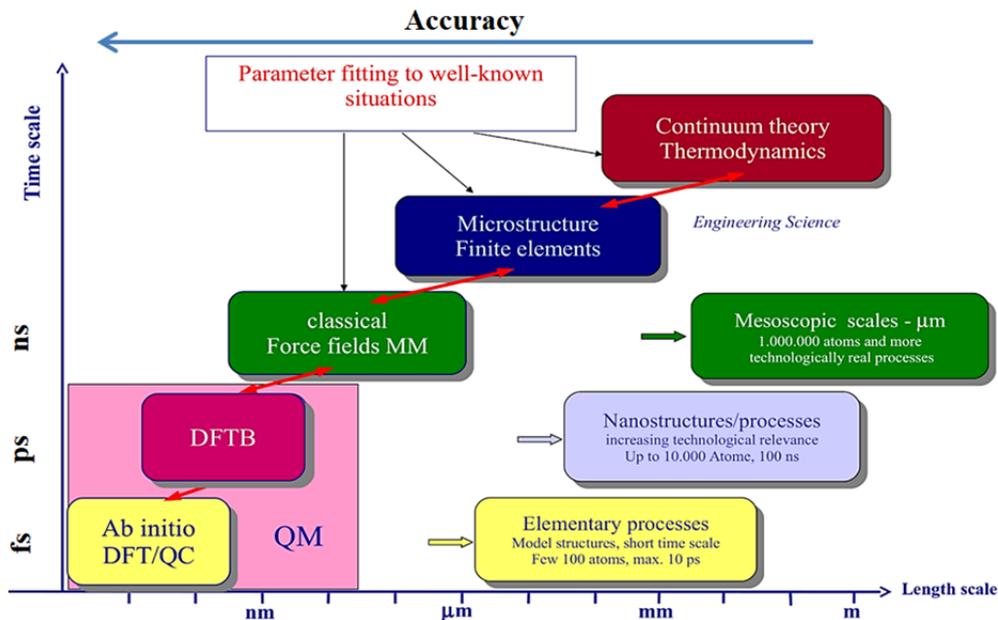


Figure 2.2: Domaine de validation spatio-temporelle des méthodes de simulation numérique pour le calcul de mécanique quantique (QM), la DFT, la DFTB et le calcul des forces semi-classiques [57].

Cette méthode permet un gain considérable en temps de calcul par la simplicité de son formalisme et des paramètres utilisés. Elle peut être adaptée pour la description de grands systèmes d'atomes auquel la DFT est limitée. La méthode de la DFTB combine la fiabilité et la précision de la DFT et la rapidité de calcul des méthodes de liaisons fortes (TB). Cependant, sa paramétrisation est moins empirique et plus simple à réaliser, car elle est essentiellement liée à un certain nombre de calculs DFT [58, 59].

2.3.1 Le modèle de liaisons fortes (TB) pour la DFT

Le formalisme de liaisons fortes ou appelé communément Tight Binding method (TB) est apparu avec l'article de Slater et Koster en 1954 intitulé « méthode LCAO simplifiées pour le problème du potentiel périodique » [60]. Le formalisme LCAO de la DFTB s'applique à une base localisée qui permet de décrire la fonction d'onde électronique dans un cristal par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (superposition des fonctions d'ondes atomiques) notée $\phi(R)$ [61].

$$\psi_{\mu}(\vec{r}) = \sum_v^N C_{\mu v} \phi_v(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}) \quad (2.23)$$

v désigne l'atome et $C_{\mu v}$ contient les coefficients de la décomposition de la fonction d'onde dans le cristal sur la base des fonctions d'ondes des orbitales atomiques associées aux atomes considérés.

La DFTB utilise donc l'ensemble des orbitales $\Phi_{iv}(R)$, chacune associée à un atome positionné en R_i où chaque orbitale (s, p, d,..) est associée à un électron indépendant [62]. En d'autres termes, chaque électron est traité comme indépendant mais sous l'influence du potentiel effectif moyen créé localement sur le site, sa fonction d'onde dans le cristal, représentée par $\psi(R)$, constitue ainsi la solution de l'équation de Schrödinger pour un électron.

$$H\psi(R) = E\psi(R) \quad (2.24)$$

À partir de la méthode LCAO, on obtient l'équation séculaire.

$$\sum_v^N C_N (H_{\mu\nu}^0 - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \forall \mu\nu \quad (2.25)$$

où $H_{\mu\nu}^0$ est la matrice Hamiltonien et $S_{\mu\nu}$ est la matrice de recouvrement, données par :

$$\begin{cases} H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_\mu | H | \phi_\nu \rangle \\ S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \end{cases} \quad \forall \mu \in \alpha, \nu \in \beta \quad (2.26)$$

Nous notons :

- La base est dite orthogonale si $S = I$. Les éléments sont dits non orthogonaux si $S \neq I$ (I étant la matrice identité). Les matrices H et S sont construites en considérant l'interaction entre plus proches voisins selon la portée spatiale de la fonction d'onde.
- L'origine des paramètres : la méthode est dite empirique si elle est adaptée aux expériences et aux résultats expérimentaux. Sinon, elle est dite ab-initio si ses paramètres proviennent directement de la DFT.
- Le traitement de cohérence des charges : la méthode est dite auto-consistante (self consistent charge SCC-DFTB) si elle reprend le cycle auto-cohérent. Dans le cas contraire, elle est dite DFTB standard.

2.3.2 De la DFT à la DFTB

La DFTB est dérivée de la DFT à partir de ces approximations :

- Les électrons de valence sont traités explicitement.
- Les orbitales moléculaires sont développées sur une base d'orbitales atomiques minimales (orbitales atomiques de valence).
- La densité de charge est exprimée en termes de charges Mulliken (fluctuation de charge).
- Un développement de série de Taylor de l'expression de l'énergie totale de Kohn-Sham de la DFT autour d'une densité de référence est réalisé, et les intégrales faisant intervenir plus de deux centres sont négligées.

Oliveira et al [46] ont commencé à développer le formalisme de la DFTB à partir des équations de Kohn-Sham. La DFTB dérive d'une expansion en série de Taylor de l'énergie totale fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham (KS) autour d'une densité de référence correctement choisie $\rho(\vec{r})$, au lieu de trouver la densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie. D'après Foulkes et Haydock [63], une densité électronique de référence $\rho_0(\vec{r})$ subit une faible fluctuation de charge électronique $\delta\rho(\vec{r})$ tel que :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) \quad (2.27)$$

En insérant la nouvelle densité électronique dans l'équation de Kohn-Sham (2.22) :

$$E[\rho_0 + \delta\rho_0] = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \left\langle \psi_{\alpha} \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') d^3r'}{|r' - r|} \right| \psi_{\alpha} \right\rangle + E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho_0] + E_{nn} \quad (2.28)$$

plus explicitement [64] :

$$\begin{aligned} E[\rho_0 + \delta\rho_0] &= \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_0] \right| \psi_i \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho'_0(\rho_0 + \delta\rho_0)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int v_{xc}[\rho_0](\rho_0 + \delta\rho_0) d\vec{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta\rho'_0(\rho_0 + \delta\rho_0)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho_0] + E_{nn} \end{aligned} \quad (2.29)$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation est ensuite étendue et développée dans une série de Taylor jusqu'au deuxième ordre, l'énergie totale peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}[\rho_0 + \delta\rho_0] = E_{xc}[\rho_0] + \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \Big|_{\rho_0} \delta\rho d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \Big|_{\rho_0} \delta\rho\delta\rho' d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.30)$$

L'insertion de l'équation (2.30) dans l'équation (2.29), en utilisant la définition $\frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} = v_{xc}[\rho_0]$, donne :

$$\begin{aligned} E &= \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_0] \right| \psi_i \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho'_0\rho_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_0] - \int v_{xc}[\rho_0]\rho_0 d\vec{r} + E_{nn} \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta\rho\delta\rho'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \Big|_{\rho_0} \right) d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned} \quad (2.31)$$

Le premier terme de l'équation (2.31) représente l'Hamiltonien de référence ou bien l'énergie de la structure de bandes E_{BS} . Celle-ci dépend uniquement de la densité de charge initiale ρ_0 .

$$E_{BS} = \sum_i \left\langle \psi_i \left| \hat{H}^0[\rho_0] \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.32)$$

l'Hamiltonien \hat{H}^0 prenant la forme :

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho'_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho_0] \quad (2.33)$$

Le deuxième terme de l'équation (2.31) définit la contribution répulsive :

$$E_{\text{rep}}[\rho_0] = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho'_0 \rho_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{\text{xc}}[\rho_0] - \int v_{\text{xc}}[\rho_0] \rho_0 d\vec{r} + E_{\text{nn}} \quad (2.34)$$

Enfin, le dernier terme de l'équation est le seul qui inclut les corrections liées aux fluctuations de la charge, suite à la perturbation de la densité de charge électronique. Ce terme est défini comme :

$$E_{2nd}[\rho_0, \delta\rho] = \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta\rho\delta\rho'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta\rho\delta\rho'} \right|_{\rho_0} \right) \vec{dr} \vec{dr}' \quad (2.35)$$

Les charges atomiques sont déterminées de manière auto-cohérente. L'équation (2.31) peut s'écrire comme [62] :

$$E[\rho] = \underbrace{\sum_i^M n_i \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle}_{E_{\text{BS}}} + E_{\text{rep}}[\rho_0] + E_{2nd}[\rho_0] \quad (2.36)$$

2.3.2.1 La DFTB standard (Non SCC-DFTB)

Pour le modèle de la DFTB standard ou non auto-cohérent (non SCC), le terme de correction du second ordre et d'ordre supérieur dans l'équation (2.31) sont négligés [65].

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta\rho\delta\rho'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta\rho\delta\rho'} \right|_{\rho_0} \right) \vec{dr} \vec{dr}' = 0 \quad (2.37)$$

Dans ce cas, le calcul de l'énergie totale ne dépend pas des fluctuations de la densité électronique $\delta\rho$, ce qui implique qu'il n'est pas nécessaire d'être résolu de manière itérative.

Pour calculer l'énergie de la structure de bandes, la fonction d'onde est décrite comme étant une superposition des orbitales atomiques, présentées dans l'équation (2.32), où il faudra résoudre le problème aux valeurs propres pour obtenir les coefficients $C_{\mu\nu}$ qui ont déterminé par l'Hamiltonien d'interaction [66] :

$$\hat{H}_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_\mu | \hat{H}^0 | \phi_\nu \rangle \quad (2.38)$$

et les matrices de recouvrement :

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (2.39)$$

μ et ν étant les orbitales atomiques, tel que $\mu \in \alpha, \nu \in \beta$.

Ces éléments de matrice sont pré-calculés et disponibles dans des fichiers dits « Slater-Koster » en fonction du type d'atomes et de la distance séparatrice dans la paire atomique, tel qu'implémenté dans le code de DFTB+. Pour résoudre le problème avec l'approche de DFTB standard, il suffit de lire ces fichiers et construire les matrices correspondantes afin de résoudre le problème général aux valeurs propres.

Le premier terme de l'équation (1.36) peut être transformé, en utilisant l'équation (2.23), en :

$$\sum_i^M n_i \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle = \sum_i^M n_i \sum_{\mu, \nu}^M C_{i\mu} C_{i\nu} \langle \phi_\mu | \hat{T} + v_{KS}[\rho_0] | \phi_\nu \rangle = \text{tr}(P \cdot H^0) \quad (2.40)$$

tel que les éléments de la matrice de densité P sont définis par :

$$P_{\mu\lambda} = \sum_{\alpha}^M n_{\alpha} C_{\alpha\mu} C_{\alpha\lambda} \quad (2.41)$$

En 1980 [46], l'approche de superposition du potentiel effectif a été utilisée pour le calcul des paramètres énergétiques de DFTB. C'est la raison pour laquelle le potentiel effectif V_{KS} est identifié par le pseudo-potentiel atomique lié au site α et s'écrit comme une sommation des potentiels V_{α} centrée sur les atomes :

$$V_{KS}[\rho_0] = \sum_{\alpha}^N V_{\alpha}(\vec{r}_{\alpha}) \quad \text{avec} \quad \vec{r}_{\alpha} = \vec{r} - \vec{R}_{\alpha} \quad (2.42)$$

Plus particulièrement les éléments de la matrice Hamiltonien peuvent être calculés de la manière suivante [65] :

— Pour les éléments diagonaux $\mu = \lambda$

$$H_{\mu\lambda}^0 = \varepsilon \quad (2.43)$$

— Pour les éléments non diagonaux $\mu \neq \lambda$

$$H_{\mu\lambda}^0 = \left\langle \phi_{\mu} \left| \hat{T} + V_{KS} \left[\rho_0^{\alpha} + \rho_0^{\beta} \right] \right| \phi_{\lambda} \right\rangle \quad (2.44)$$

Ce terme dépend uniquement des atomes α et β . Les éléments de la matrice Hamiltonien et de la matrice de recouvrement peuvent être calculés. Grâce à cette approche en

pseudo-potentiel atomique, la DFTB couvre ces aspects requis par une approche atomique basée sur le modèle de liaisons fortes.

2.3.2.2 La correction de charge auto-cohérente SCC-DFTB

Le calcul non auto-cohérent de la DFTB jusqu'à présent est très adapté à l'analyse des systèmes dans lesquels la densité électronique peut être bien représentée par une somme de densités atomiques. Cependant, les incertitudes dans la DFTB augmentent lorsque les liaisons chimiques d'un système sont régies par un équilibre de charge plus complexe entre les atomes, les résultats obtenus par la DFTB standard sont souvent en désaccord avec les autres calculs ab-initio [46]. Afin d'avoir une meilleure description des systèmes électroniques et une meilleure transférabilité de la DFT à la DFTB dans le cas où les interactions coulombiennes à longue portée sont importantes, la méthode a été améliorée, donnant naissance à la correction de charge auto-cohérente DFTB (SCC-DFTB). Dans cette correction, la fluctuation de la densité de charge est prise en compte par l'inclusion des contributions de second ordre E_{2nd} dans l'équation (2.31) avec la résolution des équations d'une manière auto-cohérente (self-consistent charge, SCC).

Les fluctuations de la densité électronique s'écrivent en une superposition des contributions atomiques, données par [47, 67] :

$$\delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^N \delta\rho_{\alpha}(\vec{r}) \quad (2.45)$$

Les contributions atomiques peuvent être simplifiées par :

$$\delta\rho_{\alpha} = \Delta q_{\alpha} F_{00}^{\alpha} Y_{00} \quad (2.46)$$

Δq_{α} est la charge Mulliken qui présente la différence entre la population atomiques q_{α} et le nombre des électrons de valence d'atomes non neutre q_{α}^0 ($\Delta q_{\alpha} = q_{\alpha} - q_{\alpha}^0$).

F_{00}^{α} désignant la dépendance radiale de la fluctuation de densité atomique approximée aux coordonnées sphériques par la fonction angulaire Y_{00} .

En tenant compte l'effet de transférabilité de la charge, l'équation (2.35) devient [68] :

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \underbrace{\iint \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \Big|_{\rho_0} \right) F_{00}^{\alpha} F_{00}^{\beta} Y_{00}^2 d\vec{r} d\vec{r}'}_{\gamma_{\alpha,\beta}} \quad (2.47)$$

L'énergie du deuxième ordre s'écrit :

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha,\beta} \quad (2.48)$$

L'énergie totale par le calcul SCC-DFTB s'écrit comme :

$$E_{SCC} = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | \hat{H}^0 | \psi_i \rangle + E_{rep} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha,\beta} \quad (2.49)$$

En insérant l'équation (2.40) dans l'équation (2.49), l'énergie totale par la méthode SCC-DFTB s'écrit :

$$E_{SCC} = \text{tr}(P \cdot \hat{H}^0) + E_{rep} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^N \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha,\beta} \quad (2.50)$$

Les fluctuations de la charge sont calculées par la population Mulliken.

$$q_\alpha = \frac{1}{2} \sum_i^M n_i \sum_{\mu \in \alpha}^N \sum_v^N (C_{i\mu} C_{iv} S_{\mu v} + C_{iv} C_{i\mu} S_{v\mu}) \quad (2.51)$$

En appliquant la méthode variationnelle, des équations séculaires similaires à celles de l'équation de Kohn-Sham peuvent être obtenues avec des éléments modifiés dans la matrice Hamiltonienne :

$$\sum_v^N C_v^\alpha (H_{\mu v} - \lambda_i S_{\mu v}) = 0, \forall \mu v \quad (2.52)$$

où

$$H_{\mu v} = H_{\mu v}^0 + H_{\mu v}^1 = \langle \phi_\mu | H^0 | \phi_v \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu v} \sum_K^N (\gamma_{\alpha K} + \gamma_{\beta K}) \Delta q_K, \mu \in \alpha, v \in \beta \quad (2.53)$$

λ_i sont les multiplicateurs de Lagrange, présentent les valeurs propres de cette équation.

Les équations (2.52) et (2.53) peuvent être résolues de manière itérative avec un calcul auto-cohérent. Celui-ci est illustré sur la figure suivante :

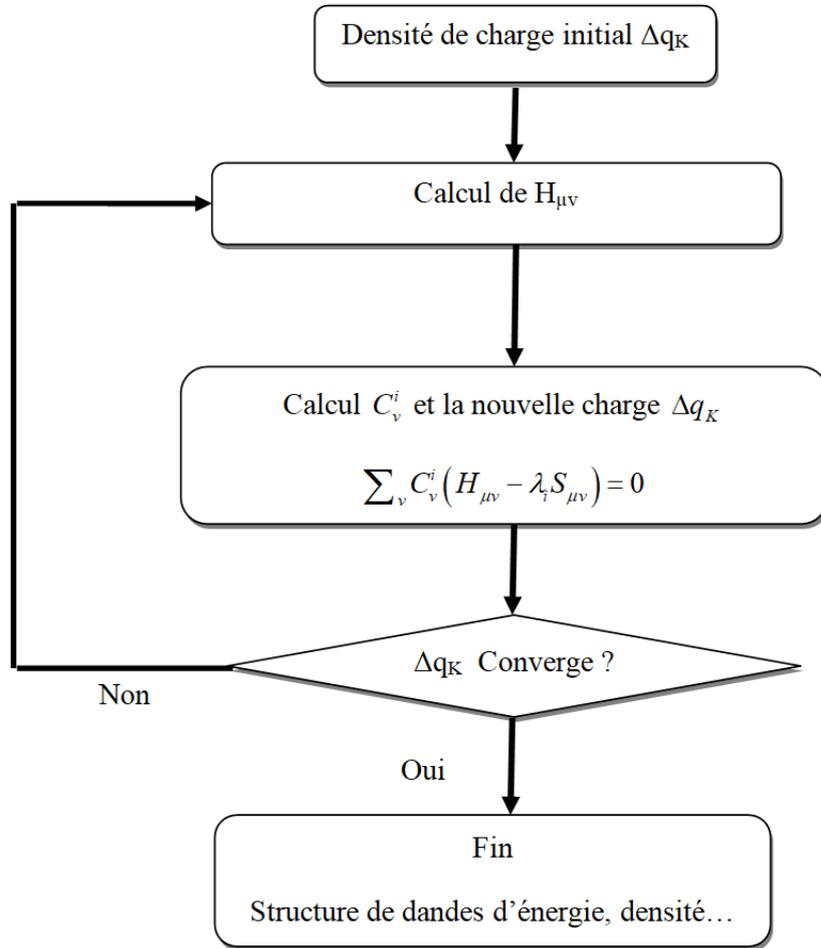


Figure 2.3: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité associé au modèle de liaisons fortes (DFTB) [69].

- Une charge atomique $\Delta q_k = 0$ initiale est choisie comme charge d'ordre zéro.
- Les matrices $H_{\mu\nu}^0$ et $S_{\mu\nu}$ sont identiques à celles utilisées par la DFTB standard. Ils peuvent être calculés et tabulés en fonction de la distance entre les paires atomiques dans des fichiers *SKF*.
- Une fois que les éléments $S_{\mu\nu}$ s'étendent à certains atomes voisins, des interactions multi-particules sont introduites. La correction du second ordre est obtenue en introduisant les éléments $H_{\mu\nu}^1$ dont dépendent des charges de Mulliken.
- Après la résolution de l'équation (2.53), les coefficients de l'expansion C_v^α est obtenues avec une nouvelle Δq_k .
- L'itération est reprise en cycles continus jusqu'à ce que l'auto-cohérence atteigne : $\Delta q_k(\text{new}) - \Delta q_k$ est inférieur à un seuil donné.

Le choix de la méthode DFTB (standard ou SCC) dépend de système étudié, la méthode de DFTB standard est plus adaptée aux systèmes où le transfert de charge entre les atomes est faible, généralement, dans les systèmes avec des atomes d'électronégativité similaire. D'autre part, la méthode SCC-DFTB est utilisée pour les systèmes qui ont un équilibre de charge délicat, comme dans le cas des systèmes biologiques et organiques [46].

2.3.3 Transport électronique par l'approche de la fonction de Green associée au modèle des liaisons fortes NEGF-DFTB

L'approche des fonctions de Green est une méthode mathématique utilisée pour calculer les propriétés de transport électronique (tel que la conductance quantique, le courant électrique et la densité d'états) dans des systèmes quantiques.

Dans une structure à deux électrodes, il s'agira de calculer le courant (I) traversant le milieu de propagation (device) inséré entre deux réservoirs de particules libres. Les ondes électroniques se transmettent de l'électrode gauche (noté L) vers l'électrode de droite (R) et vice versa. Chaque électrode étant une structure semi-infinie, celle-ci sera caractérisée par son propre niveau de Fermi (μ) [70].

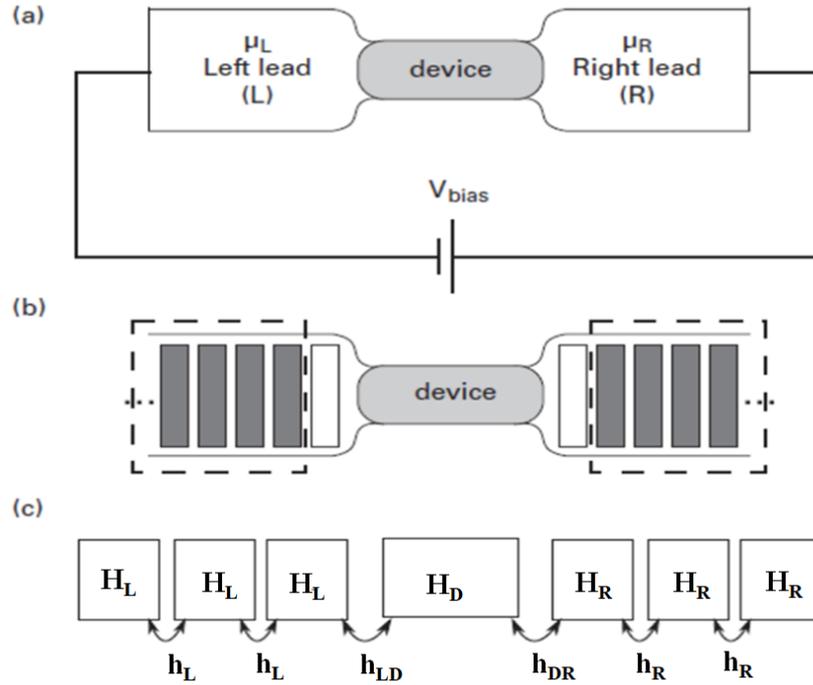


Figure 2.4: Représentation schématique de processus de transport électronique : (a) Le dispositif électronique soumis à une différence de potentiel V_b , (b) le dispositif est mis en contact avec deux électrodes semi-infinies supposées être à l'équilibre, (c) décomposition de l'Hamiltonien en blocs et en sous-matrices associées à la région centrale (device) et aux couches principales semi-infinies des électrodes [22].

