

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique  
Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique  
Option : Physique des matériaux  
Laboratoire : LASICOM

**Thème :**

**Etude des propriétés structurales et électronique des  
nanotubes h-BN**

Présenté par :

Chaabane Nesrine

Soutenu le 02 /11 / 2020 devant le jury composé de :

<b>Mr Boutahraoui Belkacem</b>	<b>MCB</b>	<b>Univ.Blida1</b>	<b>Président</b>
<b>Mme Ould Arab Halima</b>	<b>MAA</b>	<b>Univ.khmis-meliana</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme Bouamra Faiza</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ.Blida1</b>	<b>Promotrice</b>

Blida 1-2019/2020

## ملخص

تمثل دراسة خصائص الهيكلية البنوية و الالكترونية للأنايبب النانونية لتتريد البورون الهدف الرئيسي من هذا العمل، ويتم إجراء هذه الدراسة النظرية باستخدام برنامج CRYSTAL09 انطلاقاً من نظرية دالة الكثافة الدورية B3LYP-LCAO-DFT. تتطلب دراسة هذه الخصائص لف صفيحة سداسية ( ثنائيتة الأبعاد ) للحصول على أنبوب نانوني لتتريد البورون ( أحادي البعد ) .

تعتبر هذه الأنايبب عبارة عن عازلات و قد قمنا بإثبات صحة هذه النتيجة المتحصل عليها انطلاقاً من رسم و تحليل مستويات الطاقة DOS , LDOS , PDOS وكذلك كثافة الشحنة التفاضلية .

**الكلمات المفتاحية:** نتريد البورون , أنبوب نانوني لتتريد البورون , عازل , DFT , B3LYP.

## Abstract

The study of the structural and electronic properties of h-BN boron nitride nanotubes represent the aim of this work. Theoretical study carried out with CRYSTAL09 program at the level of periodic Density Functional Theory (DFT) with hybrid exchange and correlation potential B3LYP approximation.

The study of these properties requires the winding of a hexagonal boron nitride sheet (slab) to find an h-BN (1D) boron nitride nanotube. Nanotubes obtained are insulating materials with large gap energy. From analysis of energy band structure and total density of state DOS, projected density LDOS and PDOS we can justify the results obtained.

Keywords: boron nitride, h-BN nanotube, slab, DFT, B3LYP, insulator

## Résumé

L'étude des propriétés structurales et électroniques des nanotubes de nitrure de bore h-BN représenté le but principal de notre travail, cette étude théorique a été réalisé à l'aide du programme CRYSTAL09 en utilisant l'approximation LCAO-DFT-B3LYP périodique.

L'étude de ces propriétés nécessite l'enroulement d'une feuille hexagonale de nitrure de bore (slab) pour crée un nanotube de nitrure de bore h-BN (1 D). Les nanotubes obtenus sont des isolons à grand gap. Ce résultat est justifié à partir de l'analyse de structure de bands d'énergies, de la densité d'état totale DOS, projeter LDOS et PDOS.

**Mots clés :** nitrure de bore, nanotube h-BN, slab, DFT, B3LYP, isolant.

## **Remerciements**

*La réalisation de ce travail d'initiation à la recherche est une expérience puissante, qui n'aurait pas été possible sans le soutien de personnes à qui je souhaite exprimer ici mes sincères remerciements.*

*Ce travail de thèse a été effectué dans le Laboratoire LASICOM département de Physique faculté des science université de Saad Dahleb Blida*

*Tout d'abord, je tiens ma grande remercier et exprimer mon profond respect à Mme F. Bouamra pour avoir proposé ce sujet et pour accepter d'être la promotrice de mon mémoire, je la remercie encore pour sa confiance, sa disponibilité tout le temps*

*et le grand intérêt qu'il m'a toujours manifesté, durant ma préparation de ce mémoire, je la remercier encore fois pour d'avoir amélioré mes connaissances scientifiques et les efforts qui faite faire pour ça.*

*Je tien mon grand remerciement aux membres de jury pour avoir accepté de juger la qualité de ce travail Monsieur B. Boutahraoui et Mme H. Ouled arab*

*Je remercier chaleureusement aux chefs de département monsieur A. Mouzali*

*J'aimerais également remercier tous ceux qui ont participé dans laboratoire lasicom Messieurs M. Derbal, B. Rakik, Mme S. Ouir,...*

## Table des matières

Résumés	
Remerciement	
Table des matières	
Liste des figure	
Liste des tableaux	
Introduction générales.....	9
<b>CHAPITRE1 : ETUDE BIBLIOGRAHIQUE</b>	
1-Introduction .....	12
2-Propriétés de nitrure de bore BN .....	12
2-1-Propriétés structurales .....	12
2-2-Description des différentes phases de BN.....	13
2-3-Propriétés et applications .....	17
3- Les Nanotubes .....	19
3-1- Rappel historique .....	19
3-2- Généralités sur les nanotubes.....	19
3-3- Les nanotubes de nitrure de bore.....	23
3-4-Propriétés physiques des NTs de BN.....	24
3-4-1-Propriétés électronique des NTs de BN.....	24
4-conclusion .....	26
<b>CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE</b>	
1-Introduction.....	28
2- La méthode de Hartree-Fock (HF) .....	29
2-1 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	29
3-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	32
3-1-Théorèmes d'Hohenberg et Kohn (HK) .....	33
3-2-Equation de kohn et sham (KS) .....	33
3-3- fonctionnelle Hybrides (B3LYP) .....	35
4- Bases d'orbitales atomiques.....	36
5- La procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin.....	37

6- le programme de calcul Crystal .....	38
7-conclusion .....	39

### CHAPITRE 3 : RESULTAT ET DISCUSION

1-introduction .....	41
2-Modèle géométrique et les détails de calcul.....	41
3-Etude des propriétés structurales.....	45
3-1- Etude de la relaxation et de la reconstruction .....	46
4- Etude de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état.....	49
4-1-structure de bandes d'énergie .....	49
4.2. L'analyse des spectres de la densité d'état .....	50
4.2.1. L'analyse des spectres (DOS) et (LDOS).....	50
4.2.2. L'analyse des spectres de la densité d'état projeté sur les (OAs) (PLDOS).....	52
5-conclusion .....	52
Conclusion générale.....	54
Références.....	55

## Liste des figures

Figure 1.1 : Mailles élémentaires des différentes phases allotropiques du nitrure de bore :(a) cubique, (b) rhomboédrique et (c) wurtzite.....	13
Figure 1.2 : Structures : (a) du graphite et (b) du nitrure de bore hexagonal....	13
Figure 1.3 : l'hybridation $sp^2$ (a) la forme trigonale plane) (b) la liaison chimique de nitrure de bore.....	14
Figure 1.4. Diagrammes de phase de BN proposé par :(a)- Bundy et Wentorf en 1963[8] et (b)-Corrigan et Bundy en 1975.....	15
Figure 1.5 : Représentation des structures cristallines des phases c-BN et w-BN.....	16
Figure 1.6 : Structures cristallines de h-BN, r-BN et t-BN.....	17
Figure 1.7 : représentation les trois types des nanotubes existe en fonction de l'angle $\theta$ .....	20
Figure 1.8 : représentation des vecteurs $\mathbf{R}$ , $\mathbf{L}$ d'un slab de h-BN utilisé pour former un nanotube pour deux cas d'indices (n, m): (a) (4,2) et (b) (6,3).....	21
Figure 1.9 : structure de bandes d'énergie pour :(a) le graphène et (b) le h-BN.....	25
Figure 2.1 : : la cellule élémentaire primitive dans un réseau et les vecteurs de position .....	31
Figure 3.1 : représentation du réseau direct de h-BN et sa subdivision en cellule élémentaire de Wigner-Seitz.....	43

Figure 3.2 : : Slab utilisé pour la réalisation (a) d'un nanotube avec $\gamma=60^\circ$ et (b) slab d'un nanotube avec $\gamma=120^\circ$ .....	43
Figure 3.3 : (a) nanotube (4,2) et (b) nanotube (6,3) .....	44
Figure 3.4 : réseau Réciproque, points et direction de haute symétrie du réseau hexagonal .....	45
Figure 3.5 : représentation de paramètre de la relaxation ( $\Delta z$ ).....	47
Figure 3.6 : Structure de bandes d'énergie de nanotube h-BN (6 ,3).....	49
Figure 3.7 : Spectre de la densité d'état totale (DOS) de nanotube h-BN.....	51
Figure 3.8 : Densité d'état projetée sur les atomes LDOS de nanotube h-BN...	51
Figure 3.9 : La densité d'état projetée sur les orbitales atomiques (PDOS).....	52

## Liste des tableaux

Tableau1-1 : Caractéristiques structurales des différentes phases de BN : h-BN, c-BN, w-BN et r-BN.....	17
Tableau 1-2 : valeurs des grandeurs physiques caractérisant les phases h-BN et c-BN.....	18
Tableau1-3 : les paramètres $l_1, l_2$ dans les réseaux de bravais.....	23
Tableau 1-4 : quelque propriété des nanotubes de carbone et de nitrure de bore.....	25
Tableau 3.1: paramètres géométriques des nanotubes (4,2) et (6,3).....	46
Tableau 3.2 : énergies totales des nanotubes (4 ,2) et (6,3).....	46
Tableau 3.3 : paramètres de relaxation et de reconstruction $\Delta_x, \Delta_y, \Delta_z$ des ions B et N de nanotube h-BN.....	48
Tableau 3.4 : valeurs des énergies de gap de nanotube h-BN.....	50

# Introduction générale

## Introduction générale

Depuis les années 70, la réduction de taille des matériaux a été la plus significative, les chercheurs accordent une grande importance à ce domaine. ils remplacent le terme micro-technologie par nanotechnologie, puisque la taille des objets devient très petite de l'ordre de quelques nanomètres. Parmi ces matériaux, on trouve les fullerènes de carbone (0D) qui représentent un bon exemple de ce type de matériaux [1]. Ils ont été découverts en 1985 par Kroto et al [2]. En 1991, S. Iijima [3] découvre un autre type formé du carbone, avec des dimensions nanométriques aussi les nanotubes (NTs) de carbone. La communauté scientifique internationale a fait des efforts pour développer cette découverte parce qu'ils sont trouvés dans ces objets des propriétés intrinsèques remarquables et uniques (mécaniques, électroniques...) [4, 5]. Le développement de cette découverte conduit à découvrir d'autres types de structures semblables à celle du graphite.

Le composé le plus proche structurellement du carbone est le nitrure de bore (BN) [6], il existe plusieurs formes la phase hexagonale de nitrure de bore (cubique, rhomboédrique.....) Est très similaire au graphite, car l'arrangement atomique et les paramètres de maille sont très proches [7].

Les propriétés électroniques montrent que les nanotubes de nitrure de bore hexagonal sont des semi-conducteurs à large gap plus stables énergétiquement que les nanotubes de carbone [8].

Notons que, les propriétés électroniques des nanotubes de nitrure de bore hexagonal dépendent du nombre de feuillets (couches 2D) et de leur diamètre [9]. Cette étude a trouvé un soutien expérimental durant les années suivantes [10].

Dans ce travail s'inscrit, Nous avons présenté un nanotube de nitrure de bore hexagonal h-BN mono feuillet et on a étudié ses propriétés structurales et électroniques. Ces études sont réalisées à l'aide du programme CRYSTAL09. L'approximation de la fonctionnelle de densité LCAO-DFT-périodique avec le potentiel d'échange-corrélation hybride B3LYP a été utilisée. Après un choix convenable des conditions de calcul justifié par la comparaison de nos résultats

aux résultats obtenus de la littérature, nous avons procédé à une analyse des spectres de la structure de bandes d'énergie. Et pour comprendre les mécanismes associés aux électrons nous avons représenté et analysé les spectres de la densité d'état LDOS et PDOS.

Notre manuscrit est arrangé comme suit, dans le premier chapitre, nous avons présenté une synthèse des travaux sur les propriétés des nanotubes hexagonaux h-BN et présentés les deux propriétés structurales et électronique. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la théorie utilisée au cours de ce travail, dans le troisième chapitre on a représenté et discuté les résultats obtenus, et on a terminé ce travail par une conclusion générale.

Chapitre 1 :  
Etude  
bibliographique

## 1-INTRODUCTION

Depuis les années 90, de nombreuses études ont montré l'intérêt des semi-conducteurs à large gap, notamment les composés III-V, comme : le nitrure de bore (BN), nitrure de gallium (GaN), le carbure de silicium (SiC)

Dans notre étude, on s'intéresse au composé BN qui représente une céramique réfractaire ultra dure et semi conductrice, ce matériau n'existe pas à l'état naturel il possède différentes formes cristallographiques.

