

**République Algérienne démocratique et populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**  
**UNVIERSITE DE Saad Dahleb BLIDA I**



**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de master en physique des matériaux  
Option : physique des matériaux  
Laboratoire : LASICOM

Thème :

**Etude des propriétés structurales et électroniques des nanotubes Nitrure de Bore non dopé et dopé Fe**

**Présenté Par :**  
**Babouri Hadjer Rayene**

Soutenus le 24/11/2021 devant le jury composé de

<b>Mr. Derbal Mourad</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ.Blida1</b>	<b>Président</b>
<b>Mr Bellal Rachid</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ.Blida1</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mme. Bouamra Faiza</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ.Blida1</b>	<b>Promotrice</b>

Blida 1- 2020/2021

## **Remerciements**

Je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Au terme de ce travail qui a été effectué dans le Laboratoire LASICOM du département de Physique, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma promotrice Mme F. BOUAMRA, je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

J'aimerais exprimer ma gratitude aux membres de jury, Monsieur. R. BELLAL et Monsieur M. DERBAL pour avoir accepté de juger mon travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants et les professeurs du laboratoire LASICOM, qui ont contribué à ma formation.

Que toutes les personnes qui ont rendu mon travail de recherche et de documentation plus agréable puissent trouver ici ma gratitude, particulièrement : Mme N. BOUCHELAREM.

Sans eux tous, et d'autres qu'on oublie injustement, ce mémoire n'aurait, sans doute, jamais abouti.

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à ma très chère mère et mon cher père  
pour ces sacrifices, son accompagnement et son soutien le  
long de mon parcours.*

*À toutes ma famille pour son amour.*

*À ma cousine Ihssène pour son soutien.*

*À mes amies*

## **Symboles et abréviations**

<b>B</b>	<b>B3LYP</b>	Becke à 3 paramètres Lee-Yang et Par.
	<b>BC</b>	Bande de conduction.
	<b>BNNT</b>	Boron Nitride NanoTube (Nanotube Nitrure de Bore).
	<b>BS</b>	Basis Set
	<b>BV</b>	Bande de valence.
<b>C</b>	<b>CBM</b>	Conduction Band Minimum (minimum de la bande de conduction).
	<b>CNT</b>	Carbon NanoTube (nanotube de carbon).
	<b>CVD</b>	Chemical vapor deposition (méthode de dépôt chimique en phase vapeur)
<b>D</b>	<b>DFT</b>	Density Functional Theory.
	<b>DOS</b>	Density Of State.
<b>E</b>	<b>E<sub>g</sub></b>	Energie de gap.
<b>F</b>	<b>FBZ</b>	First Brillouin Zone.
	<b>FBZI</b>	First Brillouin Zone Irrudictible.
	<b>Fe-BNNT</b>	Nanotube Nitrure de Bore dopé Fe (Fer)
<b>G</b>	<b>GTO</b>	Gaussian Type atomic Orbital.
<b>H</b>	<b>HF</b>	Hartree-Fock.
	<b>HK</b>	Hohenberg-Kohn.
	<b>h-BNNT</b>	Nanotube Nitrure de Bore hexagonal
<b>K</b>	<b>KS</b>	Kohn-Sham.
<b>L</b>	<b>LCAO</b>	Linear Combination Of Atomic Orbital.
	<b>LDA</b>	Local Density Approximation.
	<b>LDOS</b>	Layer Density Of State.
<b>M</b>	<b>MW-BNNT</b>	Multi Wall Boron Nitride NanoTube (nanotube Nitrure de Bore multi-paroi).

<b>N</b>	<b>NT</b>	NanoTube.
	<b>NTs</b>	NanoTubes.
<b>O</b>	<b>OA</b>	Orbitale Atomique.
	<b>OC</b>	Orbitale Cristallin.
	<b>OM</b>	Orbitale Moléculaire.
<b>P</b>	<b>PDOS</b>	Partial Density Of State.
<b>R</b>	<b>R.D</b>	Réseau Direct
	<b>R.R</b>	Réseau Réciproque
<b>S</b>	<b>SCF</b>	Self Consistent Field.
	<b>STO</b>	Slater Type atomic Orbital.
	<b>SW-BNNT</b>	Single-Wall Boron Nitride NanoTube (nanotube Nitrure de Bore mono-paroi).
	<b>SWCNT</b>	Single-Wall Carbon NanoTube (nanotube de Carbon mono-paroi).
<b>T</b>	<b>TM</b>	Transition Metals (les métaux de transition).
	<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy (La microscopie électronique en transmission).
<b>V</b>	<b>VBM</b>	Valence Band Maximum (valence band maximum).

## ملخص

ان الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة نظرية للخصائص البنيوية والالكترونية للأنايبب النانوية لنتريد البورون السداسية h-BN الغير المنشطة وأيضا المنشطة بذرة الحديد Fe.

هذه الدراسة تمت باستخدام البرنامج CRYSTAL17 بإستخدام نظرية دالة الكثافة LCAO-DFT-B3LYP الدورية.

لذلك يجب لف ورقة سداسية ثنائية الأبعاد من نتريد البورون (Slab) لصنع أنبوب نانوي نتريد البورون أحادي البعد وبعدها نقوم بتنشيطها بذرو الحديد Fe. الأنايبب النانوية المتحصل عليها هي عبارة عن عوازل  $E_g = 4.29eV$ ، و هذه النتائج تم الحصول عليها عن طريق رسم و تحليل مستويات الطاقة BAND، DOSS، LDOS، PDOS، و كذلك تحليل Mulliken.

**الكلمات المفتاحية:** نتريد البورون السداسي، h-BN, DFT, B3LYP, BNNT. Fe-BNNT

## Abstract

The principal objective of our work is to study theoretically the structural and electronic properties of boron nitride nanotubes no doped and doped Fe in his hexagonal phase h-BN. This theoretical study has been carried out with the help of CRYSTAL17 programs using the periodic SCF-LCAO-DFT-B3LYP approximation.

1D boron nitride nanotube is obtained by the roll of a 2D hexagonal one sheet (Slab). Doping mechanism is by substitution of Fe with B atom. Results shows that the obtained nanotubes are insulators with band gap  $E_g = 4.29eV$ , this result is justified from the analysis of band structures (BAND), total (DOS) and projected density of states (LDOS and PDOS) and Mulliken Population analysis.

**Keywords:** Boron Nitride hexagonal h-BN, DFT, B3LYP, BNNT, Fe-BNNT.

## Résumé

Le but principal de notre travail est d'étudié théoriquement les propriétés structurales et électroniques des nanotubes de Nitrure de Bore non dopé et dopé Fer (Fe) dans sa phase hexagonale h-BN. Cette étude théorique a été réalisée à l'aide du programme CRYSTAL17 en utilisant l'approximation SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique.

Le BNNT a été réalisé par l'enroulement d'un feuillet hexagonal 2D du BN (Slab). Le nanotube obtenu est unidimensionnel 1D. Le mécanisme de dopage adopté est par substitution a l'atome B. Nos calculs montrent que les nanotubes obtenus sont des isolants à  $E_g = 4.29eV$ , ce résultat est justifié à partir des analyses des spectres de la structure de bandes d'énergie (BAND), la densité d'état totale (DOS), la densité d'états projetée (LDOS et PDOS) et l'analyse de la Population de Mulliken.

**Mots Clés :** Nitrure de Bore hexagonale h-BN, DFT, B3LYP, BNNT, Fe-BNNT

## **Table de matière**

**Remerciements**

**Dédicace**

**Symboles et abréviations**

**Résumé**

**Table de matière**

**Liste des Figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction générale**

### **CHAPITRE I : Recherche bibliographique**

1	Introduction.....	18
2	Propriétés structurales et électroniques de BN.....	18
2.1	Les propriétés structurales de BN.....	18
2.1.1	Les phases métastables.....	19
2.1.1.1	La phase wurtzite BN (w-BN).....	19
2.1.1.2	La phase rhomboédrique BN (r-BN).....	20
2.1.1.3	La phase turbostratique (t-BN).....	20
2.1.1.4	La phase explosion (e-BN).....	21
2.1.2	Les phases stables.....	21
2.1.2.1	La phase cubique (c- BN).....	21
2.1.2.2	La phase hexagonal (h-BN).....	22
3	Les nanotubes h-BN.....	23
3.1	Définition des nanotubes.....	24
3.1.1	La chiralité.....	24
3.1.2	Périodicité.....	26
3.2	Groupe de symétrie des BNNTs.....	29

4	les propriétés physique des BNNTs.....	30
4.1	Les propriétés électroniques des BNNTs.....	30
4.2	Les propriétés piézoélectriques.....	31
4.3	Propriétés d'émission de champs d'électrons.....	31
4.4	Les propriétés optiques.....	32
4.5	Les propriétés mécaniques.....	32
4.6	Propriétés de mouillage.....	33
4.7	Propriétés chimiques.....	34
4.8	Propriétés thermiques.....	34
4.9	Propriétés magnétiques.....	36
5	Le dopage des BNNTs avec les métaux de transition.....	36
5.1	Les propriétés structurales du système Fe-BNNT.....	38
5.2	Les propriétés électroniques.....	38
6	Les nanotubes de nitrure de bore défectueux.....	39
7	CONCLUSION.....	41

## **CHAPITRE II : Méthodologie**

1	Introduction.....	43
2	L'approximation de Hartree-Fock et de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique .....	43
2.1	La méthode de Hartree-Fock (HF) .....	43
2.2	Approximation de Born-Oppenheimer .....	44
2.3	Théorème de Bloch.....	45
2.4	La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	48
2.4.1	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	48
2.4.1.1	Le premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	48
2.4.1.2	Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	49
2.4.2	Equation de Kohn et Sham.....	49



2.4.3 La fonctionnelle hybrides B3LYP.....	51
2.4.4 Bases d'orbitales atomique.....	52
2.4.5 L'analyse de la population de Mulliken.....	53
3 Présentation du programme CRYSTAL.....	54
4 Conclusion.....	56

### **CHAPITRE III : Résultats et discussion**

1	Introduction.....	58
2	Modèle géométrique et détails de calcul.....	58
3	Etude des propriétés structurales.....	61
3.1	Étude de la relaxation et de la reconstruction.....	64
3.1.1	BNNT non dopé.....	64
3.1.2	BNNT dopé Fe.....	65
4	Étude des propriétés électroniques.....	66
4.1	Structure de bandes d'énergie.....	66
4.1.1	BNNT non dopé.....	67
4.1.2	BNNT dopé Fe.....	67
4.2	L'analyse des spectres de la densité d'état.....	69
4.2.1	BNNT non dopé.....	69
4.2.1.1	L'analyse des spectres (DOS).....	69
4.2.1.2	L'analyse des spectres (LDOS).....	69
4.2.1.3	L'analyse des spectres (PDOS).....	70
4.2.2	BNNT dopé Fe.....	71
4.2.2.1	L'analyse des spectres (DOS).....	71
4.2.2.2	L'analyse des spectres (LDOS).....	72
4.2.2.3	L'analyse des spectres (PDOS).....	73
4.3	L'analyse de de la population de Mulliken.....	73
4.3.1	BNNT non dopé.....	73

4.3.1.1	La distance.....	73
4.3.1.2	Les charges de recouvrement.....	74
4.3.1.3	L'état d'oxydation.....	75
4.3.2	BNNT dopé Fe.....	75
4.3.2.1	La distance.....	75
4.3.2.2	Les charges de recouvrement.....	76
4.3.2.3	L'état d'oxydation.....	77
5	Conclusion.....	77

## **Conclusion générale et perspectives**

## **Bibliographie**

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure 1.1</b> : Diagramme de phase de BN (P,T). (a) : la transformation catalytique de h-BN vers c-BN ; (b) région métastable pour la formation en phase vapeur de c-BN [3].....	18
<b>Figure 1.2</b> : Diagramme de phase de BN (P, T). (a) : le début de la transformation rBN, hBN ;(b),(c):le début de la formation cBN [5].....	19
<b>Figure 1.3</b> : La phase w-BN ; Le Bore : noir et l'Azote : blanc [3].....	19
<b>Figure 1.4</b> : La phase r-BN ; Le Bore : noir et l'Azote : blanc [3].....	20
<b>Figure 1.5</b> : La phase t-BN ; Le Bore : noir et l'Azote : blanc [3].....	20
<b>Figure 1.6</b> : La phase e-BN [16].....	21
<b>Figure 1.7</b> : La phase c-BN ; Le Bore : noir et l'Azote : blanc [22,3].....	22
<b>Figure 1.8</b> : La phase h-BN ; Le Bore : noir et l'Azote : blanc [22,3].....	22
<b>Figure 1.9</b> : Les différents enroulements possibles dans un nanotube [13].....	25
<b>Figure 1.10</b> : BNNT armchair (10,10) Le Bore : rose et l'Azote : bleu [26].....	25
<b>Figure 1.11</b> : BNNT zig-zag (20,0) Le Bore : rose et l'Azote: bleu [26].....	26
<b>Figure 1.12</b> : BNNT chiral (6,3) Le Bore : rose et l'Azote: bleu [26].....	26
<b>Figure 1.13</b> : Structures de bandes pour des différentes BNNTs [9] .....	31
<b>Figure 1.14</b> : Le tracé de Fowler-Nordheim pour la transmission du champ électrique pour les BNNTs [32] .....	32
<b>Figure 1.15</b> : Comparaison des spectres d'analyse thermogravimétrique (ATG) de nanotubes de carbone et de nanotubes de BN multi feuillets [48].....	35
<b>Figure 1.16</b> : Les énergies de formation des métaux de transition [52].....	37
<b>Figure 1.17</b> : Structure géométrique d'un BNNT zig-zag (10,0) dopé Fe dans le site : (a) N ; (b) B[23].....	38
<b>Figure 1.18</b> : Moments magnétiques des BNNTs dopé par substitution des TM [52].....	38

**Figure 1.19** : Diagrammes de bandes d'énergie et de DOS de BNNT dopé Fe [52].....39

**Figure 1.20** : Le BNNT chiral (8,4) [55]. Le Bore : rose et l'Azote : bleu; (a) : BNNT sans défaut, (b): les défauts Stone-Wales de type I ; (c): les défauts Stone-Wales de type II (d): les défauts Stone-Wales de type III [55] .....40

**Figure 1.21** : Le BNNT zigzag (10,0) [55]. Le Bore : rose et l'Azote : bleu; (a) : BNNT sans défaut, (b): les défauts Stone-Wales de type I ; (c): les défauts Stone-Wales de type II (d): les défauts Stone-Wales de type III [55].....41

**Figure 1.22** : Le BNNT armchair (6,6) [55]. Le Bore : rose et l'Azote : bleu; (a) : BNNT sans défaut, (b): les défauts Stone-Wales de type I ; (c): les défauts Stone-Wales de type II [55]..41

## Chapitre II

**Figure 2.1** : Schéma représentatif du principe de la symétrie translatrice et du théorème de Bloch.....46

**Figure 2.2**: La structure du programme CRYSTAL.....55

**Figure 2.3**: L'algorithme de la méthode SCF.....56

## Chapitre III

**Figure 3.1**: Réseau direct du Slab h-BN avec représentation des cellules élémentaire de WignerSeitz.....59

**Figure 3.2**: Slab utilisé pour la réalisation d'un nanotube avec  $\gamma=120^\circ$ ; les atomes verts et bleus représentent respectivement B et N. ....60

**Figure 3.3**: (a) Cellules élémentaires conventionnelles de BNNT zig-zag (10,0) ; (b) super cellule (3x1x1)<sub>p</sub> de BNNT zig-zag (10,0) ; les atomes roses et bleus représentent respectivement B et N.....62

**Figure 3.4**: La structure de nanotube Fe-BNNT zig-zag (10,0) ; les atomes roses, bleus et oranges représentent respectivement B, N et Fe.....63

**Figure 3.5**: Paramètres de reconstruction (a)  $\Delta x, \Delta y$  et de la relaxation (b)  $\Delta z$ , de BNNT zig-zag (10,0) dopé Fe ; les atomes roses, bleus et orange représentent respectivement B, N et Fe.....66

**Figure 3.6:** Le réseau réciproque, les points et directions de haute symétrie du réseau hexagonal de h-BN. ; Les atomes roses et bleus représentent respectivement, B et N.....66

**Figure 3.7:** Structure de bandes d'énergie de la structure BNNT zig-zag (10,0) non dopé. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.....67

**Figure 3.8 :** Structure de bandes d'énergie de BNNT zig-zag (10,0) dopé Fe. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.....68

**Figure 3.9 :** Spectre de la densité d'état totale (DOS) du BNNT zig-zag (10,0) non dopé. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.....69

**Figure 3. 10 :** LDOS du BNNT zig-zag (10,0) non dopé. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.....70

**Figure 3.11 :** PDOS du BNNT zig-zag (10,0) non dopé. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.....70

**Figure 3.12 :** DOS du BNNT dopé Fe. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.....71

**Figure 3.13 :** Densité d'état projetée sur les atomes LDOS du BNNT super cellule zig-zag (10,0) dopé Fe. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.....72

**Figure 3.14 :** Le spectre de la densité d'état projeté sur les orbitales du système BNNT zig-zag (10,0) dopé Fe. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.....73

**Figure 3.15 :** Représentation de la distance interatomique dans un BNNT zig-zag (10,0) non dopé après optimisation. Les atomes roses et bleus représentent respectivement, B et N.....74

**Figure 3.16 :** Représentation de la distance interatomique entre Fe et ses proches voisins de BNNT zig-zag (10,0) dopé Fe après optimisation. Les atomes roses, bleus et orange représentent respectivement, B, N et Fe.....76

## Liste des tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau 1.1</b> : Comparaison entre le h-BN et le c-BN [3].....	23
<b>Tableau 1.2</b> : Techniques et espèces utilisées pour améliorer les caractéristiques des BNNTs [28].....	28
<b>Tableau 1.3</b> : Techniques, température de dépôt et type de sources utilisées pour l'élaboration des BNNT [28].....	29
<b>Tableau 1.4</b> : Comparaison des différentes propriétés, avec des valeurs expérimentales des deux sortes de NTs : carbone et BN. (*) Pour des NTs multiparois [9].....	33
<b>Tableau 1.5</b> : Les valeurs de l'énergie de gap pour les Fe substitué dans l'atome B et N.....	39

### Chapitre III

<b>Tableau 3.1</b> : Énergies totales des nanotubes zig-zag pour $(n_1, n_2) = (8,0); (9,0); (10,0)$ .....	61
<b>Tableau 3.2</b> : Paramètre géométrique du nanotube zig-zag $(10,0)$ .....	61
<b>Tableau 3.3</b> : paramètre géométrique du nanotube zig-zag dopé Fe $(10,0)$ .....	62
<b>Tableau 3.4</b> : paramètres de relaxation $\Delta x, \Delta y$ et de la reconstruction $\Delta z$ des ions B et N de BNNT zig-zag $(10,0)$ non dopé.....	64
<b>Tableau 3.5</b> : les déplacements $\Delta x, \Delta y$ et $\Delta z$ des ions B et N des BNNTs zig-zag $(10,0)$ super cellule dopé Fe.....	65
<b>Tableau 3.6</b> : énergie de gap du BNNT zig-zag non dopé et dopé Fe.....	68
<b>Tableau 3.7</b> : la distance R entre les atomes A-B avant et après optimisation.....	74
<b>Tableau 3.8</b> : la charge de recouvrement entre Les atomes A-B.....	75
<b>Tableau 3.9</b> : L'état d'oxydation de quelques atomes. ....	75
<b>Tableau 3.10</b> : la distance R entre les atomes A-B avant et après optimisation.....	76
<b>Tableau 3.11</b> : la charge de recouvrement entre Les atomes A-B. ....	77
<b>Tableau 3.12</b> : L'état d'oxydation de quelques atomes.....	77

## **Introduction générale**

La technologie des nanomatériaux ne cesse d'avancer dans le domaine d'innovation de nouveaux matériaux nanométriques. Parmi ces matériaux on trouve les nanotubes comme : les nanotubes de Sulfure, de Carbone (CNT), d'Halogénures et les nanotubes de Nitrure de Bore. Les propriétés intéressantes qui caractérisent ces nanotubes font d'eux un objectif essentiel de plusieurs travaux de recherches théoriques et expérimentaux pour des applications dans différents domaines comme la microélectronique, la médecine et même dans le domaine des énergies renouvelables. Les nanotubes de Nitrure de Bore, dans sa phase hexagonale h-BNNT, récemment synthétisés a reconnu des développements incroyables dans la technologie des nanomatériaux. En fait, actuellement, ces nanotubes sont privilégiés par rapport aux nanotubes de Carbone, suite à leurs propriétés physiques plus intéressantes que celles des nanotubes de Carbone. A titre d'exemple, les h-BNNT présentent une résistivité supérieure à celle des CNTs.

Cette phase est très similaire à celle des nanotubes de Carbone structurellement dont il est différent dans d'autres propriétés, sauf que, pour h-BNNT, les travaux de recherches sont moins développés [2, 63]. Le BN est un matériau composé de deux atomes : le Bore de numéro atomique  $Z=5$  du groupe III et l'Azote de numéro atomique  $Z=7$  du groupe V. Après synthèse de ces deux atomes en utilisant de l'acide borique fondu sur du cyanure de Potassium, car le BN n'existe pas dans la nature de cette forme, on obtient un composé semi-conducteur de gap très élevé entre 5eV-6eV [14].

Le BN ressemble dans sa structure au graphite parce que dans le tableau périodique, on trouve B, C, N dans cet ordre avec une différence totale dans les propriétés électriques. Il s'appelle aussi le graphène blanc [58].

La synthèse des nanotubes du Carbone (CNT) était en 1990 avant la synthèse des nanotubes de BN (BNNT) en 1995, il possède des excellentes propriétés intrinsèques : une conductivité thermique élevée, une résistance thermique supérieure, un comportement électrique isolant, une propriété piézoélectrique, une capacité de blindage neutronique, une résistance à l'oxydation, un petit diamètre et il est stable thermodynamiquement à  $T \gg$  environ 800°C. Il a un faible rendement et mauvaise qualité par rapport au CNT, le module d'élasticité est inférieur à celui de CNT et un excellent isolant à cause de son gap. La polarité de la liaison B-N causé par la différence d'électronégative de B (2.04) et N (3.04).

La bande interdite du BNNT ne dépend pas du diamètre et des informations géométriques de chiralité de nanotube, mais au dopage et à la fonctionnalisation.

C'est dans ce contexte que notre travail s'inscrit. On s'est intéressé au Nitrure de Bore dans sa phase hexagonale. Nous avons réalisé une étude théorique comparative des propriétés structurales et électroniques des BNNTs monoparoi non dopé et dopé Fer (Fer)  $Z=26$ , en utilisant le programme CRYSTAL17.

Ce mémoire comprend trois chapitres,

Le premier chapitre est désigné pour l'étude bibliographique des nanotubes Nitrure de Bore et une présentation générale de leurs propriétés obtenues par d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté l'outils théoriques utilisées pour déterminer les propriétés structurales et électroniques des h-BNNT.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous avons représentés tous les détails de calcul avec la procédure adoptée afin de déterminer les conditions de calculs. A la fin, de chaque résultat, nous avons présenté une interprétation avec une comparaison avec la littérature.