L'Hamiltonien global du système considéré s'écrit :

$$H = \begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & & & \\ h_L^* & H_L & h_L & & & & \dots \\ \dots & h_L^* & H_L & h_{LD} & & & \dots \\ & \dots & h_{LD}^* & H_D & h_{DR} & & \dots \\ & & & \dots & h_{DR}^* & H_R & h_R \\ & & & & \dots & h_R^* & H_R & h_R \\ & & & & & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

$H_D(n \times n)$ est l'Hamiltonien correspondant au dispositif électronique (device), $H_{L,R}(n \times n)$ étant l'Hamiltonien correspondant aux l'électrodes gauche et droite respectivement et $h_{L,R}(n \times n)$ étant la matrice d'interaction entre les couches principales de l'électrode gauche et droite respectivement (Figure 2.4 (c)).

Les Hamiltoniens d'interaction h_{LD} et h_{DR} sont les matrices d'interaction du dispositif électronique (device) avec les couches principales de l'électrode L et R [71].

La résolution de l'Hamiltonien est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger avec l'opérateur de la fonction de Green $G(E)$:

$$[\varepsilon - H]G(E) = I \quad (2.55)$$

où $\varepsilon = E + i\eta|_{\eta \rightarrow 0}$ est une variable complexe dont la partie réelle est homogène à l'énergie, et I est la matrice identité.

La décomposition de la structure globale en régions caractéristiques L , D et R , conduit à la partition des matrices Hamiltonien et les opérateurs de Green globales H et G , en sous Hamiltonien H_L , H_D et H_R correspondants à chaque région caractéristique avec des fonctions de Green locales g_L , g_D et g_R conformément à l'équation suivante :

$$\begin{pmatrix} (\varepsilon - H_L) & h_{LD} & 0 \\ h_{LD}^* & (\varepsilon - H_D) & h_{DR} \\ 0 & h_{DR}^* & (\varepsilon - H_R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_L & G_{LD} & G_{LR} \\ G_{DL} & g_D & G_{DR} \\ G_{LD} & G_{RD} & g_R \end{pmatrix} = I \quad (2.56)$$

Cette équation peut être écrite sous la forme :

$$\begin{pmatrix} g_L & G_{LD} & G_{LR} \\ G_{DL} & g_D & G_{DR} \\ G_{LD} & G_{RD} & g_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\varepsilon - H_L) & h_{LD} & 0 \\ h_{LD}^* & (\varepsilon - H_D) & h_{DR} \\ 0 & h_{DR}^* & (\varepsilon - H_R) \end{pmatrix}^{-1} \quad (2.57)$$

h_{LD} et h_{DR} sont les matrices de couplage, les termes G_{LD} et G_{DR} représentent les fonctions de Green correspondantes.

Dans ces conditions de couplage avec les électrodes, le dispositif (D) est décrit par une fonction de Green g_D corrigée par les self-énergies \sum_L et \sum_R de gauche et de droite respectivement.

$$g_D = \left(\varepsilon - H_D - \sum_L - \sum_R \right) \quad (2.58)$$

Celles-ci sont obtenues par [72] :

$$\sum_L = h_{LD}^* g_L h_{LD} \quad (2.59)$$

$$\sum_R = h_{RD}^* g_R h_{RD} \quad (2.60)$$

avec les fonctions de Green locales correspondant aux électrodes de gauche (L) et de droite

(R) respectivement :

$$g_{L,R} = (\varepsilon - H_{L,R})^{-1} \quad (2.61)$$

Par la détermination des fonctions de Green, l'effet de couplage nécessaire à la vérification des conditions de continuité à travers les interfaces est déterminé à partir des matrices de couplage $\Gamma_{L,R}$ données par :

$$\Gamma_{L,R} = i \left[\sum_{L,R}^r - \sum_{L,R}^\alpha \right] \quad (2.62)$$

Pour lequel $\sum_{L,R}^r$ est le conjugué hermétique de $\sum_{L,R}^\alpha$.

La conductance quantique est calculée par le formalisme de Landauer-Buttiker [73, 74], les propriétés de transport sont directement liées à la probabilité de transmission de l'électron en fonction de l'énergie. Le coefficient de transmission et la conductance quantique sont donnés par les expressions suivantes :

$$T(E) = \text{Tr} (\Gamma_L g_D^r \Gamma_R g_D^\alpha) \quad (2.63)$$

et

$$G(E) = \frac{2e^2}{h} T(E) \quad (2.64)$$

Tr est la trace de la matrice, $g_D^{r,\alpha}$ sont les fonctions de Green retardée et avancée associées au dispositif électronique.

Pour une structure quasi unidimensionnelle :

$$G = G_0 \sum_{i=1}^N T_i(\mu) \quad (2.65)$$

Pour un système ordonné dans lequel les ondes de Bloch assurent la propagation de la charge électrique :

$$G = G_0 N \quad (2.66)$$

N est le nombre de modes propres, et $G_0 = 2e^2/h \approx 12.9(K\Omega)^{-1}$ présente le quantum de conductance.

Hors équilibre thermodynamique, le dispositif est soumis à une différence de potentiel (tension appliquée V_b) entre ses deux extrémités (voir Figure 2.4 (a)). Cette tension provoque un désalignement des potentiels chimiques μ_L et μ_R des électrodes gauche et droite respectivement comme suit $\mu_{L,R} = E_F \pm eV_b/2$. En conséquence, la probabilité de

transmission peut être exprimée par la fonction de transmission $T(E, V_b)$ de la manière suivante [75] :

$$T(E, V_b) = \text{Tr} [\Gamma_L(E, V_b) G^R(E, V_b) \Gamma_R(E, V_b) G^L(E, V_b)] \quad (2.67)$$

Le courant traversant le système est définie par l'intégral de probabilité de transmission $T(E, V)$ entre les deux électrodes dans le domaine d'énergie $[-eV_b/2, +eV_b/2]$, tel que exprimée par la formule de Landauer-Buttiker [73, 74] :

$$I(V_b) = \frac{2e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_R} T(E, V_b) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE \quad (2.68)$$

$f(E - \mu_{L,R})$ est la distribution de Fermi Dirac dans les deux contacts gauche et droite, donné par la formule suivante :

$$f(E - \mu) = \left[\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (2.69)$$

La matrice densité peut être s'écrit comme :

$$\rho = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dE G^<(E) \quad (2.70)$$

où $G^<(E)$ présent la matrice de corrélation électron-électron, elle dépend de la densité des états occupés, $G^>(E)$ est la matrice de corrélation électron-électron dépend de la densité des états inoccupés. Ces équations peuvent être aussi écrites en fonction de fonctions de Green avancées et retardées.

$$G^{<, >}(E) = g^r(E) \Sigma^{r, \alpha}(E) g^\alpha(E) \quad (2.71)$$

La matrice densité peut être écrite de nouveau par la formule suivante :

$$\begin{aligned} \rho = & \int_{-\infty}^{\infty} dE f_C(E) g^r(E) - \int_{-\infty}^{\infty} dE f_C(E) G^\alpha(E) \\ & + \sum_{\alpha=L,R} \int_{-\infty}^{\infty} dE [f_\alpha(E) - f_C(E)] g^r(E) \Gamma_\alpha(E) g^\alpha(E), \end{aligned} \quad (2.72)$$

où $f_C(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac de contact collectrice, $f_\alpha(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac de deux contacts.

Les équations (2.58) et (2.72) peuvent être résolues de manière auto-cohérente (voir Figure 2.5) :

- Une densité de charge atomique $\rho(r)$ initiale est choisie, avant de commencer le calcul itératif.
- En calculant l'Hamiltonien des équations (2.59), (2.60) et (2.61) à partir de la méthode SCC-DFTB et utilisant l'équation (2.60), les fonctions de Green sont obtenues.
- En utilisant l'équation (2.72), une nouvelle valeur pour la densité électronique est obtenue.
- L'itération se poursuit jusqu'à ce que le seuil de convergence sur la densité de charge est atteinte.
- Lorsque le calcul auto-cohérence est achevé, la fonction de transmission $T(E, V_b)$, la conductance et le courant électrique $I(V_b)$ sont ainsi déterminés.

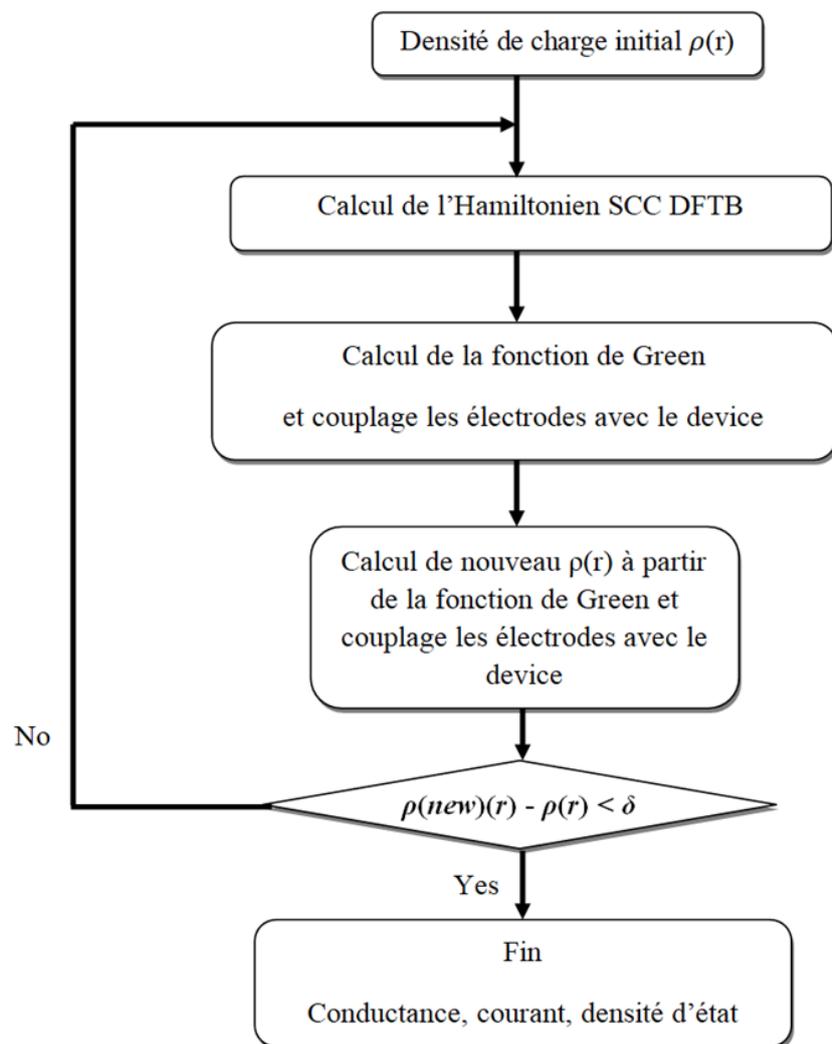


Figure 2.5: Cycle auto-cohérent de la méthode de NEGF-DFTB. δ est un seuil donné [69].

2.4 Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche fondamentale pour caractériser les propriétés électroniques des systèmes physiques à l'échelle quantique. Elle repose sur une description de la distribution électronique $\rho(r)$ comme variable pertinente dans un cadre d'un calcul variationnel pour l'énergie propre du système.

Le modèle de liaisons fortes (the tight-binding model ou LCAO) constitue aussi une approche pour le calcul de la structure de bandes électronique. Basé essentiellement sur la superposition linéaire des états localisés associées aux orbitales atomiques considérées, cette méthode constitue l'étape principale pour la détermination de la densité de charge électronique $\rho(r)$ dans une approche étendue, combinée à la théorie de la fonctionnelle de la densité appelée DFTB.

Dans la méthode non SCC-DFTB, les charges atomiques sont fixées à des valeurs prédéterminées basées sur des données expérimentales ou ab-initio. Cela peut réduire la complexité du calcul, mais entraîner une moins bonne description des interactions électroniques et des effets de polarisation. En revanche, dans la méthode SCC-DFTB où les fluctuations de la densité de charge sont prises en compte, les charges atomiques sont ajustées de manière itérative jusqu'à ce qu'elles convergent vers une solution auto-consistante. Ces charges sont calculées afin de minimiser l'énergie totale du système, ce qui conduit à des résultats plus précis par rapport à la méthode non SCC-DFTB, grâce à une meilleure prise en compte des interactions électroniques dans le système.

Associée au formalisme de la fonction de Green, cette approche peut être étendue au calcul des propriétés de transport électronique de dispositifs de tailles finies dans le cadre d'une approche à deux terminaux. Des grandeurs physiques telles que la probabilité de transmission, le courant électrique et les caractéristiques I-V peuvent être ainsi numériquement obtenus.

Étant implémenté dans le code DFTB+, ce code de calcul présente l'avantage de pouvoir examiner des structures contenant un grand nombre d'atomes. Ces calculs restent tributaires de la disponibilité et de l'origine des paramètres Slater-Koster associés aux structures et motifs considérés.

Chapitre 3

Résultats et discussions

3.1 Introduction

Depuis la découverte des nanotubes de carbone (CNT) [76], un grand intérêt sur ces matériaux a été rapporté. En effet, selon l'enroulement de la feuille de graphène suivant un certain angle et chiralité, le CNT obtenu peut présenter des propriétés électroniques soit métalliques, soit semi-conductrices [39]. Le nanotube de nitrure de bore (BNNT) est considéré comme une structure similaire à celle du CNT. Celui-ci est composé par la substitution des paires d'atomes de carbone à l'intérieur de la cellule unitaire de CNT par des paires d'atomes de bore-azote (BN) [77]. Contrairement aux comportements électroniques des CNT, les BNNT présentent une large bande interdite électronique indépendante de la chiralité et du diamètre [78]. En conséquence, ces matériaux se comportent comme des isolants par excellence.

Motivés par les similitudes dans les configurations géométriques et par la différence entre les structures électroniques du CNT et du BNNT, les nanotubes de carbone en nitrure de bore (BNCNT) ont été conçus comme des hétéronanotubes par hybridation atomique entre les atomes B, N et C [79]. En ajustant d'une manière adéquate la composition atomique et les configurations géométriques de ces atomes, les hétéronanotubes BNC peuvent être conçus avec des propriétés physiques modulées.

Depuis 1994, les structures BNCNT ont fait l'objet d'investigations approfondies expérimentalement en raison de leurs applications dans les nanotechnologies. Diverses expériences ont confirmé la possibilité de synthétiser les structures BNCNT : Z. Weng [80] a rapporté la synthèse des nanotubes BNCNT par la méthode d'arc décharge similaire à celle utilisée pour la synthèse de CNT et BNNT. Il a obtenu des BNCNT stables à partir du dépôt de cathode et il a observé une composition atomique variable le long de la longueur d'un nanotube monocouche. De plus, C. Kim et al [81]. ont rapporté la synthèse de BNCNT par le processus d'électrode rotative au plasma (PREP). Les BNCNTs ont été récupérés à partir de dépôt de cathode et caractérisés par le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX).

Au cours de ces dernières années, des recherches théoriques sur les propriétés électroniques ont été rapportées pour les hétéronanotubes BNC. En utilisant les calculs du premier principe avec différentes approches, les propriétés électroniques de structure de bandes et les paramètres de stabilité énergétique ont été examinés sur des nanotubes de carbone de type armchair. En effet, plusieurs modèles de BNCNT ont été considérés avec

différentes formes de ségrégation du nitrure de bore (BN) à l'intérieur des nanotubes de carbone hôtes, que ce soit sous forme des géométries horizontales [9, 82], verticales [7] ou hélicoïdales [83] par rapport à l'axe du nanotube. En fait, W. An [82] a étudié les paramètres énergétiques permettant de relier le CNT au BNNT. Il a affirmé que les segments épais de C et BN offrent la plus grande stabilité thermodynamique et il a aussi démontré que la bande interdite peut être ajustée en fonction de la fraction molaire du CNT (ou BNNT). La largeur de la bande interdite du composant BNNT pur joue un rôle crucial dans les propriétés électroniques de l'hétérojonction BNCNT armchair résultante. M. Machado [84] a étudié les BNCNTs avec la stœchiométrie BC_2N par l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA), en considérant des segments BN empilées en parallèle, en perpendiculaire et formant aussi des motifs hélicoïdaux le long de l'axe du nanotube. Les calculs de stabilité énergétique ont montré que la LDA reflète la plus grande stabilité énergétique pour une telle stœchiométrie. Dans le même contexte, J.P. Guedes [85] a utilisé la GGA pour mener une étude théorique sur la stabilité énergétique et les propriétés électroniques des nanotubes BNCNT à chiralité armchair. Pour une segmentation BN horizontale, il a principalement rapporté des comportements réguliers de la stabilité énergétique en faisant varier la chiralité du nanotube armchair hôte du (4,4) au (7,7). Cependant, pour la segmentation BN perpendiculaire, il a affirmé à partir d'une comparaison entre quelques configurations, que les propriétés électroniques de ces hétéronanotubes sont indépendantes de leurs diamètres. Dans le même contexte, H.P. Xiao [9] a étudié les nanotubes BNC avec des lignes horizontales. Il a introduit la notion des orientations parallèle et antiparallèle pour les lignes BN horizontales comme un paramètre intrinsèque supplémentaire pouvant considérablement altérer les propriétés électroniques de BNCNT. En effet, en considérant des orientations identiques ou opposées des segments BN le long du contour du nanotube, des améliorations intéressantes dans les spectres de transmission à l'énergie de Fermi ont été rapportées lorsque les segments BN horizontaux antiparallèles ont été pris en compte : le coefficient de transmission à l'énergie de Fermi $T(E_F)$ passe de 0 à 6 canaux de transmission parfaits.

D'autre part, les caractéristiques courant-tension (I-V) et les fluctuations dans les courbes I-V synonymes de la présence de la résistance différentielle négative (RDN) [86] sont aussi des propriétés intéressantes dans le processus de transport hors équilibre thermodynamique [87]. Celles-ci traduisent l'aptitude du dispositif électronique à conduire de l'électricité sous tension appliquée entre ses deux extrémités. De nombreuses études théoriques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à la méthode de fonction de Green (NEGF) à travers différentes approches ont examiné différentes formes de BNCNT, que ce soit pour des défaut aléatoires disposés dans un hétéronanotube ou

pour différentes hétérojonctions formées entre le BNNT et CNT : A. Joshi et al. [88] ont étudié les propriétés électroniques et de transport de différents dispositifs construits à partir des nanotubes de carbone non dopés (CNT), dopés (B , N , Al) et co-dopés (BN , AlN) reliés à des nanotubes de BN parfaits. La RDN a été rapportée à des tensions de polarisation élevées, en fonction du type d'atomes dopants et autres co-dopants. Par ailleurs, concernant les hétérojonctions, W.Q. Hua et al. [89] ont étudié les propriétés de transport électronique de diverses hétérostructures avec différentes compositions atomiques de la jonction CNT/BNNT. La RDN a été interprétée comme une conséquence de la suppression d'un canal de conductance à une polarisation particulière. La position de la RDN dans les caractéristiques I-V varie en fonction de la longueur du BNNT dans la jonction : En augmentant la longueur du BNNT, la RDN peut être ajustée dans les domaines de faible polarisation.

L'objectif principal de ce travail consiste à étudier les propriétés de transport électroniques dans les nanotubes de carbone substitués par des paires d'atomes de bore (B) et d'azote (N) distribués uniformément selon différents arrangements atomiques. Selon le positionnement et l'orientation des paires BN par rapport au l'axe de croissance de nanotube (l'axe Z), nous allons évoquer deux types d'arrangements périodiques au sein du nanotube de carbone armchair hôte : une distribution de BN verticale [7] et une autre distribution horizontale [8], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité associé au modèle de liaisons fortes DFTB, tel que implémentée dans le code de DFTB+. Dans le calcul des propriétés de transport électroniques, la conductance quantique est calculée à partir de l'approche de fonction de Green associée au modèle de liaisons fortes NEGF-DFTB [90, 91] dans le cadre du formalisme de Landauer-Buttiker [73, 74] dans un processus de transport à deux terminaux : Dans cette approche, le système étudié est subdivisé en trois régions caractéristiques. Le dispositif électronique (considéré comme le device) est connecté à deux électrodes semi infinies. L'infinitude des deux électrodes est incluse dans les termes des self-energies correspondants.

Ce chapitre s'organise autour de deux parties principales :

Dans la première partie nous étudierons les propriétés de transport électroniques des hétéronanotubes BNC en introduisant des paires d'atomes de bore et d'azote sous la forme d'anneau BN armchair disposé dans une configuration verticale : Notre analyse se focalisera sur la cellule armchair simple. Par la suite, l'étude s'étendra à la supercellule binaire à travers l'étude de deux configurations des lignes de BN à l'intérieur de l'hétéronanotube ; la supercellule indiscernable, équivalente à la duplication parfaite de la cellule armchair

simple, et la supercellule discernable obtenue lorsque le second motif BN est introduit différemment par rapport au premier motif BN. La symétrie interne y est ainsi rompue que ce soit en termes de positionnement ou d'orientation le long de la direction longitudinale du nanotube. Pour chacune de ces configurations, nous aborderons deux orientations distinctes pour la paire BN : l'orientation parallèle et l'orientation antiparallèle définies en fonction du positionnement relatif des deux motifs BN l'un par rapport à l'autre dans la direction longitudinale. Notre objectif est d'étudier les propriétés de transport électronique en identifiant les conséquences sur l'effet tunnel résonant résultant du phénomène de la rétrodiffusion dans la supercellule binaire. Ceci décidera les propriétés de transmission entre les deux électrodes. Nous accorderons une attention à la stabilité énergétique tout au long de cette étude, sur les différentes supercellules afin d'identifier des situations préférentielles pour la stabilité énergétique des structures examinées.

Dans la deuxième partie nous évoquerons les propriétés électroniques et de transport dans les BNCNTs lorsque les lignes de nitrure de bore (BN) sont disposées d'une manière horizontale par rapport à la direction longitudinale. Suivant la direction transversale, ces lignes peuvent être vues comme des mono segments BN ou comme un ensemble des segments BN réduits, selon une ségrégation continue ou discontinue des lignes horizontales BN respectivement. Nous tiendrons aussi compte de l'orientation antiparallèle notamment pour la géométrie multi segments BN. D'autre part et dans un autre contexte, nous décrirons les caractéristiques I-V pour chaque configuration géométrique soumise à une tension directe V_b . Les régimes de transport résultants sont interprétés en fonction du coefficient de transmission $T(E, V_b)$ et du courant associé aux liaisons [6] afin d'expliquer l'origine des différents types de régimes de transport électronique ainsi obtenus.

3.2 Étude des propriétés de transport électronique des hétéronanotubes BNC à lignes BN verticales

Dans cette partie, nous examinerons les propriétés de transport électronique de l'hétéronanotube BNC armchair contenant des lignes BN verticales : D'abord, nous considérerons la cellule élémentaire $(BN)C_x$ simple afin d'identifier les symétries susceptibles d'apparaître dans ces structures tubulaires. L'étude est ensuite étendue à la supercellule binaire indiscernable, construite comme la jonction parfaite de deux motifs $(BN)C_x$ simples identiques, telle qu'une structure double période.

La supercellule binaire discernable peut être obtenue lorsque la seconde cellule verticale est perturbée. Ceci peut être obtenu soit en y introduisant une géométrie opposée, soit en y permutant les atomes du Bore et ceux de l'Azote (ou de manière équivalente passer du BN au NB dans chaque paire d'atomes B et N. Ceci nous permettra d'introduire l'orientation antiparallèle telle qu'originellement définie par H.P. Xiao et al [9].