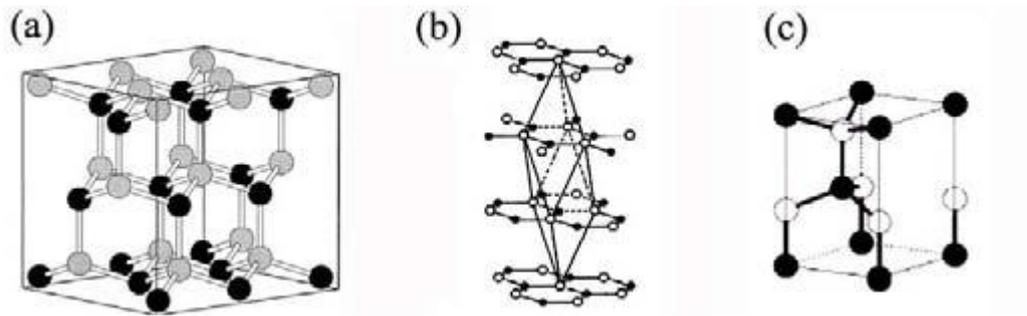
Comme toutes les céramiques, le BN est caractérisé par une très grande stabilité thermique et chimique, ce qui lui permis d'être utilisé dans plusieurs applications dans le domaine des nanotechnologies, telles que composants dans les équipements fonctionnant à une température élevée. En plus, il est utilisé dans la production des nanotubes de structure très semblable à celle des nanotubes de carbone mais avec des propriétés très différentes.

## 2-Propriétés de nitrure de bore (BN) :

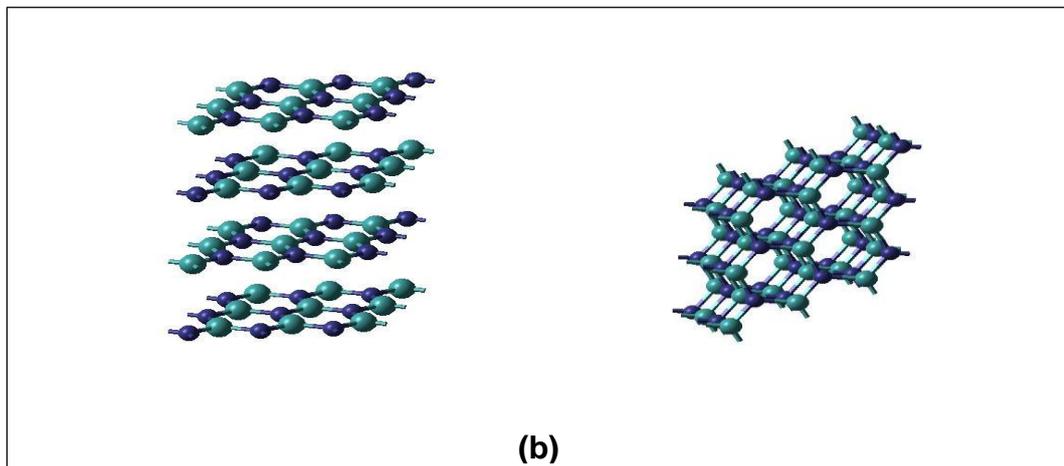
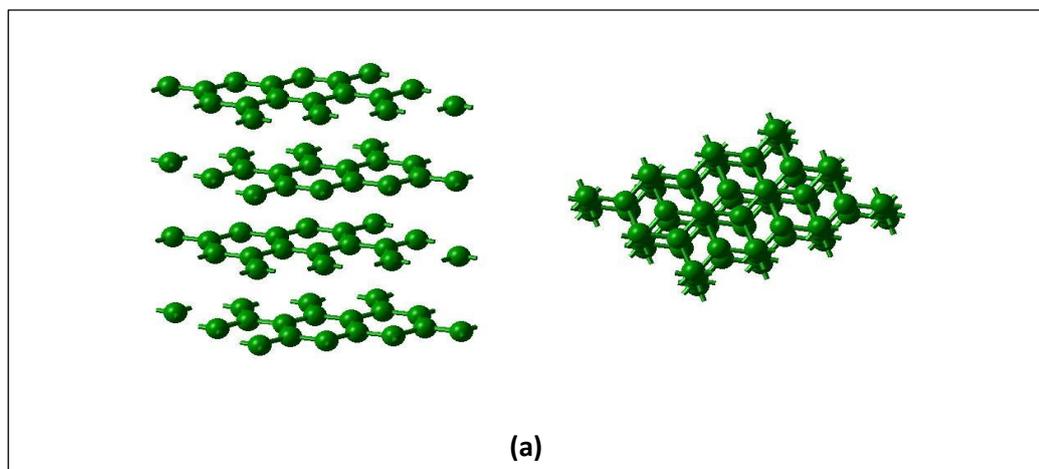
### 2-1-Propriétés structurales :

Le nitrure de bore, de formule cristallographique BN, produit industriellement la première fois en 1842 par Balmain et Prakt [11,12], présente des formes allotropiques cristallines similaires au carbone. L'analyse du diagramme de phase (Figure 1.4), montre que le nitrure de bore possède plusieurs phases cristallines.

Il présente deux phases d'hybridation  $sp^2$  (hexagonale et rhomboédrique) et deux phases d'hybridation  $sp^3$  (wurtzite et cubique) (Figure 1-1).



**Figure 1.1** : Mailles élémentaires des différentes phases allotropiques du nitrure de bore : (a) cubique, (b) rhomboédrique et (c) wurtzite



**Figure 1.2** : Structures : (a) du graphite et (b) du nitrure de bore hexagonal.

## 2-2-Description des différentes phases de BN :

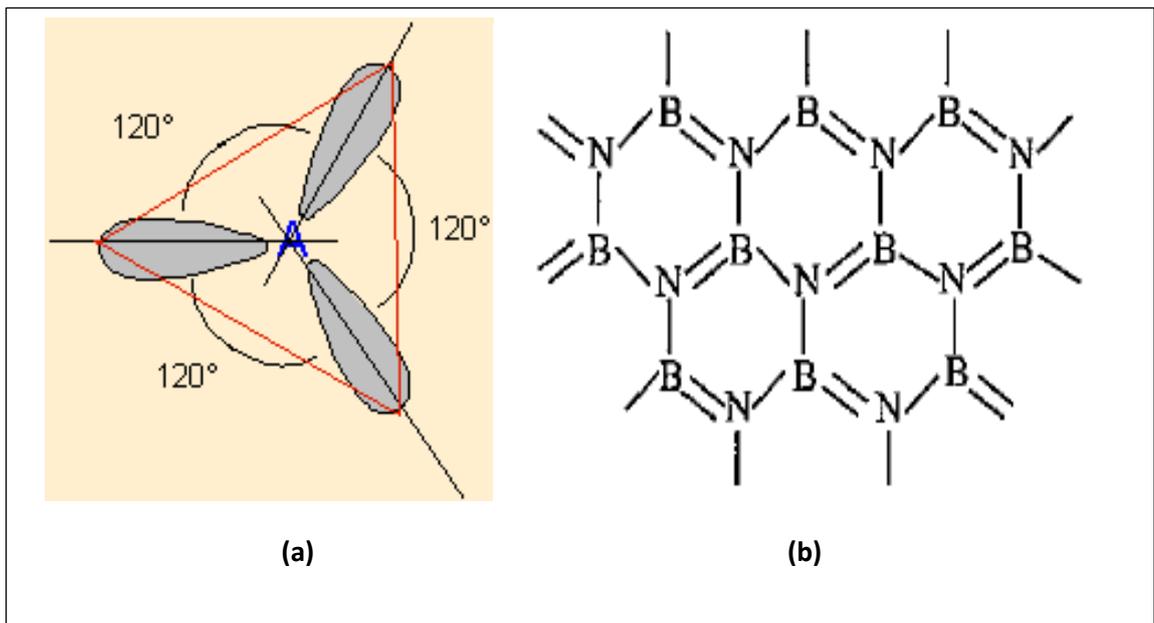
D'après les diagrammes de phase représentés dans la littérature pour le nitrure de bore BN, il existe plusieurs phases parmi eux on trouve les phases

stables à haute pression comme les deux phases h-BN et c-BN et les phases métastables comme w-BN, r-BN, ...etc. dans notre description on s'intéresse aux phases les plus populaires et les plus utilisées dans les travaux de recherches.

### a- La phase hexagonale (h-BN) :

Cette phase est la première et la plus intéressante phase vue la stabilité du composé. De paramètres de maille :  $a = 0.25038$  nm et  $c = 0.6661$  nm [7] avec une alternance des deux atomes B et N. ces paramètres sont proches à ceux du graphite  $a = 0.2464$  nm et  $c = 0.6738$  nm, pour cette raison les deux phases sont semblables.

En plus, on trouve que les hexagones se superposent d'un plan à l'autre pour le composé BN alors qu'ils sont décalés dans le graphite, comme nous le montre la Fig. 1.2, ceci est le résultat de vibration du réseau. Une feuille de h-BN présente des modes plus "mous" que celle de graphène car les constantes élastiques du h-BN (les valeurs des constantes de h-BN) sont plus faibles que celles du graphène (1.33 TPA [13], 1.18 TPA [14]). Le h-BN est donc constitué par des feuillets d'hexagones de B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> [3] aromatiques d'hybridation  $sp^2$  le bore et le nitrure forment des triangles, chaque atome de bore est entouré par 3 atomes d'azote et  $\theta = 120^\circ$  [15] comme le montre la figure 1.3.

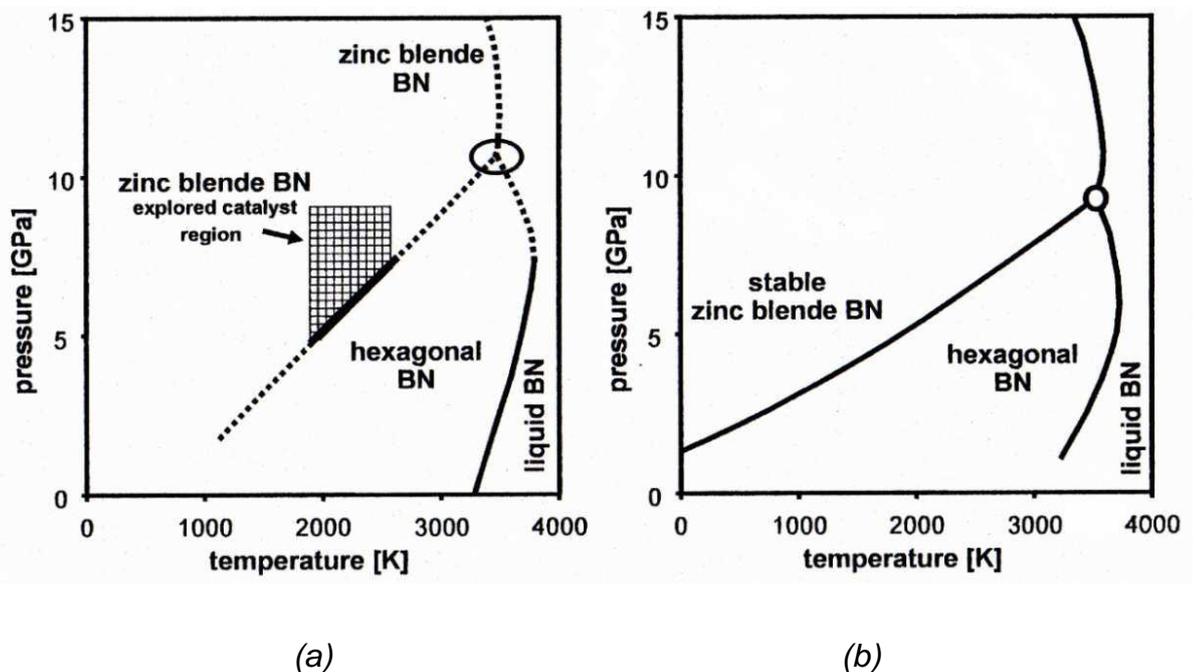


**Figure 1.3 :** l'hybridation  $sp^2$  (a) la forme trigonale plane  
(b) la liaison chimique de nitrure de bore

Les liaisons entre les atomes alternés aux sommets de Ces hexagones sont covalentes avec une distance de liaison de 1.45 Å. En revanche, les liaisons entre les feuillets de BN sont de type Van der Waals.

### b- La phase c-BN :

C'est les phases les plus denses et stables à hautes pressions et analogue au diamant. Sa synthèse est réalisée à partir de la phase hexagonale à haute température (1200-2000°C) et haute pression (2.5-7.5 GPa). Les structures obtenues sont de groupe de symétrie  $F43m$  qui est différent à celui du diamant ( $Fd3m$ ), les atomes de bore et d'azote du c-BN forment des tétraèdres en se liant entre eux, où chaque atome de bore est entouré par 4 atomes d'azote et  $\theta=109.5^\circ$ . Dans cet arrangement les atomes de bore et d'azote possèdent une hybridation  $sp^3$ . Le composé c-BN est caractérisés par une valeur de gap indirect élevée (6.4eV) [16].