A la fin on terminera avec une conclusion générale sur laquelle nous avons essayé de répondre à la problématique de ce travail et quelques perspectives.



# **CHAPITRE I**

## **Recherche bibliographique**

## 1 Introduction

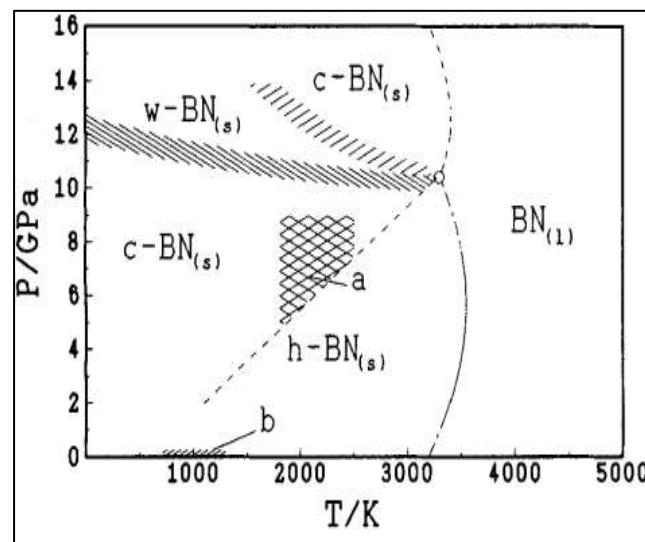
Le nanotube Nitrure de Bore (BNNT) est un composé qui a été réalisé théoriquement en 1994 puis expérimentalement en 1995 par la technique décharge d'arc par Chopra [1], il y'a d'autres méthodes comme : broyage à boulets, CVD, ablation au laser et jet de plasma thermique [2]. Il possède des propriétés structurales et mécaniques similaire au nanotube de Carbone (CNT).

## 2 Propriétés structurales et électroniques de BN

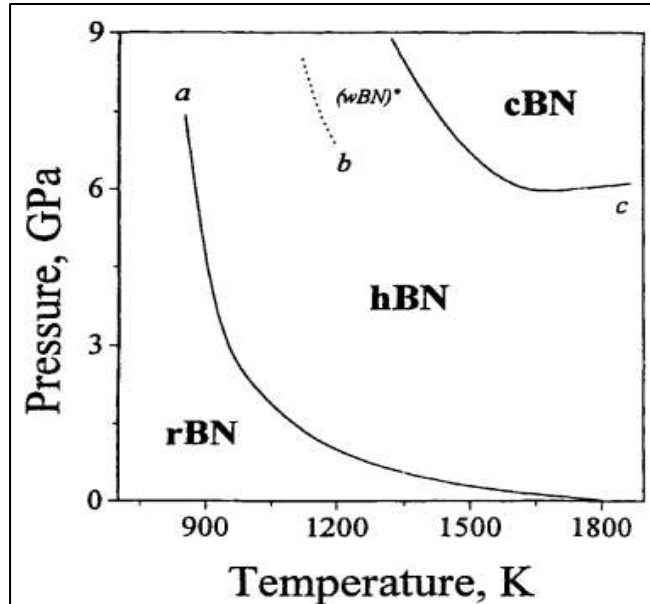
### 1.1 Les propriétés structurales de BN

Le BN est une céramique, c'est à dire un matériau non métallique et non organique obtenu par l'action de température élevée. Il a une forte résistance, ultra dure, semi-conducteur à large gap et isoélectrique avec le Carbone [3].

Comme nous l'avons déjà dit que le BN est un composant de groupe III-V qu'il possède plusieurs phases comme montre les figures 1.1 et 1.2 ci-dessous :



**Figure 1.1** : Diagramme de phase de BN (P,T). (a) : la transformation catalytique de h-BN vers c-BN ; (b) région métastable pour la formation en phase vapeur de c-BN [3].



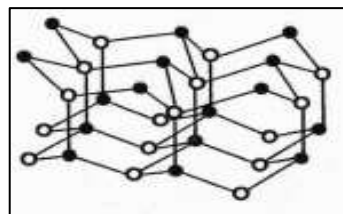
**Figure 1.2 :** Diagramme de phase de BN (P,T). (a): le début de la transformation rBN-hBN ; (b), (c): le début de la formation cBN [5].

La région de transition de phases r-BN  $\leftrightarrow$  h-BN  $\leftrightarrow$  c-BN, (w-BN) \* indique que cette formation est en petite quantité, tandis que cette phase est très rarement observée.

## 2.1.1 Les phases métastables

### 2.1.1.1 La phase wurtzite-BN (w-BN)

Pour avoir la phase w-BN (figure 1.3) on traite le h-BN sous une compression à haute pression ( $P \geq 13$  GPa), et une température de quelque centaine de degrés [6,7] donc on fait le passage de l'hybridation  $sp^2$  à l'hybridation  $sp^3$ , il est plus dense que le h-BN tel que la  $densité_{w-BN} = 3.47$  ;  $densité_{h-BN} = 2.27$ , le type de liaison entre l'Azote et le Bore sont des liaisons covalentes de  $d_{B-N} = 1.568 \text{ \AA}$ , ces atomes présentent une coordinance tétraédrique [6]. Elle s'appelle le diamant hexagonal, cette phase est observée avant la phase c-BN et après la compression de h-BN [9,7].



**Figure 1.3 :** La phase w-BN ; Le Bore : noir et l'Azote : blanc [3].

### 2.1.1.2 La phase rhomboédrique-BN (r-BN)

La phase r-BN (figure 1.4) est proche à celle de la h-BN, les couches suivant l'axe Z ne sont pas alignées comme le h-BN [11,12,7,14]. La r-BN est formée durant la conversion de la phase c-BN au h-BN [15], son hybridation est  $sp^2$ .

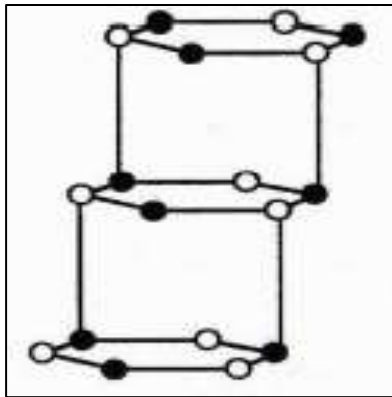


Figure 1.4 : La phase r-BN ; Le Bore : noir et l'Azote : blanc [3].

### 2.1.1.3 La phase turbostratique-BN (t-BN)

La phase t-BN (figure 1.5) c'est la forme particulière de h-BN tel que les empilements sont aléatoires [7] :

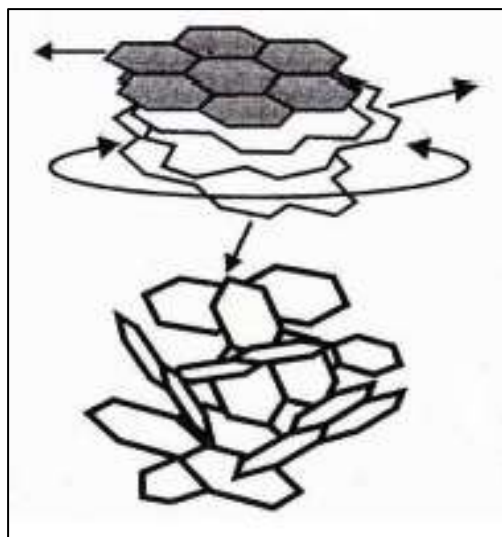


Figure 1.5 : La phase t-BN ; Le Bore : noir et l'Azote : blanc [3].

### 2.1.1.4 La phase explosion-BN (e-BN)

La phase e-BN (figure 1.6) est obtenue par la méthode des ondes de choc (explosion) à travers la compression de la poudre h-BN, donc sa nomination est extraite de cette méthode [16,10,17,18], ou bien avec des réactions à pression normale assistées par des électrons ou des photons [19,20].

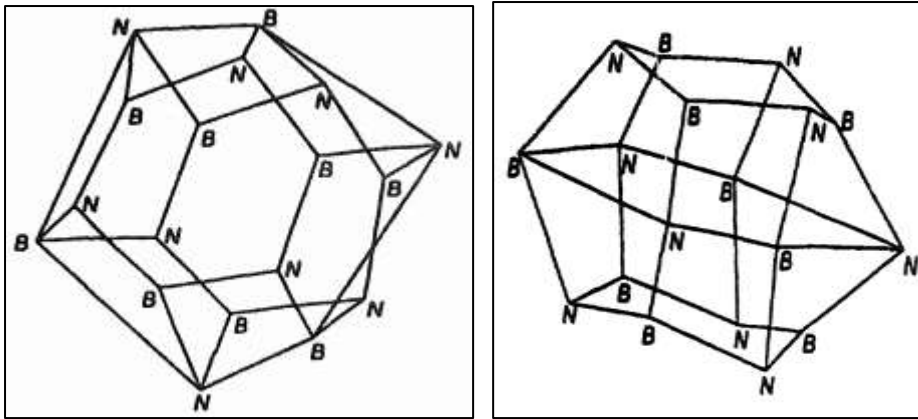


Figure 1.6: La phase e-BN [16].

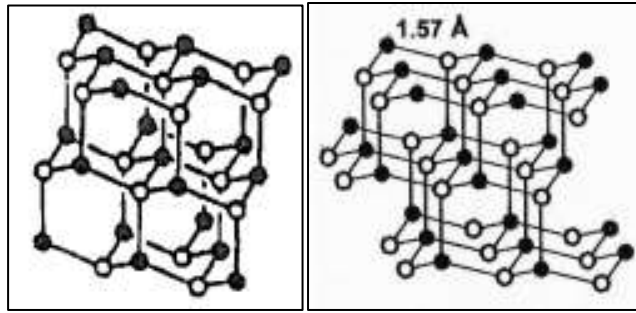
Il existe aussi les phases a-BN, i-BN et m-BN :

Le composé h-BN peut posséder du B en excès, ceci est reconnu par i-BN. Ce type de composé est caractérisé par une dureté de 26.9 GPa et une large bande dans le spectre IR [3].

## 2.1.2 Les phases stables

### 2.1.2.1 La phase cubique-BN (c-BN)

La phase c-BN est de type Zinc blende (z-BN) (figure 1.7) [7] peut être déduite du r-BN, elle s'appelle aussi l'analogue BN du diamant. Pour une température et une pression très élevée on synthétise le c-BN, dont il est le plus dur matériau après le diamant, il a été commercialisé en 1969. Il s'appelle aussi Borazon (z-BN), Spharelite (sph-BN). Son hybridation est  $sp^3$  de liaison covalente  $\sigma$ . Les atomes d'Azote sont dans le réseau cubique face centré et les atomes de Bore occupent les sites tétraédriques cela veut dire que le tétraèdre est formé par les 4 atomes d'Azote où le Bore est situé au milieu [6,9,10,7].



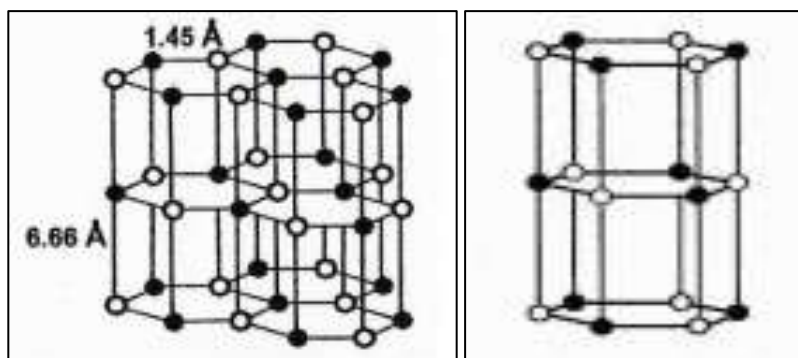
**Figure 1.7** : La phase c-BN ; Le Bore : noir et l'Azote : blanc [22,3].

### 2.1.2.2 La phase hexagonal (h-BN)

Le Nitrure de Bore hexagonal s'appelle aussi  $\alpha$ -BN ou bien le graphite blanc (g-BN), il est lamellaire et très anisotrope, cette phase possède deux types de liaisons : des liaisons covalentes fortes entre le Bore et l'Azote et des liaisons faibles entre les plans (figure 1.8), ce sont des liaisons de Van Der Walls type  $\pi$ .

La phase h-BN ressemble au graphite dans sa structure (figure 1.8), les plans de h-BN sont superposés mais ceux du graphite sont décalés. L'hybridation de la phase h-BN est  $sp^2$  et la séquence de ces plans est de type ABAB.

Il y a plusieurs méthodes pour synthétiser le h-BN, parmi ces méthodes on a ; la production à haute température ( $T \geq 1000\text{K}$ ), basse pression ( $P \leq 1000\text{KPa}$ ) et industriellement par le pressage à chaud de poudre de BN (Hot-Pressed BN) ou bien par croissance cristalline CVD qui est le polyrolytique BN (P-BN) [6,9,10,7].



**Figure 1.8** : La phase h-BN ; Le Bore : noir et l'Azote : blanc [22,3].

**Tableau 1.1** : Comparaison entre le h-BN et le c-BN : [3]

	Propriétés	h-BN	c-BN
Données cristallographiques	Structure cristalline Groupe d'espace Paramètres de maille Distance B-N Densité	Hexagonale P63/mmc $a = 2.504 \text{ \AA}$ $c = 6.661 \text{ \AA}$ 1.446 $\text{\AA}$ 2.34 g.cm-3	Cubique (zinc blende) Fd3 m $a = 3.67 \text{ \AA}$ 1.57 $\text{\AA}$ 3.49 g cm-3
Propriétés mécaniques	Dureté	selon a : $H_v = 24,6 \text{ GPa}$ selon c : $H_v = 164 \text{ MPa}$	58-76 GPa
Propriétés optiques et électriques	Coloration Résistivité électrique	Blanc, gris Axe a/b : $3.0 \times 10^7 \text{ } \Omega$ cm Axe c : $3.0 \times 10^9 \text{ } \Omega$ cm	un excès de bore change la coloration (jaune, orange, noir)
Propriétés thermiques	Conductivité thermique Température de Debye	Axe a/b : 0.627 W/cm.K Axe c : 0.015 W/cm.K Axe c : $81 \times 10^{-1} \text{ K}^{-1}$	13 W/cm.k 1700 °K

Dans le tableau 1.1, nous avons résumé quelques propriétés physiques des deux composés c-BN et h-BN, afin de déterminer les différents points entre ces composés.

Les deux phases les plus intéressantes sont la phase cubique et l'hexagonale. Le domaine de stabilité du h-BN occupe la majorité de diagramme de phase du BN, la phase w-BN est obtenue à très haute pression (au-delà de 10 GPa) (figure 1.1) [4].

### 3 Les nanotubes h-BN

Avant la découverte des nanotubes h-BN (BNNT) il existait déjà des nanotubes de Carbone (CNT) qui y'avaient la même structure hexagonale comme le h-BN, les atomes de Carbone sont remplacés alternativement par N et B. Le CNT chiral est un conducteur électrique, donc le besoin d'un nanotube isolant, ou bien d'autres propriétés qui n'existent pas dans le CNT conduit à chercher un nouveau NTs. Pour cela, en 1994 les chercheurs Rubio et Blaseen

réalisent des calculs théoriques (calculs ab-initio) pour prévoir les propriétés physiques de BNNT, après cela ils ont fait des travaux expérimentaux avec des méthodes différentes pour confirmer les calculs théoriques [23].

Les BNNTs sont des isolants à gap 5eV, qui peuvent être sous forme des nanotubes mono paroi, double paroi DWBNNT ou triple paroi TWBNNT, notons que les nanotubes multi-paroi ont été synthétisés pour la première fois par Chopra et Coll en 1995.

C'est dans ce contexte notre travail s'inscrit, donc on s'intéresse dans ce manuscrit à l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques des nanotubes h-BN non dopé et dopé Fe.

## 1.2 Définition des nanotubes

Pour toute structure 2D enveloppé on obtient une structure 1D qui s'appelle nanotube, selon la chiralité et la périodicité le long de la direction x conventionnelle [25].

### 3.1.1 La chiralité

Les nanotubes sont définis à l'aide du vecteur chiral  $\mathbf{R}$  (vecteur d'enroulement) :

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  : Les vecteurs de la cellule élémentaire primitive, ce sont des vecteurs de base du système 2D [25].

$n_1, n_2$ : Indices qui définissent les nanotubes mais ils sont connus sous le nom d'indices d'Hamada. On peut définir de ce vecteur le diamètre D et l'angle chiral :

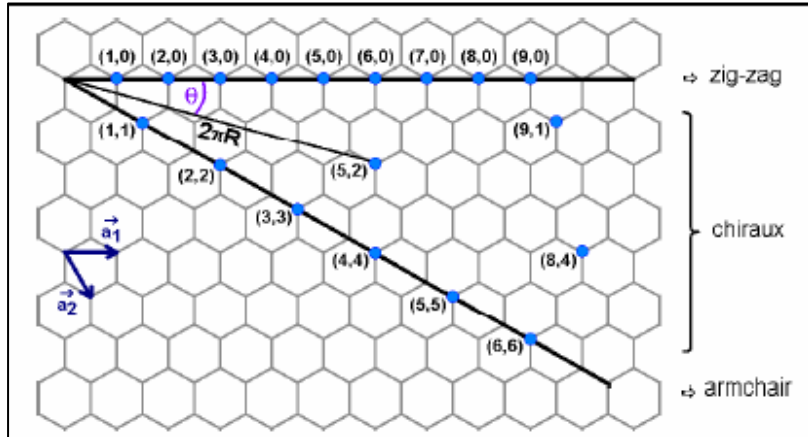
$$\begin{aligned} \text{Diamètre : } D &= \frac{|\mathbf{R}|}{\pi} = \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2 n_1 + n_2^2}}{\pi} \text{ donc le rayon :} \\ r &= \frac{D}{2} = a \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2 n_1 + n_2^2}}{2\pi} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Selon les valeurs de  $n_2$  et  $n_1$ , on peut avoir un nanotube armchair, zig-zag ou bien chiral (figure1.9) comme suit :

- $n_1 = n_2$ : un nanotube armchair
  - $n_1 \neq 0, n_2 = 0$  : un nanotube zig-zag
  - $n_1 \neq n_2 \neq 0$ : un nanotube chiral.
- $$\text{L'angle chiral : } \cos(\theta) = \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{a}}{|\mathbf{R}| |\mathbf{a}|} = \frac{2n_1 + n_2}{2\sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2}} \quad (1.3)$$

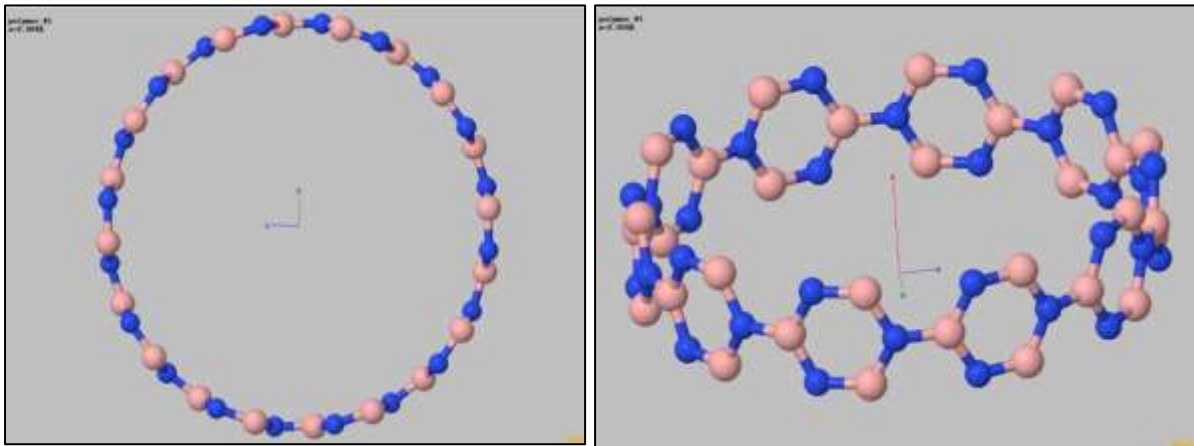


- ( $\theta = 30^\circ$ ) : un nanotube armchair
- ( $\theta = 0^\circ$ ) : un nanotube zig-zag
- ( $\theta$  varie entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$ ) : un nanotube chiral



**Figure 1.9** : Les différents enroulements possibles dans un nanotube [13].

Les figures 1.10, 1.11 et 1.12 représentent respectivement des exemples d'un nanotube armchair, zig-zag et chiral pour des valeurs différentes de  $n_1$  et  $n_2$ .



**Figure 1.10** : BNNT armchair (10,10) Le Bore : rose et l'Azote : bleu [26].

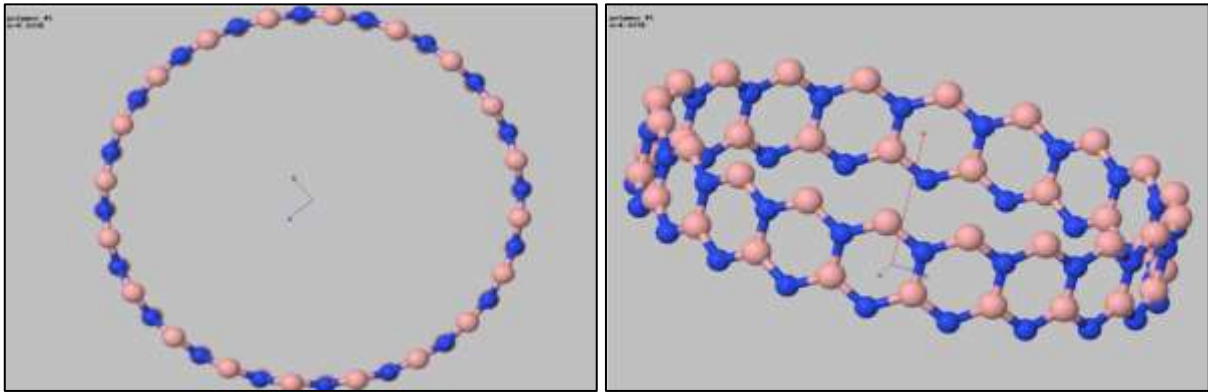


Figure 1.11 : BNNT zig-zag (20,0) Le Bore : rose et l'Azote : bleu [26].