D'autre part, et dans le cadre du processus de transport électronique à deux terminaux, les propriétés de transmission de ces structures sont décrites à l'équilibre thermodynamique en corrélation avec les structures de bandes d'énergie des motifs correspondants. Ceci nous amènera à identifier les effets de la rétrodiffusion amenant à la reconstruction de la structure de bandes d'énergie. Dans notre étude, la supercellule binaire BN dans la région de diffusion située entre deux électrodes semi-infinies du nanotube armchair propre.

La stabilité énergétique sera également prise en considération dans les différentes supercellules afin d'évaluer la stabilité énergétique des structures examinées. Cette grandeur physique sera évaluée à travers le calcul de divers paramètres énergétiques, tels que l'énergie de formation, l'énergie de cohésion et de l'énergie de liaison [84, 85].

3.2.1 Propriétés électroniques

3.2.1.1 Supercellule $(BN)C_x$ armchair simple

La supercellule armchair du motif simple notée $(BN)C_x$ est considérée comme étant la jonction de la cellule unitaire armchair du nitrure de bore BNNT avec x cellules armchair de carbone CNT propres. Dans notre étude, nous nous intéresserons au nanotube de carbone armchair (6,6) de période 2.45 Å comme étant la structure hôte. La présence des atomes B et N imposent une relaxation de la cellule élémentaire. Les longueurs des

liaisons (C-B), (C-N) et (B-N) ainsi obtenues sont de l'ordre de 1.47 Å, 1.34 Å et 1.46 Å respectivement, la liaison (C-C) restant pratiquement intacte à 1.42 Å. Ces paramètres correspondent aux paramètres utilisés par L. M. Sendonas dans son étude sur les nanotubes de carbone avec des lignes BN hélicoïdales pour l'analyse thermoélectrique par la méthode de DFTB [92].

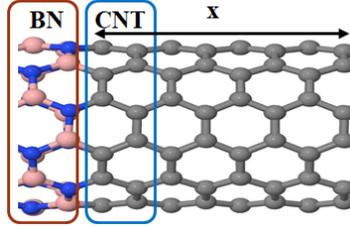


Figure 3.1: Configuration géométrique de la supercellule $(BN)C_x$ du motif simple. $x = 4$ désigne le nombre de cellule de nanotube de carbone armchair. Les atomes de carbone, d'azote et de bore sont indiqués par des couleurs grises, bleues et roses respectivement.

La structure de bandes d'énergie $E(k)$ de la cellule $(BN)C_x$ du motif simple est calculée dans la première zone de Brillouin $0 \leq k \leq \pi/d$, $d = (x + 1)d_0$ étant la période spatiale du nanotube de carbone, $d_0 = 2.45$ Å est la période spatiale de la cellule élémentaire du nanotube de carbone armchair.

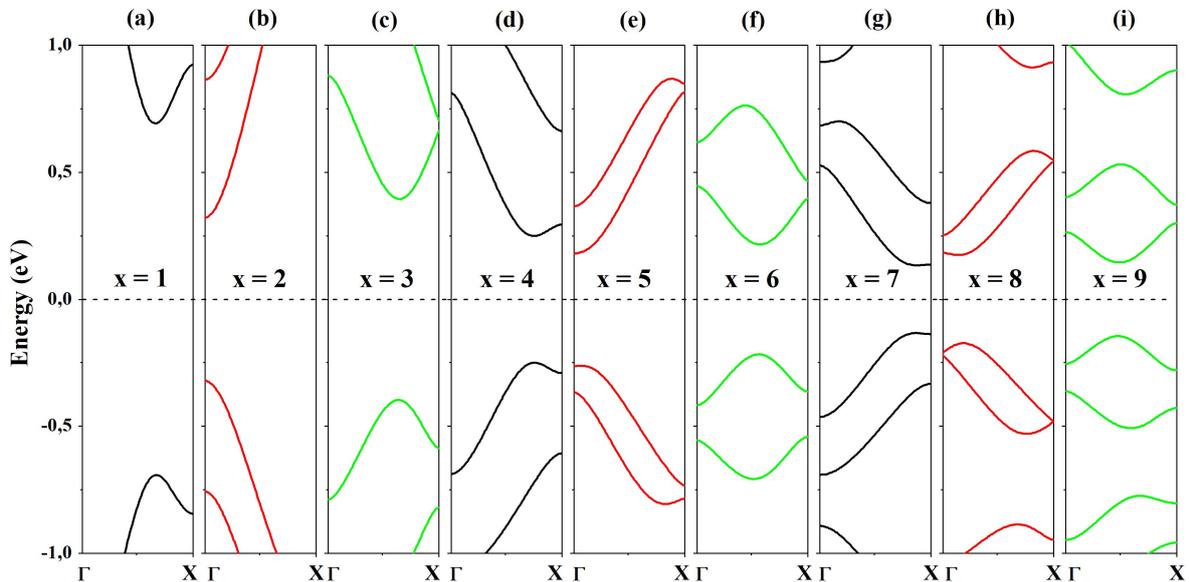


Figure 3.2: Calcul de structure de bandes d'énergie électronique de la supercellule $(BN)C_x$ simple. x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.

La Figure 3.2 présente le calcul de structure de bandes d'énergie de la supercellule $(BN)C_x$ simple, quand x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement. À des fins de comparaison, le cas $x = 1$ révèle que cette structure présente un caractère semi conducteur avec une bande interdite de largeur $E_g = 1,35$ eV. Cette observation est en total accord d'un point de vue qualitatif avec les résultats obtenus par M. Machado ($E_g = 1,15$ eV) à l'aide de la méthode LDA [84].

Les résultats montrent clairement la présence d'une bande interdite à gap direct. La largeur de la bande interdite E_g décroît lorsque le nombre de cellules armchair de CNT devient plus important. Le gap direct se situe sur trois positions différentes à l'intérieur de la première zone de Brillouin : autour du centre de la zone de Brillouin ($k = 0.5\pi/d$) pour la Figure 3.2 (c),(f) et (i), et autour de bord de zone, sur les deux points de haut symétrie Γ ou X . Ceci dépend de la valeur de x (nombre de cellules armchair de carbone) si c'est un multiple de 3 ou non. Ces résultats sont en très bon accord avec le travail de H. Khalfoun et al. sur le co-dopage BN aléatoire dans un nanotube de carbone de type armchair. La symétrie interne du motif hôte reste ainsi préservée [93].

3.2.1.2 Supercellule armchair binaire

La cellule binaire consiste à dupliquer doublement le motif simple $(BN)C_x$. Le motif binaire est dit indiscernable lorsque le second motif assure les symétries de translation et de rotation dans le nanotube hôte. La structure double période parfaite correspondante sera notée $(BN)C_x(BN)C_x$. Le motif est dit discernable lorsque l'une des deux symétries est rompue : Dans la structure binaire opposée, la symétrie de translation n'est plus préservée lorsque le second motif y apparaît par opposition le long de la direction longitudinale. Cette configuration sera notée $(BN)C_{x,x+1}(BN)C_{x,x+1}$. D'autre part, la symétrie de rotation peut être aussi rompue, en y introduisant l'orientation antiparallèle par la permutation des atomes B et N dans le second motif. Celle-ci sera notée $(BN)C_x(BN)^*C_x$ ou $(BN)C_{x,x+1}(BN)^*C_{x,x+1}$ pour les structures verticales et verticales opposées respectivement. La notation $(BN)^*$ est équivalente à NB .

Les propriétés de transport électroniques sont étudiées dans le contexte d'un processus de transport à deux terminaux. La supercellule binaire est incluse en tant que région de diffusion (considérée comme le dispositif) connectée à deux électrodes de nanotubes de carbone CNT parfaits, semi-infinis et présentant une chiralité identique à celle du dispositif électronique (voir la Figure 3.3 ci-dessous).

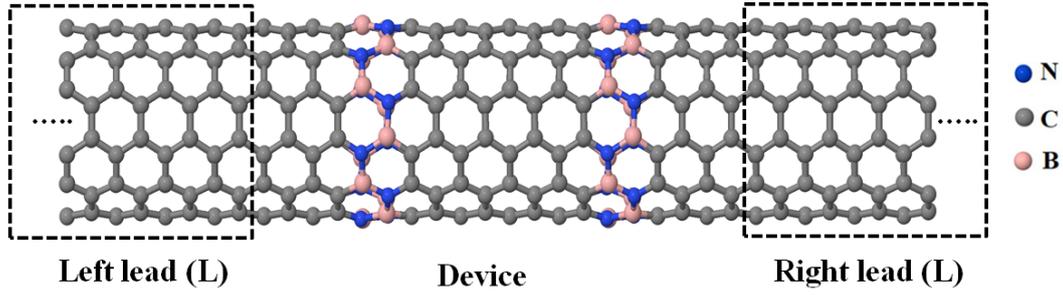


Figure 3.3: Configuration géométrique de transport électronique à deux terminaux. La région de diffusion est connectée à deux électrodes (L) et (R) de nanotube de carbone propre. Dans le présent exemple la supercellule binaire indiscernable $(BN)C_x(BN)C_x$ pour $x = 4$ est illustrée.

Nous allons étudier les propriétés électroniques et de transport de ces structures, en effectuant une analyse de la structure de bandes d'énergie ainsi que sur le coefficient de transmission associé à chaque configuration du système. Nous prendrons également en compte l'orientation parallèle et antiparallèle des anneaux BN à l'intérieure du nanotube BNCNT.

3.2.1.2.1 Configuration verticale

a. Orientation parallèle

La configuration binaire indiscernable des anneaux BN verticales peut être vue comme une duplication de motif $(BN)C_x$ simple en deux périodes identiques, notée $(BN)C_x(BN)C_x$. Ceci correspond parfaitement à la configuration parallèle (voir Figure 3.4).

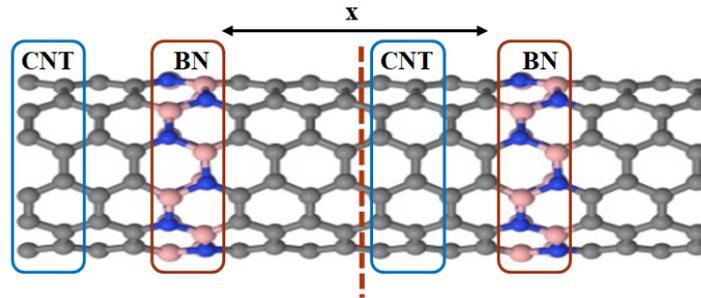


Figure 3.4: Configuration géométrique de la supercellule $(BN)C_x(BN)C_x$ du motif binaire indiscernable. x désigne le nombre de cellule de nanotube de carbone armchair. Dans le présent exemple $x = 4$.

Sur la base de l'approche de repliement de zone, la structure de bandes d'énergie de la double période est déduite directement à partir de la structure de bandes d'énergie de la supercellule $(BN)C_x$ simple correspondante. Ainsi, la valeur de la largeur de la bande interdite ne changera pas. Par conséquent, les structures parallèles présenteront un

comportement semi-conducteurs similaire à celui des cellules $(BN)C_x$ simples correspondantes. Des bandes permises apparaissent au-dessous et au-dessus du niveau de Fermi E_F , soit avec des points de croisement ou bien accompagnées de mini bandes interdites. Ceci est représenté sur la Figure 3.5 (a)–(i) pour $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.

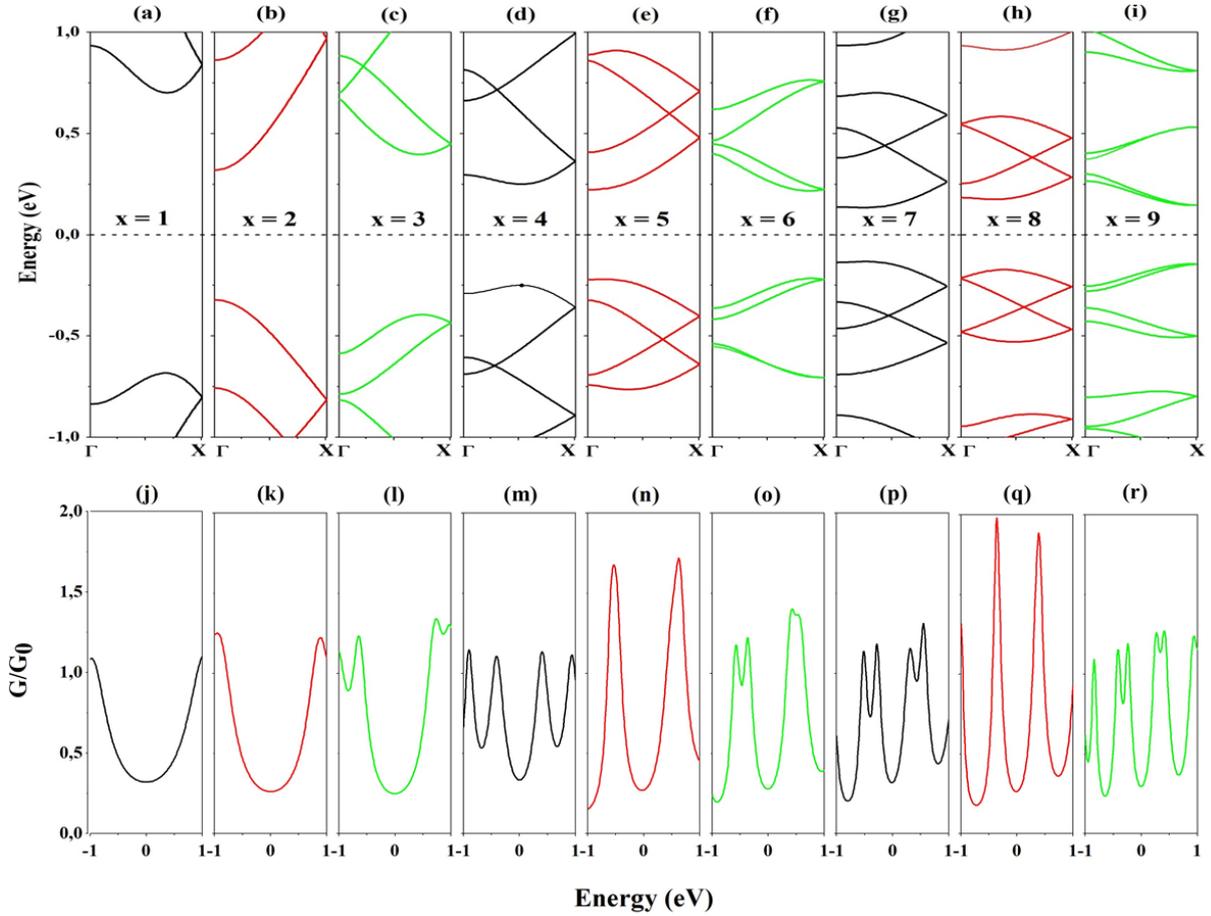


Figure 3.5: Structure de bandes d'énergie électronique des supercellules binaires indiscernables $(BN)C_x(BN)C_x$ (Fig.(a)-(i)) et les profils de transmission correspondants (Fig.(j)-(r)). x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.

Les calculs du coefficient de transmission $T(E)$ lorsque $x = 1$ à 9 sont présentées dans la Figure 3.5 (j)-(r). Les résultats révèlent l'apparition des valeurs maximales ou minimales de conductance à l'intérieur du domaine d'énergie des bandes permises associées. En se basant sur les résultats des calculs de structure de bandes et les profils de transmission, nous pouvons identifier trois types universels pour les effets de la rétrodiffusion quantiques à l'intérieur de la supercellule binaire correspondante, en fonction du nombre de cellule armchair de carbone x , si c'est un multiple de 3 ou non :

- Type 1 correspond à $x = 3m + 1$: Ces structures présentent un point de croisement

dans la bande de valence et la bande de conduction. Le coefficient de transmission présente un minimum aux énergies qui correspondent à ces points de croisement (illustré par une couleur noire), équivalent à la présence des états quasi-liés anti-résonants dans ces cellules binaires.

- Type 2 correspond à $x = 3m + 2$: Ces structures présentent un point de croisement dans la bande de valence et la bande de conduction. Le coefficient de transmission présente un maximum aux énergies qui correspondent à ces points de croisement (illustré par une couleur rouge). Contrairement au premier type, ceci est équivalent à la présence des états quasi-liés résonants dans ces cellules binaires à ces énergies.
- Type 3 correspond à $x = 3m$: Ces structures présentent une bande interdite séparant la bande de valence et la bande de conduction. Le coefficient de transmission relatif à chaque bande montre la présence d'un minimum de conductance (illustré par une couleur verte).

Dans les trois cas, m est un entier.

Ces symétries de translation particulières sont en accord avec le résultat précédent de H. Khalfoun sur les CNT armchair dopés intentionnellement par des atomes d'azote [93]. En fait, bien que les lignes verticales BN soient présentes en tant que diffuseurs réguliers, la supercellule binaire indiscernable reproduit la symétrie de translation interne propre au nanotube de carbone armchair hôte.

b. Orientation antiparallèle

D'autre part, dans le cas d'une structure antiparallèle, nous considérons la cellule binaire discernable $(BN)C_x(BN)^*C_x$. Sur la cellule voisine, la symétrie de rotation y est brisée par une permutation entre les atomes de bore et d'azote. Ceci nous amène à constater des réponses différentes au niveau de Fermi, dues essentiellement au changement d'interface C-BN (environnement chimique) pour les deux anneaux BN verticaux successifs.

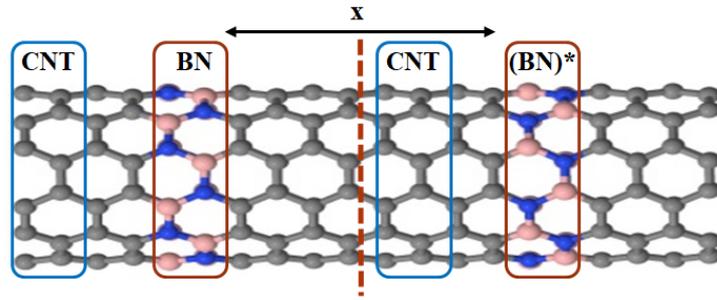


Figure 3.6: Configuration géométrique de la supercellule $(BN)C_x(BN)^*C_x$ du motif binaire discernable. x désigne le nombre de cellule armchair de nanotube de carbone. Dans le présent exemple $x = 4$. Le symbole (*) désigne l'orientation antiparallèle.

Comparativement au cas précédent, les structures de bandes d'énergie des configurations antiparallèles présentent un comportement typique : Des croisements de bandes et des bandes interdites apparaissent au niveau de Fermi E_F . Ceci est représenté sur la Figure 3.7 (a)–(i). Quant au coefficient de transmission $T(E)$, celui-ci révèle l'apparition des valeurs maximales ou minimales localisées à E_F (Figure 3.7 (j)–(r)) pour $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.

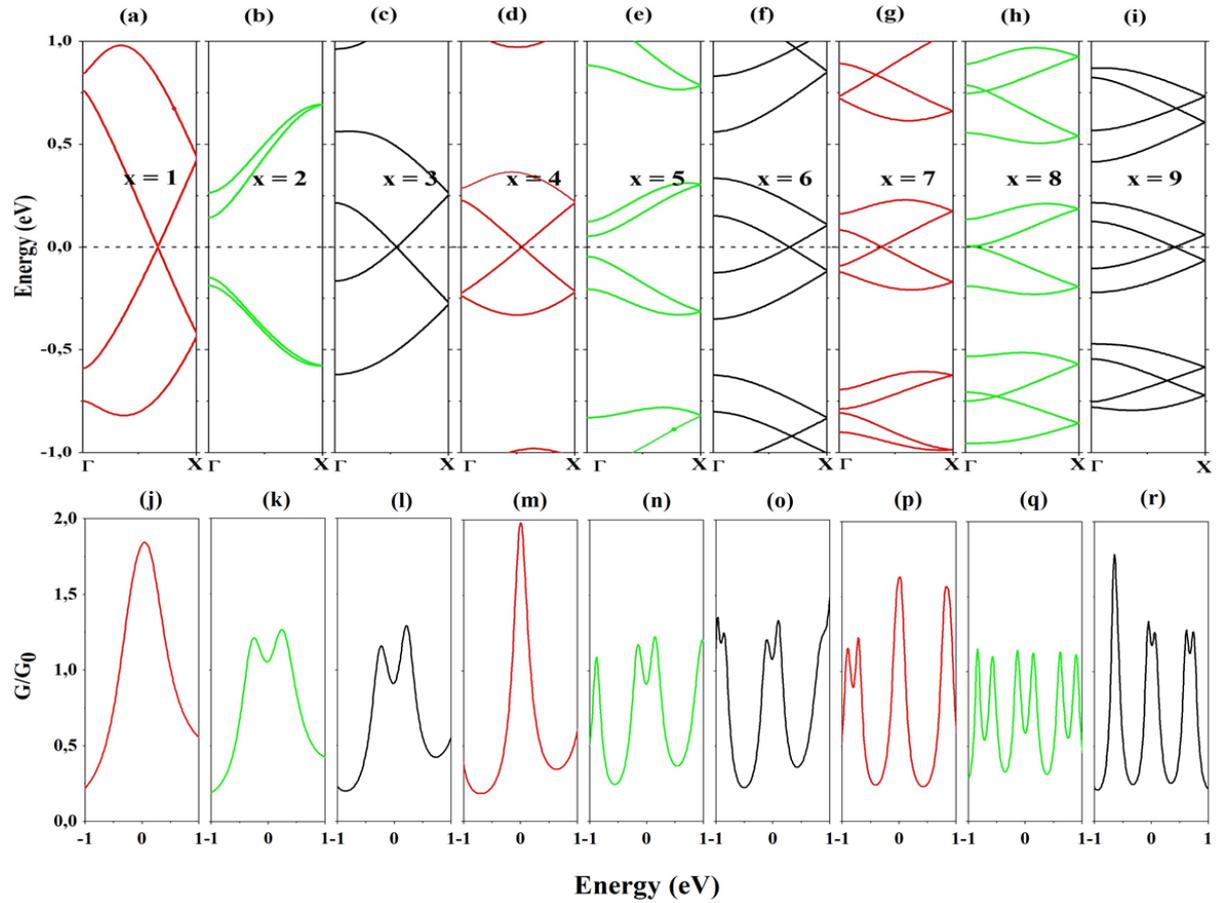


Figure 3.7: Structure de bandes d'énergie électronique des supercellules binaires discernables $(BN)C_x(BN)^*C_x$ (Fig.(a)-(i)) et les profils de transmission correspondants (Fig.(j)-(r)). x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.

Comme illustré sur la Figure 3.7, 2/3 des structures de bandes révèlent un croisement entre la bande de valence et la bande de conduction à E_F , tandis que le reste c-à-d 1/3 des structures se comporte comme un semi-conducteur avec une bande interdite de gap direct positionnée au point Γ . Ceci est représenté sur la Figure 3.7 (a)–(i) pour $x = 1$ à $x = 9$ respectivement. Dans ce dernier cas, le profil de transmission (Figure 3.7 (j)–(r)) présente un minimum. En revanche, certaines structures métalliques présentent un maximum, et d'autres présentent un minimum de conductance à E_F dans le profil de coefficient de transmission.

De manière similaire au cas précédent, les trois comportements typiques réapparaissent mais de manière différente en fonction de nombre de cellules armchair (noté x) séparant les deux anneaux BN verticales tel que :

- Type 1 correspondant à $x = 3m$: Ces structures présentent un point de croisement

entre la bande de valence et la bande de conduction à E_F . Le coefficient de transmission présente un minimum à E_F , équivalent à la présence des états quasi-liés anti-résonants dans ces cellules binaires.