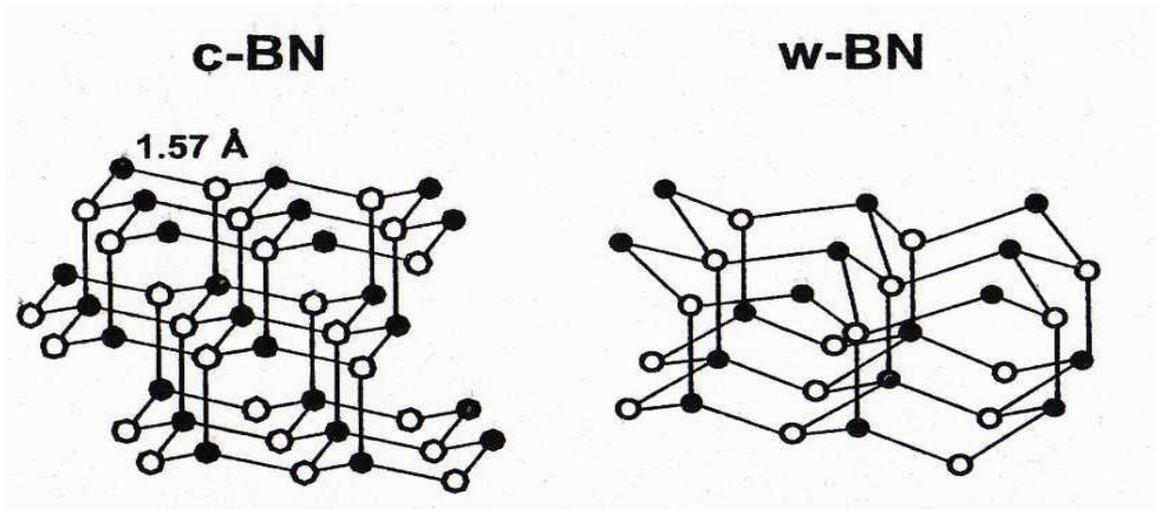
**Figure 1-4 :** Diagrammes de phase de BN proposé par :(a) - Bundy et Wentorf en 1963[17] et (b)-Corrigan et Bundy en 1975[18].

### c- Les phases métastables à hautes pressions w-BN :

La deuxième phase métastable de nitrure de bore est la phase wurtzite noté w-BN, cristallise dans une structure de type wurtzite de groupe de symétrie

ponctuel  $C_{6v}$  et d'espace  $P6_3mc$ . Comme dans la phase c-BN, les atomes de bore et d'azote dans la phase w-BN forment des tétraèdres, a été obtenue par compression statique à partir de h-BN, avec des températures inférieures à celles nécessaires pour la formation de c-BN [19].

Les structures cristallines des deux phases c-BN et w-BN sont représentées dans la figure 1.5



**Figure 1.5 :** Représentation des structures cristallines des phases c-BN et w-BN [17].

En plus de ces deux phases, on trouve plusieurs phases moins intéressantes comme :

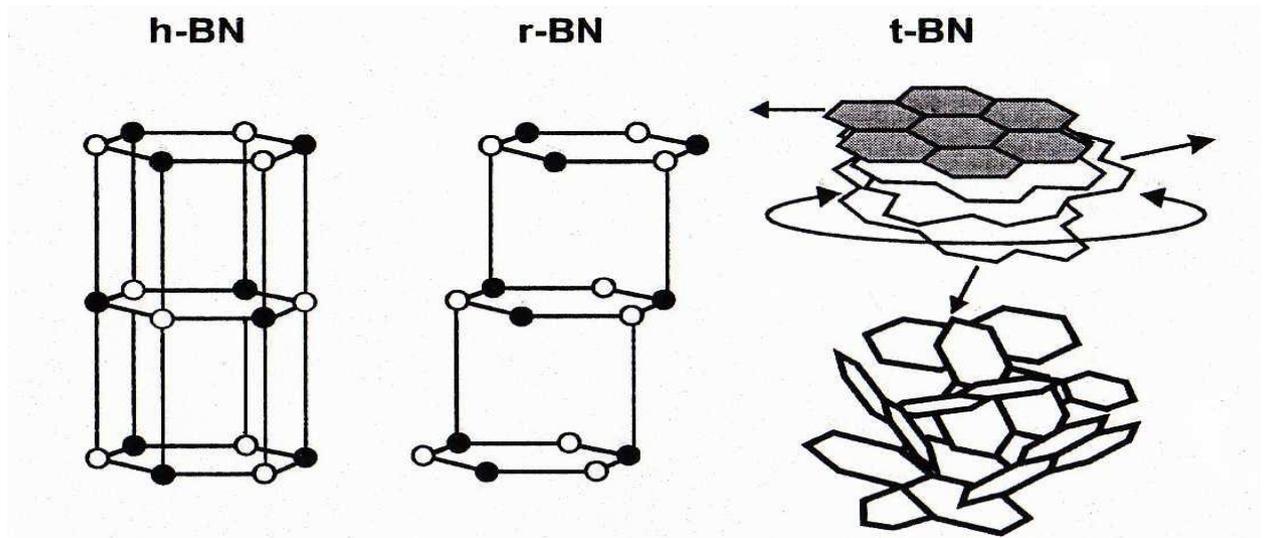
Les phases rhomboédriques ( r-BN)

-Le BN amorphe (a-BN)

-La phase turbo statique (t-BN)

-La phase méso-hexagonal (m-BN)

-Nitrure de bore explosion E-BN et i-BN



**Figure 1.6 :** Structures cristallines de h-BN, r-BN [20] et t-BN [21]

Dans le tableau 1-1, nous avons récapitulé les grandeurs structurales caractéristiques des différentes phases h-BN, c-BN, w-BN et r-BN telles que : paramètres de maille, longueur de liaison, groupes de symétrie et la densité.

	h-BN [7]	c-BN [22]	w-BN [22]	r-BN [23]
<i>Paramètre de maille (nm)</i>	$a=0.25038$ $c=0.661$	$a =0.2536$	$a =0.2536$ $c=0.4199$	$a =0.2504$ $c=1.002$
<i>Distance B-N</i>	0.1446	0.1565	0.1555	0.145
<i>Groupe d'espace</i>	P63/mmc(D6h)	F43m (Td)	P63mc	R3m
<i>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</i>	2.279	3.45	3.485	3.486

**Tableau1-1 :** Caractéristiques structurales des différentes phases de BN : h-BN, c-BN, w-BN et r-BN

### 2-3-Propriétés et applications :

Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, depuis son invention, ce matériau a attiré l'attention de plusieurs chercheurs dans différents domaines technologiques et industriel en particulier dans le domaine des nanomatériaux. Ceci est à cause de ses propriétés physico-chimiques que lui caractérisent.

En particulier, La phase **h-BN**, qui représente la phase la plus populaire est caractérisée par une faible densité et une transparence dans le visible. En

plus, elle est caractérisée par une température de fusion très élevée (3000c°) lui permettre d'être à la fois un bon isolant électrique, un bon conducteur thermique et un bon résistant à l'oxydation à haute température.

Dans le tableau1-2, nous avons représenté les différentes grandeurs physiques qui caractérisent les deux phases les plus intéressantes du nitrure de bore h-BN et c-BN.

Propriété	h-BN	c-BN
<b>Mécaniques</b>		
Dureté (Gpa)	10	45
Module d'Young (Gpa)	200	758
<b>Optiques</b>		
Indice de réfraction à 589,3 nm	a 1.65 c 2.13	2.097 - 2.117
Energie de bande interdite (eV)	3.2-5.8 Direct	6 - 6.4 Indirect
Coloration	Blanc, gris	Incolore
<b>Thermiques</b>		
Conductivité à 300K (W/Cm.K)	$a > 2.25$ $c > 0.03$	13
Expansion à 400°C ( $10^{-6}.K^{-1}$ )	$a - 2.9$ $c - 40.5$	4.8
Domaine de stabilité à l'oxydation (°C)	> 1000	> 1552
<b>Electriques</b>		
Résistivité ( $\Omega$ cm)	$a 10^{10}$ $c 10^{12}$	$10^{16}$

**Tableau 1-2** : valeurs des grandeurs physiques caractérisant les phases h-BN et c-BN.

### 3- Les nanotubes :

#### 3-1- Rappel historique :

L'histoire des nanotubes a été débuté en 1991 par l'invention des nanotubes de carbone par Lijima [3]. Ces structures caractérisées par un quasi linéarité (des systèmes unidimensionnels) à cause du rapport longueur/diamètre. Cette découverte à pousser les chercheurs pour inventer des nanotubes avec de nouveaux éléments et composants qui ressemblent au graphite que ce soit de point de vue structural ou bien physique.

#### 3-2- Généralités sur les nanotubes :

En générale, les nanotubes sont formés de l'enroulement d'un (monofeuillets) ou de plusieurs feuillets (multifeuillets) du réseau hexagonal d'atomes.

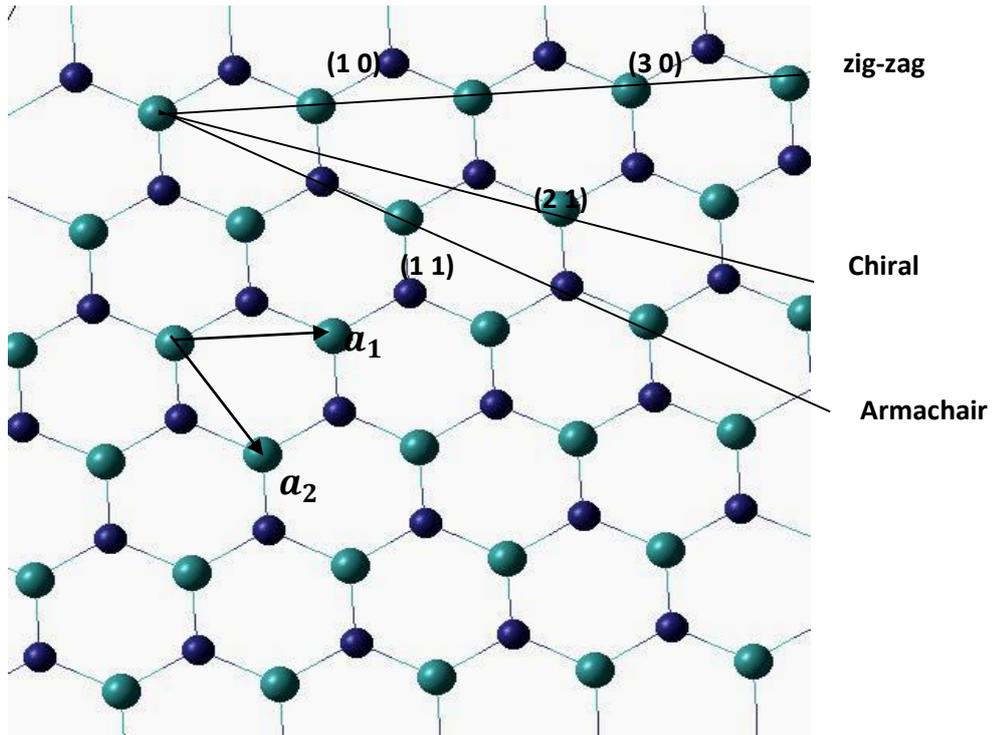
Il est toujours intéressant de passer par l'étude des nanotubes monofeuillets, pour déterminer les caractéristiques intrinsèques de ce dernier. En plus, vue la valeur élevée du rapport longueur/diamètre, on considère ces nanotubes comme des systèmes cristallins unidimensionnel (1d).

L'enroulement des nanotubes est en relation directe avec l'angle qui existe entre l'axe d'enroulement de la feuille et les directions du réseau hexagonal constitutif de la feuille.

Il est possible de définir l'angle chiral qui est l'angle compris entre le vecteur chiral  $\mathbf{C}_h$  et les vecteurs de la maille élémentaire ( $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ ) du Slab.