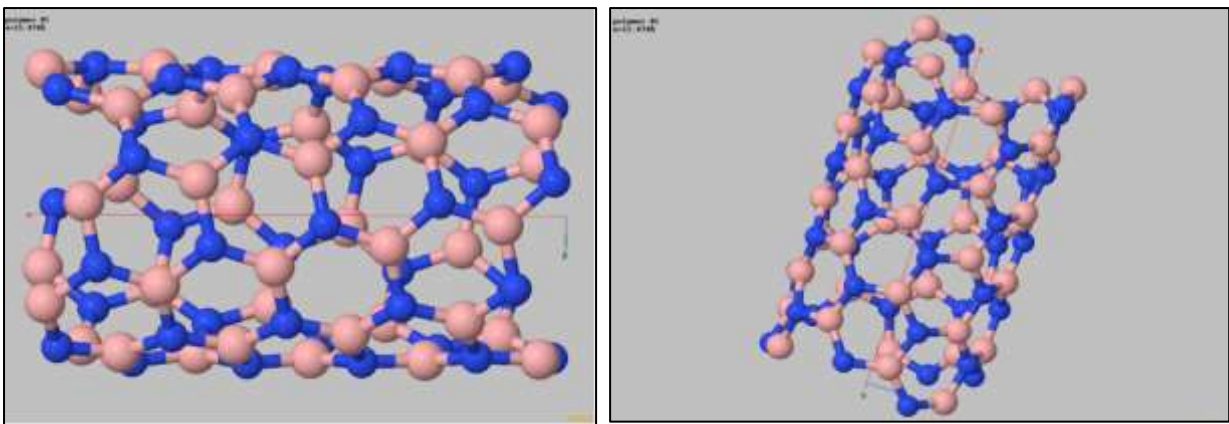


Figure 1.12 : BNNT chiral (6,3) Le Bore : rose et l'Azote : bleu [26].

### 3.1.2 Périodicité

Elle se trouve le long de l'axe de tube qui est conventionnellement l'axe X, donc il y a un vecteur longitudinal  $\mathbf{L}$ , ce vecteur n'existe pas dans toutes les structures.

Il est à la base du vecteur  $\mathbf{R}$  tel que :  $\mathbf{L} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2$  (1.4)

Ce vecteur est parallèle aux axes des nanotubes et perpendiculaire au vecteur  $\mathbf{R}$

- On définit l'orthogonalité entre les deux vecteurs  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{L}$  comme suit :

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{R} = 0 \quad (1.5)$$

$$(l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2) \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2) = 0$$

$$n_1 l_1 |\mathbf{a}_1|^2 + n_2 l_2 |\mathbf{a}_2|^2 + n_1 l_2 + n_1 l_2 + n_2 l_1 \cos \gamma = 0$$

$$\frac{l_1}{l_2} = - \frac{n_2 |\mathbf{a}_1|^2 + n_1 |\mathbf{a}_1| |\mathbf{a}_2| \cos(\gamma)}{n_1 |\mathbf{a}_2|^2 + n_2 |\mathbf{a}_1| |\mathbf{a}_2| \cos(\gamma)}$$

Pour un  $a_q = \frac{a_1}{a_2}$  l'équation sera :

$$\frac{l_1}{l_2} = - \frac{n_2 + n_1 a_q \cos(\gamma)}{a_q (n_1 a_q + n_2 \cos(\gamma))} \quad (1.6)$$

Cella est pour  $l_1$  et  $l_2$  des entiers,  $a_q$  et  $\cos \gamma$  des nombres réels

Cette équation sera de la façon suivante pour les cinq réseaux de bravais en 2D :

Le réseau hexagonal :  $a_1 = a_2$ ,  $\cos 120^\circ = -\frac{1}{2}$  :

$$\frac{l_1}{l_2} = - \frac{n_2 + n_1/2}{n_1 + n_2/2} = - \frac{-2n_2 + n_1}{2n_1 - n_2} \quad (1.7)$$

Et pour :  $a_1 = a_2$ ,  $\cos 60^\circ = \frac{1}{2}$  :

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{n_2 - n_1/2}{n_1 - n_2/2} = - \frac{2n_2 + n_1}{2n_1 + n_2} \quad (1.8)$$

Le réseau carré :  $a_1 = a_2$ ,  $\cos \gamma = 0$

$$\frac{l_1}{l_2} = - \frac{n_2 |\mathbf{a}_2|^2}{n_1 |\mathbf{a}_1|^2} \quad (1.9)$$

Le réseau rectangle :  $a_1 \neq a_2$ ,  $\cos \gamma = 0$

$$\frac{l_1}{l_2} = - \frac{n_2}{n_1} \quad (1.10)$$

Le réseau rhomboèdre ou bien un rectangle centré :  $a_1 = a_2$ ,  $\cos \gamma \neq 0$

$$\frac{l_1}{l_2} = - \frac{n_2 + n_1 \cos(\gamma)}{n_1 + n_2 \cos(\gamma)} \quad (1.11)$$

Le réseau oblique :  $a_1 \neq a_2$ ,  $\cos \gamma \neq 0$

$$\frac{l_1}{l_2} = - \frac{n_2 + n_1 a_q \cos(\gamma)}{a_q (n_1 a_q + n_2 \cos(\gamma))} \quad (1.12)$$

- Le vecteur hélicoïdal détermine avec le  $\mathbf{R}$  une aire qui est N fois l'aire de la cellule unitaire du slab

$$\mathbf{H} = h_1 \mathbf{a}_1 + h_2 \mathbf{a}_2 \quad (1.13)$$

Donc on peut écrire :

$$\frac{S(R,H)}{S(a_1,a_2)} = (n_1 h_2 - n_2 h_1) = N \quad (1.14)$$

Tel que :

-  $S(R, H)$  : la surface qui est définie par les deux vecteurs  $R$  et  $H$  en coordonnées cartésiennes, avec :

$$\begin{aligned} S(R, H) &= |\mathbf{R} \times \mathbf{H}| = |(n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2) \times (h_1 \mathbf{a}_1 + h_2 \mathbf{a}_2)| = |(n_1 h_2 - n_2 h_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)| \\ &= |(n_1 h_2 - n_2 h_1) \times (a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21})| \end{aligned} \quad (1.15)$$

$$\text{Et : } S(a_1, a_2) = (a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}) \quad (1.16)$$

$$\text{PGCD}(n_1, n_2) = N$$

Le choix du vecteur  $H$  n'est pas unique il faut prendre en considération :

- 1- L'aire  $S(R, L)$  doit être multiple de L'aire  $S(R, H)$
- 2- Le  $S(R, L)$  définit une super cellule de la maille élémentaire, elle doit être un multiple de la surface de la cellule unitaire si  $N, M$  et  $k$  sont des entiers donc on peut écrire :

$$\frac{S(R,L)}{S(R,H)} = N ; \frac{S(R,H)}{S(a_1,a_2)} = M ; \frac{S(R,L)}{S(a_1,a_2)} = k . \text{ Et le } N.M = k \quad (1.17)$$

**Tableau 1.2 :** Techniques et espèces utilisées pour améliorer les caractéristiques des BNNTs[28].

Les techniques	Les espèces
Défauts cristallin	Les défauts de Stone-Wales Site vacant dans N ou bien/et B
Dopage	C, Si, Pt, F, O, Cs, P, As, Sb, In, Ga, Al, V, Cr, Mn, Ti
Adsorption	CO, NO, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn, Pd, Pt, H, Molécule de formaldéhyde.....
Autres	Contrainte d'un champ électrique

Dans le tableau 1.2, nous trouvons des différentes techniques utilisées pour améliorer les nanotubes, soit par la création des défauts cristallins et le dopage à des espèces différents comme : C, Si, Pt, F, ... etc. ou bien par adsorption de molécule type CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, ... etc. on applique aussi une contrainte d'un champ électrique. Tandis que le tableau 1.3 regroupe quelques techniques d'élaboration des nanotubes avec des conditions nécessaires comme température et nature de source utilisée.

**Tableau 1.3 :** Techniques, température de dépôt et les types de sources utilisées pour l'élaboration des BNNTs [28].

Techniques d'élaboration	Temperature (°C)	La source B	La source N
Arc-décharge	~3500	h-BN; HfB <sub>2</sub> ; B; YB <sub>6</sub> ; ZrB <sub>2</sub>	h-BN; N <sub>2</sub>
Ablation laser	~1200; 5000	h-BN; c-BN	h-BN; c-BN
Autoclave	600; température ambiante	Mg(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; B; NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl; N <sub>2</sub> ; NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>
Broyage à billes	1000–1200	B	NH <sub>3</sub>
CVD	1500; 1100; 1200; 600; 800	B ; B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ; BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ; BN; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NaBH <sub>4</sub> ; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> ; BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ; N <sub>2</sub> ; NH <sub>4</sub> Cl

### 3.2 Groupe de symétrie

Pour déterminer théoriquement les propriétés physiques d'un matériau il est nécessaire de connaître le groupe de symétrie. Les nanotubes possèdent des groupes de symétrie linéaire déterminée par deux procédures :

La première, est celle de Damnjanovic et al [68], ils ont travaillé sur la base de la définition d'un nanotube c.-à-d. un enroulement d'une structure 2D, ils ont obtenu des groupes linéaires des nanotubes dépendent de leur hélicité.

La deuxième, est celle d'Alon [69], il a considéré que le groupe de symétrie d'un BNNT est un sous-groupe d'un CNTs. Le résultat de synthèse des groupe de symétrie suite au dénombrement des modes Raman et IR est la suivante [9] :

- Le groupe de symétrie de BNNTs zig-zag(n,0) est  $C_{nv}$  et pour un système infini le groupe est  $C_{2nv}$ .

- Dans le cas des BNNTs armchair (n,n) le groupe de symétrie linéaire est  $C_{nh}$ .
- Pour les BNNTs chiraux  $(n_1, n_2)$  il n'y a pas un centre de symétrie ou plan de réflexion donc le groupe de symétrie linéaire est  $C_d$  avec d est le PGCD  $(n_1, n_2)$ . Pour un système infini le groupe est  $C_N$  avec N correspond au nombre total d'hexagones contenus dans la cellule élémentaire.

## 4 Les propriétés physique des BNNTs

### 4.1 Les propriétés électroniques des BNNTs

Les BNNTs sont des isolants avec des bandes interdites directes ou indirectes avec une valeur de 5-6eV, les BNNTs en zigzag (n, 0) ont un gap indirect, tandis que les BNNTs chiraux  $(n_1, n_2)$  possèdent un gap direct [27].

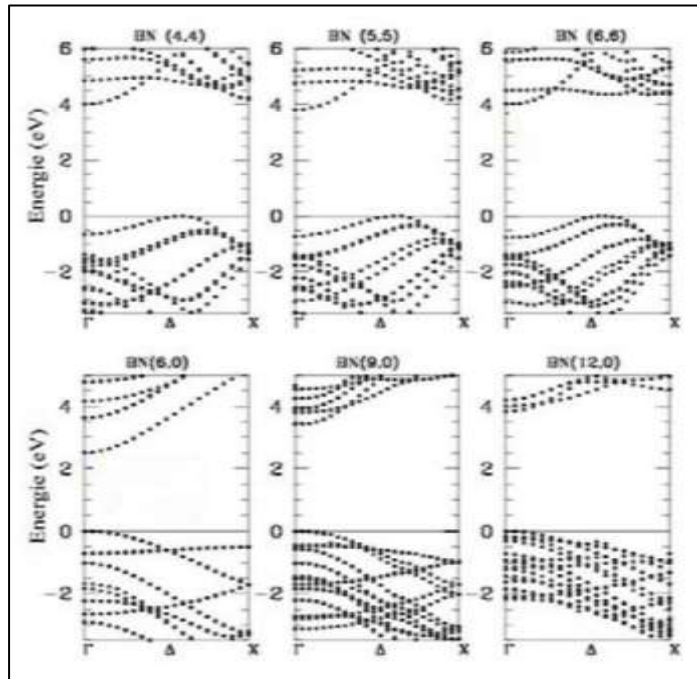
Blase et al. ont montré que l'énergie de gap des BNNTs est indépendante du nombre de parois et l'hélicité  $H$ . La figure 1.13, montre la structure de bandes d'énergie pour des nanotubes avec des diamètres et hélicités différentes. Ces auteurs ont montré aussi que le gap est supérieur à 5.5 eV pour des tubes de diamètre supérieur à 9.5Å [9].

Malgré la similarité structurale entre les BNNTs et les CNTs ils n'ont pas les mêmes propriétés électroniques.

Dans d'autres travaux théoriques réalisés par Kim et al. ils ont utilisé DFT-LDA et ils ont trouvé que la valeur du gap peut être modifier à cause d'une déformation latérale de tube sous l'effet d'une pression supérieure à 10GPa perpendiculairement à l'axe du nanotube zigzag (9,0), le gap diminue de 3.5eV à 1eV [41].

Pour un NT armchair le gap ne change pas [41]. Par un calcul de liaisons fortes, Rubio et al. ont trouvé que le gap diminue plus rapidement quand le diamètre diminue pour un BNNT zigzag par rapport à un armchair [42]. En plus, d'après les travaux de Khuo et al. l'application du champs électrique transversal ( $\approx 0.1 \text{ V/\text{Å}}$ ) diminue l'énergie de gap fortement à une valeur de 2-3 eV [43], ceci est le résultat du mélange des états des orbitales moléculaires dans le haut de la bande de valence (Highest Occupied Molecular Orbitals-HOMO) et les états des orbitales moléculaires du bas de la bande de conduction (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals-LUMO).

Théoriquement, la valeur du constant diélectrique calculé pour le BNNT est égale à 5.9 [28].



**Figure 1.13:** Structures de bandes pour des différents BNNTs [9].

## 4.2 Les propriétés piézoélectriques

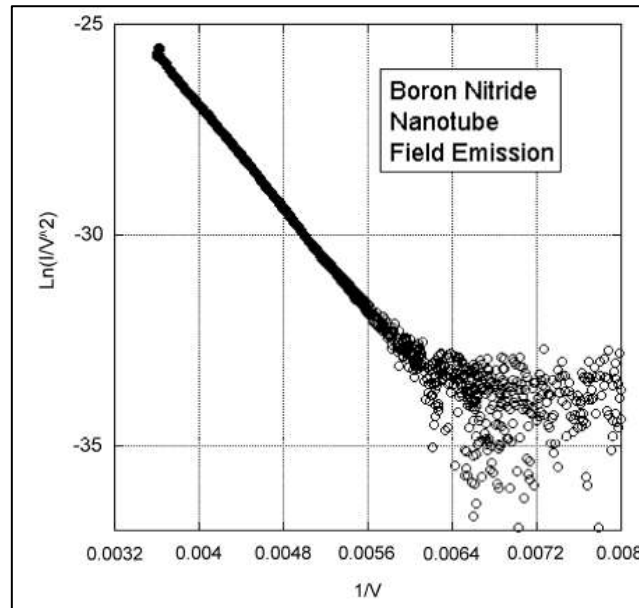
Les BNNTs sont des merveilleux systèmes piézoélectriques d'après Nakhmanson et al. la constante piézoélectrique dépend inversement du diamètre des BNNT zigzag tel que le (5,0) a une grande constante piézoélectrique [30]. Bai et al. ont montré, expérimentalement qu'un MW-BNNT sera un semi-conducteur sous une déformation élastique de flexion de manière étonnante sur place dans un microscope électronique à transmission de haute résolution de 300KV pour une température ambiante. Les BNNT courbatus, sont caractérisés par des propriétés piézoélectriques causées par l'effet de la déformation de flexion. Ce type de nanotube représente de bons candidats dans plusieurs domaines d'applications, par exemple ; les capteurs, les actionneurs et les systèmes nanoélectromécaniques (NEMS) à l'échelle nanométrique avec des fonctions électroniques/optiques intégrées [31].

## 4.3 Propriétés d'émission de champs d'électrons

Les BNNTs sont intensivement utilisés pour l'émission de courants stables, ils sont caractérisés par une tension d'allumage environ deux fois plus qu'un CNT. Pour cela les BNNTs sont utilisés dans des appareils de manipulation type TEM.

Dans le tracé de Fowler-Nordheim d'émission du champ électrique des BNNTs (figure 1.14), on trouve une seule pente observable contrairement à celle des CNTs qui ont un courant qui montre fréquemment une saturation pour des champs électriques élevés ou

bien deux pentes distantes de Fowler-Nordheim. Les BNNT présente une émission de champ plus stable avec moins de bruits. Mais ces résultats doivent être confirmés avec des BNNT de haute pureté [32].



**Figure 1.14 :** Le tracé de Fowler-Nordheim pour la transmission du champ électrique pour les BNNTs [32].

#### 4.4 Les propriétés optiques

Comme nous l'avons déjà présenté précédemment, les BNNTs présentent une bande interdite optique (gap indirect) indépendante de la chiralité [33]. Passant à l'effet photoélectrique, d'après Karl et al. l'induction d'un courant de décalage dans les BNNTs est par une lumière non polarisée selon la longueur de tube. Cela permet d'avoir des applications optomécaniques, optoélectroniques et magnétiques [34].

Kongsted et al. ont fait un calcul de comparaison entre les tenseurs de polarisabilité de plusieurs types de SW-BNNT et CNTs. Ils ont constaté que l'amplitude des composantes du tenseur de polarisabilité des BNNT était inférieure à celle des CNT ayant la même géométrie et le même nombre d'atomes. Le tenseur de polarisabilité des BNNT dépend de la longueur des tubules, des chiralités, de la fréquence lumineuse, etc. [35].

#### 4.5 Les propriétés mécaniques

A l'état massif, le matériau h-BN est caractérisé par des propriétés mécaniques intéressantes de même pour les nanotubes h-BN. Des travaux théoriques ont montré que les BNNTs sont



caractérisés par des valeurs très proches et même un peu plus élevés du module de Young de CNTs [36] comme le montre le tableau 1.4.

Les BNNTs avec des défauts cristallins, sont caractérisés par des énergies de formation plus élevées mais des énergies d'activation plus faible ce qui mènent à un phénomène intéressant pour ces deux types de tube importants de croisements de résistance dans des conditions différents pour de T modérés. Les CNTs sont plus résistants mais pour des T plus élevées (ou des temps de déformation extrêmement longs), les BNNT sont les plus stables coté thermomécanique.

Le module de Young pour le MWBNNT synthétisé par décharge d'arc a été testé par Chopra et Zettl. Les nanotubes sont considérés comme des cristaux avec un peu des défauts. Le module de Young axial est de 1.22, 0.24 TPa, et par la méthode de vibration thermique le module de Young axial est 1.18 TPa. Ces valeurs dépassent toutes les valeurs trouvées pour des nanostructures isolantes connues et cohérente avec les calculs théoriques effectués par les méthodes de liaison serrée. Des essais récents de flexion sur les MWBNNTs avec un TEM (microscopie électronique à transmission) ont trouvés des valeurs inférieures de 0.5-0.6 TPa. Cela est probablement dû à la présence d'une morphologie de section transversale polygonale des MW-BNNTs [37 ,47,48,50].

**Tableau 1.4** : Comparaison des différentes propriétés, avec des valeurs expérimentales des deux sortes de NTs : carbone et BN. (\*) Pour des NTs multiparois [9]

Propriétés	CNTs	BNNTs
Electroniques	Métallique ou semi-conducteur	Isolants, gap $\approx 5.5\text{eV}$ $\approx 5.8\text{eV}$
Mécaniques (module de Young)(*)	$\approx 1$ TPa	$1.22 \pm 0.24$ TPa
Stabilité thermique	$\approx 400^\circ\text{C}$	700-900 $^\circ\text{C}$

#### 4.6 Propriétés de mouillage

Le groupe de Yap [38], ont fait des tests d'angle de contact avec l'eau pour fabriquer des films de BNNT. Les BNNTs possèdent des angles de contact avec l'eau qui sont de  $145^\circ$  à  $160^\circ$  par rapport à ceux de BN qui étaient de  $44^\circ$  à  $52^\circ$ . Il est suggéré que cette différence est induite par un faible accord due à la faible porosité des BNNTs dans les faisceaux et le petit

diamètre. Par réduction de la surface de base d'une goutte en contact avec les poches d'air formées entre les fibres, la morphologie de la surface d'un film plat de BNNT présente un angle de contact avec l'eau plus petit de  $135^\circ$ . L'étude des propriétés de mouillage d'un BNNT été par Yum et Yu. pour faire l'analyse des interactions entre les BNNTs et les divers liquides comme : le bromonaphtalène (liquide non polaire), le poly (éthylène glycol), le glycérol et l'eau (liquides polaires), pour cela on utilise une méthode standard de Wilhelmy. Les angles de contact mesurés d'un BNNT étaient comparables à ceux des CNT, mais légèrement plus grands [39,40]. Les BNNTs en contact avec l'eau ont présenté des fluctuations, et même le non-mouillage de la surface, la valeur de la tension superficielle déterminé est égale à  $27 \text{ mNm}^{-1}$  et proche à celle de CNT,  $27,8 \text{ mNm}^{-1}$  [28].

#### 4.7 Propriétés chimiques

Chen et al. montrent dernièrement que les BNNTs sont stables à des températures proches de  $700^\circ\text{C}$ , en outre, ils s'endommagent fortement à  $900^\circ\text{C}$  sous air avec en particulier une ouverture de leurs extrémités. Ce qui signifie que les BNNTs sont des matériaux stables chimiquement qui ont des propriétés chimiques moins efficace que celles du h-BN qui est caractérisé par une résistance à l'oxydation qui arrive à des températures proches de  $900^\circ\text{C}$  [9].

#### 4.8 Propriétés thermiques

Le h-BN possède une chaleur spécifique et une conductivité thermique intéressantes et d'après les travaux théoriques de Xiao et al. à partir d'un modèle de constante de force assurent que la chaleur spécifique des tubes est élevée et ils ont trouvé une expression qui permet d'établir la chaleur spécifique  $C_v$  à  $300 \text{ K}$  d'un BNNTs, et pour une chaleur spécifique élevée la conductivité est seulement élevée comme montre les équations suivantes [9,10].

$$C_v = C_{v2D} - \frac{0.03}{d^2} [240 + \theta]$$

$$\theta = 57.3 \text{ arc tan} \left( \frac{\sqrt{3}n_2}{2n_1 + n_2} \right)$$

Avec :

$C_{v2D}$  : est la chaleur spécifique de h-BN 2D à 300K elle est proche à  $841 \text{ mJ/g.k}$

$d$  : est le diamètre (nm)

$n_1, n_2$ : Indices qui définissent les nanotubes

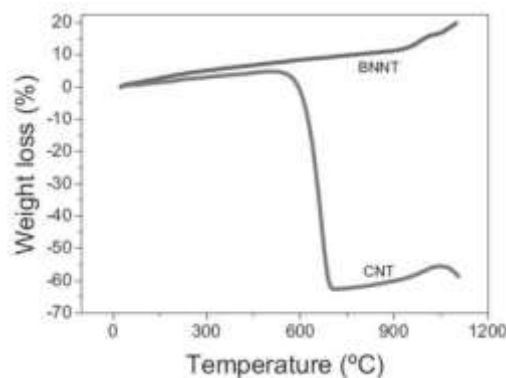
La conductivité  $\sigma$  est donnée par cette relation :  $\sigma = \sum C_v \cdot \vartheta \cdot l$

Tel que :

$\vartheta$  : vitesse de groupe de phonons

$l$  : Pour signifier le libre chemin

Sachant que les nanoélectroniques à haute densité produisent un énorme rayonnement thermique, ce qui provoque une forte demande des nanomatériaux qui ont une bonne conductivité thermique. Pour cette étude des propriétés thermique, il y'a des dissemblables approches théoriques comme la DFT et la méthode de liaison étroite. Les études effectuées ont montré que les BNNTs ont une grande conductivité thermique à basse température par rapport au CNT. Expérimentalement, les BNNTs purs et agglomérés ont une conductivité thermique de  $\sim 18$  et  $\sim 46$  W/mK, respectivement, ce qui est inférieur à la conductivité des particules de h-BN frittées à une température ambiante ( $> 200$  W/mK). Notons que les BNNTs possèdent une grande résistance à l'oxydation, cette étude approfondie a été réalisée la première fois par Glberg et al. et trois ans après par Chen et al., d'après la figure 1.15 la température d'oxydation des CNT est de  $400^\circ\text{C}$  tandis que les MW-BNNT résiste jusqu'à des températures arrivant à  $900^\circ\text{C}$  d'après une analyse thermogravimétrique similaire [48], ce qui permis à l'utilisation des nanotubes dans les matériaux composites par exemple en vue d'utilisation à haute température.