- Type 2 correspondant à $x = 3m + 1$: Ces structures présentent un point de croisement entre la bande de valence et la bande de conduction aussi à E_F . Contrairement au premier type, le coefficient de transmission présente une valeur maximale à cette énergie, ceci est équivalent à la présence des états quasi-liés dans ces cellules binaires.
- Type 3 correspondant à $x = 3m + 2$: Ces structures présentent une bande interdite séparant la bande de valence et la bande de conduction. Le coefficient de transmission montre la présence d'un minimum aux énergies qui correspondent aux ces cellules binaires.

Pour les deux cas des orientations parallèle et antiparallèle du BN, le coefficient de transmission est corrélé au nombre ' x ' avec la période spatiale 3 selon la symétrie de translation interne de nanotube de carbone hôte, le nanotube de carbone armchair est métallique avec un point de croisement à $2/3$ du segment $\Gamma - X$. Qualitativement, $T(E)$ est lié aux contraintes physiques que la paire BN impose pour la diffusion des ondes électroniques à l'intérieur de la supercellule binaire.

À l'échelle de la supercellule binaire, les signatures des effets de rétrodiffusion résultants sont caractérisées par des anti-résonances, des résonances, et des valeurs minimales de $T(E)$. En revanche, pour un hétéronanotube binaire contenant un nombre de périodes plus grand, les phénomènes de transmission résonnante et anti-résonnante donnent lieu à des bandes d'énergie avec une transparence parfaite, permettant la propagation des ondes électroniques (voir Figure 3.8 (d) et (f) pour une structure quadruple période).

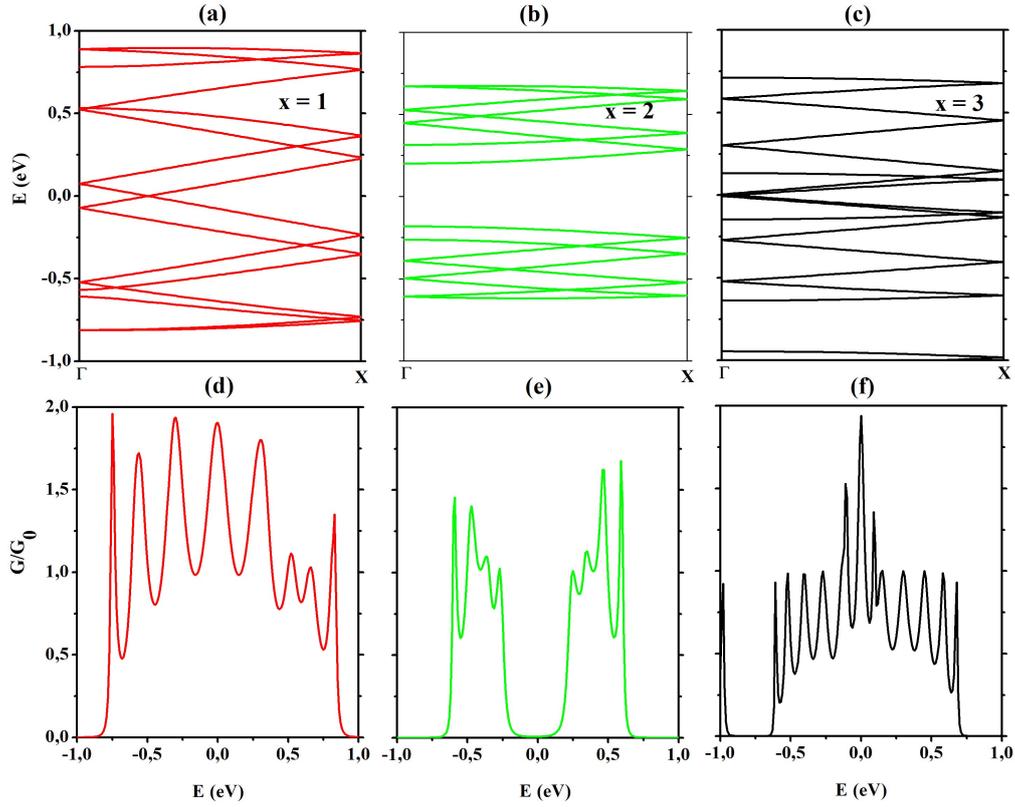


Figure 3.8: Structure de bandes d'énergie des supercellules binaires discernables quadruple période $(BN)C_x(BN)^*C_x$ (Fig.(a)-(c)) et les profils de transmission correspondants (Fig.(d)-(f)). x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 3$ respectivement.

Cependant, les ondes électroniques situées autour de l'autre valeur minimale de transmission interagissent de manière destructive (voir Figure 3.8 (e)), conduisant à une décroissance progressive de $T(E)$ vers 0. Cela se traduit par l'absence des ondes qui se propagent à travers la structure infinie et par conséquent, l'apparition d'une bande d'énergie interdite.

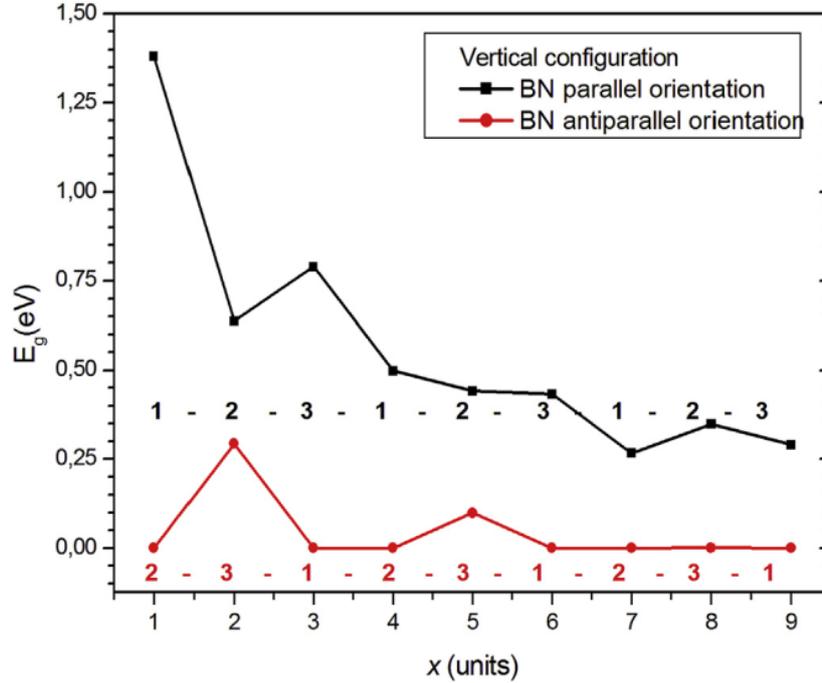


Figure 3.9: Comparaison de la largeur de la bande interdite (en eV) entre le motif parallèle et le motif antiparallèle dans le cas d’une configuration verticale, x désigne le nombre de cellules armchair de carbone. Le type associé à la variable x est représenté en fonction de la séquence correspondante.

La variation de la largeur de la bande interdite $E_g(x)$ en fonction de la variation de nombre de périodes de carbone ‘ x ’ est représentée sur la Figure 3.9 aussi bien pour les phases parallèles qu’antiparallèles lorsque x varie de $x = 1$ à $x = 9$. Celle-ci prend les valeurs $0.25 \text{ eV} < E_g(x) < 1.36 \text{ eV}$ et $E_g(x) < 0.3 \text{ eV}$ respectivement. Les séquences générant les types universels des effets de la rétrodiffusion correspondants sont également rapportées sur la Figure 3.9. Chaque type donne les éléments corrélant les états quasi liés dans la supercellule binaire de base avec la structure de bandes d’énergie correspondante à l’hétéronanotube binaire résultante.

3.2.1.2.2 Configuration verticale opposée

a. Orientation parallèle

Dans le cas d’une configuration verticale opposée, les deux motifs BN verticaux successifs sont opposés dans la direction longitudinale tel que indiqué sur la Figure 3.10. Dans le même contexte que celui de la supercellule binaire verticale, la cellule binaire discernable considérée est notée $(BN)C_{x,x+1}(BN)C_{x,x+1}$. Pour l’orientation parallèle, elle présente un nombre impair de cellule armchair, la période spatiale de la structure verticale opposée est $d = (2x + 3)d_0$.

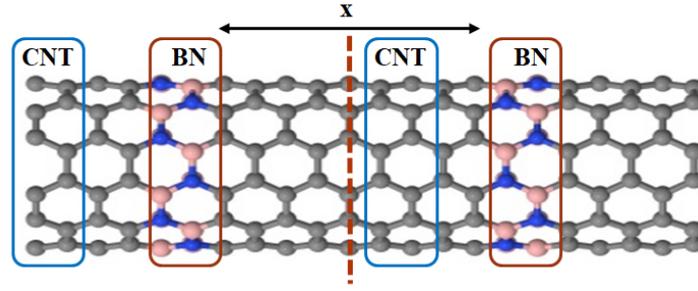


Figure 3.10: Configuration géométrique de la supercellule verticale opposée du motif binaire discernable $(BN)C_{x,x+1}(BN)C_{x,x+1}$. x désigne le nombre de cellule armchair de nanotube de carbone. Dans le présent exemple $x = 4$.

Le calcul de la structure de bandes d'énergie électronique des structures verticales opposées discernables est représenté sur la Figure 3.11 suivante.

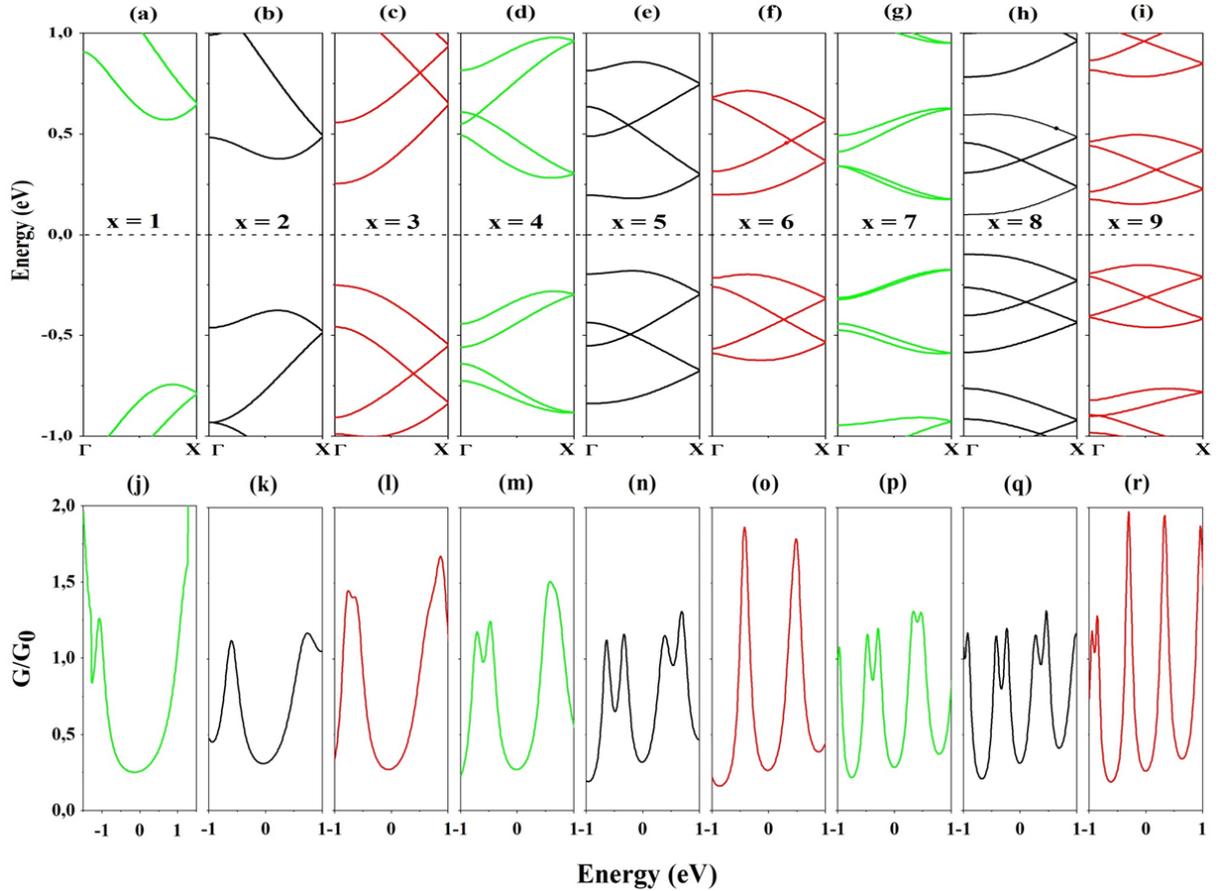


Figure 3.11: Structure de bandes d'énergie électronique des supercellules binaires discernables verticales opposées $(BN)C_{x,x+1}(BN)C_{x,x+1}$ (Fig.(a)-(i)) et les profils de transmission correspondants (Fig.(j)-(r)). x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.

Ces structures présentent un comportement semi-conducteur similaire à celui des structures verticales indiscernables, avec une diminution de la largeur de la bande interdite en

fonction de l'augmentation de nombre de cellules armchair de carbone. Les coefficients de transmission de ces structures montrent l'apparition d'une autre séquence de trois types universels selon l'ordre : type 3, type 1 et type 2 (tel que défini précédemment dans les supercellules verticales indiscernables), en fonction de la valeur de $x' = x + 2$ est un multiple de 3 ou non, tel que $x' = 3m + 2$, $x' = 3m$ et $x' = 3m + 1$ respectivement.

b. Orientation antiparallèle

D'autre part, nous considérerons également les structures binaires discernables antiparallèles. Ces supercellules sont obtenues lorsque les atomes B et N sont permutés dans le deuxième motif vertical opposé comme illustré sur la Figure 3.12.

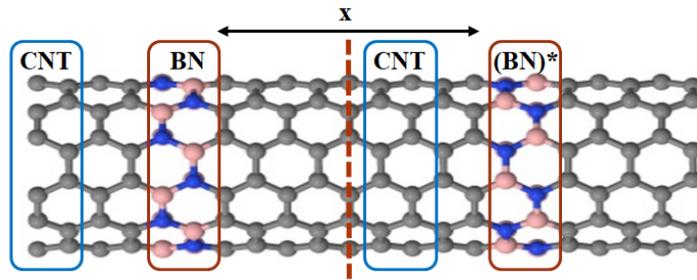


Figure 3.12: Configuration géométrique de la supercellule verticale opposée du motif binaire discernable $(BN)C_{x,x+1}(BN)^*C_{x,x+1}$. x désigne le nombre de cellule armchair de nanotube de carbone. Dans le présent exemple $x = 4$.

Ces structures présentent un comportement métallique similaire au cas précédent d'orientation antiparallèle : 2/3 de structures de bandes d'énergie présentent un croisement des bandes de valence et de conduction à E_F , alors que le 1/3 restant présente un comportement semi-conducteur également.

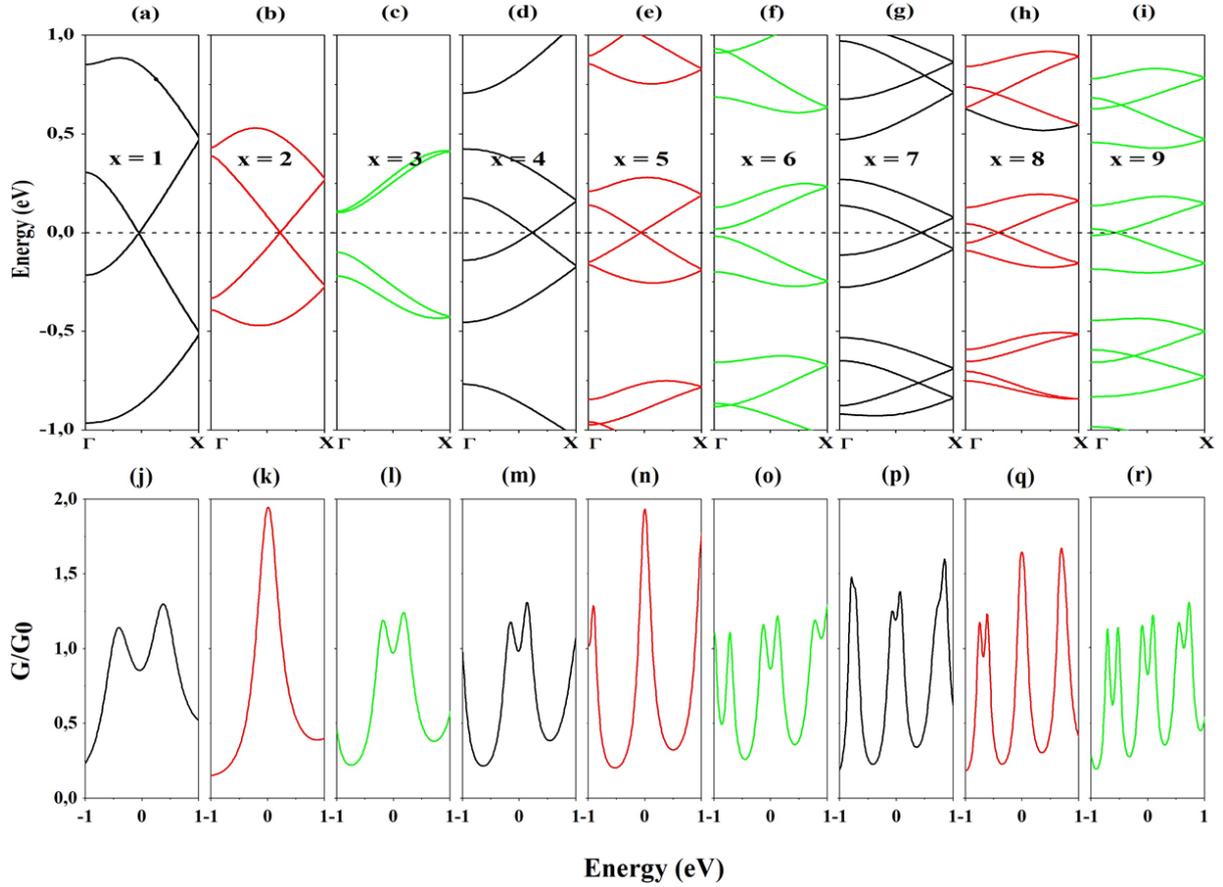


Figure 3.13: Structure de bandes d'énergie électronique des supercellules binaires discernables verticales opposées $(BN)C_{x,x+1}(BN)C_{x,x+1}$ (Fig.(a)-(i)) et les profils de transmission correspondants (Fig.(j)- (r)). x prend des valeurs croissantes de $x = 1$ à $x = 9$ respectivement.

Le calcul du coefficient de transmission redéfinit la séquence de trois types universels lié aux effets de rétrodiffusion conformément à l'ordre : type 1, type 2, type 3 (tel que défini précédemment dans les supercellules verticales indiscernables) répondant à $x = 3m + 1$, $x = 3m + 2$ et $x = 3m$ respectivement.

À titre de comparaison, la variation de la largeur de la bande interdite pour les deux phases parallèles et antiparallèles dans une configuration verticale opposée est présentée sur la Figure 3.14, de $x = 1$ à $x = 9$, $E_g(x)$ prend les valeurs $0.20 \text{ eV} < E_g(x) < 1.30 \text{ eV}$ et $E_g(x) < 0.20 \text{ eV}$ respectivement.

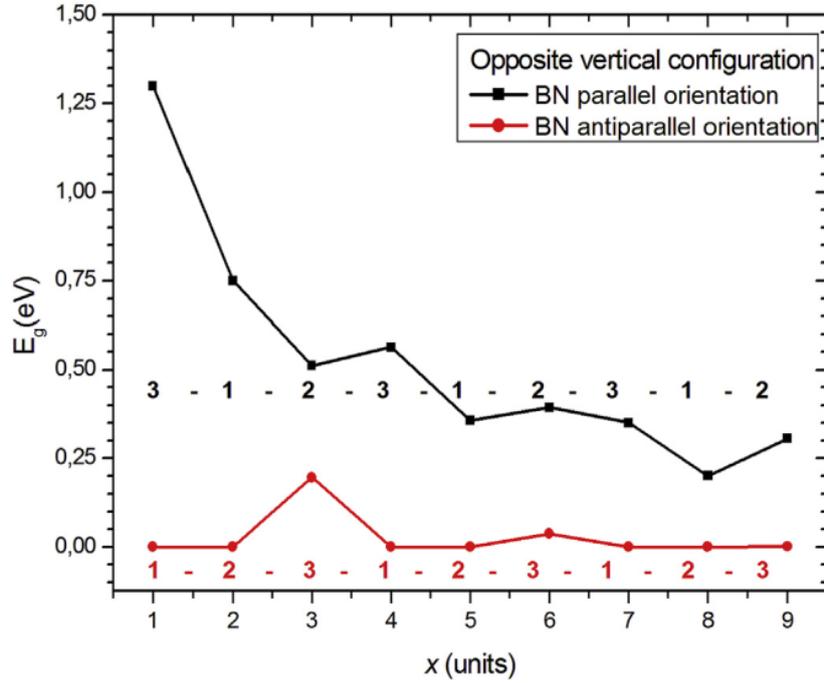


Figure 3.14: Comparaison de l'énergie de la bande interdite (en eV) entre la phase parallèle et la phase antiparallèle dans le cas d'une configuration verticale opposée, x désigne le nombre de cellules armchair de carbone.

3.2.2 Stabilité énergétique

3.2.2.1 Supercellule binaire verticale : parallèle / antiparallèle

La stabilité énergétique est calculée pour les différentes supercellules afin de décrire la stabilité énergétique et d'identifier les structures privilégiées. L'énergie de formation E_{form} , l'énergie cohésion E_{coh} et l'énergie de liaison E_{bind} sont considérées. Ces paramètres énergétiques sont définis par [84, 85] :

$$E_{coh} = - [E_{tot} - ((n_B E_B) + (n_N E_N) + (n_C E_C))] \quad (3.1)$$

$$E_{form} = - [E_{tot} - n_{BN} \mu_{BN}^{Tub} - n_{CC} \mu_{CC}^{Tub}] \quad (3.2)$$

E_i ($i = C, B$ et N) est l'énergie de chaque atome isolé, et E_{tot} est l'énergie totale du système [94].

n_{BN} et n_{CC} représentent le nombre de pair d'atomes BN et CC dans la supercellule, avec les potentiels chimiques μ_{BN} et μ_{CC} correspondants, respectivement. Ces dernières sont définis par le rapport entre l'énergie totale du nanotube armchair BNNT et du CNT

isolé, et le nombre de pair d'atomes BN et C-C qui les constituent, respectivement [84,85].

L'énergie de liaison E_{bind} , exprime la possibilité de joindre deux supercellules séparées de motif simple $(BN)C_x$ initialement isolés pour former une supercellule binaire [95]. L'énergie de liaison dans une structure binaire verticale pour l'orientation parallèle et antiparallèle s'écrit comme :

$$E_{bind} = \begin{cases} E_{tot} ((BN)C_x(BN)C_x) - 2E_{tot} ((BN)C_x) \\ E_{tot} ((BN)C_x(BN)^*C_x) - 2E_{tot} ((BN)C_x) \end{cases} \quad (3.3)$$

Il est également important de noter que des petites valeurs de l'énergie de formation (grand valeur de l'énergie de cohésion) correspondent à des structures plus stables.