La valeur de cet angle permet de distinguer 3 types de nanotubes (Figure 1-7) :

- les nanotubes « zig-zag » pour lesquels  $\theta = 0^\circ$
- les nanotubes « armchair » pour lesquels  $\theta = 30^\circ$
- les nanotubes « chiraux » pour lesquels  $0^\circ < \theta < 30^\circ$



**Figure 1.7 :** représentation des trois types de nanotubes existants en fonction de l'angle  $\theta$ .

Pour définir correctement un nanotube, il est nécessaire de déterminer sa longueur, son rayon et son angle chiral. Ces deux dernières valeurs sont reliées par le vecteur chiral  $\mathbf{Ch}$  ou bien le vecteur  $\mathbf{R}$ .

$$\mathbf{R} = \mathbf{Ch} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

et

$$\cos(\theta) = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}} \quad (1.2)$$

$$r = a \frac{\sqrt{n^2+nm+m^2}}{2\pi} \quad (1.3)$$

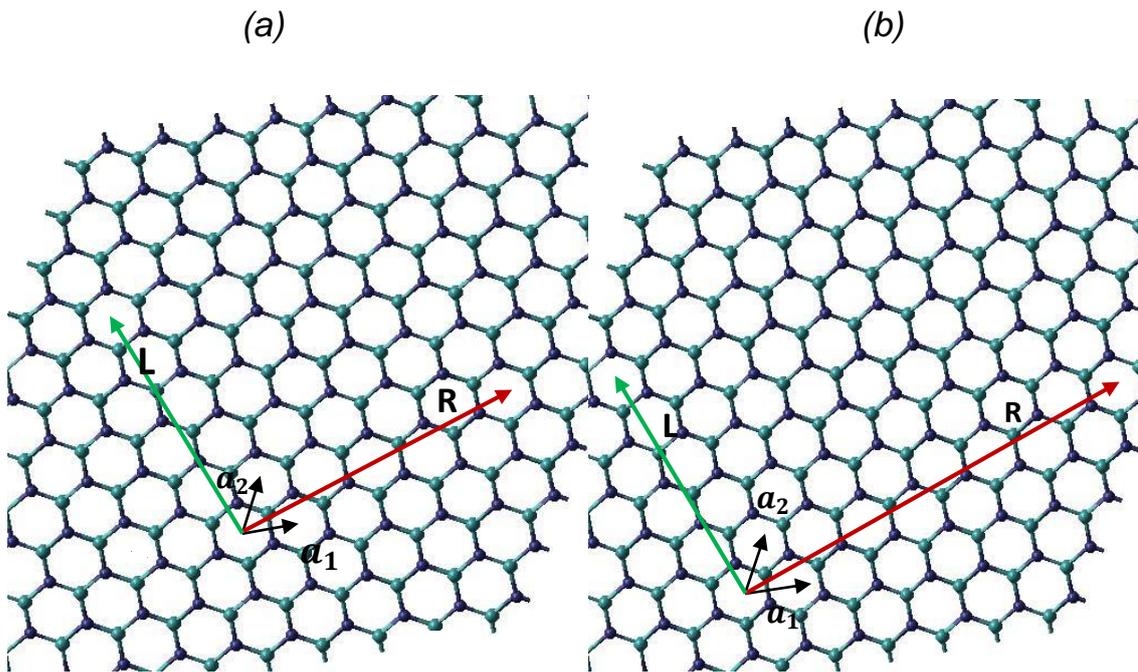
$n$  et  $m$  les coefficients de vecteur de chiral, et  $r$  le rayon de nanotube

Les indices sont du type :

- $(n, 0)$  pour un nanotube zig-zag.

- $(n, n)$  pour un nanotube armchair.
- $(n, m)$  avec  $n \neq m$  et  $(n, m) \neq 0$  pour un nanotube chiral.

Pour voir l'effet de changement des indices  $n$  et  $m$  qui s'appellent indices d'Hamada sur la création des nanotubes, nous avons représenté dans la figure 1-8 deux cas différents en changeons les indices  $(n, m)$ .



**Figure 1.8** : représentation des vecteurs  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{L}$  d'un slab de h-BN utilisé pour former un nanotube pour deux cas d'indices  $(n, m)$  :

(a)  $(4,2)$  et (b)  $(6,3)$ .

Les vecteurs de roulement ( $\mathbf{R}$ ) pour les deux cas  $(4,2)$  et  $(6,3)$  sont donnés par les expressions, respectives :  $R(4,2) = 4\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$  et  $R(6,3) = 6\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$

Les vecteurs longitudinal ( $\mathbf{L}$ ) correspondants sont :

$$L(4,2) = -4\vec{a}_1 + 5\vec{a}_2 \quad (1.4)$$

$$L(6,3) = -4\vec{a}_1 + 5\vec{a}_2 \quad (1.5)$$

Les paramètres de vecteur longitudinal sont déterminés à partir de l'équation d'orthogonalité.

Le résultat de l'enroulement de ce slab c'est un nanotube de forme cylindrique et de diamètre défini par  $|R|$ . il existe dans le cylindre un axe de rotation d'ordre  $N$  ( $N$  est un diviseur commun de  $n$  et  $m$ ) perpendiculaire à  $R$ .

$R$  passe  $N$  fois à travers les nœuds du réseau 2D.

A partir du vecteur  $R$ , on peut définir deux vecteurs :

- 1- Le vecteur longitudinal  $L$  (la symétrie translationnelle) :  $L = l_1 a_1 + l_2 a_2$
- 2- Le vecteur hélicoïdal  $H$  (la symétrie hélicoïdal) : qui résulte de la translation dans le réseau 2D et à la de rotation dans le cylindre, défini par

$$H = h_1 a_1 + h_2 a_2 \quad (1.6)$$

En plus, on définit le rapport :

$$\frac{S(L,H)}{S(a_1,a_2)} = |nh_1 - mh_2| = N \quad , \quad \frac{S(R,L)}{S(R,H)} = \frac{nl_2 - ml_1}{nh_2 - mh_1} = M \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} S(R,H) &= |R \times H| = |(na_1 + ma_2) \times (h_1 a_1 + h_2 a_2)| \\ &= |(nh_2 - mh_1)(a_1 \times a_2)| \\ &= |nh_1 - mh_2|(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})| \\ S(a_1, a_2) &= |(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})| \end{aligned} \quad (1.8)$$

Le produit direct entre les opérations de rotation et de translation génère la symétrie complète du nanotube. Le nombre  $S$  est donné par la relation :

$$\frac{S(R,L)}{S(R,H)} \cdot \frac{S(R,H)}{S(a_1,a_2)} = \frac{nl_2 - ml_1}{nh_2 - mh_1} \cdot (nh_2 - mh_1) = nl_2 - ml_1 = M \cdot N = S \quad (1.9)$$

Avec :  $N$  l'ordre d'axe de rotation et  $M$  l'ordre d'axe de translation

$S$  : la symétrie complète

Pour voir la périodicité sur le long de tube il faut que l'existe le vecteur longitudinal, la condition d'orthogonalité entre **R** et **L** fournit l'équation suivante :

$$\begin{aligned} (\mathbf{R} \cdot \mathbf{L}) &= (l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2) \cdot (n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2) \\ &= n l_1 |\mathbf{a}_1|^2 + m l_2 |\mathbf{a}_2|^2 + (n l_1 + m l_2) |\mathbf{a}_1| |\mathbf{a}_2| \cos(\gamma) = 0 \end{aligned} \quad (1.10)$$

$\gamma$  : l'angle entre les vecteurs  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$

$$\frac{l_1}{l_2} = - \frac{m |\mathbf{a}_1|^2 + n |\mathbf{a}_1| |\mathbf{a}_2| \cos(\gamma)}{n |\mathbf{a}_1|^2 + m |\mathbf{a}_1| |\mathbf{a}_2| \cos(\gamma)} \quad (1.11)$$

En divise et multiplier par  $|\mathbf{a}_2|^2$  on obtient :

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

Avec  $a_q = \frac{|\mathbf{a}_1|}{|\mathbf{a}_2|}$

Le tableau 1-3 résumé les équations d'orthogonalité dans Les cinq réseaux de bravais 2D

réseau	Paramètre	Cos ( $\theta$ )	$l_1/l_2$
Carré	$a_1 = a_2$	0	$-\frac{m}{n}$
Rectangulaire	$a_1 \neq a_2$	0	$-\frac{m  \mathbf{a}_1 ^2}{n  \mathbf{a}_2 ^2}$
Rectangulaire centré	$a_1 = a_2$	Cos ( $\theta$ )	$-\frac{m + n \cos(\theta)}{n + m \cos(\theta)}$
Hexagonal	$a_1 = a_2$	$\pm 1/2$	$-\frac{2m + n}{2n + m}$
<i>oblique</i>	$a_1 \neq a_2$	<i>Cos (<math>\theta</math>)</i>	<i>L'équation d'orthogonalité ne change pas</i>

**Tableau1.3** : les paramètres  $l_1, l_2$  dans les réseaux de bravais.

### 3-3- Les nanotubes de nitrure de bore :

Les nanotubes de nitrure de bore sont composés de deux éléments différents le nitrogène (N) et le bore (B). Ils ont été inventés après les nanotubes de carbone. En particulier, les NT h-BN obtenus de la phase hexagonale de BN, ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs. Au début, des calculs théoriques *ab-initio* ont été réalisés par Rubio et Blaseen 1994[8], pour prédire les propriétés physiques de ces nanotubes. Après avoir assuré la possibilité de former des nanotubes avec ce type de matériaux, des travaux expérimentaux ont été réalisés avec le BN et qui ont confirmé les résultats obtenus par des études théoriques [24].

Actuellement, il est possible de synthétiser de mono- et multi-layer des nanotubes de BN avec différentes techniques expérimentales, telles que la CVD, Laser ablation, ...etc.

En 1995, Chopra et coll [24] sont les premiers qui ont pu synthétiser des nanotubes multi-feuillets à base de BN.

Notons que, malgré l'importance des nanotubes de carbone dans les différents domaines technologiques et industriels, les nanotubes de BN ont aussi présenté une importance dans ces mêmes domaines. C'est dans ce contexte que notre travail s'inscrit. On s'intéresse dans ce manuscrit à la détermination et l'étude des propriétés structurales et électroniques des nanotubes de BN en particulier les nanotubes obtenus de la phase stable de BN h-BN. Dans le but de préparer une base pour nos étudiants.

### **3-4-Propriétés physiques des nanotubes de BN :**

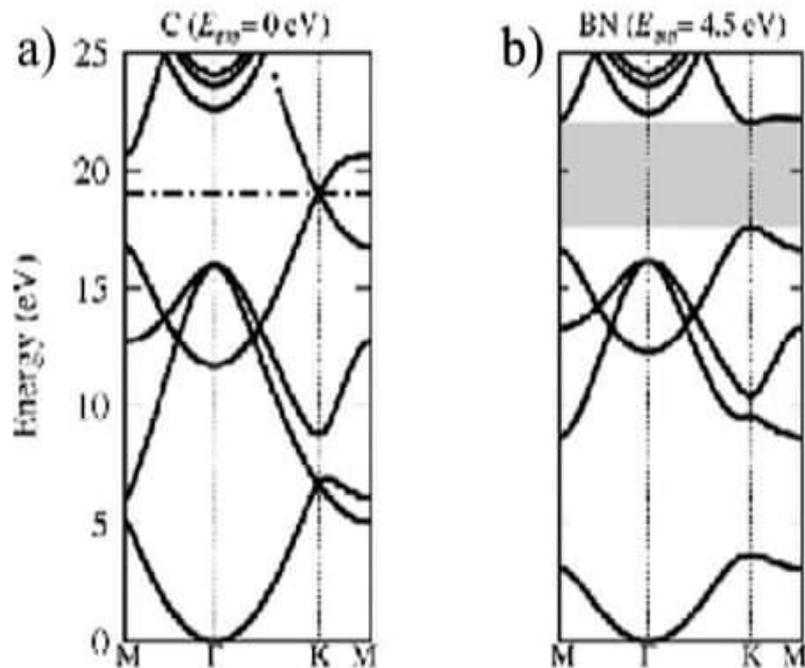
#### **3-4-1-Propriétés électronique des NTs de BN**

Selon la littérature, le nitrure de bore h-BN est caractérisé par des propriétés différentes par rapport au graphite [25]. La structure de bandes d'énergie d'une seule couche de graphite et de h-BN est représentée dans la figure 1-9

L'analyse des structures de bandes d'énergie montre que le graphène présente deux bandes croisées à la valeur de l'énergie de Fermi, ce qui indique que le graphène est un semi-métal. Par contre, le feuillet de h-BN est un semi-

conducteur à large gap, il présente une bande interdite avec une valeur intéressante de l'énergie de gap  $E_g$  qui varie entre 3.8eV et 8.7eV [26].

Les nanotubes h-BN bi-feuillets ont des tensions inférieures à 10V, se sont de bons diélectriques. En plus, les nanotubes h-BN multifeuillets, composés de nanotubes monofeuillets encastrés les uns dans les autres ou bien comme des fagots organisés, Présentent une énergie de gap qui varie entre 4.5eV et 4.8eV pour un grand diamètre.



**Figure 1.9** : Structure de bandes d'énergie pour :(a) le graphène et (b) le h-BN.

Dans le tableau 1-4, nous avons résumé quelques propriétés

Type de nanotube	NTs de carbone	NTs h-BN
Conductivité thermique w/mk	3000	600
Stabilité dans l'air c°	400	800
Module d'Young TP <sub>a</sub>	0.8-5	0.837-0.912
Coefficient de Poisson	0.261	-
Élasticité	Elevé	Moyenne

**Tableau 1.4** : quelque propriété des nanotubes de carbone et de nitrure de bore.

#### **4-Conclusion**

Cette analyse de recherche bibliographique des propriété structurelles et électronique de nanotube de nitrure de bore sites que ces nanotubes possède des propriété intrinsèque remarquable, pour cela en peu les utilisé à large domaine (cosmétique, technologique ...).

# Chapitre 2 :

# Méthodologie

## 1-introduction

Pour L'étude des propriétés structurales, électroniques d'un système cristallin périodique, Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales. Parmi ces modèles, les calculs ab-initio ce model basé sur la mécanique quantique, traite toutes les lois des électrons et des noyaux, pour sa en utilisent divers formalismes mathématiques et des approximations.

Dans ce chapitre, nous présenterons la théorie de la méthode qui va permettre l'étude des propriétés structurales et électroniques de h-BN. Nous donnerons tout d'abord les principes de base de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) par la suite, nous présenterons les méthodes d'approximation de Hartree-Fock utilisées dans ce ouvrent pratique, Nous présenterons à la fin le programme de calcul utilisé pour la réalisation de notre étude CRYSTAL.