**Figure 1.15** : Comparaison des spectres d'analyse thermogravimétrique (ATG) de nanotubes de carbone et de nanotubes de BN multi feuillets [48]

## 4.9 Propriétés magnétiques

A l'état stable les BNNTs sont des matériaux non magnétiques, plusieurs travaux théoriques et expérimentale ont été réalisés afin d'étudier le dopage des BNNTs aux différentes espèces soit des métaux de transition ou bien autres (O, C, V, Cr, Mn, Ge, F, H, ...etc.). Ces études montrent l'existence d'un moment magnétique  $\mu_B$  varie entre 1 et 3.98, cette variation dépend à la fois de l'élément dopant et le site de dopage choisi. Il est intéressant de mentionner que le BNNTs dopé C peut donner un matériau semi-conducteur antiferromagnétique par contre si on dope le CNTs avec de B et N on trouve un état non magnétique cela montre la différence entre les BNNTs et CNTs dans les structures électroniques [50].

Pour une aimantation spontanée dans H-BNNTs deux atomes de H sont adsorbés sur deux atomes de B, mais il n'y a aucun Magnétisme pour deux H adsorbés sur deux atomes N voisins ou bien adsorbés sur deux atomes B et N voisins. Le phénomène ferromagnétisme est un phénomène vu expérimentalement, avec la méthode de résonance nucléaire et paramagnétique électronique (RPE) les propriétés magnétiques des BNNTs ont été étudiées et les résultats obtenus sont comparés à celles de la poudre h-BN [51,21]. Notons que les échantillons de BN ont des défauts paramagnétiques intrinsèques attribués aux électrons piégés dans les lacunes d'Azote. De même le paramètre d'asymétrie des BNNTs et la constante de couplage quadripolaire sont proches de ceux du h-BN, ainsi qu'une symétrie locale très similaire du site B et une distribution de charge sur la liaison B-N dans les BNNTs et le h-BN ont été révélées. Cela donne une explication sur la similarité des propriétés électroniques entre les BNNTs et le h-BN [28].

## 5 Le dopage des BNNTs avec les métaux de transition

Le dopage par substitution ou par insertion des nanotubes zigzag mono paroi (10,0) par un atome de la première ligne de métaux de transition (MT) a été réalisé avec la méthode DFT [52]. Cette étude théorique a montré :

- La diminution de la valeur du gap et donc on obtient un comportement d'un semi-métal.
- Pour une substitution de Ti-, V- au site N et la substitution de Fe-, Ni-, Co-, Cu- au site B un croisement de spin a été observé, une présence de deux canaux de spin ascendant et descendant, cela est utilisé pour des applications de spintronique (une

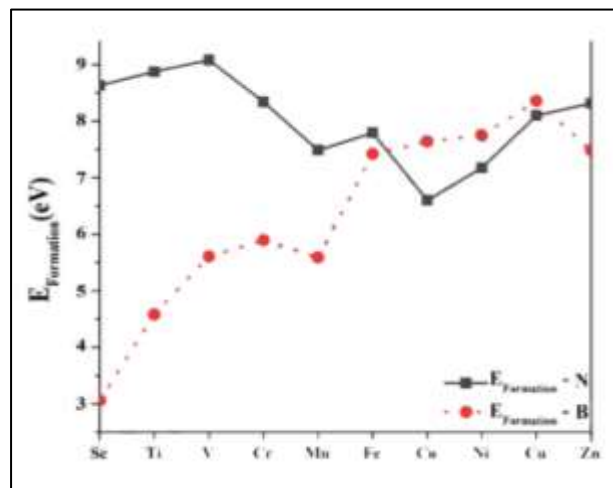
technique qui exploite les propriétés quantiques du spin des électrons dans le but de stocker des informations).

- D'après les énergies de formation calculées par A. Jalalinejad et al. [52] (figure 1.16), le système est plus stable pour la substitution des atomes de TM au B, tandis qu'il est moins stable dans le cas de la substitution aux atomes N, notons que l'énergie de formation est calculée par la relation suivante :

$$E_{formation} = E_{total}[TM - BNNT] - E_{total}[TM] - \mu_{TM} + \mu_x$$

Avec :

- $E_{formation}$  L'énergie de formation.
- $E_{total}[TM - BNNT]$  L'énergie totale du TM-BNNT
- L'énergie totale du BNNT sans dopage.
- $\mu_{TM}$  Le potentiel chimique de l'élément dopant
- $\mu_x$  est le potentiel chimique de l'atome substitué (Bore ou Azote)

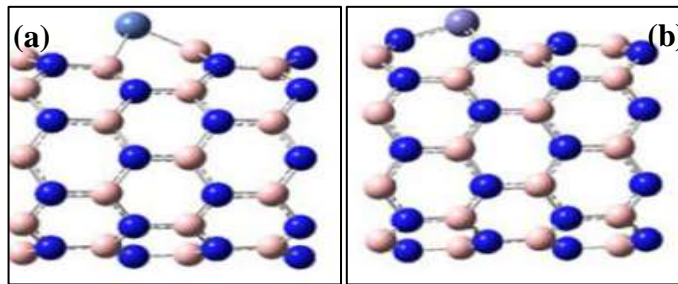


**Figure 1.16:** Les énergies de formation des métaux de transition [52].

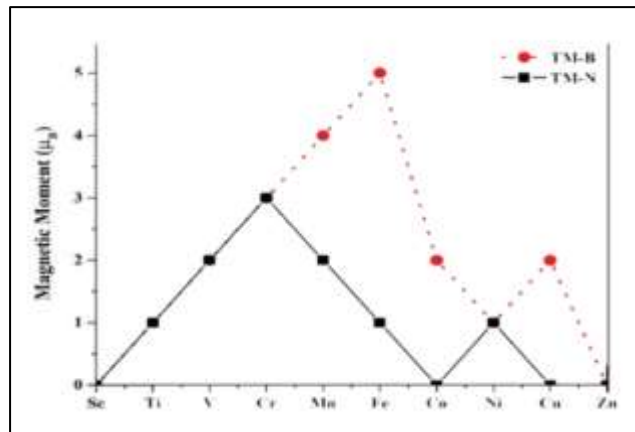
## 5.1 Les propriétés structurales du système Fe-BNNT

L'atome Fe ( $Z=26$ ) est caractérisé par trois liaisons métalliques, une axiale et deux non axiales. Si Fe occupe le site N on obtient trois liaisons avec les atomes B et vice versa, ce qui forme un trépied grâce à l'atome de Fe à une grande taille.

Les BNNTs dopé Fe, possèdent des longueurs des liaisons est égales à  $1.44\text{\AA}$ . L'atome Fe est un atome magnétique de moment magnétique égale à  $1\mu_B$  pour le Fe substitué au N. Par contre, les BNNTs dopé par substitution de Fe au B, possède un moment magnétique très élevé égale à  $5\mu_B$ , causé par la rupture de la symétrie locale par l'effet Jahn-Teller « distorsion de Jahn-Teller », résulte de la relaxation des BNNTs (figure 1.18). En plus, les BNNTs dopé par substitution à N de Co et de Cu possèdent un moment magnétique nul. La figure 1.17 montre que l'atome de Fe est à l'extérieur de paroi du nanotube. [52][23].



**Figure 1.17** : Structure géométrique d'un BNNT zig-zag (10,0) dopé Fe dans le site : (a) N ; (b) B [23]



**Figure 1.18** : Moments magnétiques des BNNTs dopé par substitution des TM [52].

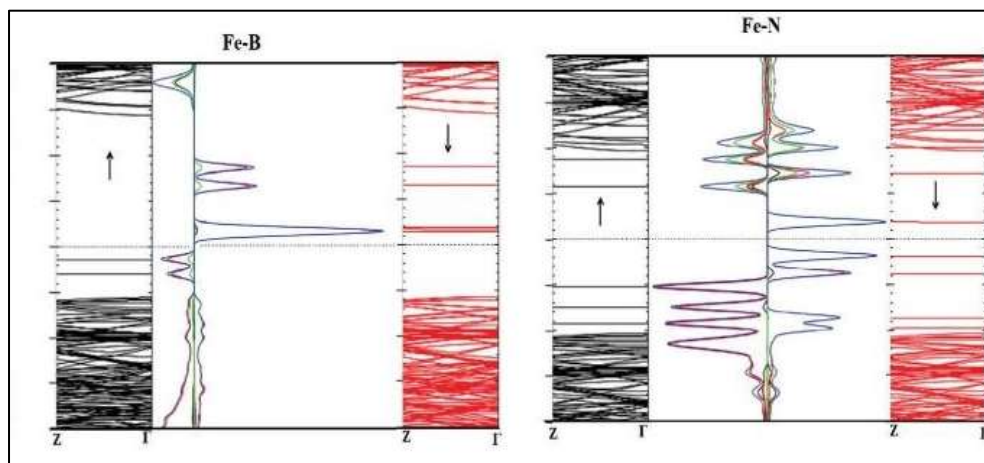
## 5.2 Les propriétés électroniques

La structure de bandes d'énergie du BNNT dopé Fe, montre l'apparition des états d'impureté dans la bande interdite au voisinage du niveau de Fermi due à la présence d'électrons « d », ce

qui justifier la diminution de la valeur de l'énergie de gap par rapport au BNNT non dopé (tableaux 1.5).

L'analyse des diagrammes de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état DOS de BNNT dopé Fe (figure 1.19), montre que les états d'impuretés présents dans la bande interdite sont composés des OAs « d » du Fe et les « p » des atomes liés à Fe soit B si le Fe est substitué à N ou bien les états de N si le Fe est substitué à B.

En plus, Pour le Fe substitué par l'atome B, on détermine un couplage ferromagnétique de trépied N, par contre, le cas où le Fe est substitué à N, il y a un couplage antiferromagnétique de trépied B [52][24].



**Figure 1.19 :** Diagrammes de bandes d'énergie et de DOS de BNNT dopé Fe[52].

**Tableau 1.5 :** Les valeurs de l'énergie de gap pour les Fe substitué dans l'atome B et N.

Fe-B(N)	Fe-B ( $E_g$ ) <sub>up</sub>	Fe-B ( $E_g$ ) <sub>down</sub>	Fe- N ( $E_g$ ) <sub>up</sub>	Fe- N ( $E_g$ ) <sub>down</sub>
$E_g$ (eV)	3.16	1.42	2.22	0.42

## 6 Les nanotubes de nitrure de bore défectueux

Un système parfait n'existe pas toujours, les BNNTs qui existent dans la nature ne sont pas toujours sans défauts, qui sont peut-être des défauts de Stone-Wales, lacunes et le dopage, ce qui engendre un impact important sur les propriétés des BNNTs.

Des études théoriques basées sur l'approximation DFT, ont montré l'existence de plusieurs types de défauts possibles dans la structure des BNNTs, à titre d'exemple : les défauts de Stone-Wales [55].

La présence des défauts cristallins a un effet direct sur les propriétés physiques des nanotubes. L'étude théorique réalisée par M. Serhan et al. [55] sur les nanotubes de BN : chiraux (8,4), zigzag (10,0) et armchair (6,6), où ils ont créé des défauts de Stone-Wales aléatoirement dans les liaisons B-N non équivalentes. Quand elle tourne de 90° les quatres anneaux hexagonaux adjacents se transforment en deux pentagones et deux heptagones. Pour les BNNTs chiral (8,4) (figure 1.20) et zigzag (10,0) (figure 1.21) [55] Il y a trois orientations possibles (b), (c) et (d) :

(b): les défauts Stone-Wales de type I : sont presque parallèles à l'axe du tube.

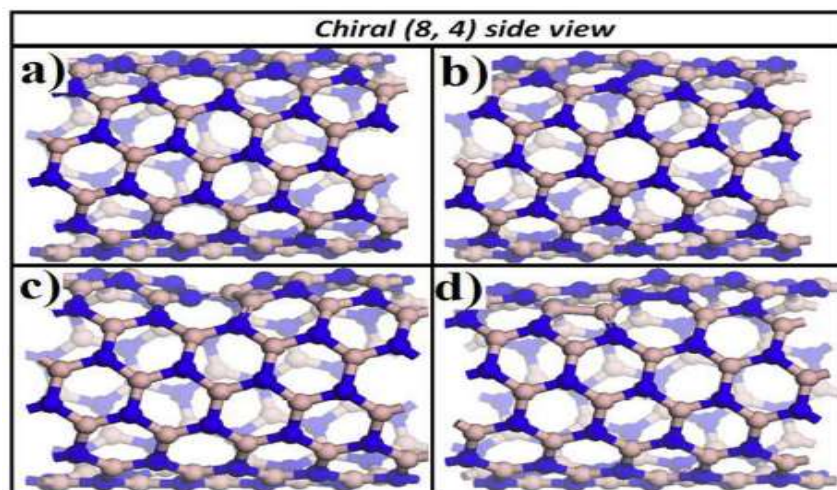
(c) : les défauts Stone-Wales de type II : sont presque perpendiculaires à l'axe du tube.

(d) : les défauts Stone-Wales de type III : sont inclinés par un angle oblique.

Pour l'armchair (6,6) (figure 1.22) il y a deux types seulement, car la structure en fauteuil est hautement symétrique [55].

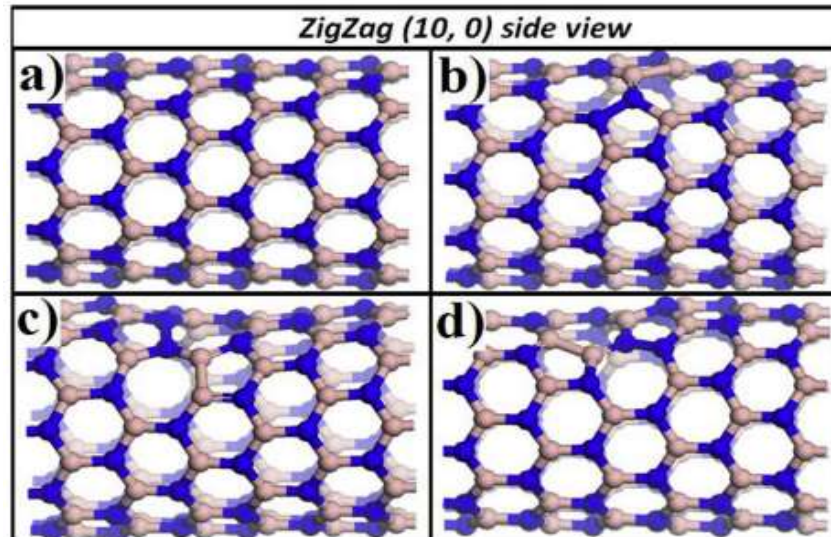
(b) : les défauts Stone-Wales de type I : sont presque perpendiculaires à l'axe du tube.

(c) : les défauts Stone-Wales de type II : sont inclinés par un angle oblique.

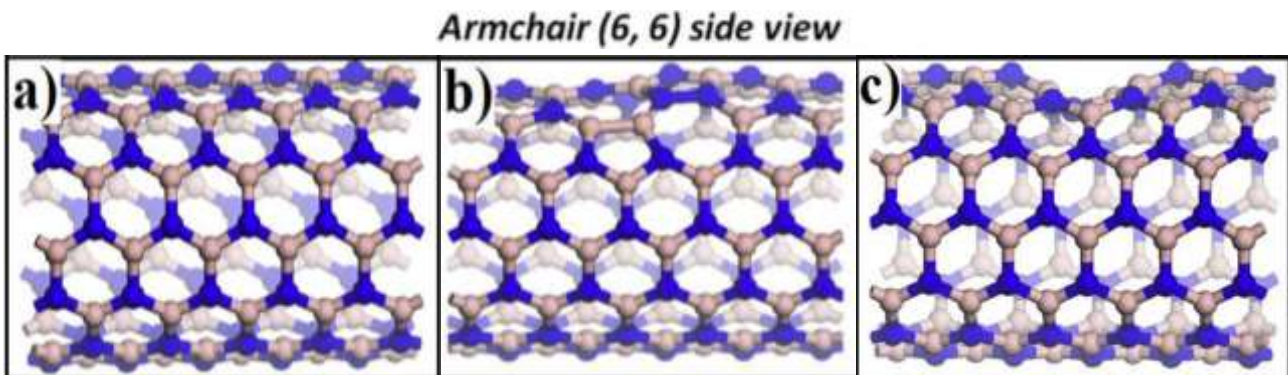


**Figure 1.20** : Le BNNT chiral (8,4); Le Bore : rose et l'Azote : bleu ; (a): BNNT sans défaut, (b): les défauts Stone-Wales de type I ; (c): les défauts Stone-Wales de type II (d): les défauts Stone-Wales de type III [55]





**Figure 1.21** : Le BNNT zigzag (10,0); Le Bore : rose et l'Azote : bleu ; (a): BNNT sans défaut, (b): les défauts Stone-Wales de type I ; (c): les défauts Stone-Wales de type II (d): les défauts Stone-Wales de type III[55]



**Figure 1.22** : Le BNNT armchair (6,6); Le Bore : rose et l'Azote : bleu ; (a) : BNNT sans défaut, (b): les défauts Stone-Wales de type I ; (c): les défauts Stone-Wales de type II [55]

## 7 CONCLUSION

D'après cette synthèse bibliographique sur les BNNTs on peut conclure que le BNNT est un matériau intéressant pour des applications [12,60] diverses et énormes dans les différents domaines technologiques des nanomatériaux. A titre d'exemple :

- La nanomécanique
- La nanoélectromécanique
- L'électronique / optoélectronique
- Détection de gaz toxique
- L'émission de champ
- Le stockage de l'hydrogène

# **CHAPITRE II**

## **Méthodologie**

## 1 Introduction

Actuellement, les calculs ab-initio représentent pour les chercheurs un outil indispensable pour la réalisation des études dans tous les domaines dans un temps court à faible coût.

Le point fort de cette méthode est l'étude des matériaux placés dans des conditions de pression et température difficilement accessible à l'expérience, et si on combine entre les calculs ab-initio et l'expérience on peut avoir une nouvelle voie de recherche.

La difficulté d'un calcul ab-initio pour résoudre l'équation de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$  avec un certain nombre d'approximations, réside dans la description du système lui-même, pour cela plusieurs méthodes théoriques ont été proposées afin de surmonter cette difficulté. Des codes de calcul existent pour réaliser ce type d'études, à titre d'exemple : Crystal, Wien2k, VASP, ...etc.

Cette étude a été réalisée à l'aide du programme CRYSTAL17 installé.

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes théoriques de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) adoptées dans la réalisation de notre étude des propriétés structurales et électroniques des BNNTs non dopé et dopé Fe. Finalement nous présentons le programme de calcul CRYSTAL utilisé.

Le but est de calculer l'énergie totale pour un système : à N noyaux, représentés par l'indices j qui varie de 1 jusqu'au N de coordonnées  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$  et n électrons représentés par l'indice i qui varie de 1 jusqu'au n de coordonnées  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ .

## 2 L'approximation de Hartree-Fock et de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique

### 2.1 La méthode de Hartree-Fock (HF)

L'équation de Schrödinger d'un système périodique s'écrit sous la forme :

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (2.1)$$

Avec :

$H$  : Hamiltonien du système en unité atomique (u.a) est donné par :

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

$$H = \frac{-1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{-1}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (2.3)$$

Tel que :

- $T_e$  : Énergie cinétique des électrons ;  $T_e = \frac{-1}{2} \sum_i \nabla_i^2$  (2.4)

- $T_N$  : Énergie cinétique du noyau ;  $T_N = \frac{-1}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2$  (2.5)

- $V_{N-e}$  : Énergie d'attraction noyaux – les électrons ;  $V_{N-e} = \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|}$  (2.6)

- $V_{e-e}$  : Énergie de répulsion électrons-électrons ;  $V_{e-e} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$  (2.7)

- $V_{N-N}$  : Énergie de répulsion noyaux- noyaux, ce terme est considéré comme constante ;  $V_{N-N} = \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$  (2.8)

- $i, j$ : Indisent les électrons.

- $\alpha, \beta$ : Indisent les noyaux.

- $M_\alpha$  : la masse du noyau considéré

- $Z_\alpha$  : la charge du noyau considéré

- $|r_i - R_\alpha|, |r_i - r_j|, |R_\alpha - R_\beta|$  : représente respectivement les distances électron-noyau, électron-électron, noyau-noyau.

$$En \text{ u.a. } \frac{\hbar^2}{m} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

$\psi(r_i, R_\alpha)$  : Fonction d'onde associée à l'énergie  $E$ .

$E$  : Energie totale du système.

## 2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Du fait que la masse du noyau est 1835 fois supérieure à celle de l'électron ( $M_\alpha \approx 1835m_e$ ), Born-Oppenheimer [61] à négliger le terme énergie cinétique des noyaux et par conséquence le terme d'interaction Noyau-Noyau est constante, d'où la séparation de l'équation de Schrödinger en deux équations indépendantes suivantes :

$$\Psi(r_i, R_\alpha) = \Psi_N(R_\alpha) \Psi_e(r_i, R_\alpha) \quad (2.9)$$

Avec :

$$H_e \psi_e(r_i, R_\alpha) = E_e \psi_e(r_i, R_\alpha) : \quad \text{Equation électronique} \quad (2.10)$$

$$H_N \Psi_N(R_\alpha) = E_N \Psi_N(R_\alpha) : \quad \text{Equation nucléaire}$$

R et r : coordonnées des noyaux et des électrons, respectivement.

Notons que la fonction d'onde électronique  $\psi_e(r_i, R_\alpha)$  dépend des coordonnées r et paramétriquement de R.

En s'intéresse dans notre étude à la partie électronique mais malgré ces simplifications, la résolution de l'équation de Schrödinger demeure dur et difficile car le problème principal de ces calculs est l'interaction électron-électron représentée par le terme : «  $\sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$  ».

### 2.3 Théorème de Bloch

Pour un système cristallin infini nous utilisons le théorème de Bloch, où le potentiel cristallin est radial et vérifie la condition de périodicité de la méthode cellulaire de Wigner-Seitz comme:  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ , avec  $\vec{R}$  vecteur du réseau direct [56]. La fonction d'onde  $\Psi_i(r)$  d'un électron dans un potentiel périodique est donnée par:

$$\Psi_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r}) e^{(j\vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.11)$$

Avec :

$\vec{k}$  : Vecteur d'onde.

i : Indice de la bande.