Structure	E_{tot} (eV/atome)	E_{form} (eV/atome)	E_{coh} (eV/atome)	E_{bind} (eV/atome)	ΔE_{tot} (meV/atome)
(BN)C ₁ (BN)*C ₁	-48,660	-0,917	9,893	-1,757	35.68
(BN)C₁(BN)C₁	-48,696	-0,953 [84]	9,928 [82,84]	-1,792	-
(BN)C ₂ (BN)*C ₂	-47,993	0,118	9,644	-0,896	6.35
(BN)C₂(BN)C₂	-48,000	0,111	9,651	-0,902	-
(BN)C ₃ (BN)*C ₃	-47,653	0,643	9,513	-0,673	3.28
(BN)C₃(BN)C₃	-47,656	0,639	9,517	-0,676	-
(BN)C ₄ (BN)*C ₄	-47,449	0,958	9,435	-0,542	1.76
(BN)C₄(BN)C₄	-47,450	0,956	9,436	-0,544	-
(BN)C ₅ (BN)*C ₅	-47,313	1,168	9,382	-0,451	1.03
(BN)C₅(BN)C₅	-47,314	1,167	9,383	-0,452	-
(BN)C ₆ (BN)*C ₆	-47,215	1,318	9,344	-0,385	0.89
(BN)C₆(BN)C₆	-47,216	1,317	9,345	-0,386	-
(BN)C ₇ (BN)*C ₇	-47,142	1,431	9,316	-0,338	0.60
(BN)C₇(BN)C₇	-47,143	1,430	9,317	-0,339	-
(BN)C ₈ (BN)*C ₈	-47,085	1,518	9,294	-0,300	0.46
(BN)C₈(BN)C₈	-47,086	1,518	9,295	-0,301	-
(BN)C ₉ (BN)*C ₉	-47,040	1,588	9,277	-0,270	0.40
(BN)C₉(BN)C₉	-47,040	1,588	9,277	-0,270	-

Tableau 3.1: Les paramètres énergétiques moyens (en eV/atomes) pour les phases parallèles et antiparallèles des structures verticales de $x = 1$ à 9.

Selon les données du Tableau 3.1, les structures binaires parallèles présentent des énergies de formation minimales indiquant ainsi leur stabilité accrue. En comparaison avec les travaux récentes sur les lignes BN verticales, la supercellule $(BN)C_1(BN)C_1$ est explicitement mentionnée sur le Tableau 3.1, nos calculs produisent des résultats similaires ($E_{coh} = 9.928$ eV/atome) à ceux des études mentionnées. Notamment, l'énergie de cohé-

sion qui présente le même ordre de grandeur à celui des travaux de M. Machadou [84] et W. An [82]. Ces travaux ont utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de LDA et GGA pour des nanotubes BNC ayant un grand nombre de cellules armchair de carbone.

De plus, nous avons aussi examiné le paramètre énergétique $\Delta_{E_{tot}} = |E_{tot} - E_{tot}^*|$ comme étant la différence absolue entre les énergies totales par atome des deux phases structurales, tel que récemment introduite par Y. Venkateswara [96]. Il semble que ce paramètre est d'un intérêt particulier car il exprime la préférence pour une phase particulière. Ce critère a été estimé à ($\Delta_{E_{tot}} < 1$ mRy/atome) (ou de manière équivalente ($\Delta_{E_{tot}} < 13.6$ meV/atome) sur la base de données expérimentales, conduisant à une phase mixte dans des structures magnétiques. Dans nos calculs, cette condition est vérifiée lorsque $x = 2$ (comme présenté dans la dernière colonne du Tableau 3.1). Ainsi pour une distance de séparation plus grande entre les deux lignes BN verticales, c'est-à-dire $x > 2$, l'interaction entre les anneaux BN diminue, fournissant des interactions plus faibles entre les lignes verticales BN/BN ou BN/NB le long de l'axe du tube. Par conséquent, selon ce critère, aucune préférence pour la stabilité énergétique ne peut être enregistrée de manière significative entre les deux phases structurales différentes.

3.2.2.2 Supercellule binaire verticale opposée : parallèle / antiparallèle

Dans le même contexte que celui des structures verticales, la stabilité énergétique des structures verticales opposées dans les deux différentes phases est étudiée, en considérant l'énergie de formation, de cohésion et l'énergie de liaison. De manière similaire au cas précédent, une structure verticale opposée $(BN)C_x$ et $(BN)C_{x+1}$ peut être considérée comme étant une juxtaposition de deux motifs. L'énergie de liaison pour les phases parallèles et antiparallèles s'exprimera respectivement comme suit :

$$E_{\text{bind}} = \begin{cases} E_{\text{tot}} ((BN)C_{x,x+1}(BN)C_{x,x+1}) - 2E_{\text{tot}} ((BN)C_{x+1}) - E_{\text{tot}} ((BN)C_x) \\ E_{\text{tot}} ((BN)C_{x,x+1}(BN)^*C_{x,x+1}) - 2E_{\text{tot}} ((BN)C_{x+1}) - E_{\text{tot}} ((BN)C_x) \end{cases} \quad (3.4)$$

Ces paramètres de stabilité énergétique ont été calculés pour chaque structure de $x = 1$ à 9 et résumés sur le tableau suivant :

Structure	E_{tot} (eV/atom)	E_{form} (eV/atom)	E_{coh} (eV/atom)	E_{bind} (eV/atom)	ΔE_{total} (meV/atom)
(BN)C _{1_2} (BN)*C _{1_2}	-48,264	-0,300	9,748	-1,238	15,00
<u>(BN)C_{1_2}(BN)C_{1_2}</u>	<u>-48,276</u>	<u>-0,312</u>	<u>9,760</u>	<u>-1,250</u>	-
(BN)C _{2_3} (BN)*C _{2_3}	-47,798	0,418	9,569	-0,767	5.17
<u>(BN)C_{2_3}(BN)C_{2_3}</u>	<u>-47,803</u>	<u>0,414</u>	<u>9,574</u>	<u>-0,771</u>	-
(BN)C _{3_4} (BN)*C _{3_4}	-47,540	0,817	9,470	-0,600	2.18
<u>(BN)C_{3_4}(BN)C_{3_4}</u>	<u>-47,542</u>	<u>0,815</u>	<u>9,472</u>	<u>-0,602</u>	-
(BN)C _{4_5} (BN)*C _{4_5}	-47,374	1,072	9,406	-0,492	1.68
<u>(BN)C_{4_5}(BN)C_{4_5}</u>	<u>-47,376</u>	<u>1,071</u>	<u>9,408</u>	<u>-0,493</u>	-
(BN)C _{5_6} (BN)*C _{5_6}	-47,260	1,249	9,362	-0,415	1.04
<u>(BN)C_{5_6}(BN)C_{5_6}</u>	<u>-47,261</u>	<u>1,248</u>	<u>9,363</u>	<u>-0,416</u>	-
(BN)C _{6_7} (BN)*C _{6_7}	-47,176	1,378	9,330	-0,360	0.71
<u>(BN)C_{6_7}(BN)C_{6_7}</u>	<u>-47,177</u>	<u>1,377</u>	<u>9,330</u>	<u>-0,361</u>	-
(BN)C _{7_8} (BN)*C _{7_8}	-47,112	1,477	9,305	-0,317	0.62
<u>(BN)C_{7_8}(BN)C_{7_8}</u>	<u>-47,112</u>	<u>1,476</u>	<u>9,305</u>	<u>-0,318</u>	-
(BN)C _{8_9} (BN)*C _{8_9}	-47,061	1,555	9,285	-0,284	0.42
<u>(BN)C_{8_9}(BN)C_{8_9}</u>	<u>-47,062</u>	<u>1,555</u>	<u>9,285</u>	<u>-0,284</u>	-
(BN)C _{9_10} (BN)*C _{9_10}	-47,020	1,618	9,269	-0,257	0.35
<u>(BN)C_{9_10}(BN)C_{9_10}</u>	<u>-47,021</u>	<u>1,618</u>	<u>9,270</u>	<u>-0,257</u>	-

Tableau 3.2: Les paramètres énergétiques moyens (en eV/atomes) pour les phases parallèles et antiparallèles des structures verticales opposés.

Nous constatons que les structures parallèles sont le plus stables du fait qu'elles présentent des énergies de formation inférieures à celles de la phase antiparallèle (Tableau 3.2). Dans notre calcul, E_{bind} montre également plus de stabilité pour l'orientation parallèle (les valeurs inférieures sont soulignées dans la colonne correspondante). Enfin, comme indiqué dans la colonne de droite du Tableau 3.2, le critère de la phase mixte ($\Delta E_{\text{tot}} < 13,6$ meV/atome) est vérifié [96]. Par conséquent, nous n'enregistrons pas de préférence entre les phases parallèles et antiparallèles : ces lignes BN verticales n'affectent pas assez les paramètres de stabilité énergétique dans les hétéronanotubes $(BN)C_x$ binaires opposés correspondants.

3.3 Étude des propriétés de transport électronique des hétéronanotubes BNC à lignes BN horizontales

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés de transport électronique dans un hétéronanotube BNCNT armchair contenant des lignes BN zigzag horizontales infinies. Le long de la direction circulaire, ces lignes peuvent être considérées comme des mono

segments BN lorsque les lignes horizontales BN en zigzag sont incorporées en continue le long de nanotube de carbone hôte ou comme un ensemble des segments BN multiples réduits si les lignes horizontales BN zigzag sont séparées par des liaisons de carbone C-C zigzag le long du nanotube hôte. Aussi et conformément au travail de H.P. Xiao (voir la Figure 3.15) [9], nous considérerons également l'orientation antiparallèle des segments BN réduits, dans le sens où deux segments BN successifs prennent des orientations spatiales opposées le long de la direction circulaire.

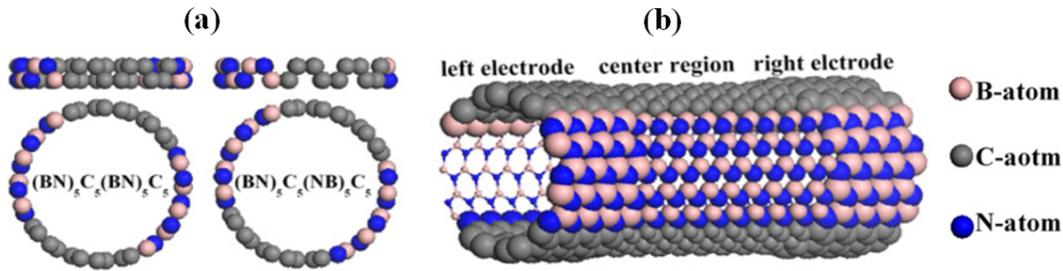


Figure 3.15: (a) Configurations géométriques de (10,10) BNC hétéronanotubes à quatre segments $(BN)_5C_5(BN)_5C_5NT$ et $(BN)_5C_5(NB)_5C_5NT$, (b) configuration géométrique de transport électronique à deux terminaux proposées par H.P. Xiao [9].

Ceci peut être utilisé comme un outil supplémentaire pour contrôler les propriétés physiques de ces matériaux en ajustant convenablement les paramètres structuraux des cellules unitaires associées.

Cette partie sera traitée comme suit :

Nous étudions les propriétés électroniques en effectuant des calculs de structure de bandes d'énergie pour différentes supercellules dotées de lignes mono et multi segments BN respectivement. Dans le calcul de structure de bandes d'énergie, nous considérons la largeur de la bande interdite résultante comme un indicateur de l'identité électronique du nanotube BNCNT résultant, soit un métal, semi-conducteur, ou même un isolant. Ensuite, nous examinerons les propriétés de transport électronique hors équilibre thermodynamique par l'examen des caractéristiques courant-tension (I-V) : nous étudions les effets de la tension appliquée sur les propriétés de transport électronique dans le contexte d'un processus de transport à deux terminaux. Les régimes de transport électronique seront indiqués. Les fonctions de transmission et les courants de liaison sous une tension particulière seront décrits afin d'illustrer l'origine du régime de transport électronique correspondant.

3.3.1 Étude des Propriétés électroniques : Calcul de structure de bandes d'énergie

La cellule unitaire du nanotube de carbone de chiralité (6,6) se compose de 24 sites atomiques (équivalence de 12 liaisons zigzag). En conséquence, la cellule unitaire du BNCNT correspondant sera notée par $(BN)_x C_{x'}$ tel que $x + x' = 12$, x et x' sont des entiers indiquant les longueurs des segments BN et C-C le long de la direction circulaire respectivement pour la géométrie mono segment, $0 < x < 12$, tandis que pour la géométrie multi segments, la variable ' x ' prend la forme $x = x_i * j$, x_i indiquant la taille et le nombre de segments BN réduits respectivement. Conformément à l'étude précédente, l'orientation antiparallèle sera désignée par la notation $x = (x_i * j)^*$. Pour une meilleure assimilation, la Figure 3.16 illustre l'exemple $x = 8$ pour la géométrie en mono segment ($x = 8 * 1$) et pour la géométrie en multi segments aussi bien pour l'orientations parallèle ($x = 2 * 4$) que l'orientation antiparallèle ($x = (2 * 4)^*$).

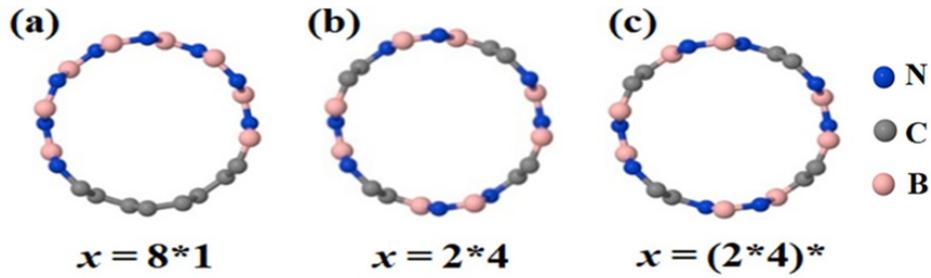


Figure 3.16: Configurations géométriques de nanotube $(BN)_8 C_4$, (a) structure mono segment, (b) configuration parallèle et (c) configuration antiparallèle de la géométrie multi segments BN respectivement [8].

En tenant compte de la présence des atomes de bore B et d'azote N à l'intérieur de nanotube de carbone armchair hôte comme atomes de substitution, la cellule $(BN)_x C_{x'}$ doit être énergétiquement relaxée. Les longueurs de liaison C-B, C-N et B-N prennent respectivement des valeurs de 1,47 Å, 1,34 Å et 1,46 Å après la relaxation, tandis que la longueur de liaison C-C et le paramètre de réseau a_0 le long de la direction longitudinale semblent être non perturbées C-C = 1,42 Å et $a_0 \approx 2,45$ Å. Les paramètres géométriques qui en résultent sont en accord avec nos travaux sur des segments BN verticaux [7].

3.3.1.1 Structure mono segments BN

La structure de bandes d'énergie électronique de la cellule mono segment $(BN)_x C_{x'}$ est examinée lorsque $0 < x < 12$, la variable ' x ' désignant la taille croissante du segment BN dans la direction circulaire. Les cas limites $x = 0$ et $x = 12$ correspondent aux

cas parfaits du CNT et du BNNT (6,6). Pour une telle évolution, les structures à mono segments BN sont vues comme une augmentation de la taille de segments BN à l'intérieur de nanotube hôte, semblable à une substitution continue des segments de carbone zigzag par des segments BN.

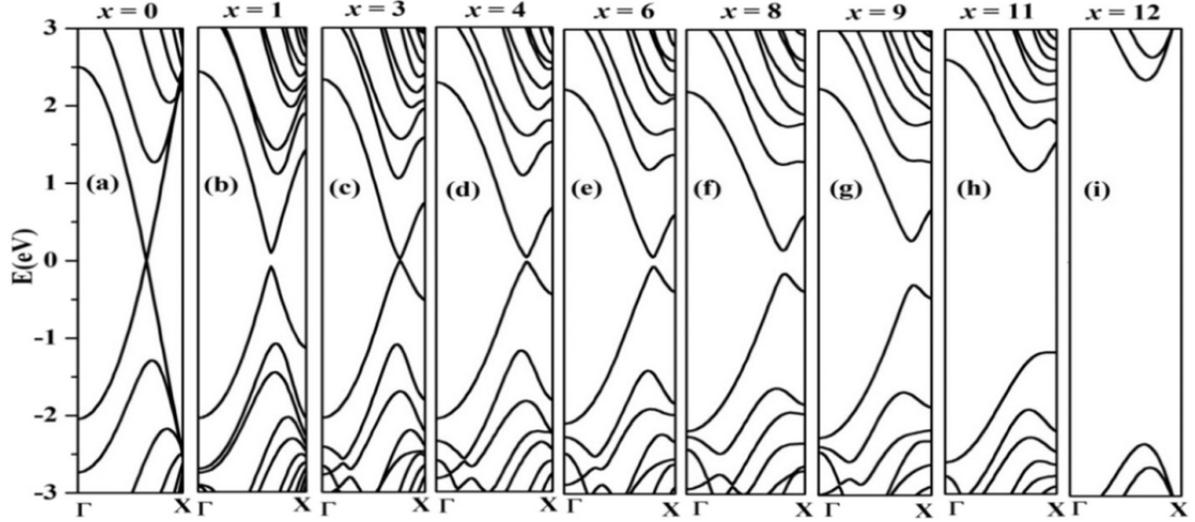


Figure 3.17: Calcul de structure de bandes d'énergie électronique pour les hétéronanotubes $(BN)_xC_{x'}$ avec un seul segment BN. $x(x')$ désignant le nombre de lignes de zigzag horizontales B-N (C-C) à l'intérieur de la cellule unitaire (6,6), x prend des valeurs croissantes de $x = 0$ à $x = 12$. Les cas $x = 1, 3, 4, 6, 8, 9$ et 11 sont considérés comme des configurations intermédiaires.

La Figure 3.17 illustre les calculs de structure de bandes d'énergie électronique correspondants à l'hétéronanotube $(BN)_xC_{x'}$, incorporant un seul segment BN et prenant différentes tailles x . Les structures BNCNTs associées évoluent des métaux parfaits $E_g = 0$ eV pour $x = 0$ (Figure 3.17.(a)) à l'isolant parfait, $E_g \simeq 4,71$ eV pour $x = 12$ (Figure 3.17.(i)), E_g étant la largeur de la bande interdite. Dans le domaine intermédiaire, la seule ligne zigzag du BN ($x = 1$) apparaît comme une perturbation singulière de la structure du CNT hôte ($E_g \simeq 0,25$ eV), la valeur de la largeur de la bande interdite semble être légèrement sensible à x tant que $x \leq 6$. Pour les valeurs supérieures ($x = 7, 8$ et 9), le comportement semi-conducteur ($E_g < 1,0$ eV) prévaut. Le comportement isolant atteint une stabilité pour les valeurs les plus élevées ($x = 10, 11$), et converge vers le matériau isolant parfait de nanotube (BNNT) lorsque $x = 12$, tel qu'illustré sur la Figure 3.17 (i). Les résultats montrent des similitudes qualitatives avec ceux obtenus par H.P. Xiao [9] qui a appliqué la théorie de la fonctionnelle de la densité aux structures mono segments pour des hétéronanotubes BNC par la méthode de GGA.

3.3.1.2 Structure multi segments BN

La géométrie multi segments $(BN)_x C_{x'}$ consiste à réduire le motif mono segment BN de la taille x en un ensemble de $j > 1$ éléments de taille x_i , tel que $x = x_i * j$. Afin d'éviter toute forme de structure désordonnée et d'approche stochastique (qui dépasse le cadre de ce travail), nous nous restreindrons uniquement à la distribution symétrique des segments BN réduits dans la direction circulaire. De plus, et conformément au travail original de H.P. Xiao [9], nous tiendrons compte aussi de l'orientation antiparallèle du segments réduites, en introduisant la notation $x = (x_i * j)^*$, le symbole (*) désigne l'orientation antiparallèle.

a. Orientation parallèle

Les structures $(BN)_x C_{x'}$ des multi segments BN horizontaux sont présentées de $x = 2$ à $x = 10$, à l'exclusion des nombres premiers $x = 1, 5, 7$ et 11 , puisque pour ces nombres, j n'est pas un diviseur de 12 . Pour une valeur donnée de x , seules les géométries symétriques ont été examinées.

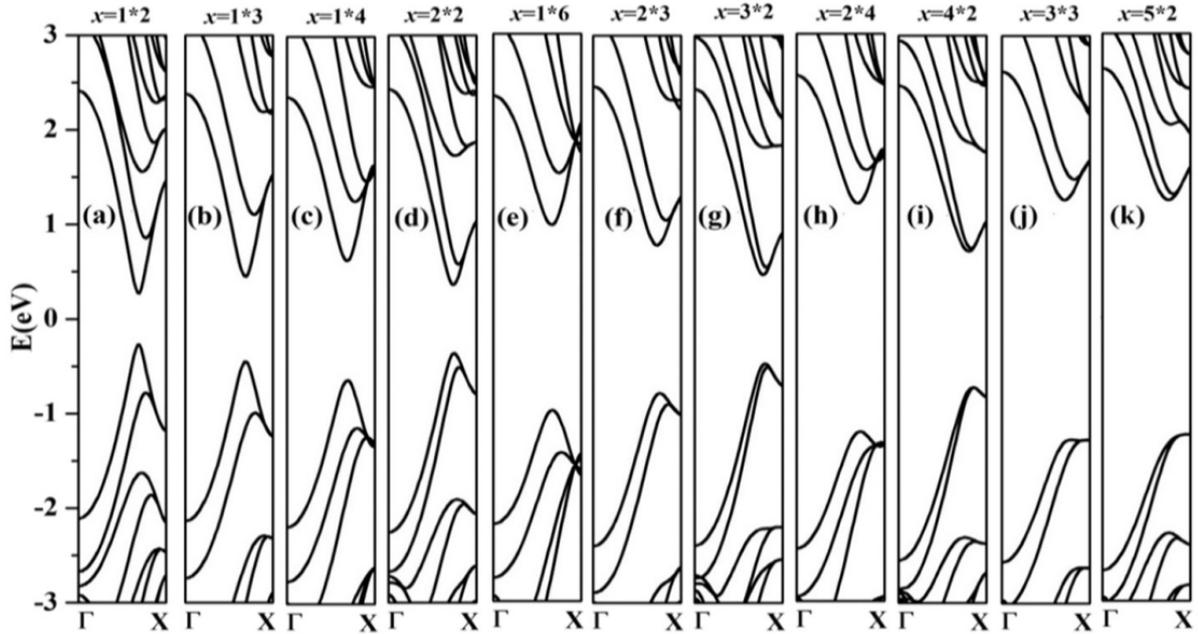


Figure 3.18: Calcul de structure de bandes d'énergie électronique pour les hétéronanotubes $(BN)_x C_{x'}$ en multi segments BN parallèles. $x(x')$ désignant le nombre de lignes zigzag horizontales B-N (C-C) à l'intérieur de la cellule unitaire $(6,6)$, x prend des valeurs croissantes de $x = 2$ à $x = 10$.

La Figure 3.18, présente le calcul de structure de bandes pour les configurations multi segments BN parallèles pour $x = 2, 3, 4, 6, 8, 9$ et 10 . Comparativement aux mono segments BN associés, toutes les structures multi segments parallèles présentent une largeur

de bande interdite plus appréciable.

- Pour une valeur de x fixe, la largeur de la bande interdite diminue avec une diminution du nombre de segments BN réduits : $x = (1 * 4), (2 * 2); x = (1 * 6), (2 * 3), (3 * 2); x = (2 * 4), (4 * 2)$.
- L'augmentation du nombre de mini segments identiques encourage l'ouverture de la bande interdite : $x = (1 * 2), (1 * 3), (1 * 4), (1 * 6); x = (2 * 2), (2 * 3), (2 * 4); x = (3 * 2), (3 * 3)$.