Pour calculer l'énergie totale d'un système quantique, former de N noyaux représentés par l'indice j ( varie de 1 jusqu'au N) de coordonnées  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ , et n électrons représenté par l'indice i (varie de 1 jusqu'à n) de coordonnée  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  en interaction, on résoudre l'équation de Schrödinger avec des méthodes dites ab-initio.

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

Avec :

H : l'opérateur hamiltonien du système

$\Psi_n$  : la fonction d'onde multi particules associée au niveau  $E_n$

$\vec{r}_i$  : le vecteur position de l'électron i et  $\vec{R}_j$  celui de noyau j

$$H = T_e + T_N + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2.2)$$

Avec :

$$T_e = \frac{-1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

$$T_N = \frac{-1}{2M_j} \sum_j \nabla_j^2 \quad (2.4)$$

$$V_{ee} = \sum_{i \neq k} \frac{1}{|r_i - r_k|} \quad (2.5)$$

$$V_{NN} = \sum_{j \neq k} \frac{Z_k Z_j}{|R_j - R_k|} \quad (2.6)$$

$$V_{Ne} = \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \quad (2.7)$$

$M_j, Z_j$  : la masse de noyau et la charge de noyau, respectivement L'indice k représenté un autre électron et autre noyau.

$|r_i - r_k|, |R_j - R_k|$  et  $|r_i - R_j|$  : représentent, respectivement, les distances d'électron-électron, noyaux-noyaux, électron-noyaux

H : l'opérateur hamiltonien

$T_e$ : L'énergie cinétique des électrons

$T_N$  : L'énergie cinétique des noyaux

$V_{ee}$  : Le potentiel d'interaction entre les électrons (deux par deux)

$V_{NN}$ : le potentiel d'interaction entre les noyaux (deux par deux)

$V_{Ne}$ : le potentiel d'interaction électron-noyaux

## 2- La méthode de Hartree-Fock (HF)

### 2.1-L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born et Oppenheimer [27] constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger . Elle consiste à découpler le

mouvement des électrons de celui des noyaux, en se basant sur l'importance de différence de masse entre les deux types de particules.

Alors que la masse des noyaux est beaucoup supérieure à celle des électrons (1836 fois) c'est-à-dire que le rapport de 2 masses (noyaux / électron) est constant, cette simplification représente la première hypothèse.

En adoptant l'hypothèse que les noyaux sont immobiles, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante le nouveau Hamiltonien d'un système de  $n$  électrons ressentant le potentiel des noyaux, l'équation de Schrödinger est donc donnée par :

$$H_{\text{éle}} = T_e + V_{ee} + V_{eN} = \frac{-1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i \neq k} \frac{1}{|r_i - r_k|} - \sum_{i,j} \frac{z_j}{r_i - R_j} \quad (2.8)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger peut donc se limiter au problème électronique, mais reste toujours difficile.

Le problème principal des calculs de structures électroniques est l'interaction électron-électron qui dépend de  $|r_i - r_k|$ , Hartree et Fock [28] ont proposés une approximation du champ moyen qui consiste à remplacer l'interaction de l'électron  $i$  avec les autres électrons  $i \neq k$  par un champ moyen créé par tous les autres électrons car les électrons sont tous de même indépendants. Ce champ moyen est reconnu par le champ effectif. La fonction d'onde électronique s'écrit comme un produit d'opérateurs de Fock [29], qui sont mono-électroniques

$$\Psi_e(1,2, \dots, n) = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad (2.9)$$

L'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (2.10)$$

Les orbitales cristallines sont représentées par une combinaison linéaire des fonctions de Bloch et ces derniers sont une combinaison linéaire de fonctions de Slater (OA) :

$$\phi_{oc}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^m a_{\mu i} \varphi_{\mu}(\vec{r}_i) \quad (2.11)$$

$\varphi_{\mu}(\vec{r}_i)$  : les fonctions de Bloch exprimées par :

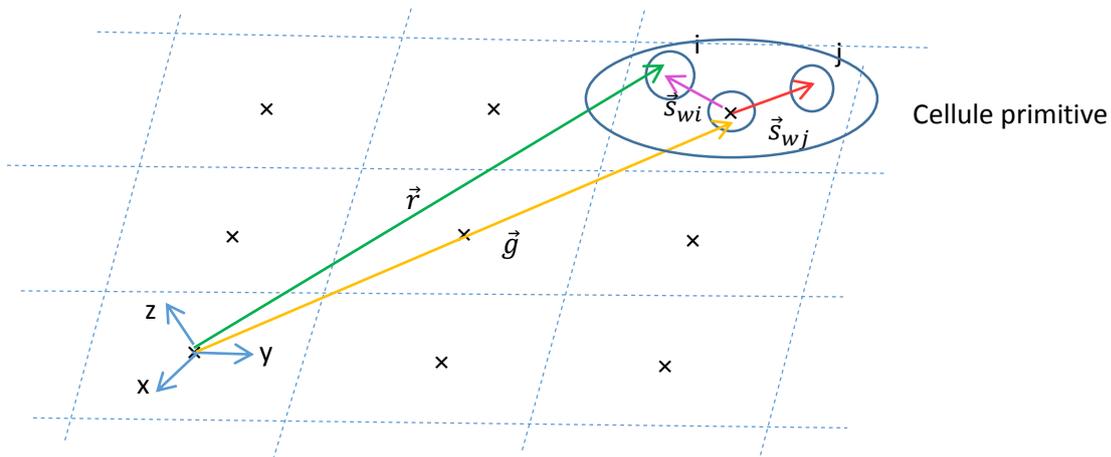
$$\varphi_{\mu}(\vec{r}_i) = \sum_g \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{g} - \vec{s}_w) e^{i\vec{k}\cdot\vec{g}} \quad (2.12)$$

Les fonctions orbitales cristalline sont définies dans une base de fonction orbital atomique par la méthode (LCAO)

$$\phi_{oc}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^m a_{i\mu} \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{g} - \vec{s}_w) e^{i\vec{k}\cdot\vec{g}} \quad (2.13)$$

$\vec{r}$  : Le vecteur de position d'un atome par rapport au centre de la molécule

$\vec{s}_w$  : Vecteur position d'un atome i de la cellule primitive P de vecteur de position  $\vec{g}$



**Figure 2.1** : la cellule élémentaire primitive dans un réseau et les vecteurs de position

L'équation séculaire est réécrite dans le réseau réciproque par :

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

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

$$S_{\mu\nu}(\vec{g}) = \int \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{S}_w) \chi_{\nu}(\vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_w) d\tau \quad (2.16)$$

$$S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} S_{\mu\nu}(\vec{g}) e^{i\vec{k}\vec{g}} \quad (2.17)$$

avec :

$F(\vec{k})$  : la matrice des éléments de Fock

$A(\vec{k})$  : la matrice qui contient les éléments de développement des orbital cristalline dans la base de fonction de Bloch

$S(\vec{k})$  : la matrice de recouvrement entre les orbital atomique

$E(\vec{k})$  : la matrice d'énergie diagonalisée

L'écriture finale des fonctions de Bloch est donnée par :

$$\phi_{oc}(\vec{k}_m, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=1}^M \sum_g a_{\mu i}(\vec{k}_m) e^{i\vec{k}_m \vec{g}} \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{g}) \quad (2.18)$$

$$\rho(\vec{k}_m, \vec{r}) = \sum_{i=1}^M \phi_{oc}^*(\vec{k}_m, \vec{r}) \phi_{oc}(\vec{k}_m, \vec{r}) \quad (2.19)$$

L'écriture final de densité donnée par :

$$\rho_{\mu\nu}^{tot}(\vec{g}) = 2 \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^M \sum_{\vec{k}_m} a_{\nu i}(\vec{k}_m) \right] a_{\mu j}^*(\vec{k}_m) e^{-i\vec{k}_m \vec{g}} \Theta(E_F - \varepsilon_i(\vec{k}_m)) \quad (2.20)$$

$E_F, \varepsilon_i$  : l'énergie de Fermi et l'énergie orbitélaire, respectivement le nombre 2 désigne la double occupation des états d'énergie du système

$\Theta(E_F - \varepsilon_i(\vec{k}_m))$  : La fonction de Heaviside

### 3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham [30] en 1964. La DFT, a permis de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Les propriétés ont été calculées en prenant en considération la densité de charge électronique.

### 3.1-Théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK)

Ce théorème c'est basé sur les hypothèses suivantes :

- 1- Pour un système physique, la densité de charge  $\rho(\vec{r})$  correspondante a un potentiel extérieure unique  $V_{ext}$ , donc l'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle de la densité électronique des Particules  $E = E[\rho] \int \rho(r)dr = N$
- 2- La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental

$$E_0 \leq E[\rho] \equiv E_0 = \min E[\rho] \quad (2.21)$$

### 3.2- Equation de Kohn et Sham (KS)

L'hypothèse proposée dans ce cas est la création d'un système fictif dans le système réel c-à-dire à condition que la densité de charge totale est uniforme et égale à :  $\rho(r)$  avec la même énergie  $E[\rho]$  que le gaz électronique réel. Donc, le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes mono-électroniques  $\phi_i$ . Le hamiltonien de KS (fictive) est donné par :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{ks} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

avec :

$$\hat{h}_{ks} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.23)$$

La densité électronique de système non-interagissons (système réel) est donnée par :

$$\rho_{ks}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (2.24)$$

On écrit alors :

$$F_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.25)$$

L'énergie totale de la DFT est donnée par :

$$E_{DFT} = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.26)$$

avec :

$$T_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (2.27)$$

L'énergie cinétique d'électrons sans interaction (fictive)

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' : \text{l'interaction coulombienne}$$

$E_{ee}[\rho(\vec{r})]$  : est l'énergie potentielle composée deux termes l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange et de corrélation

On définit l'énergie de l'échange et la corrélation par :

$$E_{XC} = \left[ \underbrace{T[\rho(\vec{r})] - T_{KS}[\rho(\vec{r})]}_1 \right] + \left[ \underbrace{E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]}_2 \right] \quad (2.28)$$

1 : partie corrélation

2 : partie échange

avec :

$T[\rho]$  : le terme d'énergie cinétique du système réel en interaction

$T_{KS}[\rho(\vec{r})]$  : L'énergie cinétique d'électrons sans interaction (fictive)

En utilisant le principe variationnel ( $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ ), on obtient finalement les équations de (K-S) pour un électron :

$$E_{DFT} = \left( -\frac{\nabla^2}{2} + V_{Eff}(r) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

$$= \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.29)$$

$$V_{Eff}: \text{Le potentiel effectif de (K-S)} : V_{Eff} = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.30)$$

$$\text{Le potentiel de Hartree : } V_H(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.31)$$

$$\text{Le potentiel extérieur : } V_{Ext}(r) = \frac{\delta E_{Ext}}{\delta \rho(r)} = \sum_{i=1}^N \frac{Z_i a_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \quad (2.32)$$

$$\text{Potentiel d'échange corrélation : } V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (2.33)$$

Les trois équations de (K-S) doivent être résolues de manière auto-cohérente itérative (SCF) afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution de ces trois équations.

Plusieurs approches ont été proposées pour donner des expressions analytiques du potentiel d'échange-corrélation. Parmi ces approches on a : LDA, GGA, LSDA, pw86, fonctionnelles hybrides. Etc, puisque dans notre étude nous avons utilisé la fonctionnelle hybride *B3LYP*, on a focalisé notre attention sur la présentation de cette fonctionnelle.

### 3.3- Fonctionnelle hybride (B3LYP)

B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation, introduite en 1993 par Axel Becke [31] dans le but d'avoir une partie d'échange basée sur la méthode de Hartree-Fock dépendante des orbitales alors que la partie de corrélation est basée sur une autre approche corrigée par Lee-Yang-Parr [32] pour une amélioration.

La fonctionnelle hybride B3LYP signifie Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr et est décrite comme :

$$E_{XC}^{B3lyp} = (1 - a_0 - a_x) E_X^{LDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x E_X^{B88} + a_c E_C^{LYP} + (1 - a_c) E_C^{VWN} \quad (2.34)$$

Avec les paramètres expérimentaux :

$$a_0 = 0.20, a_x = 0.72, a_c = 0.81$$

#### 4- Bases d'orbitales atomique

Les bases orbitales atomiques c'est un ensemble des fonctions centrées sur les noyaux, il faut prendre en compte le nombre exact d'électron pour chaque type d'atome composé de système a étudiée.

Dans le cas de traitement d'un système on a deux type de fonction d'OA :

-Les OAs de Slater (STO) : les fonctions STO proposée par Slater c'est une décroissance exponentielle, Ce type de fonction engendrant des calculs et des intégrales compliquer.