$\Psi_i(r)$  : Fonction d'onde

$$U_i(r) : \text{Est une fonction périodique suivant le réseau cristallin ; } U_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.12)$$

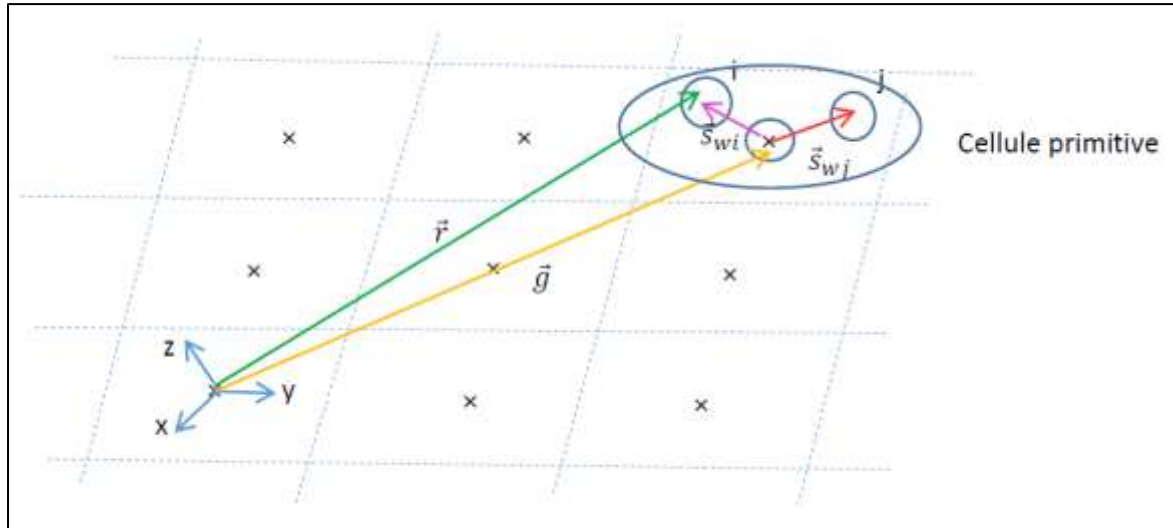
$\vec{G}$  : vecteur du réseau réciproque ;  $\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi m$  (m : un entier).

Les fonctions orbitales cristallines  $\psi_{OC}(r_i)$  sont déterminées dans la base des fonctions d'orbitale atomique  $\chi_\mu$  (LCAO) par :

$$\psi_{OC}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^m a_{i\mu} \chi_\mu(\vec{r} - \vec{S}_\mu - \vec{g}) \quad (2.13)$$

Tel que :

- $a_{i\mu}$  : Coefficients de développement de LCAO.
- $\vec{r}$ : Vecteur position d'électron  $i$  par rapport au centre de la molécule.
- $\vec{S}_\mu$ : Vecteur position de l'atome  $A$  de la cellule primitive  $p$  du vecteur position  $g$ .
- $\vec{g} : \vec{g} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  Vecteur de translation dans le réseau direct.



**Figure 2.1** : Schéma représentatif du principe de la symétrie translatrice et du théorème de Bloch.

L'équation séculaires de Hartree dans le réseau réciproque est donnée par :

$$F(\vec{k}).A(\vec{k}) = S(\vec{k}).A(\vec{k}).E(\vec{k}) \quad (2.14)$$

Avec :

- $F(\vec{k})$  : Matrice de Fock dont les éléments sont donnés par :

$$F_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_g F_{\mu\nu}(\vec{g})e^{i\vec{k}.\vec{g}} \quad (2.15)$$

- $F_{\mu\nu}(k)$  ,  $F_{\mu\nu}(g)$  : Éléments de la matrice de Fock dans RR et RD, respectivement.
- $S(k)$ : Matrice de recouvrement entre les orbitales atomiques.

$$S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_g S_{\mu\nu}(\vec{g})e^{i\vec{k}.\vec{g}} \quad (2.16)$$

Avec :

- $S_{\mu\nu}(\vec{k})$  ,  $S_{\mu\nu}(\vec{g})$ : Éléments de la matrice de recouvrement entre les O.A du RR et RD, respectivement.

- $A(\vec{k})$  : Matrice de vecteur propres  $a_{i\mu}$  dans l'approximation LCAO.
- $E(\vec{k})$  : Matrice d'énergie diagonale.
- $k$  : Vecteur du RR  $\vec{k} = m_1\vec{a}_1^* + m_2\vec{a}_2^* + m_3\vec{a}_3^*$ .

Les fonctions OA  $\chi_\mu$  dans le RR sont exprimées en fonction de fonctions de Bloch par:

$$\chi_\mu(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_g \chi_\mu(\vec{r} - \vec{S}_\mu - \vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \quad (2.17)$$

Où  $N$  est le nombre total des cellules élémentaires primitives du réseau direct.

Donc les fonctions d'onde (OC) sont données par l'expression :

$$\Psi_{OC}(\vec{k}_i, \vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_\mu \sum_g a_{i\mu}(\vec{k}_i) \chi_\mu(\vec{r} - \vec{S}_\mu - \vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \quad (2.18)$$

Les éléments de la matrice densité calculés dans le réseau direct sont exprimés par :

$$P_{\lambda\delta}(\vec{g}) = \frac{2}{V_{ZB}} \sum_{i=1}^m \int a_{\mu_j}^*(\vec{k}) a_{\nu_i}(\vec{k}) \Theta(E_F - \varepsilon_j(\vec{k})) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} d\vec{k} \quad (2.19)$$

$\lambda\delta$  : Indices désignant les (OA) dans la cellule élémentaire primitive

$E_F$  : Énergie de Fermi

$\varepsilon_j$  : Energie de  $j^{\text{ème}}$  bande d'énergie

$V_{ZB}$  : Volume de la zone de Brillouin

$\Theta(E_F - \varepsilon_j(\vec{k}))$  : La fonction de Heaviside définie par :

$$\Theta(E_F - \varepsilon_j(\vec{k})) = \begin{cases} 1 & \text{Si } \varepsilon_j(\vec{k}) \leq E_F \\ 0 & \text{Si } \varepsilon_j(\vec{k}) > E_F \end{cases}$$

Notons que pour l'état fondamental  $T = 0K \rightarrow E \leq E_F$

## 2.4 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La DFT fondée par Hohenberg-Kohn et Sham, est devenue une méthode incontournable pour étudier les propriétés des matériaux. Toutefois, dans la majorité des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen d'HF sont convenables pour répondre aux différents problèmes.

La DFT est fondée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi en 1927 qui s'est basé sur le résultat de la théorie cinétique des gaz, où, les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de densité en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [57]. Dirac a introduit le terme d'échange de Hartree mais n'a pas pu trouver une manière pour introduire la corrélation électronique ajoutée par la suite par Wigner [59].

### 2.4.1 Le théorème de Hohenberg-Kohn

L'utilisation de la densité de charge comme une variable principale permet de résoudre l'équation de Schrödinger par des calculs de type champ moyen de HF. Hohenberg et Kohn [24] ont proposés les théorèmes qui constituent les bases de la DFT.

#### 2.4.1.1 Le premier théorème de Hohenberg-Kohn

L'énergie de l'état fondamental d'un système physique soumis à un potentiel externe  $V_{ext}$  est caractérisé par une densité de charge  $\rho(\vec{r})$  est une fonctionnelle de la densité électronique des particules donnée par:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

Avec :

$T[\rho(\vec{r})]$  : représente l'énergie cinétique des électrons :

$$T[\rho(\vec{r})] = \int -\frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.26)$$

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  : L'énergie potentielle composée de deux termes, le premier est l'interaction coulombienne  $J[\rho(\vec{r})]$  tel que :

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.27)$$

Et le deuxième terme est l'énergie d'échange et de corrélation  $K[\rho(\vec{r})]$  est :



$$K[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.28)$$

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  : L'interaction entre la densité de charge  $\rho(\vec{r})$  et l'ensemble des noyaux atomiques N ;

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.29)$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  : La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, elle prend en considération tous les effets inter électroniques ;

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (2.30)$$

Elle est valable quel que soit le système étudié car cette fonctionnelle ne dépend pas du potentiel externe.

### 2.4.1.2 Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

La fonctionnelle d'énergie totale  $E[\rho(\vec{r})]$  est minimale et vérifie la condition :  $E_0 \leq E[\rho(\vec{r})]$

### 2.4.2 Equation de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham[62], ont appliqué le principe variationnel pour calculer l'énergie de l'état fondamental. Kohn et Sham ont ajouté un système fictif (non interagissant) de n électrons dans un système non fictif (interagissant) à condition que la densité de charge totale reste homogène  $\rho(\vec{r})$ . Le système fictif se déplace sous l'effet d'un potentiel effectif  $V_{eff}$ . Une fonction mono-électronique  $\phi_i$  décrit un des électrons qui vérifie :

$$h_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.31)$$

$$\left[ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.32)$$

Avec :

$h_{KS}$  : L'hamiltonien mono-électronique

$\varepsilon_i$  : L'énergie du système mono-électronique

Pour cela on peut dire que l'hamiltonien total de ce système fictif est donné par :

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^n h_{KS} = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff} \right] \quad (2.33)$$

La fonction d'onde poly-électronique de l'état fondamental de ce système :

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] \quad (2.34)$$

La densité de charge de ce système est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i|^2 \quad (2.35)$$

On écrit alors :

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.36)$$

D'où:

$$E_{DFT} = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.37)$$

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  : L'énergie d'échange et de corrélation exprimée par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \underbrace{[T[\rho(\vec{r})] - T_{KS}[\rho(\vec{r})]]}_{\text{L'énergie de corrélation cinétique}} + \underbrace{[V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]]}_{\text{contient l'énergie d'échange et de corrélation}} \quad (2.38)$$

L'énergie de corrélation cinétique

contient l'énergie d'échange et de corrélation

$T[\rho(\vec{r})]$  : L'énergie cinétique du système interagissant

$T_{KS}[\rho(\vec{r})]$  : L'énergie cinétique du système fictif (non interagissant) :

$$T_{KS}[\rho(\vec{r})] = \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \right| \phi_j \right\rangle \quad (2.39)$$

$J[\rho(\vec{r})]$  : L'interaction coulombienne :

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.40)$$

$V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  : L'énergie potentielle composée de deux termes l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange et de corrélation

D'où l'énergie de la DFT s'écrit comme suit :

$$E_{DFT} = \sum_{i=1}^n \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \right| \phi_j \right\rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}-\vec{r}|} |\phi_i|^2 d\vec{r} + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \iint |\phi_i(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} |\phi_j(\vec{r}')|^2 d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.41)$$

Avec :

$$V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \int \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}-\vec{r}|} d\vec{r} \quad (2.42)$$

Après l'application du principe variationnel et la condition de normalisation de la fonction d'onde  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$  on obtient :

$$E_{\text{DFT}} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}-\vec{r}|} + v_{xc} + \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

$$E_{\text{DFT}} = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) - \frac{1}{2} \vec{\nabla}_1^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.44)$$

Le potentiel d'échange-corrélation  $v_{xc}$  qui est une dérivée de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  :

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.45)$$

Afin de résoudre l'équation de Kohn et Sham par la méthode itérative (SCF), plusieurs approximations ont été proposées afin de donner des expressions analytiques du potentiel d'échange-corrélation  $v_{xc}$ , parmi ces approches: l'approximation de densité locale (LDA), des gradients généralisés (GGA) et la fonctionnelle hybride (B3LYP)...ect.

On s'intéresse à l'approximation utilisée dans notre travail, la fonctionnelle hybride B3LYP.

### 2.4.3 La fonctionnelle hybrides B3LYP

La fonctionnelle B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) [63] c'est l'une des approches les plus utilisées dans les calculs de la DFT, le terme « hybrides » signifie que cette approche utilise la combinaison linéaire entre l'énergie d'échange exacte du Hartree-Fock et l'énergie d'échange et corrélation du DFT.

La B3LYP a été suggérée par Axel Becke en 1993, il a montré si on change une partie de l'énergie d'échange exact de Hartree-Fock (HK) on aura une amélioration remarquable dans la précision des résultats de la DFT, donc une partie d'échange est basée sur la méthode de Hartree-Fock dépendante des orbitales tandis que la corrélation est basée sur la correction de Lee-Yang-Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A)(E_x^{LDA} + BE_x^{Becke}) + AE_x^{HF} + (1 - C) E_c^{VWN} + CE_c^{LYP} \quad (2.46)$$

Où :

$E_x^{LDA}$  : La fonctionnelle de la densité locale

$E_c^{VWN}$  : La fonctionnelle de Vosko, Wilk et Nusair

$E_x^{HF}$  : L'énergie exacte d'échange d'HF non Local.

$E_x^{Becke}$  : La correction de gradient de Becke et de Lee-Yang-Parr pour l'échange local

$E_c^{LYP}$  : La correction de gradient de Becke et de Lee-Yang-Parr pour l'énergie de corrélation

Les valeurs optimales des paramétrés semi-empiriques A (pourcentage d'échange de Fock), B (poids de la partie non locale de l'échange) et C (poids de la corrélation non locale) sont :  
A=0.20 ; B=0.9 C=0.81.

D'après plusieurs travaux l'approche SCF-LCAO-DFT-B3LYP est la meilleure par rapport aux autres méthodes.

#### 2.4.4 Bases d'orbitales atomique

Le choix La base de fonction d'orbitales atomique est une étape très importante à cause de son impact sur le temps de calcul et les résultats obtenus.

Les BSs sont les fonctions d'ondes solution de l'équation de Schrödinger, ce sont des Slaters de forme [64] :

$$STO(n, l, m) = N_n r^{n-1} Y_l^m(\theta, \phi) e^{-\varepsilon r} \quad (2.47)$$

$N_n$  : Le facteur de normalisation

$n$  : Le nombre quantique

$Y_l^m(\theta, \phi)$  : Les harmoniques sphériques

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(1+m)!}} p_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2.48)$$

$p_l^m$  : Polynôme de Legendre

$\varepsilon$  : Exposant radiale de la décroissance

Les BSs formées de ce type de fonctions assure une convergence lente avec une grande précision, mathématiquement, il a été montré que la combinaison linéaire de fonctions

Gaussiennes améliore nettement le temps de convergence d'un calcul de l'énergie totale d'un système donné. Les orbitales de type gaussiennes (GTO) [65] sont données par:

$$GTO(\alpha, r) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r} \quad (2.49)$$

$N$  : Facteur de normalisation

$l, m, n$  : Pour classer ces fonctions de bases en différentes symétrie

Ces des fonctions ont un dérivé continue en 0, alors qu'une décroissance trop rapide pour  $r \rightarrow \infty$

La fonction (GTO) a une bonne convergence par apport aux fonctions (STO) tandis que la (STO) a une valeur maximale pour  $r=0$  mieux que cela de (GTO).

- Les bases standards (STO-nG) : Dans cette base une fonction Slater décrite par n Gaussiennes c.-à-d. pour un 1s on cherche le plus large recouvrement entre l'orbitale de Slater et la combinaison de gaussiennes pour un meilleur résultat et un temps de calcul réduit.

$n$  : Nombre entier.

- Les bases effectives core pseudo-potential (ECP) [8] : dans ce type de base les électrons de cœur sont remplacés par un potentiel effectif appelé pseudo-potentiel. On s'intéresse aux électrons de valence qui participent directement à la liaison chimiques.

Le programme CRYSTAL17 possède une bibliothèque riche des bases d'OA. Parmi ces bases on trouve les bases ECP à titre d'exemple : les bases Analytic Relativistic Compact Effective Potential (RCEP), les bases de Stuttgart-Dresden, les bases de Hay and Wadt à large cœur et petit cœur, et les bases de Durand and Barthelat(DB).

## 2.4.5 L'analyse de la population de Mulliken

L'analyse de Mulliken (1955) représente une étude quantitative des résultats obtenus après une optimisation de système. Cette étude permet d'estimer les charges totales entre les atomes et la charges de recouvrement entre les OA ainsi que des informations sur la nature de liaison entre les atomes du système[66].

La densité totale des électrons  $\rho(r)$  est définie dans une base d'OA :

$$\rho(r) = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \chi_{\mu} \chi_{\nu} \quad (2.50)$$

Avec :  $P_{\mu\nu}$  est les éléments de la matrice densité.

Le nombre total des électrons pour une orbitale atomique  $\chi_{\mu}(\vec{r})$  :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \int \chi_{\mu}(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.51)$$

Avec  $S_{\mu\nu}$  sont les éléments de la matrice de recouvrement.

On peut l'écrire aussi sous cette forme :

$$n = \sum_{\mu}^N q_{\mu\mu} \sum_{\nu}^N \sum_{\mu>\nu}^N q_{\mu\nu} \quad (2.52)$$

Où :

$q_{\mu\mu}$  : La population nette attribuée à une fonction d'orbitale atomique  $\chi_{\mu}(\vec{r})$ .

$q_{\mu\nu}$  : La population nette attribuée à deux fonctions d'orbitales atomiques  $\chi_{\mu}(\vec{r})$  et  $\chi_{\nu}(\vec{r})$ .

### 3 Présentation du programme CRYSTAL

Le programme Crystal développé par le groupe de chimie théorique de l'université de Turin (Italie) en collaboration avec le laboratoire de Dresde (Royaume Unis) il utilise le langage de programmation FORTRAN.

Les propriétés physiques peuvent être déterminées pour les systèmes périodiques tridimensionnels (cristaux) , bidimensionnels (Slabs) et des systèmes a symétrie ponctuelle (molécules, cluster et polymères)

Un input du programme CRYSTAL est composé de 3 Blocks:

- Block 01 : données géométriques du système cristallin:
  - Le modèle géométrique qui est représenté par un de ces 3 mots clé cristal, slab ou bien molécule.
  - Le groupe de symétrie d'espace.
  - Les paramètres de maille.
  - Les coordonnées des éléments de la base atomique.
  - Les mots clés géométriques s'il y'a ; ajout ou suppression d'atome, dopage...ect.
  - L'optimisation de la géométrie.
- Block 02 : Bases d'orbitales atomiques (Basis Set : BS) pour les éléments non équivalents du système.
- Block 03 : Le dernier bloc dans l'input du programme CRYSTAL réservé pour les conditions de calcul SCF-LCAO-HF ou bien DFT.

L'algorithme du champ self consistant (SCF) insérer dans le programme CRYSTAL est représenté dans la figure (2.2).

La structure du programme CRYSTAL et est représentée dans la figure (2.3).

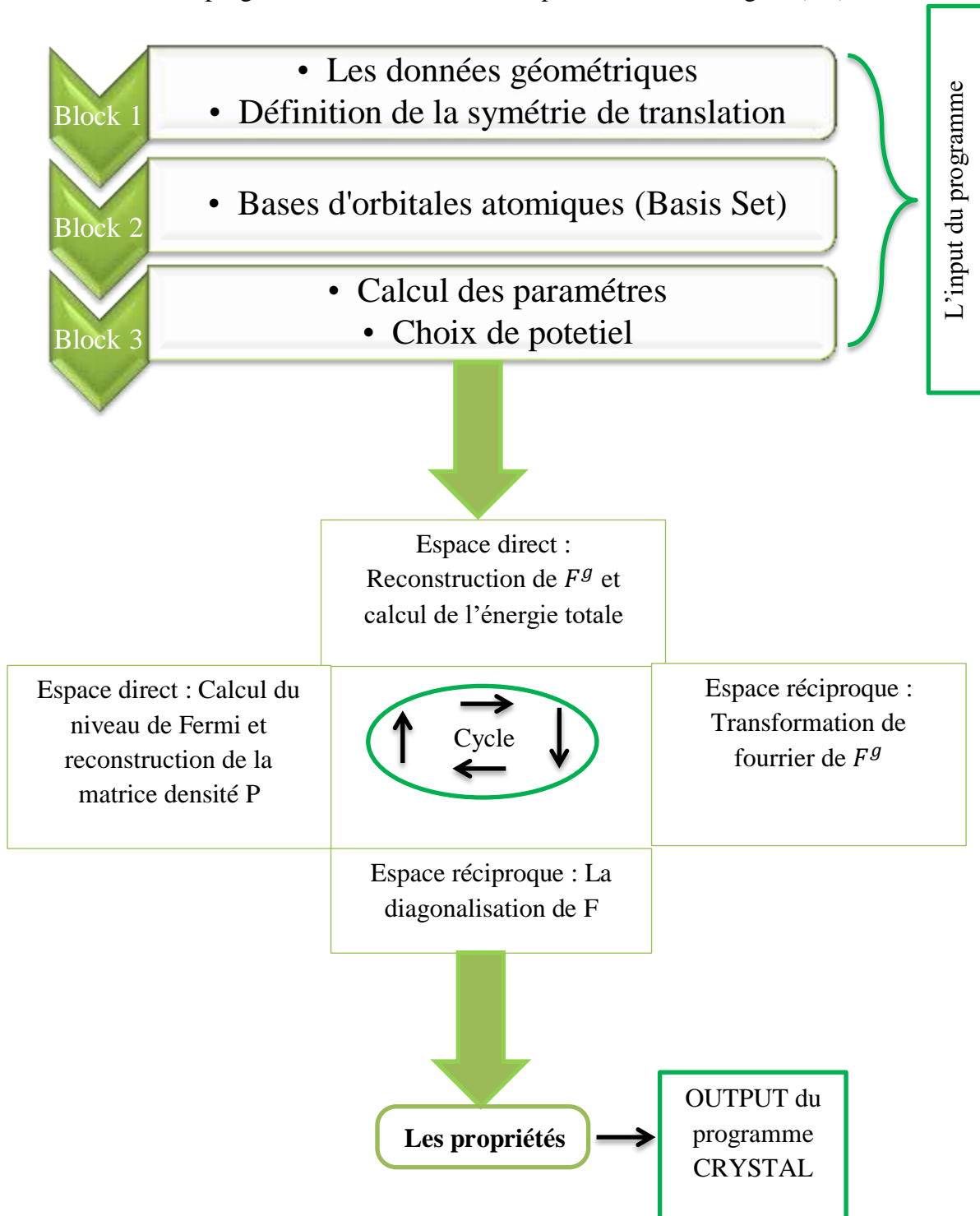


Figure 2.2: La structure du programme CRYSTAL

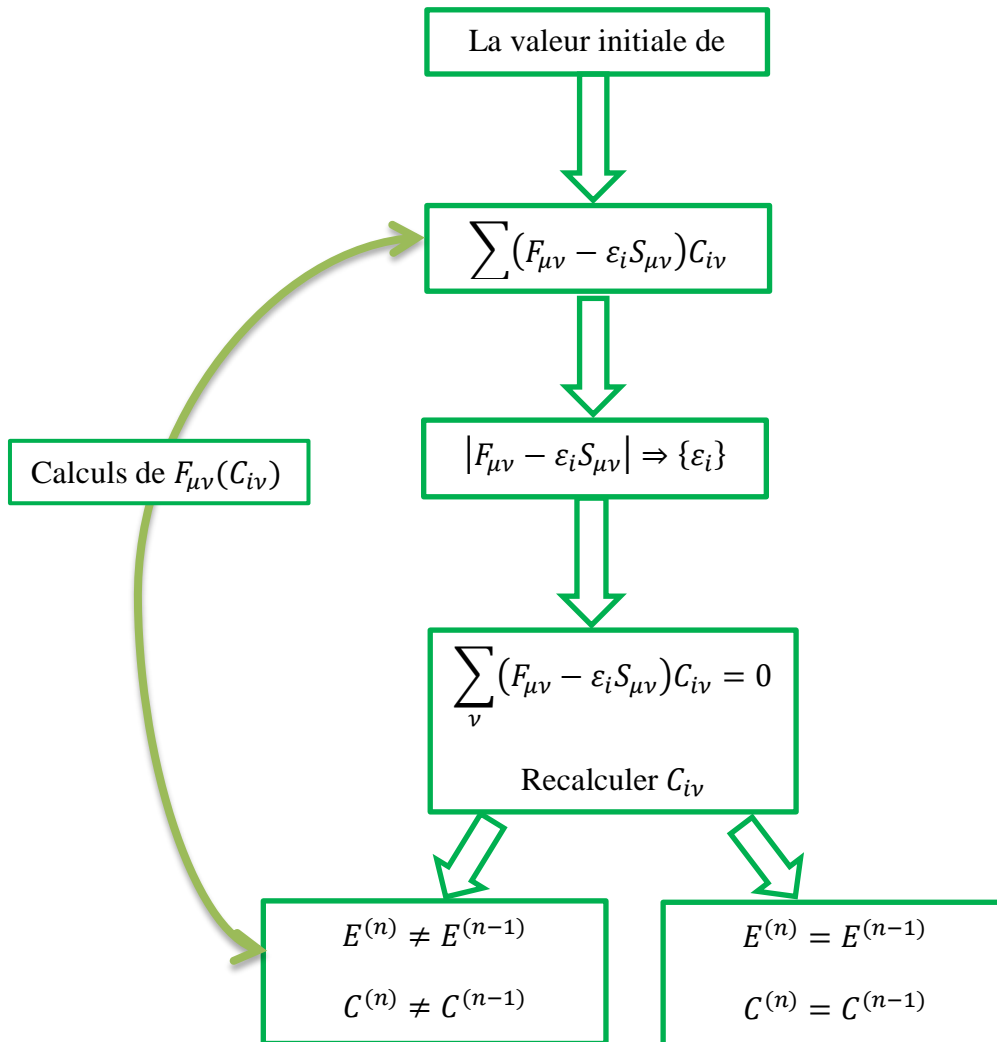


Figure 2.3 : L'algorithme de la méthode SCF

#### 4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'essentiel de la méthodologie utilisé dans le programme Crystal et suivi pour la réalisation de notre étude.