Nous pouvons conclure que les configurations en multi segments BN parallèles favorisent l'ouverture de la bande interdite autour du niveau de Fermi.

b. Orientation antiparallèle

Dans le cas d'une orientation antiparallèle des multi segments BN, les atomes de B et N sont permutés dans les segments BN successifs, les orientations de deux segments BN successifs sont en conséquence opposées le long de la direction circulaire. Pour les orientations multi segments BN parallèles, les structures antiparallèles correspondantes sont indiquées avec $x = (x_i * j)^*$. Le calcul de la structure de bandes d'énergie associées est représenté sur la Figure 3.19.

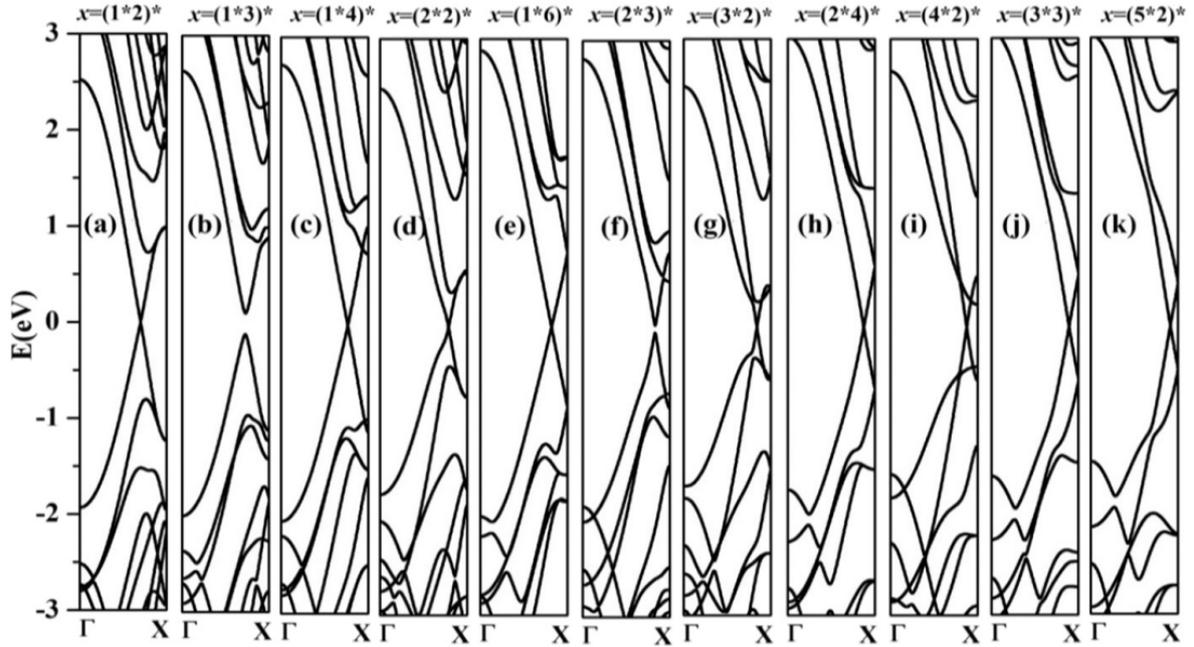


Figure 3.19: Calcul de structure de bandes d'énergie électronique pour les hétéronanotubes $(BN)_x C_{x'}$ en multi segments BN antiparallèles. $x(x')$ désignant le nombre de lignes zigzag horizontales B-N (C-C) à l'intérieur de la cellule unitaire (6,6), x prend des valeurs croissantes de $x = 2$ à $x = 10$.

Selon le calcul de structure de bandes des configurations multi segments BN antiparallèles, nous pouvons remarquer que :

- Pour un nombre pair de segments BN réduits, la structure $(BN)_x C_{x'}$ est métallique. Avec une parité parfaite, la bande interdite a tendance à se fermer au niveau de Fermi. Aussi, en favorisant l'apparition des branches de dispersion de chaque côté du niveau de Fermi principalement pour les grandes valeurs $x = 6, 8, 9$ et $x = 10$, le nombre de canaux de transmission parfaits disponibles autour du niveau de Fermi augmente, fournissant un coefficient de transmission beaucoup plus appréciable pour la propagation des ondes électroniques que pour les motifs parallèles correspondants.
- Pour un nombre impair de segments BN réduits, (seul le cas $j = 3$ peut être généré pour la structure (6,6) considérée). L'absence de la parité préserve l'ouverture de la bande interdite. Cependant, avec l'augmentation de la taille des segments BN, la largeur de la bande interdite diminue, obtenant des valeurs insignifiantes. Ceci est illustré pour $x = (1 * 3)^*$, $x = (2 * 3)^*$ et $x = (3 * 3)^*$ comme présenté sur la Figure 3.19, (b), (f) et (j) respectivement. Le même comportement a été constaté

sur les nanotubes BNC à lignes BN hélicoïdales [83].

Quantitativement, la Figure 3.20 résume la largeur de la bande interdite $E_g(x)$ pour les configurations mono segments BN et multi segments BN ($0 < x < 12$).

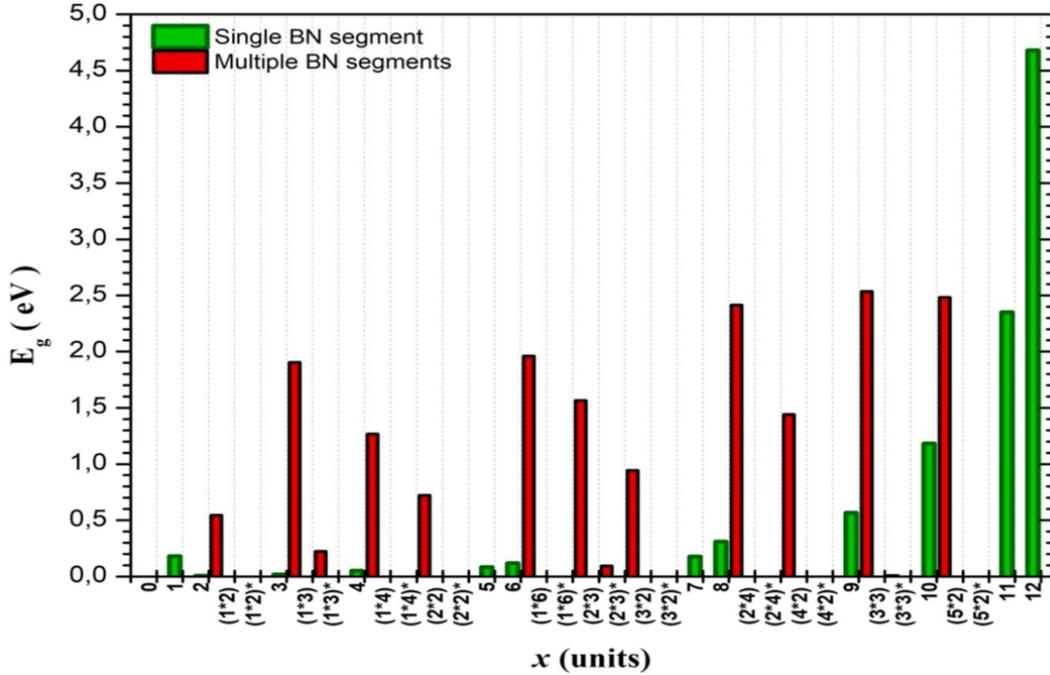


Figure 3.20: La largeur de la bande interdite (E_g en eV) pour les configurations mono et multi segments BN dans les hétéronanotubes $(BN)_x C_{x'l}$. Le symbole (*) désigne les géométries antiparallèles.

En conclusion, les propriétés électroniques du nanotube $(BN)_x C_{x'l}$ avec des lignes BN zigzag horizontales peuvent être ajustées en réalisant de manière appropriée la disposition et l'orientation des segments BN associés dans la direction circulaire : les géométries en mono segment BN et en multi segments BN parallèles favorisent l'ouverture de la bande interdite en augmentant respectivement la taille du segment BN ou le nombre de segments BN réduits. En revanche, les structures $(BN)_x C_{x'l}$ à géométrie antiparallèle peuvent être considérées comme des candidats prometteurs pour induire des propriétés métalliques en favorisant la fermeture de la bande interdite.

3.3.2 Propriétés de transport électronique hors équilibre thermodynamique

Les effets de la tension de polarisation appliquée sur les propriétés de transport électroniques sont étudiés dans cette section dans le contexte d'un processus de transport à deux terminaux (voir la Figure 3.21 ci-dessous). Pour chaque structure de BNCNT, le dispositif (device) est construit avec quelques périodes des cellules unitaires $(BN)_x C_{x'}$ associées. Celui-ci est connecté à deux électrodes semi-infinies similaires, considérées comme une extension naturelle de la cellule unitaire (6,6) le long de la direction longitudinale (axe Z) (voir la Figure 3.21 ci-dessous).

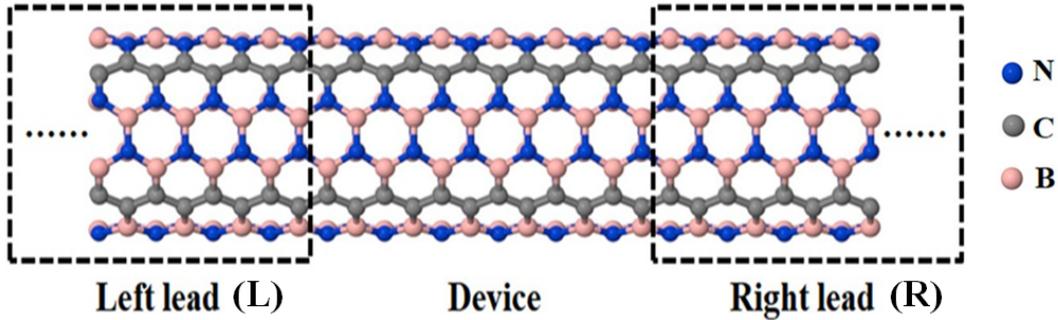


Figure 3.21: Configuration géométrique de transport électronique à deux terminaux. Les électrodes L et R sont considérés comme une extension naturelle de la région de diffusion (device) [8].

Nous calculons les caractéristiques I-V pour les géométries en mono segments BN et multi segments BN. Les orientations BN parallèle et antiparallèle sont prises en compte pour chaque géométrie. Afin d'illustrer l'origine du comportement du régime de transport obtenu dans les caractéristiques I-V, la fonction de transmission $T(E, V_b)$ ainsi que le courant local de liaison correspondant pour certaine configuration seront également examinées.

3.3.2.1 Structure mono segments BN

Du fait de la différence de potentiel entre les deux contacts, le courant électronique circule à travers le dispositif électronique entre les deux électrodes semi-infinies. La Figure 3.22 ci-dessous illustre les caractéristiques I-V pour les structures mono segments $(BN)_x C_{x'}$ lorsque x varie dans le domaine $1 \leq x \leq 12$, x étant la taille du mono segment BN dans la direction circulaire.

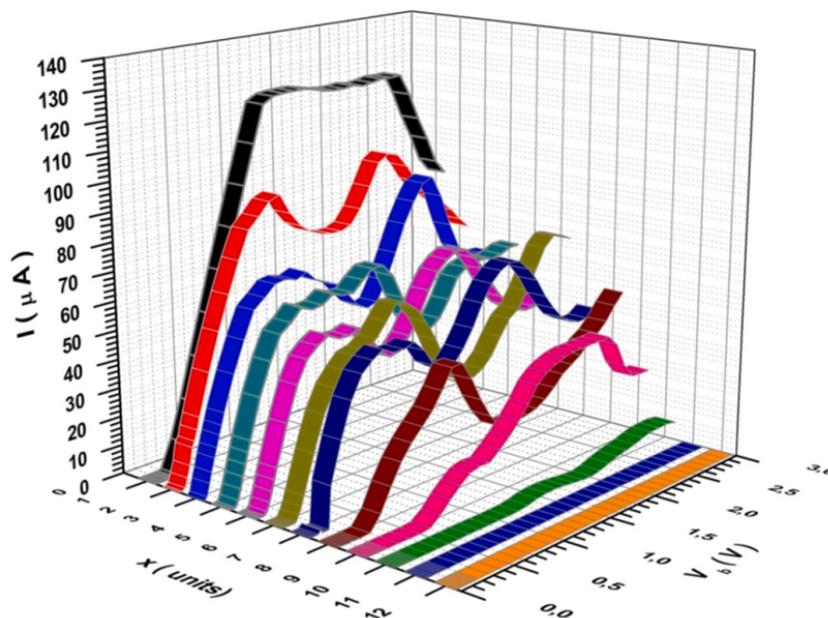


Figure 3.22: Caractéristiques I-V pour l'hétéronanotube mono segment $(BN)_x C_{x_l}$ avec $1 \leq x \leq 12$ en polarisation directe ($0V < V_b < 3V$). Les valeurs de seuil sont directement observées sur l'axe V_b .

Deux domaines de tension appliquée V_b sont considérés :

- Domaine de faibles valeurs de tension appliqué ($V_b < 1V$) : Chacune des caractéristiques I-V présente une tension de seuil V_s suivie d'un régime d'activation. La valeur de tension de seuil peut être identifiée directement sur l'axe V_b , comme étant la valeur minimale de tension appliquée pouvant engendrer un courant électrique non nul. Le régime d'activation est décrit par le caractère linéaire qui suit la tension de seuil. Celui-ci est de moins en moins significatif avec l'augmentation de tension du seuil, qui accompagne l'augmentation de la taille du segment BN, le long du contour du nanotube hôte $(BN)_x C_{x_l}$.
- Domaine des valeurs plus élevées de tension appliqué ($1V < V_b < 3V$) : Des fluctuations dans le courant apparaissent au-delà de régime d'activation. Cela peut être interprété par l'installation de l'effet tunnel résonant comme régime de transmission [97]. Les fluctuations sont de moins en moins significatives avec l'augmentation de la taille du segment BN : A l'échelle de la cellule unitaire $(BN)_x C_{x_l}$, la disposition des segments C-C suivis par des segments B-N le long de la direction circulaire induira un ensemble d'états quantiques quasi liés par l'effet tunnel à travers les segments transversaux du BN (considérés comme des barrières de potentiel) [98].

Par conséquent, la duplication périodique de la cellule unitaire $(BN)_x C_{x'}$ dans la direction longitudinale donne au système unidimensionnel infini la structure de bandes d'énergie correspondante avec des bandes permises et interdites. En termes de probabilité de transmission, les bandes permises correspondront à des plateaux de canaux à conductance parfaite, tandis que les bandes interdites correspondront à des plateaux de réflexion totale ($T = 0$). En appliquant la tension de polarisation dans le sens longitudinal, la structure de bandes subit la rupture de la symétrie de translation entre les deux électrodes. Les effets de la tension appliquée peuvent être identifiés en scrutant les plateaux de la fonction de transmission $T(E, V_b)$. Conventionnellement, l'effet tunnel résonant est obtenu avec le confinement des états quasi liés - induit par la tension de polarisation - vers le niveau de Fermi (voir la Figure 3.23).

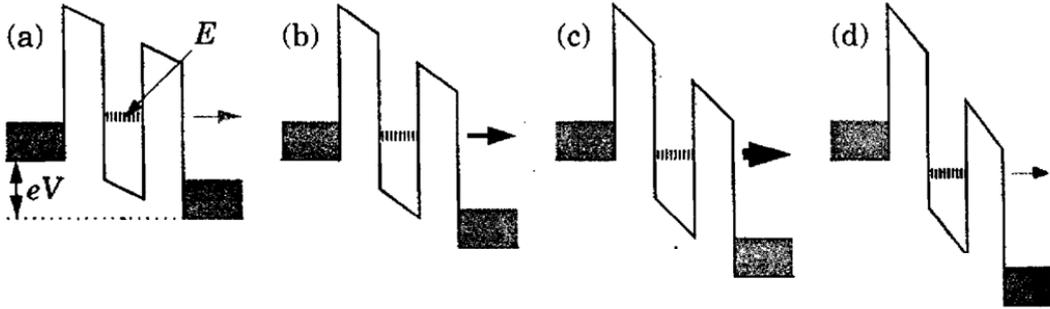


Figure 3.23: L'effet de l'augmentation de la tension de polarisation sur le profil de la structure double barrière quantique de (a) à (d) : L'effet tunnel résonant est obtenu avec le confinement des états localisés vers le niveau de Fermi et la rupture du profil et les propriétés de transmission de la structure double barrière [99].

Afin d'expliquer l'allure universelle des caractéristiques I-V dans les structures $(BN)_x C_{x'}$, plus de détails sur les régimes de transport sont décrits à travers la fonction de transmission $T(E, V_b)$ telle que définie par l'équation (2.67). Le cas d'équilibre thermodynamique $T(E, V_b = 0V)$ est pris comme référence. Sans perdre de généralité, seules les configurations $x = 1$ et $x = 7$ sont illustrées sur la Figure 3.24.

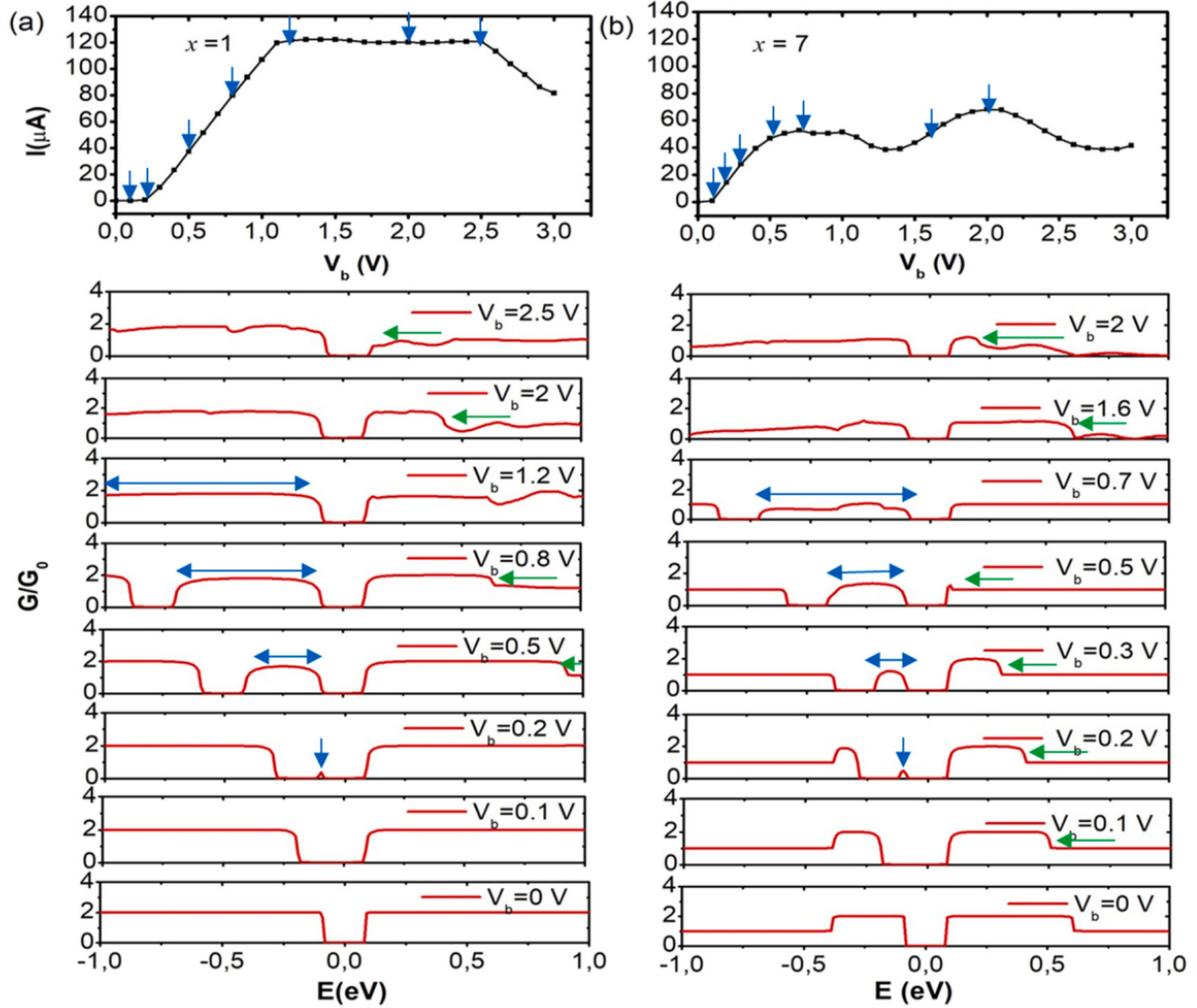


Figure 3.24: Profil de transmission en fonction de tension de polarisation pour mono segment BNC-hétéronanotube, la polarisation prend des valeurs croissantes : (a) pour $x = 1$ et (b) pour $x = 7$.

- À l'équilibre thermodynamique $T(E, V_b = 0V)$: Les structures ($x = 1$ et $x = 7$) présentent un coefficient de transmission nul ($G = 0G_0$) autour du niveau de Fermi. Ceci est équivalent à la présence d'une bande interdite telle que précédemment prédite dans les propriétés de la structure de bandes d'énergie électronique. Par ailleurs, de part et d'autre de la bande interdite, le profil de transmission $T(E, V_b = 0V)$ se présente en plateaux uniformes de n conductances quantiques, n étant le nombre total de canaux de transmission parfaits disponibles dans la structure $(BN)_x C_{x'}$, tel que rapporté et identifié par le degré de dégénérescence des branches de dispersion $E(K)$ dans le profil de la structure de bandes d'énergie associés.

- Hors équilibre thermodynamique $T(E, V_b \neq 0V)$: Le maximum de la bande de valence subit un confinement vers les énergies plus basse et en conséquence provoque l'élargissement de la bande interdite. La tension de seuil V_s est directement rapportée à la valeur de la largeur de la bande interdite, telle que rapportée dans le cas de l'équilibre thermodynamique. En effet, la valeur seuil correspond à la valeur critique de tension appliquée qui est à l'origine de l'apparition des états localisés - induits par la différence de potentiel V_b - dont l'énergie se situant au maximum de la bande de valence. Des résultats similaires ont été décrits par H. Tsuyuki et al. [100] au sujet de défauts aléatoires dans un nanotube de carbone de type armchair. Dans ce cas, les états d'impuretés correspondants induites par la tension appliquée s'étaient énergétiquement localisés à E_F .

Aussi avec l'augmentation de tension appliquée, les états induits se localisent sur des énergies plus basses, formant ainsi une mini bande permise. Le processus est à l'origine de régime d'activation (comme indiqué par des flèches bleues). D'autres états localisés induits par la tension appliquée apparaissent sur des domaines d'énergie plus élevées. Ceux-ci sont identifiés par une rupture d'un canal de transmission de $T(E) = nG_0$ à $T(E) = (n - 1)G_0$ (comme indiqué par des flèches vertes). En présence d'une tension croissante, les situations de l'alignement et le désalignement de ces états localisés avec le niveau de Fermi sont à l'origine physique de la RDN [99].

D'autre part, en augmentant la taille du mono segment BN, les valeurs de courant diminuent jusqu'à aplatissage des courbes I-V. En conséquence, un régime de RDN plus faible est obtenu avec des agrégats BN horizontaux plus larges.