Défini par :

$$x_{n,l,m,\xi}^s(r, \theta, \phi) = cr^{n-1} e^{-\xi r} y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.35)$$

$$y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} p_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.36)$$

C : le facteur de normalisation

n : est le nombre quantique

$\xi$  : Exposant radiale de la décroissance

$y_l^m$  : sont les harmoniques sphériques

$p_l^m$  : polynôme de Legendre

$$p_l^m = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sin^m \theta \frac{d^m}{d \cos \theta^m} p_l(\cos \theta) \quad (2.37)$$

-Les orbitales de gaussiennes (GTO) : ce sont des fonctions possédant une dérivée continue en zéro, alors que la décroissance est trop rapide quand  $r \rightarrow \infty$  dans ce type des orbitales, on exprime chaque fonction d'onde dans une base par :

$$x_{L,\alpha}^G(r) = c_x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.38)$$

C : le coefficient de normalisation

$\alpha$  : est l'exposant de la gaussienne

Le paramètre  $L=l+m+n$  permet de classer ces fonctions de base en différentes symétrie

Exemple  $L=0$  une fonction elle décrit l'orbitale de type S

$L=1$  une fonction elle décrit l'orbitale de type  $p_x$

$L=2$  une fonction elle décrit l'orbitale de type  $p_y$

- Les bases standard (STO-nG) : dans ce type de base les fonctions de Slater c'est un combinaison linéaire de fonction de Gausse, c- à -dire une fonction de base décrite par n gaussiennes, dans le but de nous obtenons un meilleures résultat a court tempe

n : nombre entier  $n=2,3,6$

-les base K-LMG : dans ce type de fonction on écrit 1 fonction de base pour les états de cœur décrite par K gaussiennes, et 2 fonctions de base pour les états de valence décrivons par L et M gaussiennes

Exemple : on donne la base 6-31G :1 fonction de base dans les états de cœur décrite par 6 gaussienne, et 2 fonctions de base dans les états de valence décrit par 3 et 1 gaussienne. On a des bases similaires au les base K-LMG\*, K-LMG\*\*, K-LM+G, K-LM++G.

## 5- La procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin :

Le calcul de l'énergie totale d'un système s'effectué dans le réseau réciproque et revient au calcul d'intégrales de type :

$$I = \frac{1}{V_{BZ}} \sum_{V_{BZ}} f(\vec{k}) d\vec{k} = \sum_{i=1}^N w_i f(\vec{k}_i) \quad (2.39)$$

La fonction  $f(\vec{k})$  doit vérifier la condition de la périodicité

$w_i$  : Le facteur de poids des point  $\vec{k}_i$  ( $\sum_{i=1}^N w_i = 1$ )

$N$  : le nombre de point  $\vec{k}_i$

Un choix convenable des points et directions de haute symétrie est indispensable pour la réalisation d'un calcul ab-initio. Cette procédure est connue par la procédure d'intégration dans la zone de Brillouin.

La méthode des point spéciaux utilise les ondes planes écrite sous la forme :

$$f(\vec{k}) = \sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) \quad (2.40)$$

Avec :

$$A_m(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_m}} \sum_{|\vec{k}|=c_m} e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (2.41)$$

$$\vec{R} = g \cdot \vec{a}_m$$

$$\vec{a}_m = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{a}_i : \text{les vecteurs de réseau direct}$$

$\vec{a}_i$  : Vecteur de translation fondamentale

$m$  : entier 0,1,.....

## 6- Le programme de calcul CRYSTAL

Est un programme de calcul des propriétés physique (Structurales, électroniques, magnétiques, optiques, élastiques, ...etc.) des matériaux : 3D(CRYSTAL) ,2D(SLAB) ,1D(Polymères), 0D(MOLYCULES). Le programme Crystal utilise la méthode SCF-LCAO-DFT (HF). Donc on utilise des fonctions d'ondes d'OA La forme générale d'un input ci-dessus :

BLOCK1 : represent des données géométriques :

Le modèle géométrique (cristal, slab,...)

Le groupe de symétrie (d'espace)

Les paramètre de maille (a, b, c,,....)

Le nombre des atomes

Les coordonnées des atomes

Les Mot clé

BLOCK2 : représenté les bases d'orbital atomique de tous les éléments

BLOCK3 : représenté la méthode de calcule

Les figures utilisées avec Le programme CRYSTAL sont représenté par le VISUALISE (DLV)[33]

A la fin de chaque block il doit ajouter le mot END qui indiqué que le block est terminé

## **7-conclusion**

Dans ce chapitre nous avons représenté un aperçu sur la méthodologie suivi dans notre étude théorique avec le programme Crystal. Nous avons focalisé notre attention sur la méthode SCF-LCAO-DFT périodique avec le potentiel d'échange-corrélation représenté par la fonctionnelle hybride B3LYP.

# Chapitre 3 :

# Résultats et

# discussion

## 1-introduction

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des nanotubes h-BN

Nous avons utilisé un calcul SCF-LCAO basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT périodique on utilise le programme CRYSTAL09[34].

Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, dans le chapitre1, la création d'un nanotube est faite à partir d'un slab (2D). Pour cela, nous avons commencé notre étude par la création et l'optimisation du slab h-BN. Ce slab représente une couche atomique de la phase hexagonale de BN. Ce slab est enroulé pour obtenir un nanotube en respectons le vecteur de roulement (**R**) et l'angle entre le vecteur de roulement et le vecteur de longueur (**L**). Nous avons étudié deux cas possibles de nanotube de h-BN en fonction du rayon de ce dernier.

De ce fait, ce chapitre est partagé comme suit, nous débuterons par la présentation détails de calcul et on présente l'essentiel des paramètres de calcul choisis, dans la deuxième partie de ce chapitre on représente les résultats de calcul obtenus et à la fin une analyse des spectres de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état est représentée et comparé aux résultats des autres travaux.

## 2-Modèle géométrique et les détails de calcul

Les calculs ab-initio souffrent d'un inconvénient qui est le temps de calcul énorme.

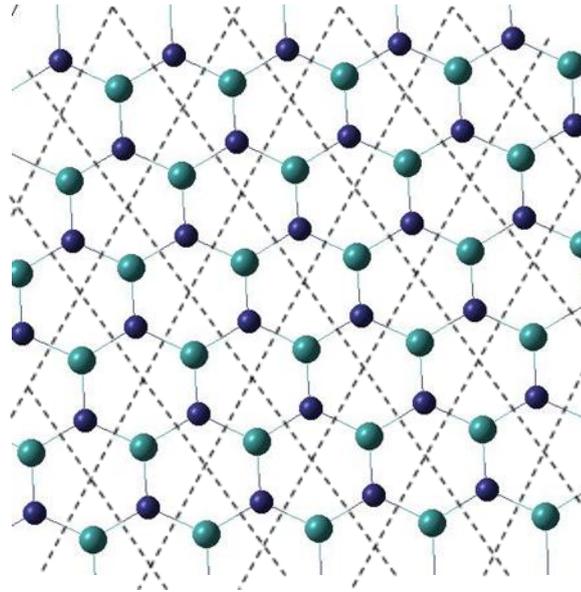
Afin de minimiser ce temps il est indispensable d'optimiser les paramètres de calcul représentés principalement par les bases d'orbitale atomiques et le potentiel d'échange-corrélation. Donc n'importe quel calcul doit vérifier deux conditions critiques : le temps de calcul court et un système optimal d'énergie minimale

Le matériau étudié dans notre manuscrit est le nanotube de h-BN composé d'un mono-feuillet de réseau hexagonal. La base cristalline est diatomique composée d'une alternance d'atomes B et N dans le réseau hexagonal. La répartition des atomes se répète périodiquement dans l'espace.

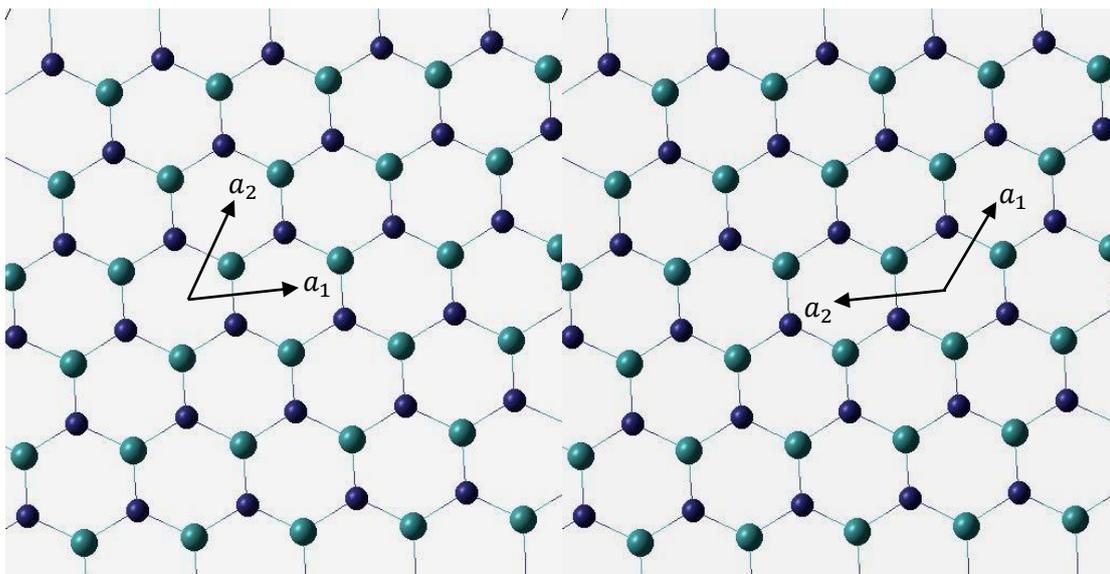
La feuille (slab2D) est enroulée pour former un cylindre avec un rapport longueur/diamètre très grand pour former un nanotube (1d).

Le modèle utiliser pour l'étude est le modèle SLAB. La cellule élémentaire de réseau hexagonale h-BN contient 2 atomes un atome de bore et un atome de nitrure occupent les positions suivantes : B (1/3,2/3) et N (2/3,1/3) de groupe de symétrie ponctuelle  $C_3$  (pour les nanotubes chiraux) figure 3.1. Les paramètres de maille utilisés sont obtenus de l'expérimentale [7] sont égaux  $a=b=2.5038 \text{ \AA}$ . Le mot clé NANOTUBE est utilisé pour la création d'un nanotube avec l'angle  $60^\circ$  entre les deux vecteurs (figure 3.2), pour un angle de  $120^\circ$  entre les deux vecteurs le mot clé utilisé est SWCNT. Dans notre travaille nous avons utilisé le mot clé SWCNT avec les indices  $(n, m) = (6,3)$ . Une optimisation géométrique est assurée avec le mot clé OPTGEOM.

Le choix de la base d'orbitale atomique dans un calcul théorique est un point crucial, pour obtenir l'énergie totale minimale avec un temps de calcul réduit, pour cela après plusieurs essais avec différentes type de base, nous avons choisis les bases suivantes : B : pob\_TZVP\_2012 et N : pob\_DZVP\_rev2 avec les configurations électroniques suivante B:  $1s^2 2s^2 2p^1$  et N:  $1s^2 2s^2 2p^3$ .



**Figure 3.1** : représentation du réseau direct de h-BN et sa subdivision en cellule élémentaire de Wigner-Seitz.

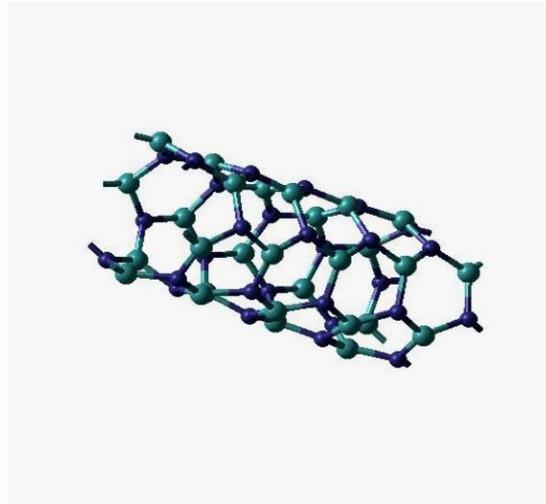


(a)

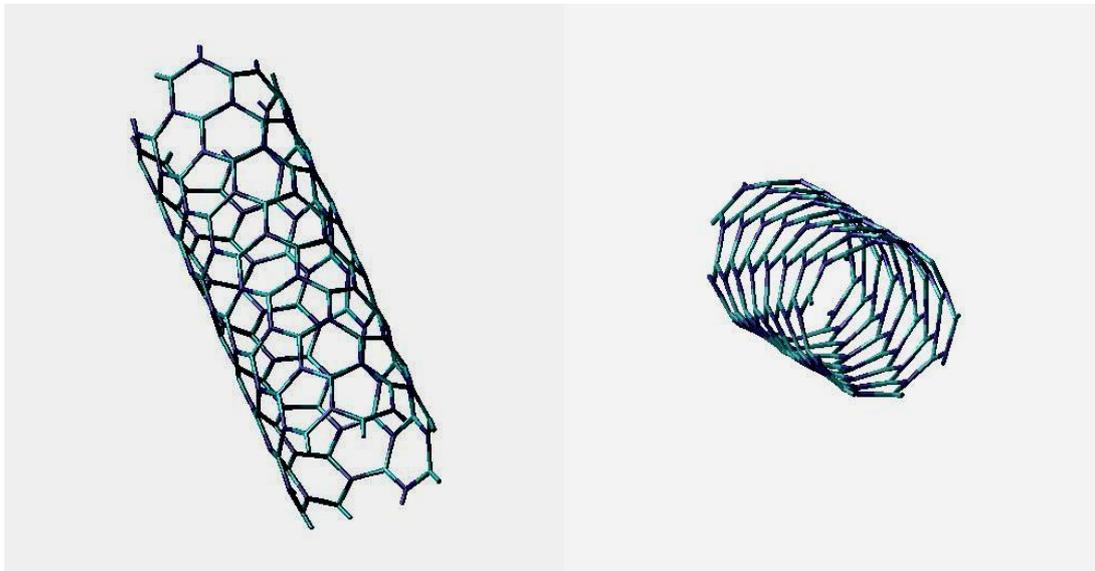
(b)

**Figure 3.2** : Slab utilisé pour la réalisation (a) d'un nanotube avec  $\gamma=60^\circ$  et (b) slab d'un nanotube avec  $\gamma=120^\circ$

Dans la figure 3.3 nous avons représenté les nanotubes (4,2) et (6,3)



(a)



(b)

**Figure 3.3 :** (a) nanotube (4,2) et (b) nanotube (6,3)

La fonctionnel hybride B3LYP est utilisée pour le calcul des propriétés de notre matériau.