# **CHAPITRE III**

## **Résultats et discussion**

## **1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous avons fait une investigation à l'aide des outils théoriques des propriétés structurales et électroniques des nanotubes h-BN zig-zag mono-paroi non dopé et dopé fer. Cette étude a été réalisée à l'aide du programme CRYSTAL17 et les visualisations ont été présentées à l'aide du programme CRYSPLOT [26] et le programme Origine16 [49]. Cette étude représente une suite des résultats de calculs effectués l'année précédente dans notre laboratoire [53].

## **2 Modèle géométrique et détails de calcul**

Nous avons utilisé un calcul SCF-LCAO-DFT périodique avec la fonctionnel d'échange-corrélation hybride B3LYP, afin de déterminer la structure optimale du matériau h-BN dans sa structure d'un nanotube.

Une recherche approfondie a été réalisée afin de déterminer les conditions de calcul appropriées pour le déroulement de notre programme.

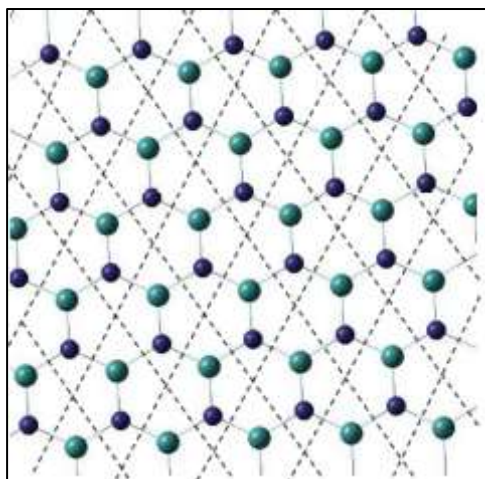
Un calcul théorique à l'aide du programme CRYSTAL nécessite le bon choix des paramètres de calcul, tels que : les paramètres du réseau cristallin, les bases d'OAs et le potentiel d'échange et de corrélation. Une combinaison entre ces paramètres, doit aboutir à une valeur d'énergie minimale optimale en un temps de calcul court. Pour cela, une optimisation est indispensable. Notons que le programme CRYSTAL dispose une optimisation automatique à l'aide d'un sous-programme basé sur la méthode d'HESSIAN, en insérant le mot clé OPTGEOM. Par contre l'optimisation du reste des paramètres se fait manuellement.

Un grand choix de bases d'OAs est disponible dans la littérature ainsi que les potentiels d'échange et de corrélation. De ce fait, plusieurs tests ont été effectués afin de combiner entre tous ces paramètres. Notons que les paramètres géométriques utilisés sont ceux de l'expérimental [47].

Comme mentionner précédemment dans le chapitre1, on peut fabriquer des nanotubes de Nitrure de Bore qui est une nanostructure à partir de sa structure SLAB de phase hexagonale.

Le nanotube h-BN mono-paroi ou mono-feuillet non dopé et dopé Fer, est le sujet de notre étude. La base cristalline de h-BN est diatomique d'atomes de Bore (B) et d'Azote (N), posés

alternativement dans un réseau hexagonal. Les atomes sont répartis périodiquement dans l'espace (figure 3.1).



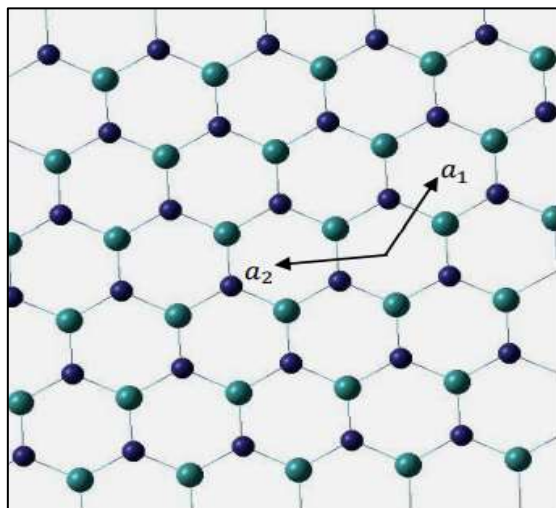
**Figure 3.1:** Réseau direct du Slab h-BN avec représentation des cellules élémentaire de Wigner-Seitz.

L'enroulement d'un feuillet 2D de la figure 3.1 donne un nanotube 1D, qui doit vérifier le rapport longueur/diamètre très grand.

Le modèle géométrique utilisé pour réaliser cette étude est le modèle SLAB. La cellule élémentaire primitive du réseau hexagonal h-BN est composée de deux atomes B et N, qui occupent respectivement les positions suivantes : B  $(1/3, 2/3)$  et N  $(2/3, 1/3)$ . Le groupe de symétrie ponctuelle est  $C_3$ .

Les paramètres du réseau retenus de l'expérimental [47] sont :  $a = b = 2.5038\text{\AA}$ .

Le mot clé **SWCNT** est utilisé dans le bloc géométrie afin de construire un nanotube avec un vecteur de roulement composé d'une combinaison entre les deux vecteurs de translation fondamentaux de la surface séparée par un angle de  $120^\circ$  (figure 3.2) d'indices  $(n_1, n_2)$  différents.



**Figure 3.2 :** Slab utilisé pour la réalisation d'un nanotube avec  $\gamma=120^\circ$ ; les atomes verts et bleus représentent, respectivement, B et N.

Dans un calcul théorique, le choix de la base d'OA, représente un point crucial à cause du grand nombre des bases d'OA.

Donc, pour avoir une énergie totale minimale en un temps de calcul réduit, plusieurs tests ont été effectués avec différentes bases. A la fin, les BSs choisies sont :B\_pob\_TZVP 2012 pour le Bore (B), tandis que la base choisie pour l'Azote (N) est N\_pob\_DZVP\_rev2 et pour l'atome Fe : Fe\_86-411d41G\_towler\_1992a. Nous tenons à signaler que toutes ces bases existent dans la bibliothèque du programme CRYSTAL.

Les configurations électroniques correspondantes sont :

Pour le Bore (B) :  $1s^2 2s^2 2p^1$  , pour l'azote (N) :  $1s^2 2s^2 2p^3$  et pour le Fer (Fe) :  $[Ar] 3d^6 4s^2$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation convenable pour réaliser cette étude est la B3LYP.

Plusieurs mots clés accompagne notre calcul ont été optimisés comme :

- « **FMIXING** » qui représente le taux de mixage entre la matrice de Fock et de Khon-Sham(KS). Qui est indispensable pour le cycle SCF, la valeur optimale est de 70%
- « **SHRINK** » : mot clé qui fixe les valeurs des paramètres ( $s_1 s_2 s_3$ ) de l'espace de Monkhorst dans la IFBZ, afin de fixer (figure3.6) le nombre de points spéciaux

nécessaire pour l'intégration dans la IFBZ. Le bon choix de ses paramètres joue un rôle important dans la réduction du temps de calculs. Dans notre cas SHRINK (12,6,6).

- « **PPAN** » pour obtenir les valeurs quantitatives de Mulliken.
- « **TOLINTEG** » est la tolérance de calcul des intégrales d'interaction de coulomb et d'échange mono- et bi-électronique. Dans notre cas est donné 10 10 10 10 20.
- « **MAXCYCLE** » le nombre maximal de cycle SCF.
- « **SPIN** » : Pour prendre en considération que notre système est à couches ouvertes.
- « **XXLGRID** » permet le partage des fichiers volumineux sur plusieurs fichiers.

### 3 Etude des propriétés structurales

Une série de calcul avec différentes valeurs d'indices géométriques ( $n_1, n_2$ ) d'un nanotube zig-zag a été effectuée, afin de déterminer la structure de BNNT de minimum d'énergie. Dans le tableau (3.1), nous avons résumé les énergies totales correspondantes à des valeurs différentes de ( $n_1, n_2$ ).

**Tableau 3.1** : Énergies totales des nanotubes zig-zag pour ( $n_1, n_2$ ) = (8,0) ; (9,0) ; (10,0)

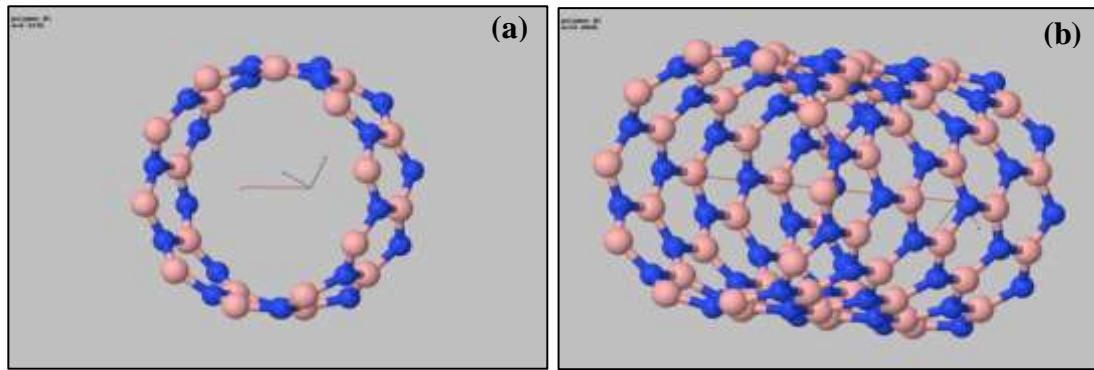
$(n_1, n_2)$	BNNT zig-zag (8,0)	BNNT zig-zag (9,0)	BNNT zig-zag (10,0)
$E_{tot}(AU)*10^3$	-0.7959954508818	-1.433113295478	-1.592378099876

D'après le Tableau (3.1), nous constatons que la valeur minimale de l'énergie totale correspond à ( $n_1, n_2$ ) = (10,0).

**Tableau 3.2** : Paramètre géométrique du nanotube zig-zag (10,0)

Nanotube non dopé	(10,0) maille primitive	(10,0) super cellule
Rayon (Å)	3.985	3.985
Angle de chiral (degré)	0	0
Nombre des opérateurs de symétrie	10	10

La figure 3.3 représente la super cellule utilisée dans notre étude. La super cellule utilisée est obtenue en multipliant suivant la direction  $ox$  trois fois la cellule élémentaire primitive du nanotube zig-zag, ceci correspond à  $(3 \times 1 \times 1)p$ . Notons qu'on obtient dans ce cas un vecteur de translation fondamental suivant la direction  $ox$  de module égal à  $12.880 \text{ \AA}$  pour un BNNT non dopé et  $12.883 \text{ \AA}$  pour un Fe-BNNT avec 120 atomes. Le nombre d'opérateurs de symétrie est 10. Une diminution de symétrie de 10 à 1 est causée par la substitution de l'atome N à l'atome Fe (figure 3.4).



**Figure 3.3:** (a) Cellules élémentaires conventionnelles de BNNT zig-zag (10,0) ; (b) Super cellule  $(3 \times 1 \times 1)p$  de BNNT zig-zag (10,0) ; les atomes roses et bleus représentent respectivement, B et N

Le calcul du rayon de roulement  $r$  et de l'angle chiral est réalisé par les deux relations (1.2) (1.3) du chapitre 1 :

$$r = \frac{D}{2} = a \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2 n_1 + n_2^2}}{2\pi} = 3.985 \text{ \AA}$$

$$\cos\theta = \frac{2n_1 + n_2}{2\sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2}} = 1 \rightarrow \theta = 0^\circ$$

La figure 3.4 représente le système BNNT zigzag dopé Fe. Une réduction de la symétrie est remarquée comme résumé dans le tableau 3.3.

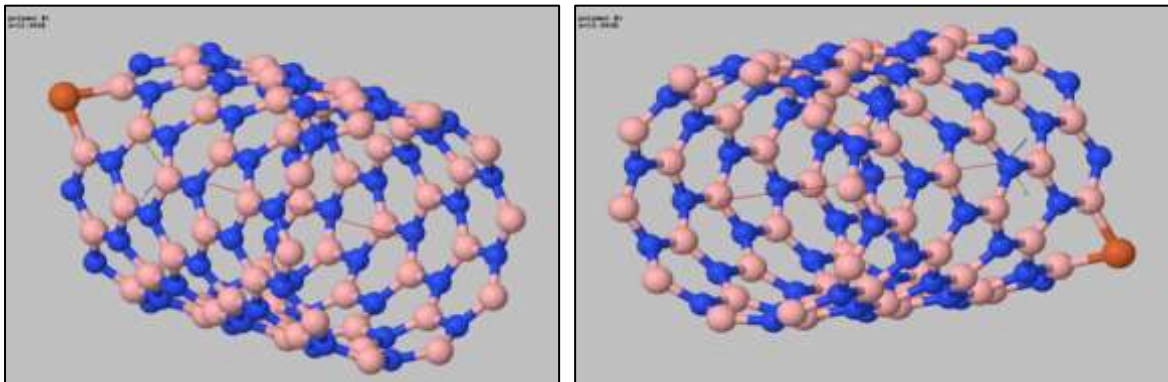
**Tableau 3.3 :** Paramètre géométrique du nanotube zig-zag dopé Fe (10,0)

Nanotubes dopé Fe	(10,0) supercellule
Rayon (Å)	3.985
Angle de chiral (degré)	0
Nombre des opérateurs de symétrie	1

Une fois on obtient la structure optimale, nous avons dopé cette structure au Fe. Les calculs ont montré que le mécanisme du dopage convenable est fait par substitution de l'atome

d'azote N à l'atome Fe. La substitution de N par Fe a causé une diminution des opérateurs de symétrie.

Après optimisation, la structure a connu un étirement de l'atome de Fer vers l'extérieur du Fe-BNNT (Figure 3.4). Ceci est vérifié par le calcul des paramètres de relaxation et de la reconstruction présenté dans la partie suivante.



**Figure 3.4 :** La structure de nanotube Fe-BNNT zig-zag (10,0) ; les atomes roses, bleus et oranges représentent respectivement, B, N et Fe.

Le vecteur longitudinal  $L$  pour les deux cas BNNT non dopé et dopé Fe est calculé par la relation donnée dans le chapitre 1 comme suit :

$$L = a_1 + 2a_2 \quad (3.1)$$

Avec :  $\frac{l_1}{l_2} = \frac{2n_2+n_1}{2n_1+n_2}$

De (1.18) et (3.1) :  $\frac{l_1}{l_2} = \frac{1}{2}$

Et de (1.8) :  $\frac{2n_2+n_1}{2n_1+n_2} = \frac{10}{20} = \frac{1}{2}$

➤ Idem pour le vecteur hélicoïdal H on a :

$$H = 0a_1 + a_2 \quad (3.2)$$

L'équation (1.3) du chapitre 1 donne :

$$(n_1h_2 - n_2h_1) = (10 \times 0) - (0 \times 1) = 10 ; \text{ et le PGCD } (10,0) = 10$$

➤ Le nombre d'opérateurs de symétrie est donné par l'équation (1.17) :

$$\frac{S(R,L)}{S(R,H)} = M = \frac{(n_1 l_2 - n_2 l_1)}{(n_1 h_2 - n_2 h_1)} = 2 ; \frac{S(R,L)}{S(a_1, a_2)} = k = (n_1 l_2 - n_2 l_1) = 20 ; N \cdot M = K = 20$$

Donc le nombre d'opérateurs de symétrie est 20 tandis que l'output du BNNT non dopé a indiqué que ce nombre a été réduit aux 10 opérateurs de symétrie, cela est dû à la présence de deux atomes non équivalents, même chose pour les BNNT dopé Fe il y a une réduction des opérateurs à 1 opérateur à cause de l'atome Fer (Fe) pour garder la symétrie.

### 3.1 Étude de la relaxation et de la reconstruction

Pour un déplacement important  $\Delta x$  et  $\Delta y$  suivant les axes x et y respectivement, la structure est reconstruite (figure 3.5a), tandis que le déplacement important  $\Delta z$  suivant l'axe z de la structure, on dit que la structure est relaxée (figure 3.5b). La reconstruction modifie la périodicité par contre, la relaxation ne modifie pas la symétrie de translation ni la périodicité.

Ces deux phénomènes sont importants dans l'étude des propriétés structurales des matériaux, il nous permet de déterminer la structure optimisée du matériau a étudié.

Dans notre travail, nous avons calculé les paramètres  $\Delta x, \Delta y$  et  $\Delta z$  par le calcul de la différence entre les positions des atomes avant et après optimisation.

#### 3.1.1 BNNT non dopé

Le tableau 3.4 représente les déplacements  $\Delta x, \Delta y$  et  $\Delta z$  de BNNT zig-zag (10,0) non dopé. Nous avons choisi les atomes B et N de référence quelconques de la structure (3x1x1)<sub>p</sub> du BNNT.

**Tableau 3.4:** Paramètres de la reconstruction  $\Delta x, \Delta y$  et de la relaxation  $\Delta z$  des ions B et N de BNNT zig-zag (10,0) non dopé.

Les atomes	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
N (2)	0.02817392488	-0.03806185139	-0.00001466108
N (22)	0.00643552668	-0.03642556762	-0.01181464466
N (44)	0.02817392488	-0.03078406704	-0.02238405599
B (64)	0.0153176617	0.01592082682	0.01158763299
B (82)	0.0153176617	0.01969125924	0.0000165648
B(104)	0.03702905592	0.01873800443	0.00607737416

Les signes + et – signifient le déplacement dans le sens ou opposé à la direction des axes.



D'après les résultats du tableau 3.4, les déplacements  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$  ont des faibles valeurs donc les atomes B et N se déplacent faiblement suivant les trois directions  $OX$ ,  $OY$  et  $OZ$ . On peut donc conclure que la structure est ni reconstruite ni relaxée.

### 3.1.2 BNNT dopé Fe

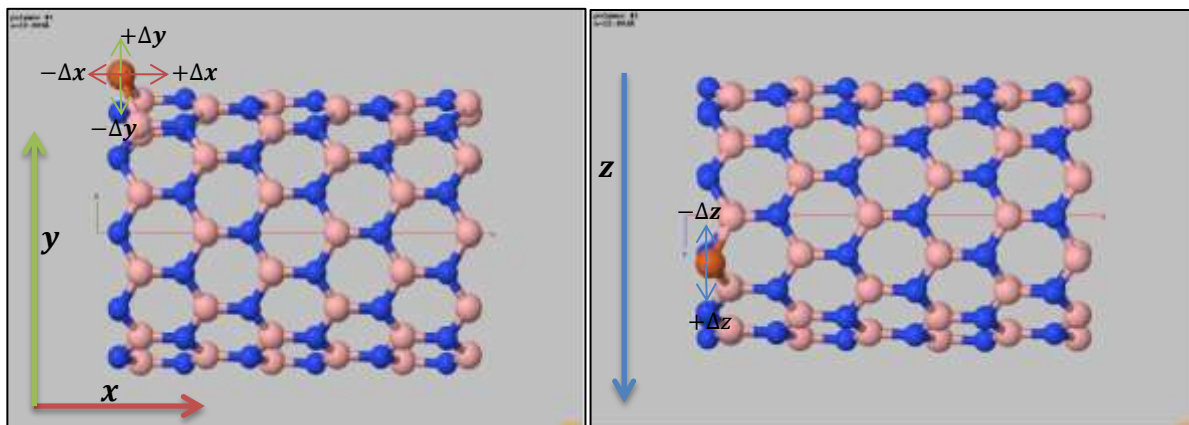
Le dopage du BNNT au Fe a fait l'objet de notre étude. Après optimisation du site de substitution, nous avons effectué la même procédure que la structure BNNT non dopé. Nous avons procédé la détermination de la structure stable en effectuant une optimisation géométrique. Les résultats du calcul des paramètres de relaxation et de la reconstruction ont été présentés dans le tableau 3.5. Dans ce cas, nous avons choisi comme référence l'atome de Fe et les plus proches voisins de N et B.

**Tableau 3.5** : Les déplacements  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$  des ions B et N des BNNTs zig-zag (10,0) super cellule dopé Fe.

Les atomes	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
N(2)	-0.0093576466	-0.18978304684	-0.01756598528
Fe(22)	-0.08000133557	-1.15500405461	-0.2882589665
N(44)	0.05070708564	-0.1628938999	-0.01184458495
B(64)	0.06926468537	-0.14747565634	0.08805467388
B(82)	-0.01156543502	-0.14760884219	-0.07896474024
B(104)	0.0157213517	-0.10054310312	-0.0053913894

Les signes + et – signifie le déplacement à l'extérieur ou bien à l'intérieure par rapport à la position d'équilibre de l'atome.