- Le cas $x = 1$ (Figure 3.24 (a)) : présente une réponse inhabituelle avec l'absence des fluctuations significatives dans les caractéristiques I-V : un plateau avec la valeur de saturation $I \approx 1.20 \times 10^{-4}A$ apparaît le long du domaine de tension $1,25V < V_b < 2,50V$. Par l'examen de la fonction de transmission associée, l'origine du plateau vient du fait que les bandes permises autour de niveau de Fermi dans le cas d'équilibre sont tellement larges qu'elles sont quasiment insensibles à l'effet de confinement des états localisés induits par la tension de polarisation à des énergies plus élevées.
- Le cas $x = 7$ (Figure 3.24 (b)) : démontre la présence d'un régime de RDN à une polarisation plus élevée dans le domaine de tension $1V < V_b < 3V$. Dans cette

situation, les bandes permises sont plus étroites au-delà de la limite de niveau Fermi dans le domaine d'énergie $[-1, 1\text{eV}]$. Par conséquent, elles sont plus sensibles à l'effet de confinement. Ainsi, le régime RDN résulte d'un alignement d'une manière « rapide » du canal de conductance rompu avec le maximum de la bande de valence, situé en dessous du niveau de Fermi. Par conséquent, cet alignement nécessite une polarisation faible $V_b = 0.7\text{ V}$ pour l'atteindre.

3.3.2.2 Structure multi segments BN

Après avoir examiné les configurations en géométrie mono segments BN, nous traitons les géométries en multi segments BN, aussi bien pour les orientations parallèles $x = (x_i * j)$ que pour les orientations antiparallèles $x = (x_i * j)^*$. Les caractéristiques I-V correspondantes sont analysées dans le domaine de tension appliqué $0V < V_b < 1V$ et des tensions appliquées plus élevées $1V < V_b < 3V$. Les résultats de ces calculs sont représentés sur les Figures 3.25 (a) et (b) pour les orientations parallèles et antiparallèles respectivement.

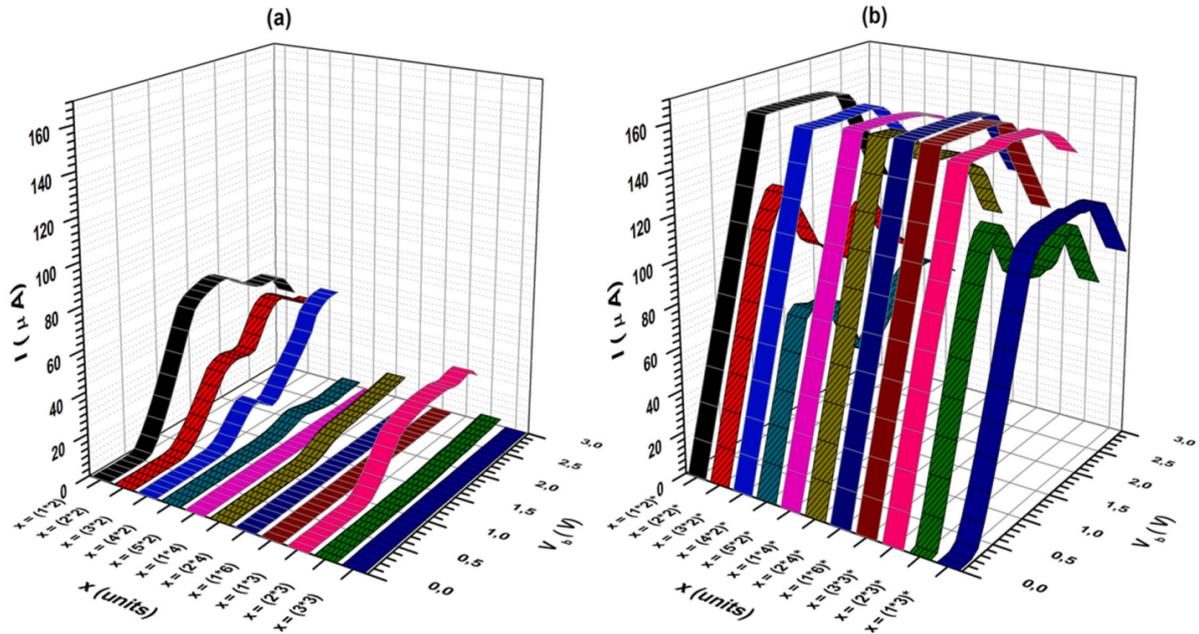


Figure 3.25: Caractéristiques I-V pour l'hétéronanotube multi segment $(\text{BN})_x\text{C}_{x'l}$ avec $2 \leq x \leq 10$ en polarisation directe ($0V < V_b < 3V$) : (a) orientation parallèle, (b) orientation antiparallèle. Les valeurs seuils sont directement observées sur l'axe V_b .

a. Orientation parallèle

En comparaison avec les caractéristiques I-V des défauts mono segments BN, la Figure 3.25 (a) montre des valeurs de seuil plus élevées ($V_s \geq 0.25V$). Ceci est en parfait accord avec la prédiction des propriétés de la structure de bandes d'énergie électronique déjà examinées pour le processus de transport à l'équilibre thermodynamique ($V_b = 0V$). De plus, une diminution considérable des valeurs de courant et un aplatissement significatif des courbes I-V sont rapportés. Pour ces structures, les situations d'alignement et de désalignement des états quasi-liés induits par la tension avec le niveau de Fermi nécessitent des valeurs de tension appliquée V_b élevées et fournissent par conséquent au régime de transport électronique une résistance différentielle négative plus petite. Cela nous amène à dire que la ségrégation en multi segments BN parallèles rend la propagation des ondes électroniques plus contraignante et plus restrictive.

b. Orientation antiparallèle

En traitant des géométries antiparallèles, des améliorations très significatives sont observées dans les caractéristiques I-V, comme le montre la Figure 3.25 (b). Nous avons identifié deux comportements typiques distincts en fonction de l'imparité et même de la parité de la valeur x_i de la taille de mini segments BN. Pour le nanotube BNCNT (6,6), seules les valeurs $j = 3$ ou $j = 2, 4$ et 6 sont permises. Ainsi :

- Pour un nombre impair ($j = 3$) : Les configurations $x = (1 * 3)^*$, $x = (2 * 3)^*$ et $x = (3 * 3)^*$ sont considérées. Pour une telle progression, comme le nombre de segments BN est impair, il devient impossible d'atteindre une symétrie parfaite dans la direction circulaire. Néanmoins, nous remarquons qu'à mesure que la taille des segments BN x_i augmente, l'hétéronanotube résultant change ses caractéristiques du semi-conducteur au métal : Les valeurs de seuil prenant des valeurs décroissantes $E_g = 0.22$ eV, 0.09 eV et 0.00 eV respectivement avec des fluctuations significatives du courant pour $x_i = 2$ et des fluctuations négligeables du courant pour $x_i = 1$ et $x_i = 3$. Au-delà de $V_b = 1V$, un plateau de $I_{max} = 150 \mu A$ persiste jusqu'à $V_b = 2.4V$. Après de cette valeur, une régression linéaire du courant est signalée comme installation d'un régime RDN.
- Pour les nombres pairs ($j = 2, j = 4$ ou $j = 6$), nous considérons les configurations :
 - $j = 2$ avec $x = (1 * 2)^*$, $x = (2 * 2)^*$, $x = (3 * 2)^*$, $x = (4 * 2)^*$ et $x = (5 * 2)^*$.
 - $j = 4$ avec $x = (1 * 4)^*$ et $x = (2 * 4)^*$.
 - $j = 6$ avec $x = (1 * 6)^*$.

- À faible polarisation direct $0V < V_b < 1V$, l'absence de valeurs de tension du seuil et la présence du comportement linéaire du courant, justifient le caractère Ohmique de ces structures. Ceci est en parfait accord avec les prédictions des propriétés de la structure de bandes examinées précédemment pour le cas d'équilibre (voir Figure 3.19).
- À des polarisations plus élevées $1V < V_b < 3V$ et au-delà du régime Ohmique, deux comportements distincts sont observés dans les caractéristiques I-V : Un régime de saturation se manifeste, caractérisé par une valeur maximale $I_{max} = 160\mu A$ le long de domaine de polarisation $1V < V_b < 2.2V$ uniquement pour des valeurs impaires des longueurs des segments BN réduits. En contraste, un régime de RDN conventionnel reste identifiable pour des valeurs paires de longueurs des segments BN réduits.

Pour plus de détails sur ces différences, considérons les structures antiparallèles $x = (1 * 2)^*$ et $x = (2 * 2)^*$, et examinons les fonctions de transmission associées $T(E, V_b)$ correspondants. Celles-ci sont rapportées respectivement sur la Figure 3.26 (a) et la Figure 3.26 (b). Le cas d'équilibre $T(E, V_b = 0V)$ est pris comme référence.

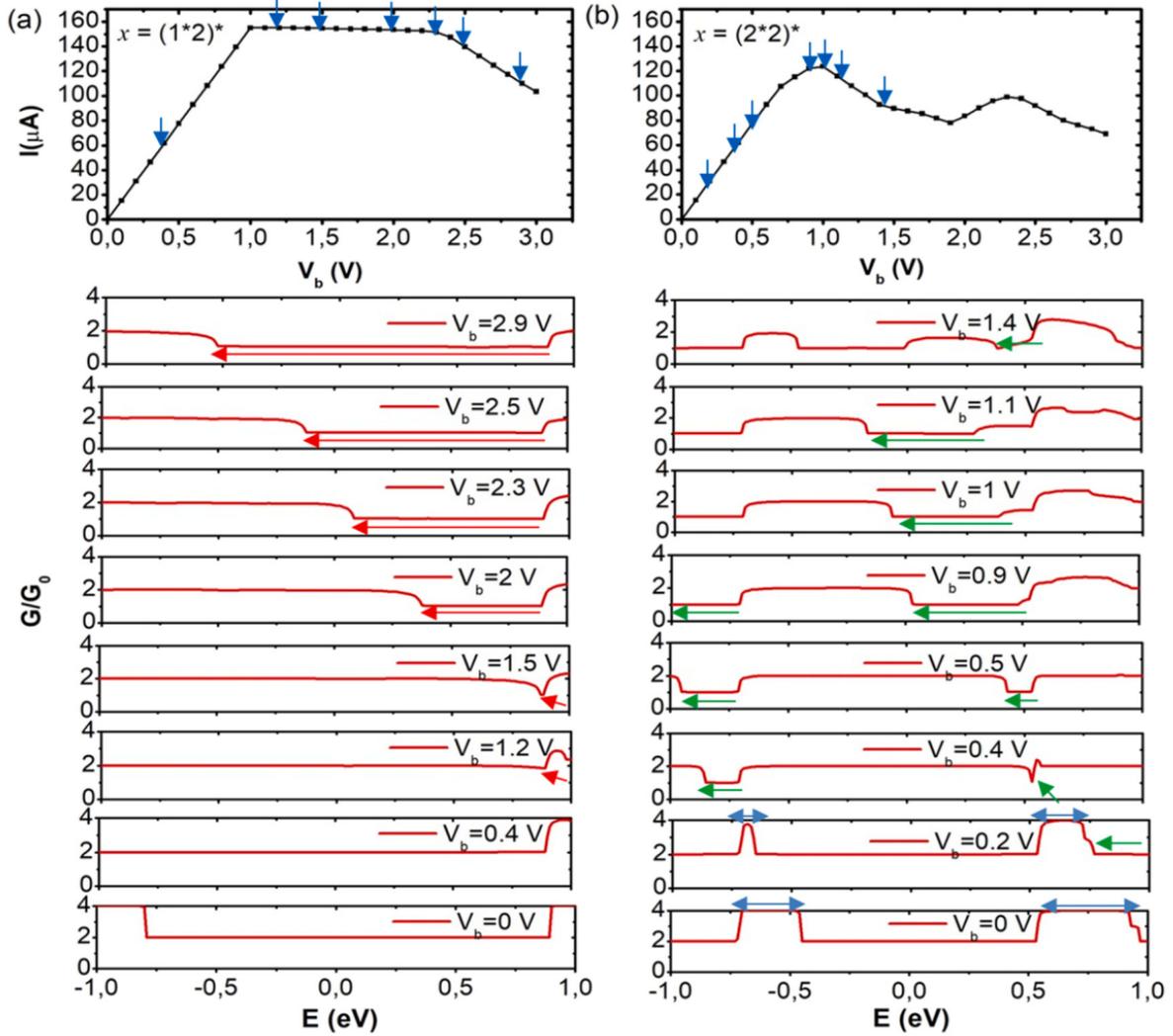


Figure 3.26: Caractéristiques I-V avec (a) le régime de saturation, (b) le régime RDN. Les flèches horizontales dans le $T(E, V_b)$ associé indiquent les effets de confinement des états quasi-liés induits par la tension de polarisation. Des creux quantiques deviennent visibles $V_b = 1.2\text{V}$ et $V_b = 0.4\text{V}$ pour les structures $x = (1*2)^*$ et $x = (2*2)^*$ respectivement.

L'allure des caractéristique I-V de la structure $x = (1*2)^*$ est représentée sur la Figure 3.26 (a). Celle-ci se décompose du trois régimes :

- Un régime Ohmique parfait dans le domaine $[0\text{ V} ; 1\text{ V}]$: Ce régime coïncide avec le comportement Ohmique du nanotube de carbone armchair propre. $T(E, V_b = 0\text{V})$ montre la disponibilité de 2 canaux de transmission parfaits au niveau de Fermi et de 4 canaux de transmission parfaits en dessous de la singularités de Van Hove inférieures (au-delà de la singularité de Van Hove supérieure) située à $E = -0.8\text{ eV}$ et ($E = 0.9\text{ eV}$). Pour des faibles valeurs de V_b , les états localisés induits par

la tension appliquée se situent principalement à $E < -0,8$ eV, et ne présentent aucun impact sur le coefficient de transmission autour de E_F .

- Un régime de saturation commence à s’installer à $V_b = 1V$. Le coefficient de transmission montre un canal de transmission rompu à $E = 0.9$ eV ($G = 3G_0$) et l’apparition d’états quasi-liés induits par la tension appliquée sur le plateau de conductance principal à $E = 0.9$ eV, par la présence d’une légère diminution qui se manifeste sous la forme d’un creux quantique (quantum dip) dans le plateau de conductance. En augmentant la tension de polarisation V_b , la profondeur de ce creux diminue jusqu’à $G = 1G_0$ et s’élargit vers le niveau de Fermi, entraînant ainsi une perte d’un quantum de conductance G_0 dans la bande permise principale.
- Le régime de saturation se termine à $V_b = 2.4V$. Cela coïncide avec l’alignement des états quasi-liés localisés induits par la tension appliquée dans le plateau principal de conductance avec le niveau de Fermi. La situation de désalignement engendre la présence d’un régime RDN.

Au contraire, la structure $x = (2 * 2)^*$ présente des fluctuations de courant dans la réponse I-V (Figure 3.26 (b)). La principale différence vient de la largeur des bandes permises dans la structure de bandes à l’équilibre thermodynamique. En fait, les bandes permises associées sont plus étroites et par conséquent elles sont plus vulnérables aux effets néfastes de la tension appliquée :

- À faible valeurs de tension appliquée $0V < V_b < 1V$: la réponse I-V s’écarte du comportement Ohmique à $V_b = 0,4V$ avec l’apparition d’une légère atténuation de conductance proche de la singularité supérieure de Van-Hove correspondante.
- À valeurs de tension appliquée plus élevées $1V < V_b < 3V$ et avec la disponibilité d’une bande permise plus étroite, le niveau de Fermi subit de manière significative les effets de confinement des canaux rompus induits par la tension de polarisation.

Dans le même contexte, nous examinons également le courant de liaison résultant pour les deux structures $x = (1 * 2)^*$ et $x = (2 * 2)^*$, comme illustré sur la Figure 3.27 (a) et (b) respectivement. La direction des courants des liaisons locales est indiquée par des vecteurs (des flèches jaunes) sur le dispositif associé.

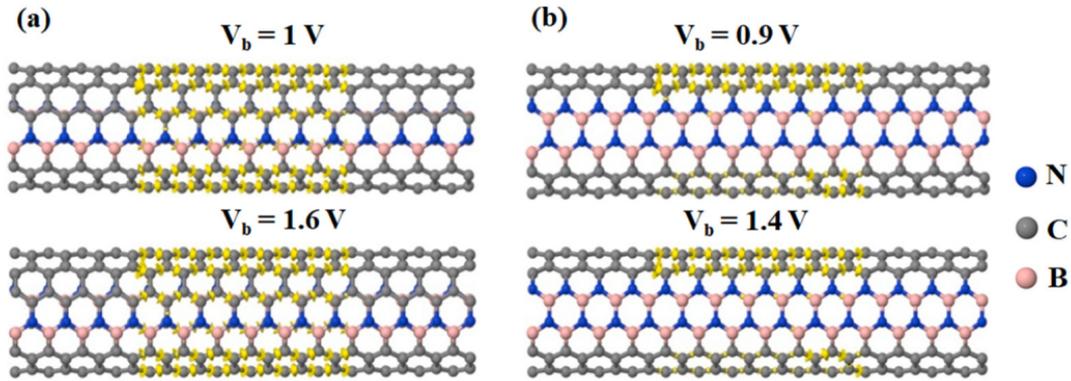


Figure 3.27: Les courants des liaisons en fonction de tension de polarisation pour deux régimes : (a) régime de saturation pour $x = (1 * 2)^*$, (b) régime RDN pour $x = (2 * 2)^*$. Les courants des liaisons sont illustrés par des vecteurs jaunes sur chaque site atomique de l'élément du dispositif.

Dans la structure $x = (1 * 2)^*$, les courants de liaison à $V_b = 1,0V$ et $V_b = 1,6V$ sont identifiés en régime de saturation. Ceux-ci montrent l'existence des d'ondes électroniques dans tous les segments carbone (Figure 3.27 (a)). Cependant, pour la structure $x = (2 * 2)^*$, les courants sont identifiés en régime RDN et ceux-ci sont accompagnés par des flux locaux qui ne conquièrent que les segments de carbone à interfaces C-N, comme segments préférentiels pour le transport électronique (voir la Figure 3.27 (b)).

Un tel phénomène pour $x = (2 * 2)^*$ a été rapporté par Z. Zhang [101] et récemment confirmé par X. Xu [83], sur des hétéronanotubes (6,6) C-BNNT formés par des lignes zigzag hélicoïdales BN (Figure 3.28).

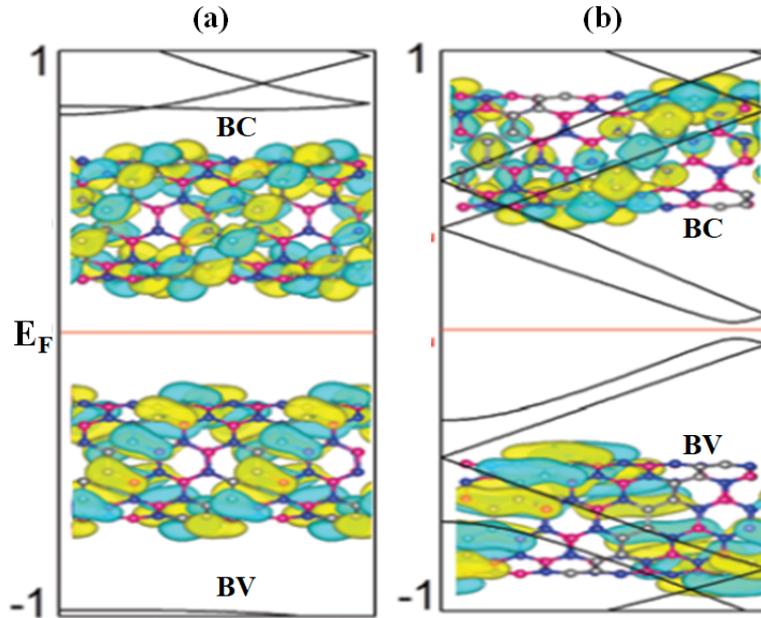


Figure 3.28: Structure de bandes d'énergie et les états d'interface localisés projetés sur le MBV et le MBC : (a) pour une structure hélicoïdale parallèle $x = (2 * 2)$, (b) pour une structure hélicoïdale antiparallèle $x = (2 * 2)^*$. Les fonctions d'ondes chirales sont illustrées en couleur jaune et verte [83].

En effet, la rupture de la symétrie de rotation dans une orientation antiparallèle induira une succession alternée des segments de carbone à interfaces uniques C-B puis C-N au lieu des segments de carbone réguliers à interfaces simultanées C-B /C-N. Pour ces hétéronanotubes à orientation antiparallèle, les distributions électroniques des états permis au minimum de la bande de conduction (MBC) et au maximum de la bande de valence (MBV) ont été analysés : les états de MBC sont principalement situés sur les segments de carbone à interface C-N alors que les états de MBV se concentrent autour des segments de carbone à interfaces C-B. En conséquence, le porteur de charges est susceptible d'exister sur son segment de carbone préférentiel conformément au type d'interface qui lui correspondra. Un comportement aussi sélectif pour le porteur de charge dans la direction transversale est synonyme de l'existence d'une onde chirale (ou d'un canal de transmission chiral) dépendant intimement de l'évolution spatiale des lignes BN le long du milieu de propagation (Figure 3.28 (b)). Ainsi pour une géométrie à lignes BN hélicoïdales, la fonction d'onde suit l'évolution spatiale d'une hélice et produit en conséquence une fonction d'onde chirale.

Ce résultat est donc similaire au cas $x = (2 * 2)^*$ de notre travail. A ceci s'ensuit un régime de transmission favorisant les fluctuations du courant et l'apparition de la RDN.

Par ailleurs et dans les mêmes circonstances d'orientation antiparallèle, le régime RDN synonyme d'interférences quantiques est rompu pour le cas $x = (1 * 2)^*$. Cette rupture est accompagnée d'un régime de saturation pour le courant I (largement justifiable par le comportement de la fonction de transmission $T(E, V_b)$, mais dans lequel il n'y a plus d'interfaces C-N ou C-B préférentielles, telles que représentées sur la Figure 3.27 (a).

Ainsi, nous pensons que le fait de considérer un nombre impair sur la taille du segment BN revient à imposer la même contrainte sur la taille du segment C-C correspondant. Or, une telle situation ne favorisant pas la préservation de la symétrie de rotation dans le nanotube hôte de carbone, pousse la structure à réagir de manière très inhabituelle en présentant un régime de saturation. (Dans la direction transversale, le motif « complet » étant constitué de 4 sites, les segments C-C en devraient contenir qu'un nombre paire de C-C pour rester cohérents dans la structures BNCNT).

Ce comportement inusuel nécessite ainsi l'ouverture de nouvelles perspectives pour investiguer ce genre de matériaux.

3.4 Conclusion

À travers l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité associée au modèle de liaisons fortes (DFTB), notre étude s'est focalisée sur les propriétés de transport électronique dans les hétéronanotubes BNC de type armchair. Deux géométries en lignes de BN ont été considérées : une géométrie verticale, en configurations verticale et verticale opposée, et une géométrie horizontale selon des configurations en mono segments et en multi segments BN respectivement. Les orientations parallèle et antiparallèle ont été discutées pour chacune des géométries.

Dans le cas de la géométrie verticale, nos résultats révèlent :

- Trois types de comportements pour les effets de rétrodiffusion sont identifiés dans la structure double période parfaite (structure indiscernable $(BN)C_x(BN)C_x$ de référence) : type 1, type 2 et type 3, suivant une séquence régulière déterministe selon $x = 3m + 1$, $x = 3m + 2$ et $x = 3m$ respectivement. Une corrélation a été établie entre la structure de bandes d'énergie et l'allure du coefficient de transmission du motif concerné.
- L'étude des propriétés de transmission des structures binaires verticales discernables dans le cas d'une orientation antiparallèle des lignes BN génèrent une autre séquence régulière de trois types universels : type 2, type 3 et type 1, selon $x = 3m$, $x = 3m + 1$ et $x = 3m + 2$ respectivement.
- L'étude des propriétés de transmission des structures verticales opposées dans le cas d'une orientation parallèle génèrent une séquence régulière de trois types universels : type 3, type 1 et type 2, dépend de la valeur de $x' = x + 2$ est un multiple de 3 ou non, tel que $x' = 3m + 2$, $x' = 3m$ et $x' = 3m + 1$ respectivement.
- L'étude des propriétés de transmission des structures verticales opposées dans le cas d'une orientation antiparallèle redéfinie une autre séquence de trois types universels lié aux effets de rétrodiffusion conformément à l'ordre : type 1, type 2, type 3 répondant à $x = 3m + 1$, $x = 3m + 2$ et $x = 3m$ respectivement.
- La phase parallèle pour la supercellule binaire en configuration verticale ou verticale opposée se révèle la plus stable énergétiquement. En revanche, pour une distance de séparation plus grande entre les deux lignes BN verticales ($x > 2$), l'interaction entre les motifs BN diminue. Par conséquent, aucune préférence sur la stabilité énergétique ne peut être sensiblement enregistrée entre les deux phases d'orientations différentes.