Le mixage de la matrice de Fock et de Khon-Sham (KS) : FMIXING, est optimisé à la valeur 70%.

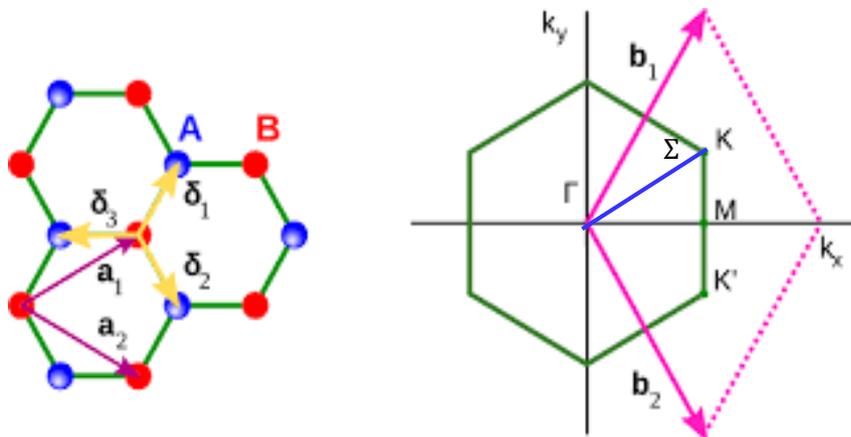
La procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin(1FBZ) représentée dans l'input par le mot clé SHRINK dans notre cas SHRINK : 12 6 6 qui est

l'équivalent à 7 points  $k_i$  dans l'espace de Monkhorst pour la description de la structure de bandes d'énergie et densité des états. Le réseau réciproque, les points et les directions de haute symétrie du nanotube de h-BN sont représentés dans la figure 3.4 la 1IFBZ.

Pour l'analyse de la population de Mulliken en utilise le mot clé PPAN.

La tolérance sur le calcul des intégral mono- et bi-électronique de coulomb et de l'échange de HF le mot clé TOLINTEG (ITOL seuil de recouvrement pour les intégrales de coulomb ITOL2 seuil de pénétration pour les intégral de coulomb ITOL3 seuil de recouvrement pour les intégral d'échange HF...) dans notre cas, en utilisons TOLINTEG :10 10 10 10 20

En utilisons Le mot clé MAXCYCLE pour fixer le maximum de cycle SCF qui tourne pour obtenue l'énergie converger, dans notre cas la valeur 200 comme un maximum.



**Figure3.4** : réseau Réciproque, points et direction de haute symétrie du réseau hexagonal

### 3-Etude des propriétés structurales

D'après le roulement on trouve un seul paramètre  $a$  qui est égale à  $11.4738\text{Å}$  (1D). D'après l'output on peut résumé les informations dans le tableau 3.1 pour les nanotubes h-BN on obtient :

Nanotube	(4,2)	(6,3)
Rayon Å	2.109	3.163
Angle de chiral(degré)	19.107	19.107
Nombre de symétrie totale	28	42

**Tableau 3.1:** paramètres géométriques des nanotubes (4,2) et (6,3).

Le rayon de nanotube et l'angle de chiral est calculé à partir de la relation (1.1) et (1.2) citer dans le chapitre1.

Nous avons étudié les deux nanotubes (4, 2) et (6 ,3) les valeurs des énergies totales obtenues sont représentées dans le tableau 3.2.

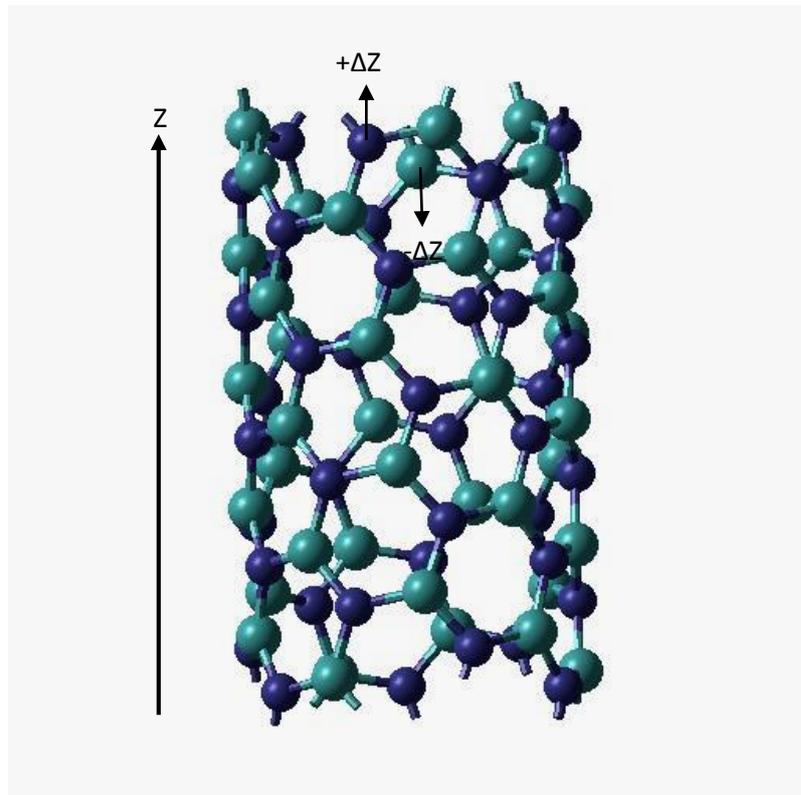
(n,m)	(4,2)	(6,3)
$E_{tot}(AU) * 10^3$	-2.2287	-3.3437

**Tableau 3.2 :** énergies totales des nanotubes (4 ,2) et (6,3).

D'après ce tableau on remarque que le nanotube h-BN (6 ,3) est plus stable que le nanotube (4, 2).

### 3-1- Etude de la relaxation et de la reconstruction :

Dans la figure 3.5, nous avons représenté le paramètre de relaxation  $\Delta z$  des ions B et N de nanotube (6,3).



**Figure 3.5** : représentation de paramètre de la relaxation ( $\Delta z$ )

Dans le tableau 3.3, nous avons reporté les différences entre les coordonnées (x,y,z) de quelques ions de B et de N avant et après la relaxation .Nous exprimons ces déplacements par  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$  .

Atome	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$
N≡1	0	0.0421	-0.0643
B≡2	0.0001	-0.0276	0.0133
N≡11	-0.0005	-0.0957	-0.0416
B≡12	-0.0013	0.0153	0.0264
N≡23	-0.0005	0.0426	0
B≡24	0.0005	-0.0292	0.0909
N≡31	-0.0001	-0.3842	0.0397
B≡32	0.005	-0.0191	-0.0238
N≡45	0.0005	0.0421	0.0643
B≡46	0.0005	0.0303	-0.0464
N≡55	-0.0005	0.0311	0.0426
B≡56	0	0.0694	0.0298
N≡71	0.0005	0.0267	0.0333
B≡72	0.0005	-0.0253	-0.0172
N≡83	0.0005	-0.0384	0.0186

**Tableau 3.3** : paramètres de relaxation et de reconstruction  $\Delta_x, \Delta_y, \Delta_z$  des ions B et N de nanotube h-BN

Les signe + et - sont associées aux déplacements positifs et négatifs respectivement. Si le déplacement est à l'extérieure le signe est + et si le déplacement est à l'intérieure alors le signe est -.

Les résultats du tableau 3.3 montrent que les atomes B et N se déplace faiblement suivant les trois directions OY, OZ et OX. Ce qui signifie que notre système n'est ni relaxé ni reconstruit.

## 4- Etude de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état

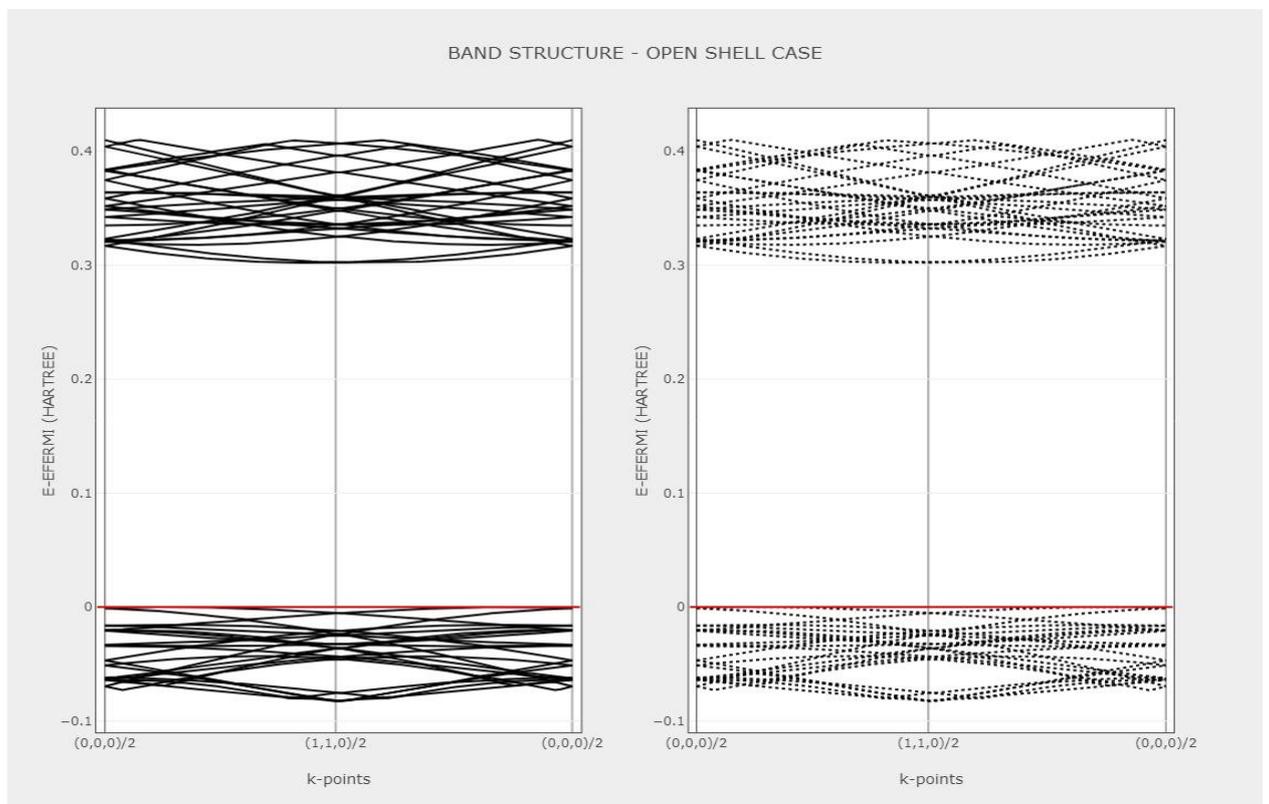
### 4-1-structure de bandes d'énergie

Pour l'étude des propriétés électroniques il faut travailler dans le réseau réciproque et Choisir les points et les directions de haute symétrie.

Nous avons choisi les deux points  $\Gamma$  et  $K$  qui possèdent une haute symétrie et de coordonnées  $\Gamma(0,0,0), K(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ , la direction de haute symétrie contient des point spéciaux ( $k_i$ ) qui égale a 7 points, ces nombreux des points appartenir à la première zone de Brillouin irréductible.

La figure 3.6 représente la structure de bandes d'énergie au voisinage de niveau de Fermi de la structure stable de nanotube h-BN (6,3).

On choisit l'origine des énergies le niveau de fermi ( $E_F = -0.20209$ )



**Figure 3.6** : Structure de bandes d'énergie de nanotube h-BN (6 ,3).

D'après la figure 3.6, nous constatons que notre matériau est un isolant caractérisé par un large gap indirect

$$E_g = 0.3(\text{HARTREE}) - 0 = 0.3 * 27.210 (\text{ev}) = 8.1 \text{ ev}$$

Dans le tableau 3.4, nous avons représenté les valeurs de l'énergie de gap obtenue et calculée par d'autres travaux.