D'après les résultats du tableau 3.5, nous constatons qu'il y a un important déplacement  $\Delta y = -1.15 \text{Å}$  de l'atome Fe dans le sens opposé à l'axe ( $OY$ ) accompagné par une relaxation opposée à la direction ( $oz$ ) de  $-0.2882 \text{Å}$ . Ceci a conduit à un déplacement des plus proches voisins avec des valeurs différentes. En conclusion, la structure est faiblement reconstruite avec une relaxation importante de Fe (figure 3.5).

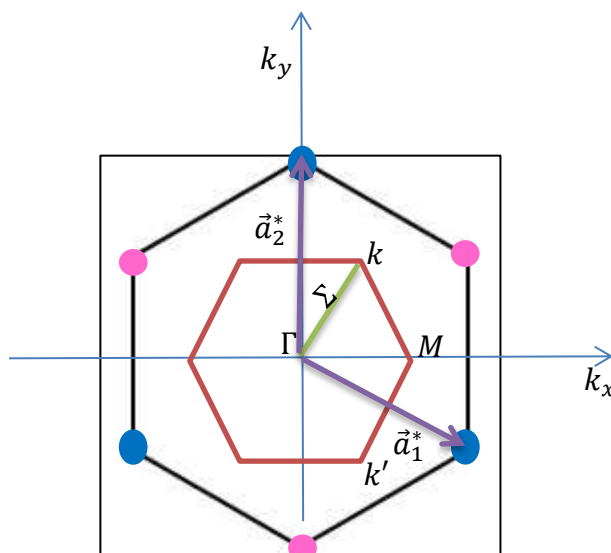


**Figure 3.5 :** Paramètres de reconstruction (a)  $\Delta x, \Delta y$  et de la relaxation (b)  $\Delta z$ , de BNNT zig-zag (10,0) dopé Fe ; les atomes roses, bleus et orange représentent respectivement, B, N et Fe.

## 4 Étude des propriétés électroniques

### 4.1 Structure de bandes d'énergie

Le calcul des propriétés électroniques est réalisé dans le réseau réciproque représenté dans la figure 3.6.



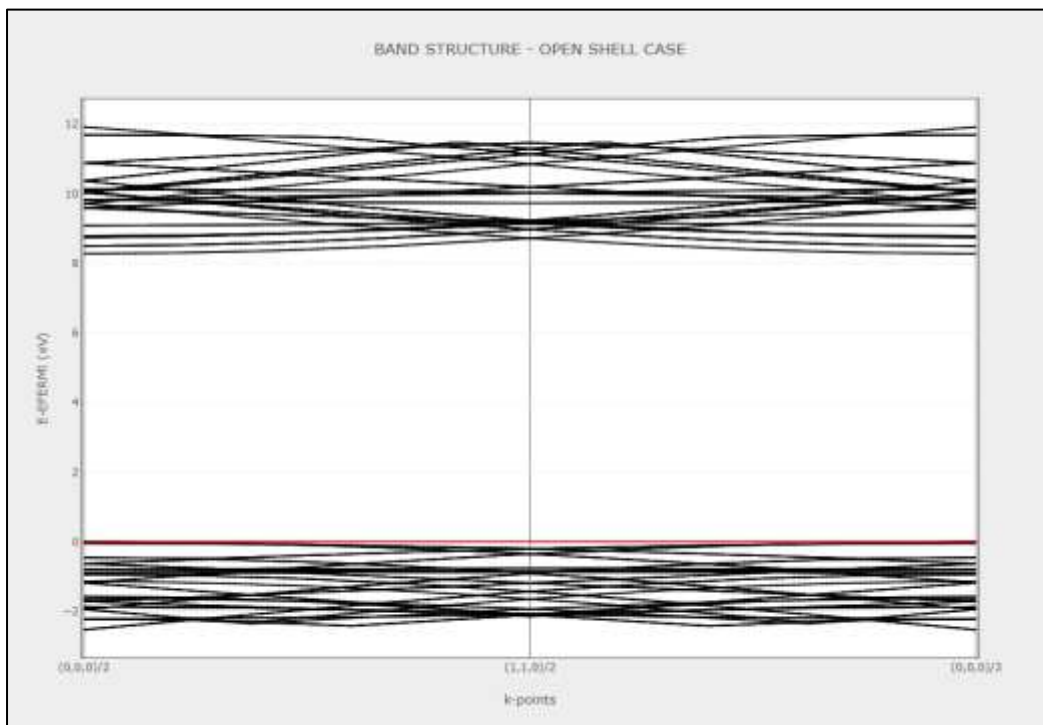
**Figure 3.6 :** Le réseau réciproque, les points et directions de haute symétrie du réseau hexagonal de h-BN. ; Les atomes roses et bleus représentent respectivement, B et N

Les nanotubes h-BN possèdent deux points de haute symétrie  $\Gamma(0,0,0)$  et  $k(1, 1,0)$  et une seule direction de haute symétrie  $\Sigma$  qui contient des points spéciaux ( $K_i$ ). Pour notre calcul, nous avons choisi 70 points de la première zone de Brillouin irréductible (IFBZ).

#### 4.1.1 BNNT non dopé

La figure 3.7 représente la structure de bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi de la structure h-BN zig-zag (10,0) non dopé.

La valeur de l'énergie de Fermi est ( $E_F = -0.20321$  U.A)



**Figure 3.7 :** Structure de bandes d'énergie de la structure BNNT zig-zag (10,0) non dopé. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.

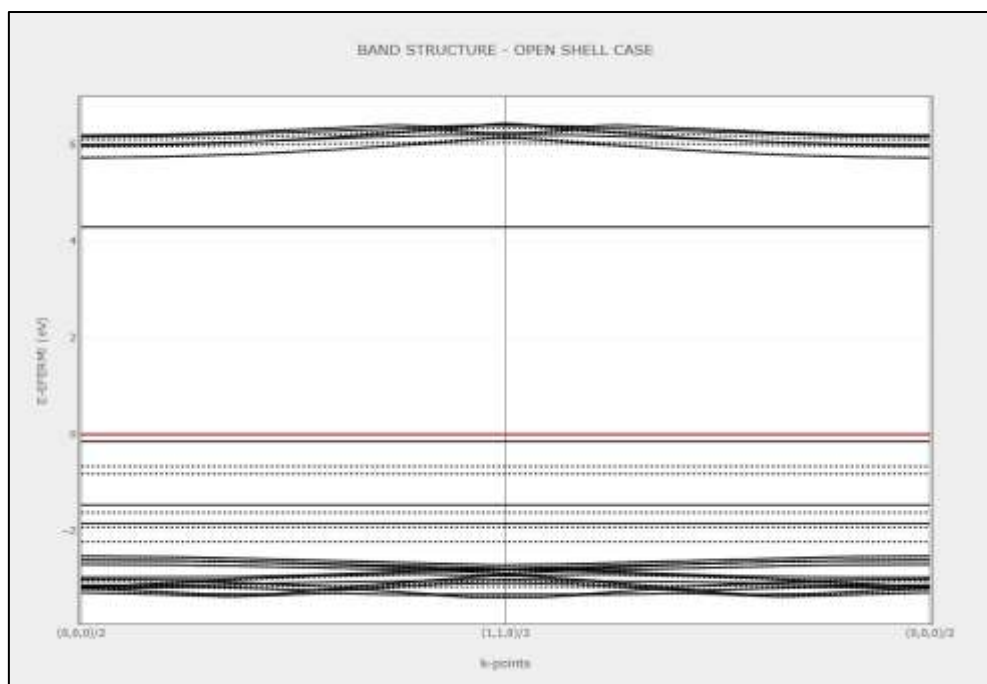
La valeur de l'énergie de gap montre que notre matériau est un isolant de gap de 8.27eV.

#### 4.1.2 BNNT dopé Fe

La figure 3.8 représente la structure de bandes d'énergie de h-BN zig-zag (10,0) dopé Fe le niveau de Fermi est ( $E_F = -0.09965$  U.A).

La valeur de l'énergie de gap montre que notre matériau est un isolant de gap de 4.279eV

Une diminution de la valeur de gap est enregistrée à cause de la présence de l'atome de Fe et donc l'apparition des états d'impuretés dans le gap.



**Figure 3.8 :** Structure de bandes d'énergie de BNNT zig-zag (10,0) dopé Fe. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.

Dans le tableau 3.6, nous avons regroupé les valeurs des énergies de gap pour BNNT non dopé et dopé Fe, et les valeurs obtenues par d'autres travaux. Les valeurs pour le système BNNT : Fe sont comparables à celle de la littérature. Par contre, la valeur de BNNT non dopé on remarque que la valeur est surestimée, une ré-optimisation des paramètres de calcul est indispensable.

**Tableau 3.6 :** Énergie de gap du BNNT zig-zag non dopé et dopé Fe.

$E_g(ev)$	Notre calcul	[52]	[23]
h-BN non dopé	8.27	4	3.64
h-BN dopé Fe	4.29	3.16	1.8

Afin de déterminer la composition en OAs du maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM), nous avons représenté les diagrammes de la

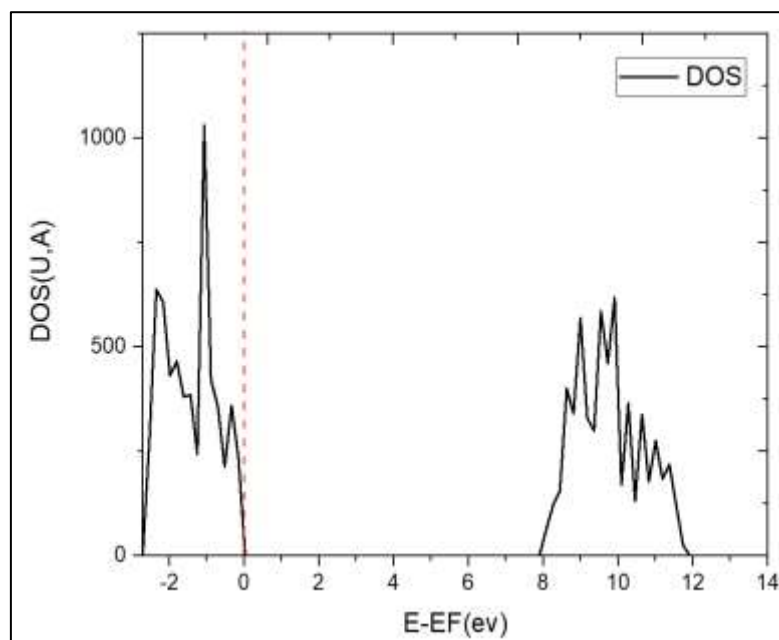
densité totale DOS et projetée sur l'environnement LDOS et à la fin la densité projetée sur les OAs PDOS pour les deux structures BNNT non dopé et dopé Fe.

## 4.2 L'analyse des spectres de la densité d'état

### 4.2.1 BNNT non dopé

#### 4.2.1.1 L'analyse des spectres (DOS)

Dans la figure 3.9 nous avons présenté le spectre de la densité d'état totale (DOS) de nos systèmes BNNT zig-zag (10,0) non dopé



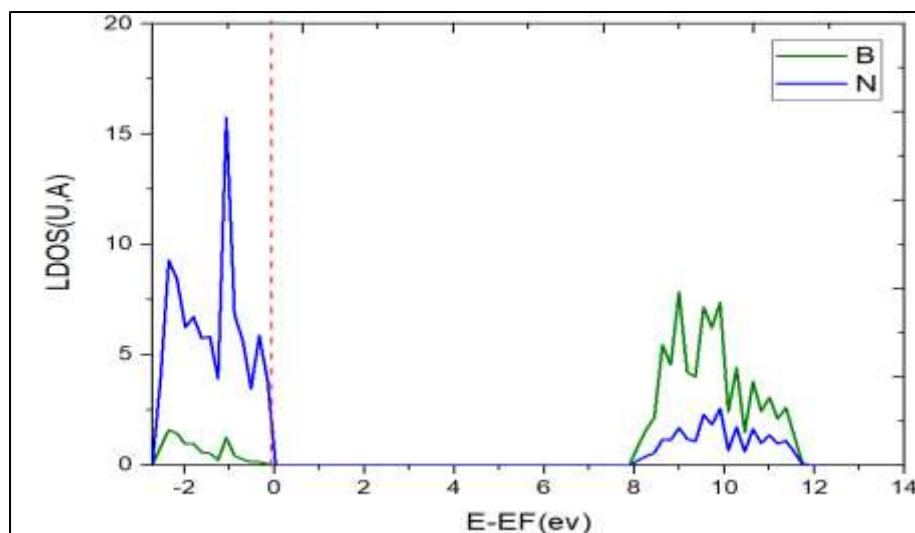
**Figure 3.9 :** Spectre de la densité d'état totale (DOS) du BNNT zig-zag (10,0) non dopé. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.

Le spectre de densité d'état totale (DOS) du BNNT est en fonction de l'énergie  $E-E_F$  présente deux pics intense le premier concerne le VBM situé dans l'intervalle  $[-2.5 \text{ à } 0] \text{ eV}$ , et le 2<sup>ème</sup> entre  $[+8 \text{ à } 12] \text{ eV}$ , qui caractérise le bas de la bande de conduction (CBM). La composition détaillée est représentée par LDOS et PDOS.

#### 4.2.1.2 L'analyse des spectres (LDOS)

Le spectre de la densité d'état totale projetée sur les atomes (LDOS) donne des informations sur les atomes les plus dominants dans le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Dans la figure 3.10 nous avons présenté le spectre de la densité d'état projetée sur les atomes de nos systèmes BNNT zig-zag (10,0) non dopé.

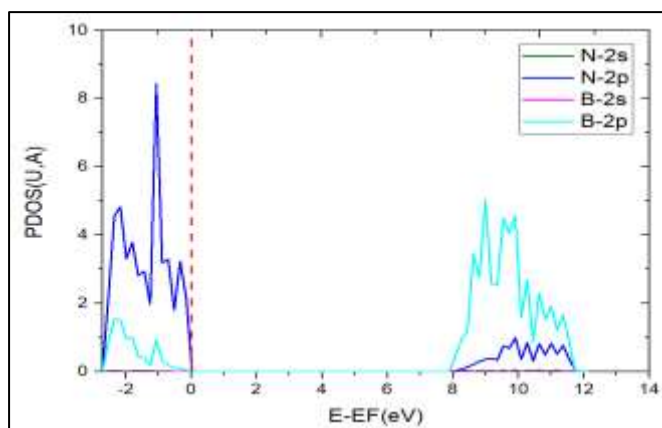


**Figure 3.10** : LDOS du BNNT zig-zag (10,0) non dopé. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.

Le maximum de la bande de valence (VBM) dans la densité d'état projetée sur l'environnement (LDOS) du BNNT non dopé est composé de la participation des atomes N et B, sauf que les atomes N prédominent, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est composé de la participation des atomes B avec une faible participation des atomes d'azote N.

#### 4.2.1.3 L'analyse des spectres (PDOS)

Le spectre de la densité d'état projetée sur les orbitaux atomiques (PDOS) est représenté dans la figure 3.11.

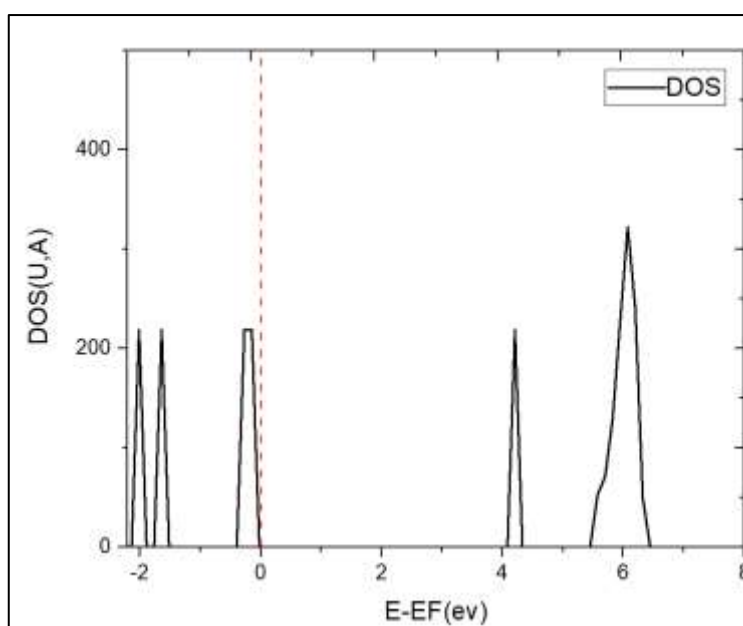


**Figure 3.11** : PDOS du BNNT zig-zag (10,0) non dopé. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.

Le maximum de la bande de valence (VBM) dans la densité d'état projetée sur les orbitales atomiques (PDOS) du BNNT montre que les orbitales majoritaires sont les 2p de l'atome N avec une faible participation des OAs 2p de l'atome de Bore. Pour le minimum de la bande de conduction (CBM) est composé des OAs 2p de l'atome de Bore et une faible participation des OAs 2p de N.

## 4.2.2 BNNT dopé Fe

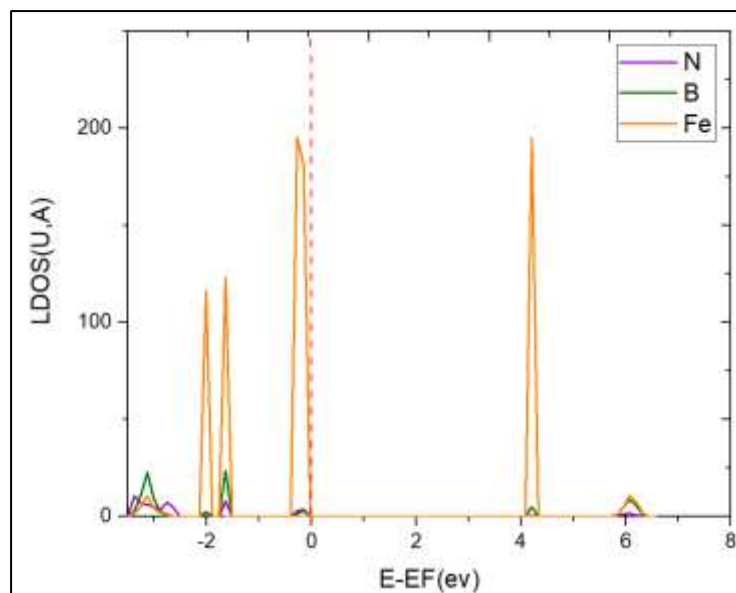
### 4.2.2.1 L'analyse des spectres (DOS)



**Figure 3.12 :** (DOS) du BNNT dopé Fe. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.

Dans le spectre de la densité d'état totale (DOS) du Fe-BNNT on trouve un pic intense entre  $[-2.2 \text{ à } 0] \text{ eV}$ , ce qui représente le max de la bande de valence (VBM) et entre  $[+4 \text{ à } 6.5] \text{ eV}$ , ce qui représente le min de la bande de conduction (CBM).

#### 4.2.2.2 L'analyse des spectres (LDOS)

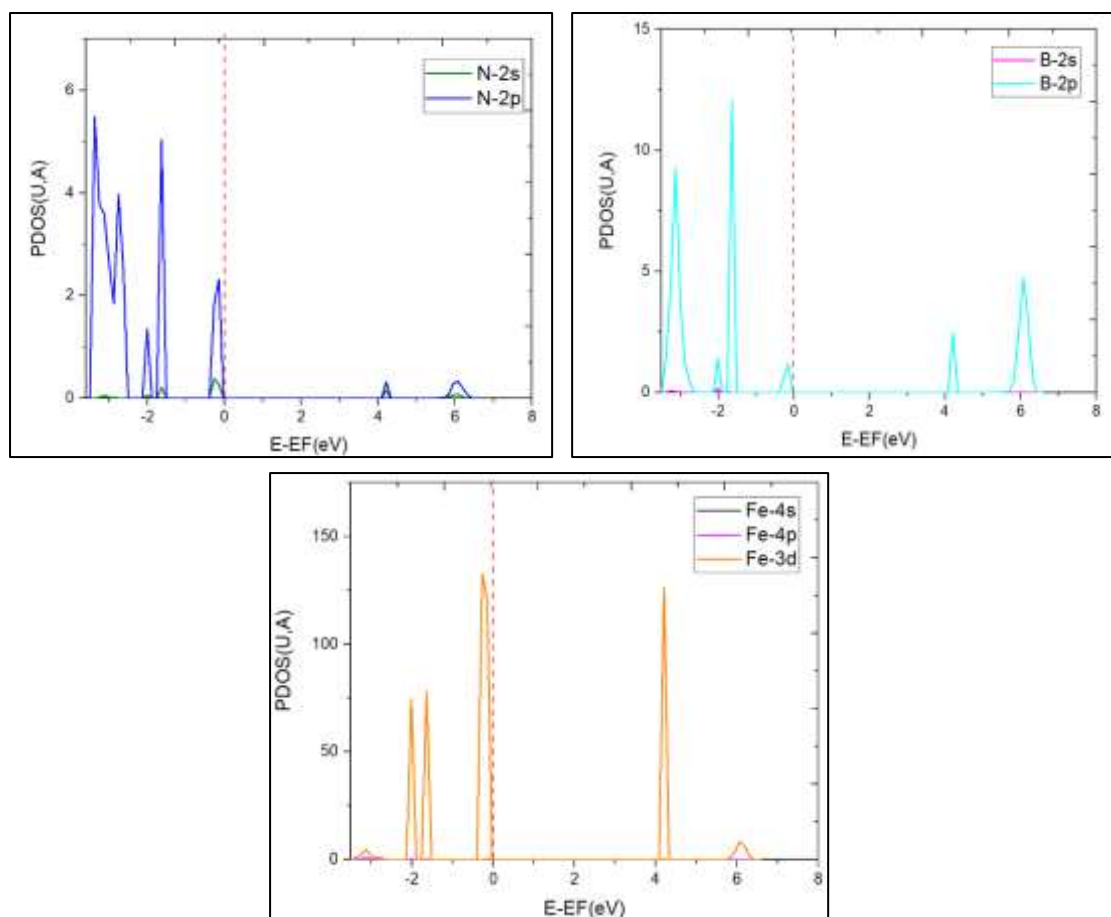


**Figure 3.13** : Densité d'état projetée sur les atomes LDOS du BNNT super cellule zig-zag (10,0) dopé Fe. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.

D'après la figure 3.13 le maximum de la bande de valence (VBM) dans la densité d'état Projetée sur l'environnement (LDOS) du Fe-BNNT contient une forte participation des atomes de Fer Fe avec une faible participation des atomes de Bore B et d'azote N, même chose pour le minimum de la bande de conduction (CBM) elle est composée essentiellement des atomes de Fer Fe avec une faible participation des atomes B avec une très faible présence des atomes N.



### 4.2.2.3 L'analyse des spectres (PDOS)



**Figure 3.14** : Le spectre de la densité d'état projetée sur les orbitales du système BNNT zigzag (10,0) dopé Fe. La ligne en rouge représente le niveau de Fermi.

La densité d'état projeté sur les orbitales atomiques (PDOS) du Fe-BNNT montre que l'orbite 3d de l'atome Fer Fe domine dans le maximum de la bande de valence (VBM) ainsi que le minimum de la bande de conduction (CBM).