Dans le cas de la géométrie horizontale, nos résultats révèlent :

- Avec l’augmentation de la taille du mono segment, les valeurs de tension de seuil plus élevées sont obtenues dans les caractéristiques I-V. Ces valeurs sont confirmées avec les valeurs de la largeur de la bande interdite associée à chaque motif à l’équilibre thermodynamique $V_b = 0$ V.
- Dans la configuration parallèle, les structures multi segments favorisent l’ouverture de la bande interdite et défavorisent le passage du courant électrique.
- En présence d’une tension de polarisation croissante, les situations d’alignement et de désalignement avec le niveau de Fermi des états quantiques induits par la polarisation, sont à l’origine des fluctuations du courant. Ceci est intimement lié à la largeur de la bande permise à laquelle appartient le niveau de Fermi.
- Dans les configurations antiparallèles : Deux comportements du courant sont rapportés pour des valeurs de polarisation élevées : un régime RDN conventionnel et un régime de saturation inhabituel selon la taille paire ou impaire du segment BN.
- Les flux électroniques se propagent à travers tous les segments C-C dans le régime de saturation, tandis que dans un régime de résistance différentielle négative, les ondes de transmission choisissent uniquement les segments C-C à interfaces C-N comme des segments de transmission préférentiels. Ce comportement est corrélé à la préservation de la symétrie de rotation dans la structure hôte (x impaire et x paire respectivement).

Conclusion Générale

Les nanotubes de carbone (CNT) sont des structures tubulaires nanométriques à base d'atomes de carbone. Celles-ci sont dotées de propriétés intéressantes, notamment dans le domaine électronique ce qui suscite un intérêt considérable pour leurs applications potentielles. Ses propriétés structurales sont déterminées uniquement par leurs chiralités, caractérisées par deux nombres entiers (n, m) désignés comme nombres chiraux. Lorsque n est égal à m , le nanotube est classifié dans la catégorie "armchair". Ce type présente des propriétés métalliques au niveau de Fermi indépendamment du diamètre du nanotube. Ce matériau est caractérisé par une périodicité spatiale égale à 2.45 Å et un nombre d'atomes dans la cellule élémentaire égal à $4n$. De plus, le diamètre du nanotube étant lié au module du vecteur d'onde chiral, celui-ci devient un paramètre ajustable en fonction du nombre chiral n et décidera de la section caractérisant le nanotube de carbone.

En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité associée au modèle de liaisons fortes (DFTB), nous avons examiné les propriétés de transport électronique pour les hétéronanotubes BNCNT de type armchair. Nous avons pris en compte les configurations périodiques des lignes BN disposées par substitution à l'intérieur du nanotube de carbone hôte à travers une géométrie verticale et une géométrie horizontale. Dans chaque géométrie, nous avons examiné des configurations et puis considéré l'effet de l'orientation antiparallèle des lignes de BN, tel qu'introduit par H.P. Xiao et al. (2013). Ce type de disposition confère une capacité supplémentaire pour moduler les propriétés physiques de ces structures à l'échelle quantique, en brisant la symétrie interne du nanotube dans la direction circulaire.

En géométrie verticale, selon le nombre ' x ' de cellules hôtes séparant deux lignes BN verticales, trois types de rétrodiffusions quantiques ont été démontrés sur la cellule binaire parfaite (indiscernable) par la corrélation de la structure de bandes d'énergie et le coefficient de transmission du motif concerné. La structure binaire indiscernable $(BN)C_x(BN)C_x$ étant exclusivement semi-conductrice, ces effets se manifesteront au-

dessous et au-dessus du niveau de Fermi sur les formations de la bande de valence et de la bande de conduction correspondantes de part et d'autre de la bande interdite.

Une cellule binaire discernable est considérée en rompant la symétrie de translation et/ou la symétrie de rotation au niveau du second motif. Les trois types de rétrodiffusion quantiques persistent mais se présentent en séquences différentes en fonction du motif considéré, selon la variable ' x ' séparant les deux éléments BN verticaux diffuseurs. Pour les cellules indiscernables, seules les configurations antiparallèles favorisent la fermeture de la bande interdite et une identité semi métalliques pour ce genre de matériaux.

Du point de vue de stabilité énergétique, la supercellule binaire indiscernable parfaite semble être énergétiquement la structure la plus stable. En revanche, pour un nombre x grand séparant les deux lignes BN verticales, les phases parallèles et antiparallèles peuvent coexister dans des phases mixtes.

Les supercellules binaires discernables offrent plus de possibilité de contrôler les propriétés de transport électronique en ajustant convenablement les paramètres structurels et géométriques intrinsèques aux atomes C et BN à l'intérieur de l'hétéronanotube. En conséquence, les hétéronanotubes binaires discernables peuvent être considérés comme des candidats intéressants pour introduire l'effet du désordre structurel dans ce genre de dispositifs électroniques.

D'autre part, en géométrie horizontale, les hétéronanotubes BNCNT peuvent être considérés en mono segments ou en multi segments BN. Notre étude révèle une tension de seuil de plus en plus élevée dans les réponses I-V correspondant aux structures mono segments à tailles croissantes et aux structures multi segments parallèles favorisant le nombre croissant de mini segments diffuseurs. L'ordre de grandeur de la tension du seuil correspondant à la valeur de la largeur de la bande interdite telle que rapportée dans le cas de l'équilibre thermodynamique.

Les configurations multi segments antiparallèles présentent un comportement Ohmique aux faibles valeurs de polarisation. Par ailleurs, deux comportements distinguent les caractéristiques I-V pour des valeurs de polarisation plus élevées : le régime RDN conventionnel et un régime de saturation inhabituel.

Les ondes de transmission associées au régime RDN occupent uniquement les segments C-C situés entre les interfaces C-N. Cette préférence découle de la présence des fonctions

d'ondes chirales le long de l'évolution spatiale de ces segments le long de l'axe du tube. En revanche, dans le régime de saturation, les courants de liaisons associés montrent des flux électroniques s'y propageant à travers tous les segments C-C, sans aucune distinction par rapport au type d'interfaces C-N ou C-B.

Ce constat ouvre non seulement des perspectives pour la compréhension plus approfondie de ces phénomènes mais aussi une voie prometteuse en termes d'application sur de futurs dispositifs nanoélectroniques à hétérojonction tels que les transistors, les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes (LED). La compréhension du comportement de ces porteurs de charges en régime de saturation reste cruciale afin de maîtriser les propriétés de transport dans ces dispositifs et les améliorer. Nos résultats peuvent constituer une source d'inspiration pour les chercheurs souhaitant investir des matériaux dont les fonctions d'ondes sont chirales.

Bibliographie

- [1] M. I. Katsnelson, “Graphene : carbon in two dimensions,” *Materials today*, vol. 10, no. 1-2, pp. 20–27, 2007.
- [2] R. E. Smalley, Y. Li, V. C. Moore, B. K. Price, R. Colorado, H. K. Schmidt, R. H. Hauge, A. R. Barron, and J. M. Tour, “Single wall carbon nanotube amplification : En route to a type-specific growth mechanism,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 49, pp. 15824–15829, 2006.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [4] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [5] S. B. Sinnott and R. Andrews, “Carbon nanotubes : synthesis, properties, and applications,” *Critical reviews in solid state and materials sciences*, vol. 26, no. 3, pp. 145–249, 2001.
- [6] B. Hourahine, B. Aradi, V. Blum, F. Bonafé, A. Buccheri, C. Camacho, C. Cevallos, M. Deshayé, T. Dumitrică, A. Dominguez, *et al.*, “Dftb+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations,” *The Journal of chemical physics*, vol. 152, no. 12, 2020.
- [7] A. Khemissi and H. Khalfoun, “Stability and electronic transport properties for discernible binary (bn) cx armchair heteronanotubes,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 312, p. 123200, 2022.
- [8] A. Khemissi and H. Khalfoun, “The electronic transport properties of armchair carbon nanotubes with single and multiple horizontal boron-nitride lines : Unusual effects of high bias voltage on iv characteristics,” *Diamond and Related Materials*, vol. 140, p. 110436, 2023.
- [9] H. Xiao, C. He, C. Zhang, L. Sun, P. Zhou, and J. Zhong, “Stability, electronic structures and transport properties of armchair (10, 10) bn/c nanotubes,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 200, pp. 294–298, 2013.

- [10] A. Zaitsev, M. Prelas, G. Popovici, and L. Bigelow, “Handbook of industrial diamonds and diamond films,” *Prelas, M., Popovici, G., Bigelow, L., Eds*, pp. 227–376, 1998.
- [11] B. T. Kelly, “Physics of graphite,” 1981.
- [12] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60 : Buckminsterfullerene,” *nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, 1985.
- [13] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, 1993.
- [14] Y. Almadori, *Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets : étude du confinement de molécules photo-actives et intercalation de rubidium*. PhD thesis, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2013.
- [15] M. Sammalkorpi, A. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, and K. Kaski, “Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 24, p. 245416, 2004.
- [16] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. Thomson, A. Kulik, L. Forro, W. Benoit, and L. Zuppiroli, “Mechanical properties of carbon nanotubes,” *Applied Physics A*, vol. 69, pp. 255–260, 1999.
- [17] J. A. Schwarz, C. I. Contescu, and K. Putyera, *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, vol. 5. CRC press, 2004.
- [18] Z. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. Zhang, G. Wen, G. Li, J. Wang, C. T. Chan, and P. Sheng, “Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes,” *Science*, vol. 292, no. 5526, pp. 2462–2465, 2001.
- [19] M. Kociak, A. Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. Volkov, L. Vaccarini, and H. Bouchiat, “Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes,” *Physical review letters*, vol. 86, no. 11, p. 2416, 2001.
- [20] M. C. Hersam, “Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes,” *Nature nanotechnology*, vol. 3, no. 7, pp. 387–394, 2008.
- [21] H.-S. P. Wong and D. Akinwande, *Carbon nanotube and graphene device physics*. Cambridge University Press, 2011.
- [22] L. E. F. Torres, S. Roche, and J.-C. Charlier, *Introduction to graphene-based nanomaterials : from electronic structure to quantum transport*. Cambridge University Press, 2014.

- [23] F. De Angelis, S. Fantacci, and A. Sgamellotti, "An integrated computational tool for the study of the optical properties of nanoscale devices : application to solar cells and molecular wires," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 117, pp. 1093–1104, 2007.
- [24] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and R. Saito, *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific, 1998.
- [25] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009.
- [26] P. R. Wallace, "The band theory of graphite," *Physical review*, vol. 71, no. 9, p. 622, 1947.
- [27] F. Spiegelman, N. Tarrat, J. Cuny, L. Dontot, E. Posenitskiy, C. Martí, A. Simon, and M. Rapacioli, "Density-functional tight-binding : basic concepts and applications to molecules and clusters," *Advances in physics : X*, vol. 5, no. 1, p. 1710252, 2020.
- [28] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejon, "Tight-binding description of graphene," *Physical Review B*, vol. 66, no. 3, p. 035412, 2002.
- [29] J.-N. Fuchs, M. O. Goerbig, and B. Plaçais, "Le graphène-quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon," *Reflets de la physique*, no. 25, pp. 4–9, 2011.
- [30] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund, and A. Rao, *Carbon nanotubes*. Springer, 2000.
- [31] E. D. Minot, *Tuning the band structure of carbon nanotubes*. Cornell University, 2004.
- [32] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes : their properties and applications*. Elsevier, 1996.
- [33] V. N. Popov, "Carbon nanotubes : properties and application," *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 43, no. 3, pp. 61–102, 2004.
- [34] N. Hamada, S.-i. Sawada, and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules," *Physical review letters*, vol. 68, no. 10, p. 1579, 1992.
- [35] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Carbon fibers based on c 60 and their symmetry," *Physical Review B*, vol. 45, no. 11, p. 6234, 1992.
- [36] T. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, "Single-wall carbon nanotube films," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 1, pp. 175–178, 2003.

- [37] C. M. Wang, Y. Zhang, Y. Xiang, and J. Reddy, "Recent studies on buckling of carbon nanotubes," 2010.
- [38] C. Thomsen and S. Reich, "Raman scattering in carbon nanotubes," *Light Scattering in Solid IX*, pp. 115–234, 2007.
- [39] J.-C. Charlier, X. Blase, and S. Roche, "Electronic and transport properties of nanotubes," *Reviews of modern physics*, vol. 79, no. 2, p. 677, 2007.
- [40] J. Mintmire and C. White, "Universal density of states for carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 12, p. 2506, 1998.
- [41] Q.-L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, and R. E. Smalley, "Reactivity of large carbon clusters : spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 4, pp. 525–528, 1986.
- [42] J. P. Gore and A. Sane, "Flame synthesis of carbon nanotubes," *Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications*, vol. 1, p. 16801, 2011.
- [43] M. Kumar and Y. Ando, "Chemical vapor deposition of carbon nanotubes : a review on growth mechanism and mass production," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 10, no. 6, pp. 3739–3758, 2010.
- [44] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert, and R. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization," *Chemical Physics Letters*, vol. 243, no. 1, pp. 49–54, 1995.
- [45] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, and S. W. Joo, "Carbon nanotubes : properties, synthesis, purification, and medical applications," *Nanoscale research letters*, vol. 9, pp. 1–13, 2014.
- [46] A. F. Oliveira, G. Seifert, T. Heine, and H. A. Duarte, "Density-functional based tight-binding : an approximate dft method," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 20, pp. 1193–1205, 2009.
- [47] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, "Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties," *Physical Review B*, vol. 58, no. 11, p. 7260, 1998.
- [48] N. Argaman and G. Makov, "Density functional theory : An introduction," *American Journal of Physics*, vol. 68, no. 1, pp. 69–79, 2000.

- [49] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, pp. 89–110, Cambridge university press, 1928.
- [50] J. C. Slater, “A simplification of the hartree-fock method,” *Physical review*, vol. 81, no. 3, p. 385, 1951.
- [51] J. M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, and O. Grechnev, *Full-Potential Electronic Structure Method : energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory*, vol. 167. Springer Science & Business Media, 2010.
- [52] E. Engel, *Density functional theory*. Springer, 2011.
- [53] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [54] R. M. Martin, *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [55] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [56] B. Tong and L. Sham, “Application of a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms,” *Physical Review*, vol. 144, no. 1, p. 1, 1966.
- [57] J. J. Kranz, M. Elstner, B. Aradi, T. Frauenheim, V. Lutsker, A. D. Garcia, and T. A. Niehaus, “Time-dependent extension of the long-range corrected density functional based tight-binding method,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, no. 4, pp. 1737–1747, 2017.
- [58] L. F. Oliveira, N. Tarrat, J. Cuny, J. Morillo, D. Lemoine, F. Spiegelman, and M. Rapacioli, “Benchmarking density functional based tight-binding for silver and gold materials : from small clusters to bulk,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 120, no. 42, pp. 8469–8483, 2016.
- [59] G. Seifert, “Tight-binding density functional theory : an approximate kohn- sham dft scheme,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 26, pp. 5609–5613, 2007.
- [60] C. Goringe, D. Bowler, and E. Hernandez, “Tight-binding modelling of materials,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 60, no. 12, p. 1447, 1997.
- [61] J. C. Slater and G. F. Koster, “Simplified lcao method for the periodic potential problem,” *Physical review*, vol. 94, no. 6, p. 1498, 1954.
- [62] P. Koskinen and V. Mäkinen, “Density-functional tight-binding for beginners,” *Computational Materials Science*, vol. 47, no. 1, pp. 237–253, 2009.

- [63] W. M. C. Foulkes and R. Haydock, “Tight-binding models and density-functional theory,” *Physical review B*, vol. 39, no. 17, p. 12520, 1989.
- [64] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Köhler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. Di Carlo, and S. Suhai, “Atomistic simulations of complex materials : ground-state and excited-state properties,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 3015, 2002.
- [65] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, “Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory : Application to carbon,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 19, p. 12947, 1995.
- [66] G. Seifert, D. Porezag, and T. Frauenheim, “Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified lcao-dft-lda scheme,” *International journal of quantum chemistry*, vol. 58, no. 2, pp. 185–192, 1996.
- [67] M. Elstner, “Scc-dftb : what is the proper degree of self-consistency?,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 26, pp. 5614–5621, 2007.
- [68] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, and R. Scholz, “A self-consistent charge density-functional based tight-binding method for predictive materials simulations in physics, chemistry and biology,” *physica status solidi (b)*, vol. 217, no. 1, pp. 41–62, 2000.
- [69] F. Tabatabaeikahangi, *A theoretical study of thermoelectric efficiency and cooling power in organic molecular junctions*. PhD thesis, Université de Lyon, 2021.
- [70] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- [71] M. B. Nardelli, “Electronic transport in extended systems : Application to carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 60, no. 11, p. 7828, 1999.
- [72] H. Khalfoun, *étude des propriétés des hamiltoniens unidimensionnels aléatoires. Application au cas dimer*. PhD thesis, Thèse de Doctorat Es-Sciences (option : physique théorique). Université tlemcen, 2010.
- [73] R. Landauer, “Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices,” *Philosophical magazine*, vol. 21, no. 172, pp. 863–867, 1970.
- [74] M. Buttiker, “Symmetry of electrical conduction,” *IBM Journal of Research and Development*, vol. 32, no. 3, pp. 317–334, 1988.
- [75] D. Ferry and S. M. Goodnick, *Transport in nanostructures*. No. 6, Cambridge university press, 1999.
- [76] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, “Large-scale synthesis of carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 358, no. 6383, pp. 220–222, 1992.

- [77] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes," *Europhysics Letters*, vol. 28, no. 5, p. 335, 1994.
- [78] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, and C. Zhi, "Boron nitride nanotubes and nanosheets," *ACS nano*, vol. 4, no. 6, pp. 2979–2993, 2010.
- [79] R. Arenal, X. Blase, and A. Loiseau, "Boron-nitride and boron-carbonitride nanotubes : synthesis, characterization and theory," *Advances in Physics*, vol. 59, no. 2, pp. 101–179, 2010.
- [80] Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N. G. Chopra, X. Blase, Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, and R. Gronsky, "Synthesis of b x c y n z nanotubules," *Physical Review B*, vol. 51, no. 16, p. 11229, 1995.
- [81] C. S. Kim, S. M. Jeong, W. H. Koo, H. K. Baik, S.-J. Lee, and K. M. Song, "Synthesis of b–c–n nanotubes by means of gas arc discharge with a rotating anode," *Materials Letters*, vol. 58, no. 22-23, pp. 2878–2881, 2004.
- [82] W. An and C. H. Turner, "Linking carbon and boron-nitride nanotubes : heterojunction energetics and band gap tuning," *the Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 15, pp. 2269–2273, 2010.
- [83] X. Xu, Y. Wei, B. Liu, W. Li, G. Zhang, Y. Jiang, W. Q. Tian, and L. Liu, "Chiral heteronanotubes : arrangement-dominated chiral interface states and conductivities," *Nanoscale*, vol. 11, no. 18, pp. 8699–8705, 2019.
- [84] M. Machado, T. Kar, and P. Piquini, "The influence of the stacking orientation of c and bn stripes in the structure, energetics, and electronic properties of bc2n nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 20, p. 205706, 2011.
- [85] J. P. Guedes, F. de Brito Mota, S. Azevedo, and C. M. C. de Castilho, "Structure, energetic stability and tunable electronic properties of [b. sub. x][c. sub. y][n. sub. z] armchair nanotubes : a theoretical study on the influence of diameter and local carbon concentration," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 88, no. 9, 2015.
- [86] L. Britnell, R. Gorbachev, A. Geim, L. Ponomarenko, A. Mishchenko, M. Greenaway, T. Fromhold, K. Novoselov, and L. Eaves, "Resonant tunnelling and negative differential conductance in graphene transistors," *Nature communications*, vol. 4, no. 1, p. 1794, 2013.
- [87] V. Mitin, D. I. Sementsov, and N. Vagidov, "Quantum mechanics for nanostructures," *MRS Bulletin*, vol. 37, p. 531, 2010.

- [88] A. Joshi and C. Ramachandran, “High-bias negative differential resistance effect in pure, doped and co-doped carbon nanotubes connected to boron nitride nanotubes,” *Physica E : Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 113, pp. 1–7, 2019.
- [89] Q.-H. Wu, P. Zhao, and D.-S. Liu, “Low bias negative differential resistance behavior in carbon/boron nitride nanotube heterostructures,” *Chinese Physics Letters*, vol. 30, no. 10, p. 107304, 2013.
- [90] A. Pecchia and A. Di Carlo, “Atomistic theory of transport in organic and inorganic nanostructures,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 67, no. 8, p. 1497, 2004.
- [91] A. Pecchia, G. Penazzi, L. Salvucci, and A. Di Carlo, “Non-equilibrium green’s functions in density functional tight binding : method and applications,” *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 6, p. 065022, 2008.
- [92] L. M. Sandonas, G. Cuba-Supanta, R. Gutierrez, C. V. Landauro, J. Rojas-Tapia, and G. Cuniberti, “Doping engineering of thermoelectric transport in bnc hetero-nanotubes,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 4, pp. 1904–1911, 2019.
- [93] H. Khalfoun, P. Lambin, and L. Henrard, “Long-range resonant effects on electronic transport of nitrogen-doped carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 4, p. 045407, 2014.
- [94] N. Saikia and R. C. Deka, “First principles study on the boron–nitrogen domains segregated within (5, 5) and (8, 0) single-wall carbon nanotubes : Formation energy, electronic structure and reactivity,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 996, pp. 11–20, 2012.
- [95] A. R. Juárez, E. C. Anota, H. H. Cocolletzi, J. S. Ramírez, and M. Castro, “Stability and electronic properties of armchair boron nitride/carbon nanotubes,” *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 25, no. 12, pp. 716–725, 2017.
- [96] Y. Venkateswara, S. Gupta, S. S. Samatham, M. R. Varma, K. Suresh, A. Alam, *et al.*, “Competing magnetic and spin-gapless semiconducting behavior in fully compensated ferrimagnetic crvtial : Theory and experiment,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 5, p. 054407, 2018.
- [97] P. Harrison and A. Valavanis, *Quantum wells, wires and dots : theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures*. John Wiley & Sons, 2016.
- [98] M. Wang, X. Li, Y. Li, X. Zuo, D. Li, B. Cui, and D.-S. Liu, “Impact of interface types on spin transport in heterostructures of graphene/hexagonal boron-nitride nanoribbons,” *Organic Electronics*, vol. 58, pp. 63–68, 2018.

- [99] J. H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors : an introduction*. Cambridge university press, 1998.
- [100] H. Tsuyuki, T. Shiibashi, S. Sakamoto, and M. Tomiya, “Effects of substitutional doping in electronic transport properties of carbon nanotubes,” *International Journal of Modern Physics B*, vol. 27, no. 26, p. 1350157, 2013.
- [101] Z.-Y. Zhang, C. Miao, and W. Guo, “Nano-solenoid : Helicoid carbon–boron nitride hetero-nanotube,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 23, pp. 11902–11909, 2013.