Référence	Notre calcul	[35]	[36]	[37]
$E_g$ (eV)	8.1	7.25	6	6.39

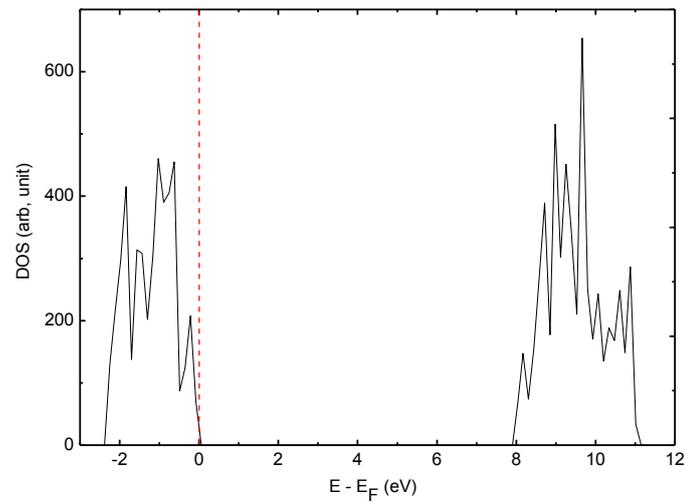
**Tableau 3.4** : valeurs des énergies de gap de nanotube h-BN.

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

L'analyse de diagramme de la densité d'état DOS, permet de savoir la composition en orbital atomique (OA) du haut de la bande de valence (VBM) et le bas de la bande de conduction (CBM). Cette information très intéressante nous permet de déterminer les atomes intervenant dans la liaison et le OAs responsable de la liaison et donc la nature de liaison dans le composé.

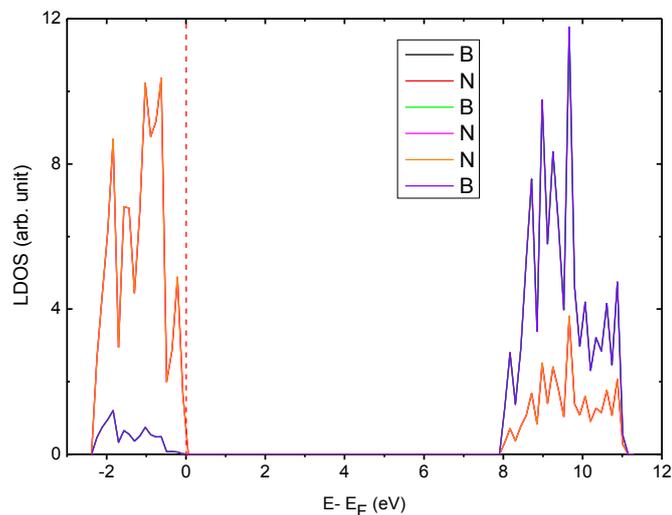
### 4.2.1. L'analyse des spectres (DOS) et (LDOS) :

Dans les figures 3.7 et 3.8, respectivement, on représente les spectres de la densité d'état totale (DOS) et projeté sur les atomes du slab qui compose le nanotube.



**Figure 3.7 :** Spectre de la densité d'état totale (DOS) de nanotube h-BN

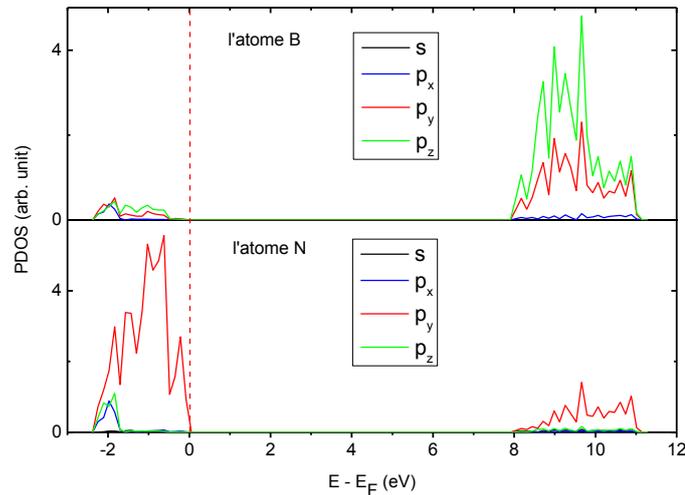
La projection sur les atomes du slab qui compose le nanotube LDOS montre que le (VBM) est composé essentiellement des atomes de nitrure (N), par contre, la participation des atomes de bore sont présent fortement dans le (CBM). Notons que l'énergie de gap est toujours de 8.1 ev.



**Figure 3.8 :** Densité d'état projetée sur les atomes LDOS de nanotube h-BN

#### 4.2.2. L'analyse des spectres de la densité d'état projeté sur les (OAs) (PLDOS) :

La figure 3.9 représente les spectres (PDOS) des orbitales atomiques des atomes de slab du nanotube.



**Figure 3.9 :** La densité d'état projetée sur les orbitales atomiques (PDOS)

Les spectres montrent que les (OAs) majoritaires dans le (CBM) sont les  $2p_y$  et  $2p_z$  des atomes de Bore avec une faible participation des (OAs)  $2s$  et  $2p_x$ , en plus, on ne voit pas la présence des (OAs) des atomes de N.

Tandis que, les orbitales atomiques majoritaires dans le (VBM) sont les  $2p_y$  des atomes de nitrure avec une participation négligeable des (OAs)  $2s$ ,  $2p_z$  et  $2p_x$  de ce même atome. Une participation négligeable des (OAs) de B dans le (VBM).

### 5-conclusion

L'étude théorique des propriétés structurales et électroniques des nanotubes h-BN a été réalisée à l'aide du programme CRYSTAL09, on utilise l'approximation LCAO-DFT-B3LYP périodique. Nous avons trouvé que le matériau est un diélectrique avec une énergie de gap égale à 8.1eV. Le VBM est composé essentiellement des OAs de  $2p_y$ , tandis que le CBM est composé des OAs de  $2p_y, 2p_z$ . Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature[35].

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons présenté nos travaux théoriques sur les nanotubes de nitrure de bore.

On s'est intéressés à l'étude des propriétés structurales et électroniques de ces nanotubes. Ces nanotubes sont composés des atomes de nitrure et de bore.

Pour cette étude nous avons utilisé le code de calcul CRYSTAL09 avec l'approximation théorique LCAO-DFT-B3LYP, ensuite on compare notre travail avec les travaux théoriques de la littérature.

Dans ce travail nous avons représenté une synthèse des travaux sur les nanotubes de nitrure de bore. En suite, un rappelle sur la théorie utilisé au court de ce travail, et on a terminé par un chapitre résultats et discussion où nous avons représenté, discuter et comparer nos résultats de calcul.

Tout d'abord, nous avons représenté deux type de structure mono- feuille de nanotube h-BN type chiral, le premier c'est le nanotube h-BN(6,3) et le deuxième (4,2). Notre choix est fait sur la base de deux critères l'énergie totale de système (l'énergie convergé) et le temps de calcul minimal. Une optimisation des paramètres de calcul : paramètres de la géométrie, les bases d'OAs et le potentiel d'échange-corrélation, a été faite au départ. La structure optimale choisi est (6,3). Nos calculs montrent que cette structure n'est pas relaxée ni reconstruit. Nous avons représenté la structure de bandes d'énergie et la densité d'état totale, projeté sur les atomes et projeté sur les OAs.

La structure de bande d'énergie montre que les états énergétiques trouvent au voisinage de VBM et de CBM avec une large bande interdit ce qui montre que le nanotube h-BN (6 ,3) est un isolant a large gap.

La composition atomique de CBM et VBM sont déterminé par l'analyse de densité d'état projetée sur les atomes (LDOS) ont trouvé que l'atome de bore participe dans le CBM, et l'atome de nitrure participe dans le VBM.

L'analyse de spectre PDOS, montre que les OAs qui participe à la liaison sont les OAs  $2p_y, 2p_z$  de B et les OAs  $2p_y$  de N.

**Références**

- [1] : H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. C(60) : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 :6042,1985.
- [2] : Kroto, H., Heath, J., O'Brien, S. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162–163 (1985).
- [3] : S. Iijima. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354 :56, 1991.
- [4] : R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, editors. *Physical properties of Carbon nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.
- [5] : M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris, editors. *Carbon nanotubes : synthesis, structure, properties, and applications*. Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [6] : E.L. Muetterties (Ed.). *The Chemistry of Boron and its Compounds*. John Wiley and sons, New York, 1967.
- [7] : R.S. Pease. An X-ray study of boron nitride. *Acta Cryst.*, 5 :356, 1952.
- [8] : A. Rubio, J.L. Corkill, and M.L. Cohen. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B*, 49 :5081, 1994.
- [9] : X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, and M.L. Cohen. Stability and band gap constancy of BN nanotubes. *Euro physics Lett.*, 28 :335, 1994.
- [10] : G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie et A. Zettl, « Boron Nitride Nanotubes », *Science*, vol. 269, n° 5226, 18 août 1995, p. 966-967
- [11] W.H. Balmain and J. Prakt. . *Phil. Mag.*, 21 :170, 1842.
- [12] W.H. Balmain and J. Prakt. . *Chem.*, 27 :422, 1842.
- [07] R.S. Pease. An X-ray study of boron nitride. *Acta Cryst.*, 5 :356, 1952

- [13] Krishnan,A.,Dujardin,E.,Ebbesen,T.W.,Yianilos,P.N.,and Treacy, M.M.J. physical Review B ,58,14013-9(1998).
- [14] CHOPRA,N.G.,and Zettl,A.,solid state communication105,279-300(1998)
- [15] M. Hubacek, M. Ueki, T. Sato, and V. Broiek. High-temperature behaviour of hexagonal boron nitride. *Thermochim. Acta*, 282/283 :359, 1996.
- [16] R.M. Chrenko. Ultraviolet and infrared spectra of cubic boron nitride. *Solid State Comm.*, 14 :511, 1974.
- [17] Bundy F. P. ; Wentorf R. H., *J. Chem. Phys.* 1963, 38, 1144-1149
- [18]. Corrigan F. R. ; Bundy F. P., *J. Chem. Phys.* 1975, 63, 3812-3820
- [19] T. Soma, A. Sawaoka, and S. Saito. Characterization of wurtzite type boron nitride synthesized by shock compression. *Mater. Res. Bull.*, 9 :755, 1974.
- [17] Bundy F. P. ; Wentorf R. H., *J. Chem. Phys.* 1963, 38, 1144-1149
- [20] Sachdev H. ; Haubner R. ; Nöth H.; Lux B., *Diamond Related Mater.* 1997, 6, 286-292
- [21] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Band 13, Borverbindungen, Springer, Berlin Heidelberg, New York 1997.
- [22] Y.-N. Xu and W.Y. Ching. Calculation of ground-state and optical properties of BN in the hexagonal, cubic an
- [23] T. Kuzuba, T. Sato, T. Ishii, and T. Arai. Interlayer binding of the h-BN in rigid layer approximation. *Phys. Rev.B*, 32 :1230, 1985.
- [03]Iijima S. « Microtubules of graphitic carbon »*Nature* 1991 354, 56.
- [08] Rubio , Corkill , Cohen « Theory of graphitic boron nitride nanotubes» *Phys. Rev. B* 1994 49, 5081.
- [24] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl, *Science* 266-269 (1995) .

- [25] kim,yong-hyun,K.J,and louie,S.G. ,physical Review B 13 5560-735(1976)
- [26] M. Ishigami, S. Aloni, and A. Zettl. STM and STS of BN-NTS. AIP conference Proceedings : Electronic Properties of Molecular Nanostructures, 685 :389, 2003.
- [27] : M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [28] : D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [29] : V.Fock, Z.Phys.61, 126(1930); 62,795(1930).
- [30] P. Hohenberg and W. Kohn `Inhomogeneous Electron Gas' Phys. Rev. 136: B, 864 (1964).
- [31] A. D Becke "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories" J. Chem. phys., vol.98,1993, p.1372-1377
- [32] Chengteh Lee,Weitao Yang et Robert G.Parr"Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density"Phys.rev.B,American physical society,vol.58 ,1980,p1200
- [33] B. G. searle, computer physics communication , 137, p25, 2001  
[www.Cse.clrc.ac.uk/cm9/DLV](http://www.Cse.clrc.ac.uk/cm9/DLV)
- [34] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, and C. M. Zicovich-Wilson. Crystal: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. Z. Kristallogr., 220:571–573, 2005
- [35] : Blase,X.,Rubio,A.,Louie,S.G.& Cohen,M.L.Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems.Physical review B51,6868(1995).
- [36] :Jaffrennou P., Donatini F., Barjon J., Lauret J.S., Maguer A., Attal-Tretout B.,Ducastelle F., Loiseau A. « Cathodoluminescence imaging and spectroscopy on a single multiwall boron nitride nanotube. » Chem. Phys. Lett. 2007 442, 4-6, 372.
- [37] : G. Cappellini, G. Satta, M. Palumbo, and G. Onida. Optical properties of BN in cubic and layered hexagonal phases.Phys. Rev. B, 64 :035104, 2001.