Il est clair d'après les LDOS et PDOS la présence de l'atome de Fe avec les états « d » dans le gap de BNNT.

## 4.3 L'analyse de de la population de Mulliken

### 4.3.1 BNNT non dopé

#### 4.3.1.1 La distance

La distance R représentée est la distance interatomique entre plus proches voisins.



très faible entre les atomes équivalents. On peut conclure que la liaison covalente est la plus dominante dans notre structure.

**Tableau 3.8 :** La charge de recouvrement entre Les atomes A-B.

Atomes A-B	N(1)-B(84)	N(1)-B(61)	N(1)-B(103)	N(1)-N(19)	N(1)-N(42)	N(1)-N(22)
Charge de recouvrement ( $ e^- $ )	0.286	0.286	0.286	-0.040	-0.038	-0.038

### 4.3.1.3 L'état d'oxydation $\Delta x$

L'état d'oxydation est défini par la différence entre la charge initiale et la charge finale après optimisation :  $\Delta x = Q_i - Q_f$  telque :  $Q_i$  et  $Q_f$  représentent, respectivement, la charge initiale et finale de l'atome.

Dans le tableau 3.9, nous avons représenté les valeurs des nombre atomique initiales et finales obtenues après optimisation et la différence entre les deux valeurs pour un environnement choisi aléatoirement de la structure.

**Tableau 3.9 :** L'état d'oxydation de quelques atomes

Atomes	B(84)	B(61)	B(103)	N(19)	N(42)	N(22)	N(1)
$Q_i e^- $	5	5	5	7	7	7	7
$Q_f e^- $	3.483	3.483	3.483	8.517	8.517	8.517	8.517
$\Delta x e^- $	1.517	1.517	1.517	-1.517	-1.517	-1.517	-1.517

D'après ces résultats, la valeur positive ou négative de  $\Delta x$  signifie une perte ou un gain en charge. D'après les résultats représentés dans le tableau 3.10 nous constatons qu'il y a une répartition de charge dans notre matériau. Les charges perdues de B (charge positive) ont été transférées aux atomes de N (charge négative). Il est remarquable que la quantité de charge perdue de B est la même reçue par N.

## 4.3.2 BNNT dopé Fe

### 4.3.2.1 La distance

Comme nous l'avons déjà présenté, la présence de l'atome Fe par substitution avec B, a modifié les paramètres de la structure causant des modifications des paramètres électroniques

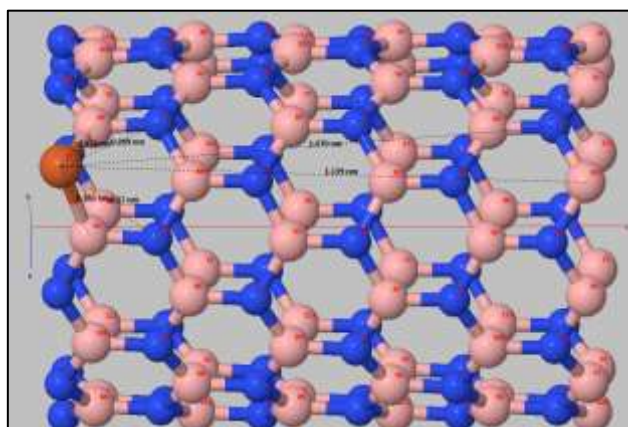
du système global Fe-BNNT. Ces paramètres sont : la distance interatomique, la charge de recouvrement et l'état d'oxydation. Nous avons choisi pour cela l'entourage de l'atome de Fe.

Dans le tableau 3.10, on trouve les distances interatomiques avant et après optimisation (figure 3.16) et la différence entre les deux afin de déterminer le taux de déplacement des atomes.

**Tableau 3.10** : La distance R entre les atomes A-B avant et après optimisation

Atomes A-B	Fe(22)-B(82)	Fe(22)-B(103)	Fe(22)-B(64)	Fe(22)-N(2)	Fe(22)-N(44)	Fe(22)-N(1)
$R_{Av}(\text{Å})$ (avant optimisation)	1.4411	1.4456	1.4411	2.5012	2.5012	2.5012
$R_{Ap}(\text{Å})$ (après optimisation)	1.779	1.788	1.829	2.693	2.697	2.763
$R_{Av} - R_{Ap}(\text{Å})$	0.3379	0.3424	0.3879	0.1918	0.1958	0.2618

Ce tableau montre que la distance interatomique entre l'atome Fe et son voisinage sont de faibles valeurs, ce qui prouve encore les résultats obtenus par l'étude de la relaxation et la reconstruction



**Figure 3.16** : Représentation de la distance interatomique entre Fe et ses proches voisins de BNNT zig-zag (10,0) dopé Fe après optimisation. Les atomes roses, bleus et orange représentent respectivement, B, N et Fe.

#### 4.3.2.2 La charge de recouvrement

Les résultats de calcul de la charge de recouvrement, représentés dans le tableau 3.11, montrent que le recouvrement entre le Fe et B ( $0.14 |e^-| - 0.16 |e^-|$ ) est plus intéressant que

celui entre le Fe et N ( $0.001 | e^- | - 0.004 | e^- |$ ). D'après les valeurs obtenues, nous constatons que la liaison est de type ionique.

**Tableau 3.11** : La charge de recouvrement entre Les atomes A-B

Atomes A-B	Fe(22)-B(82)	Fe(22)-B(103)	Fe(22)-B(64)	Fe(22)-N(2)	Fe(22)-N(44)	Fe(122)-N(1)
Charge de recouvrement ( $  e^-  $ )	0.163	0.158	0.141	-0.004	-0.001	-0.005

### 4.3.2.3 L'état d'oxydation

L'état d'oxydation  $\Delta x$  calculé toujours de l'expression :  $\Delta x = Q_i - Q_f$  est représentée dans le tableau 3.12.

**Tableau 3.12** : L'état d'oxydation de quelques atomes.

Atomes	B(82)	B(61)	B(103)	N(19)	N(42)	N(44)	N(1)	Fe(22)
$Q_i   e^-  $	5	5	5	7	7	7	7	26
$Q_f   e^-  $	3.482	3.482	3.482	8.515	8.515	8.515	8.515	25.321
$\Delta x (  e^-  )$	0.809	1.512	0.795	-1.52	-1.519	-1.525	-1.515	0.679

D'après le tableau 3.12 nous constatons qu'il y a une répartition de charge dans notre matériau. Où les atomes de bore et de fer ont perdu de charges (charge positive) qui a été transférées aux atomes de N (charge négative).

## 5 Conclusion

L'étude théorique à l'aide du programme CRYSTAL 17, en utilisant l'approximation SCF-LCAO-DFT-B3LYP des propriétés structurales et électroniques des BNNTs zig-zag (10,0) non dopé et dopé Fe, montrent que le Fe-BNNT subit une déformation structurale causée par la présence de l'atome de métal de transition Fe.

La structure non dopé elle est ni relaxée ni reconstruite contrairement au BNNT dopé Fe, qui a subi une relaxation de Fe vers l'extérieur de la structure.

Pour les propriétés électroniques une diminution du gap de la valeur de 8.33eV de h-BN non dopé a la valeur 4.42eV pour un BNNT dopé Fe ceci est due à la présence des états d'impuretés dans le gap de BNNT.

L'analyse des spectres LDOS et PDOS montre que les états d'impuretés présents dans le gap sont formés par les OAs « d » de Fe. Ce nouveau matériau et donc dédié à plusieurs applications [52] comme l'enregistrement magnétique à l'échelle nanométrique et la médecine ou on peut l'utiliser comme canaux de transport de médicament ou bien des ponts qui assure la liaison entre les organes.

## **Conclusion générale et perspectives**

Dans ce manuscrit, nous avons focalisé nos études théoriques sur propriétés structurales et électroniques des BNNTs et Fe-BNNT, à l'aide du programme CRYSTAL17 avec l'approximation LCAO-DFT-B3LYP.

Après avoir collecté les informations nécessaires pour débiter un calcul théorique, commençons par la première étape qui est le calcul d'une cellule primitive du BNNT zig-zag, armchair et chiral après avoir changé les indices  $n_1$  et  $n_2$  afin de trouver le matériau qui possède l'énergie minimal, le choix a été tombé sur le zig-zag (10,0). Ensuite nous effectuons un deuxième calcul avec une supercellule pour avoir la possibilité de faire le dopage. Et dans le troisième calcul, nous avons calculé les propriétés électroniques de BNNT zig-zag (10,0), après avoir terminé avec le BNNT non dopé nous avons dopé ce matériau avec le Fer dans le site N pour trouver les propriétés structurales et électroniques de ce dernier.

Nos calculs montrent que la structure du BNNT non dopé est ni relaxé ni reconstruite, tandis que le BNNT dopé Fe sa structure est faiblement reconstruite avec une relaxation importante de Fe.

Nous avons aussi représenté la structure de bande d'énergie et les spectres de la densité d'états totale, la densité d'états projeté sur les atomes, la densité d'états projeté sur les orbitales ainsi que l'analyse de la population de Mulliken pour les deux matériaux et nous avons discuté ces résultats, la structure de bande d'énergie montre que le BNNT non dopé et dopé Fer sont des isolants électriques.

D'après la LDOS du BNNT non dopé, les atomes N sont les prédominant dans la (VBM), tandis que la (CBM) est composée de la participation des atomes B avec une faible participation des atomes d'azote N, ainsi que la PDOS présente une participation majoritaire dans la VBM des orbitales 2p-N, tandis que la (CBM) est composée des orbitales 2p-B.

La LDOS du BNNT dopé Fe montre une forte participation des atomes de Fer dans la (VBM) et la (CBM), et pour la PDOS il y a une domination de l'orbitale d-Fe dans la (VBM) et la (CBM).

L'analyse de la population de Mulliken confirme les résultats de la relaxation et de la reconstruction des deux matériaux et le type de liaison de notre structure, pour un BNNT non dopé la liaison est de type covalente et le BNNT dopé Fe la liaisons est de type ionique.

En perspectives, ce travail doit être poursuivi avec des études théoriques sur les propriétés magnétiques et optiques, ainsi que le dopage avec d'autres métaux de transition et pourquoi pas augmenté le nombre de paroi.



## Bibliographie

- [1] Jiesheng Wang, Chee Huei Lee, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, Yoke Khin Yap “Multiwalled Boron Nitride Nanotubes: Growth, Properties, and Applications”, Vol. 6; 06 Mai 2009
- [2] Jun Hee Kim, Thang Viet Pham, Jae Hun Hwang, Cheol Sang Kim & Myung Jong Kim “Boron nitride nanotubes: synthesis and applications” Review, 28 Juin 2018 17 (2018)
- [3] H. Termoss, « Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique: étude des paramètres d’élaboration: caractérisations physico-chimiques », p. 169. 21 Mai 2012
- [4] L. Schue, « Propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation sp<sup>2</sup>: des cristaux massifs aux feuillets atomiques », p. 181. (2 juillet 2018)
- [5] T. Taniguchi, T. Sato, W. Utsumi, T. Kikegawa, et O. Shimomura, « In-situ X-ray observation of phase transformation of rhombohedral boron nitride under static high pressure and high temperature », *Diamond and Related Materials*, vol. 6, n° 12, p. 1806-1815, (décembre 1997), doi: 10.1016/S0925-9635(97)00143-X.
- [6] H. Montigaud, « Synthèses sous hautes pressions et caractérisations physicochimiques du nitrure de bore cubique et du nitrure de carbone C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> », p. 217.
- [7] G. Eric « Quelques aspects de la formation de films minces de nitrure de bore cubique obtenus par dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau d’ions », p. 127, (2000).
- [8] « crystal17.pdf ». Consulté le: oct. 23, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal17.pdf>.
- [9] R. Arenal « synthèse de nanotubes de nitrure de bore : études de la structure et des propriétés vibrationnelles et électroniques », p. 234 (2005).
- [10] Y. Xiao *et al.*, « Specific heat of single-walled boron nitride nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 23, p. 4626-4628, juin 2004, doi: 10.1063/1.1759061.
- [11] H. Sachdev; R. Haubner; H. Nöth; B. Lux, *Diamond Related Mater.*, 6, p.286-292 (1997).

- [12] M. Terrones ; J. M. Romo-Herrera ; E. Cruz-Silva ; F. Lopez-Urias ; E. Munoz-Sandolva ; J. J. Velazquez-Salazar ; H. Terrones ; Y. Bando ; D. Golberg. « Pure and doped boron nitride nanotubes ». *Mater. Today*, 10 :90, 2007.
- [13] M. C. Chelghoum, « L'Effet du dopage des nanotubes de carbone sur la structure et les propriétés de diverses molécules et les réactions chimiques. », p. 115.
- [14] L. Schue, « Propriétés optiques et structurales du nitrure de bore en hybridation sp<sup>2</sup>: des cristaux massifs aux feuillets atomiques », p. 181.
- [15] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Band 13, Borverbindungen, Springer, Berlin Heidelberg, New York 1997.
- [16] J. Olszyna, Konwerska-Hrabowska, et M. Lisicki, « Molecular structure of E-BN », *Diamond and Related Materials*, vol. 6, n° 5-7, p. 617-620, avr. 1997, doi: 10.1016/S0925-9635(96)00716-9.
- [17] S. S. Batzanov; G. E. Blokhina; A. A. Deribas, «The effects of explosions on materials» *J. Struct. Chem* 1965, 6, p.209.
- [18] R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, et B. Lux, « Boron Nitrides — Properties, Synthesis and Applications », in *High Performance Non-Oxide Ceramics II*, M. Jansen, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002, p. 1-45. doi: 10.1007/3-540-45623-6\_1.
- [19] A. Sokołowska et A. Olszyna, « Photon assisted chemical synthesis of E-BN », *Journal of Crystal Growth*, vol. 121, n° 4, p. 733-736, août 1992, doi: 10.1016/0022-0248(92)90580-C.
- [20] A. Michalski et A. Olszyna, « Electron-assisted hot-filament chemical vapour deposition of E-BN layers », *Surface and Coatings Technology*, vol. 60, n° 1, p. 498-501, oct. 1993, doi: 10.1016/0257-8972(93)90140-J.
- [21] A. M. Panich, A. I. Shames, N. Froumin, C. C. Tang et Y. Bando « Magnetic resonance study of multiwall boron nitride nanotubes ». (oct. 31, 2021); doi: 10.1103/PhysRevB.72.085307.
- [22] H. Sachdev, R. Haubner, H. Nöth, et B. Lux, « Investigation of the c-BN/h-BN phase transformation at normal pressure », *Diamond and Related Materials*, vol. 6, n° 2-4, p. 286-292, mars 1997, doi: 10.1016/S0925-9635(96)00697-8.

- [23] X.-M. Li, W. Q. Tian, Q. Dong, X.-R. Huang, C.-C. Sun, et L. Jiang, « Substitutional doping of BN nanotube by transition metal: A density functional theory simulation », *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 964, n° 1-3, p. 199-206, mars 2011, doi: 10.1016/j.comptc.2010.12.026.
- [24] P. Hohenberg, and W. Khon, « Inhomogeneous electron gaz », *Phys. Rev. B* 136: 864, 1964.
- [25] « CRYSTAL tutorial project »;  
[http://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorial.html?td=mwnanotube&tf=MW\\_tutorial](http://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorial.html?td=mwnanotube&tf=MW_tutorial).
- [26] « CRYSPLOT »; [http://crysplot.crystalsolutions.eu/page\\_geom\\_structure\\_jsmol.html](http://crysplot.crystalsolutions.eu/page_geom_structure_jsmol.html).
- [27] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncey, G. Hug, et H. Pascard, « Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, n° 25, p. 4737-4740, juin 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.76.4737.
- [28] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, et D. Golberg, « Boron nitride nanotubes », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 70, n° 3-6, p. 92-111, nov. 2010, doi: 10.1016/j.mser.2010.06.004.
- [29] E. J. Mele et P. Král, « Electric Polarization of Heteropolar Nanotubes as a Geometric Phase », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 5, p. 056803, janv. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.056803.
- [30] S. M. Nakhmanson, A. Calzolari, V. Meunier, J. Bernholc, et M. Buongiorno Nardelli, « Spontaneous polarization and piezoelectricity in boron nitride nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 23, p. 235406, juin 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.235406.
- [31] X. Bai *et al.*, « Deformation-Driven Electrical Transport of Individual Boron Nitride Nanotubes », *Nano Lett.*, vol. 7, n° 3, p. 632-637, mars 2007, doi: 10.1021/nl062540l.
- [32] J. Cumings et A. Zettl, « Field emission and current-voltage properties of boron nitride nanotubes », *Solid State Communications*, vol. 129, n° 10, p. 661-664, mars 2004, doi: 10.1016/j.ssc.2003.11.026.
- [33] M.-F. Ng et R. Q. Zhang, « Optical spectra of single-walled boron nitride nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 11, p. 115417, mars 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.115417.

- [34] P. Král, E. J. Mele, et D. Tománek, « Photogalvanic Effects in Heteropolar Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 7, p. 1512-1515, août 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.85.1512.
- [35] J. Kongsted, A. Osted, L. Jensen, P.-O. Åstrand, et K. V. Mikkelsen, « Frequency-Dependent Polarizability of Boron Nitride Nanotubes: A Theoretical Study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 42, p. 10243-10248, oct. 2001, doi: 10.1021/jp0121724.
- [36] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, et A. Rubio, « Elastic Properties of C and B x C y N z Composite Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 20, p. 4502-4505, mai 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4502.
- [37] N.G. Chopra, A. Zettl, « Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube - ScienceDirect ». vol.105 (1998) 297 doi: doi.org/10.1016/S0038-1098(97)10125-9.
- [38] C.H. Lee, J. Drelich, Y.K. Yap « Superhydrophobicity of Boron Nitride Nanotubes Grown on Silicon Substrates *Langmuir* ». 25 (2009) 4853; <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la900511z>.
- [39] K. Yum et M.-F. Yu, « Measurement of Wetting Properties of Individual Boron Nitride Nanotubes with the Wilhelmy Method Using a Nanotube-Based Force Sensor », *Nano Lett.*, vol. 6, n° 2, p. 329-333, févr. 2006, doi: 10.1021/nl052084l.
- [40] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki « Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes ». *Science* Vol.265 (1994) p.1850 doi: DOI: 10.1126/science.265.5180.1850.
- [41] Y.-H. Kim, K. J. Chang, et S. G. Louie, « Electronic structure of radially deformed BN and BC<sub>3</sub> nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 20, p. 205408, avr. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.205408.
- [42] A. Rubio, J. L. Corkill, et M. L. Cohen, « Theory of graphitic boron nitride nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 7, p. 5081-5084, févr. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.5081.
- [43] K. H. Khoo, M. S. C. Mazzoni, et S. G. Louie, « Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields: A giant dc Stark effect », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 20, p. 201401, mai 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.201401.

- [44] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, et M. L. Cohen, « Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes », *EPL*, vol. 28, n° 5, p. 335-340, nov. 1994, doi: 10.1209/0295-5075/28/5/007.
- [45] D. Sánchez-Portal et E. Hernández, « Vibrational properties of single-wall nanotubes and monolayers of hexagonal BN », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 23, p. 235415, déc. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.235415.
- [46] N. G. Chopra et A. Zettl, « Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube », *Solid State Communications*, vol. 105, n° 5, p. 297-300, févr. 1998, doi: 10.1016/S0038-1098(97)10125-9.
- [47] Springer materials « [https://materials-springer-com.snd11.arn.dz/isp/crystallographic/docs/sd\\_1014684](https://materials-springer-com.snd11.arn.dz/isp/crystallographic/docs/sd_1014684) ».
- [48] D. Golberg *et al.*, « Direct Force Measurements and Kinking under Elastic Deformation of Individual Multiwalled Boron Nitride Nanotubes », *Nano Lett.*, vol. 7, n° 7, p. 2146-2151, juill. 2007, doi: 10.1021/nl070863r.
- [49] Originlab «<https://www.originlab.com/>».
- [50] R. Q. Wu, L. Liu, G. W. Peng, et Y. P. Feng, « Magnetism in BN nanotubes induced by carbon doping », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 12, p. 122510, mars 2005, doi: 10.1063/1.1890477.
- [51] F. Lii, Z.H. Zhu, M.W. Zhao, Y.Y. Xia « Boron nitride nanotubes - ScienceDirect ». *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 16231; <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927796X10000665>.
- [52] A. Jalalinejad, M. Yeganegy, M. Farokhzad, M. Bagheri, A. Bahari, et A. Gholizadeh, « Structural, magnetic, and electronic properties and stability of 3d-TM substituted single-walled zigzag BNNTs: A density functional theory study », *Computational Condensed Matter*, vol. 28, p. e00575, sept. 2021, doi: 10.1016/j.cocom.2021.e00575.
- [53] N. CHAABANE « Etudes des propriétés structurales et électronique des nanotubes h-BN » p.58 (2020).

- [54] E. Almahmoud, J.A. Talla E. Almahmoud, J.A. Talla « Band gap tuning in carbon doped boron nitride mono sheet with Stone-Wales defect: a simulation study - IOPscience ». (31oct 2021); <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab39a3/meta>.
- [55] M. Serhan et al., « The electronic properties of different chiralities of defected boron nitride nanotubes: Theoretical study », *Computational Condensed Matter*, vol. 22, p. e00439, mars 2020; doi: 10.1016/j.cocom.2019.e00439.
- [56] P.Kireev, « La physique des semiconducteurs », 2<sup>ème</sup> edition, Mir.mosco, (1975).
- [57] (a) L.H Thomas, Proc. Cambridge phuk. Soc. (1927), 23, 452. (b) E.Fermi, Z.Physik 48 (1928), 73-79.
- [58] R. S. Pease, « An X-ray study of boron nitride », *Acta Cryst*, vol. 5, n<sup>o</sup> 3, Art. n<sup>o</sup> 3, mai 1952, doi: 10.1107/S0365110X52001064.
- [59] (a) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A117 (1928) 610-624. (b) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A118 (1928) 351-361.
- [60] D. Golberg ; Y. Bando ; C. Tang ; C. Zhi. Boron nitride nanotubes. *Adv. Mater.*, 19 :2413, 2007.
- [61] M. Born, R. J. Oppenheimer, Zur Quant en theorie der Molekeln, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [62] W. Khon, L. J. Sham, *Phys. Rev.* A140, 1133-1138. (1964).
- [63] Herring. C, «Magnetism», Rado, G. T. Suhl, H. (eds), Vol IIB, New York, London: Academic Press (1966).
- [64] C. Slater, *J. Chem. Phys.* (1930), 36, 57.
- [65] S. F. Voys, *Proc. Roy. Soc.* (1950), A200, 542.
- [66] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, Vol. 23, 1833. (1955).
- [67] R. Ma, Y. Bando, H. Zhu, T. Sato, C. Xu, and D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7672 (2002).
- [68] M. Damjanovic, T. Vukovic, I. Milosevic, and B. Nikolic. Symmetry of single-wall nanotubes. *Acta Cryst.*, A 57 :304, 2001

[69] O.E. Alon. Symmetries properties of single-walled boron nitride nanotubes. Phys. Rev. B, 64 :153408, 2001.