

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université MOHAMED Kheider –Biskra-
Faculté des sciences Exactes et sciences de la nature et de la vie
Département des sciences de la matière



THÈSE

Présentée par : **KEBABI Amina**

Pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : physique
Option : Science des matériaux

Thème :

**Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux
métalliques/non métalliques à l'échelle massive et nanométrique :
Etude comparative**

Soutenue le :/./2023

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Université	Qualité
Mr. N. SENGOUGA	Pr	Univ. de Biskra	Président
Mr A.BENTABET	Pr.	Univ. de B.B.A	Rapporteur
Mr A. CHALLA	Pr.	Univ. de Khanchla	Co-Rapporteur
Mr Z. BOUMERZOUG	Pr.	Univ. de Biskra	Examineur
Mme A. MEFTAH	Pr.	Univ. de Biskra	Examineur
Mme S. BOUNAB	MCA.	Univ. de M'sila	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents: Abdlouahab et Torkia

A mon cher époux : Mouhamed

A mes enfants : Amine, Ayoub et Ihsan

A ma sœur : Samia

A tous mes sœurs

A mes amies

A toute ma famille

A tous qui m'aiment alors qu'en même ceux qui ne m'aiment pas

Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé au Laboratoire de recherche, Caractérisation et Valorisation Des Ressources Naturelles, sous la direction de Monsieur le professeur A. Bentabet.

*Tous d'abord, Je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a offert volonté, patience et santé pour mener à bien ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon encadreur Mr **Abdelouahab Bentabet**, Professeur à l'université de BBA, qui m'a permis de réaliser ce travail, j'ai apprécié la liberté que ma laissée dans la conduite de mes recherches. Il m'a témoigné une confiance presque illimitée, et qui grâce à ses précieux conseils et son soutien énergique le long de tant d'années.*

*Je remercie aussi le co-directeur Mr **A. Challa**, professeur à l'université de Khanchla.*

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous les membres du jury pour le temps investi dans l'évaluation de cette étude. En effet, je remercie ainsi :

- *Monsieur le professeur, **A. SENGOUGA** , université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de jury.*
- *Mr. **Z. BOUMERZOUG**, Professeur à l'université de Biskra, Mme. **A. MEFTAH** Professeur à l'université de Biskra, Mme. **S. BOUNAB MCA** à l'université de M'sila pour l'attention qu'ils ont portés à mon égard et pour avoir également accepté de participer à la commission d'examen.*

Enfin, je ne dois pas oublier de remercier tous ceux qui m'ont aidé de proche ou de loin pour réaliser ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
Références.....	03

Chapitre I : Rappels théoriques et les méthodes des calculs ab initio

I.1. Introduction.....	05
I.2. Problème à N corps.....	05
I. 2. 1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	07
I. 2. 3. Approximation de Hartree et Hartree –Fock.....	07
I. 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	10
I. 3. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	10
I.3. 1. 1. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	10
I. 3. 1. 2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	11
I. 3. 2. La méthode de Kohn et Sham.....	11
I. 3. 3. Fonctionnelles d'échange et corrélation.....	13
I. 3. 3. 1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	13
I. 3. 3. 2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	14
I. 3. 4. Méthode de solution des équations de Kohn-Sham.....	15
I. 4. Méthode des ondes planes et de pseudo-potential.....	16
I. 4. 1. Ondes planes.....	17
I. 4. 2. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	18
I. 4. 2. 1. Méthode de Monkhorst et Pack.....	19
I. 4. 3. Les pseudo-potentiels.....	19
I. 4. 3. 1. Pseudo-potential à norme conservée.....	20
I. 4. 3. 2. Pseudo-potential Ultra-Soft (US-PP).....	21
I. 4. 3. 3. Pseudo-potentiels projetés PAW (Projector Augmented Wave).....	21
I. 5. Code de calcul.....	22
Références.....	23

Chapitre II : Généralités sur les nitrures III-V

II.1. Introduction.....	25
II.2. Généralités sur les nitrures massifs III-V.....	25
II.2.1. Le nitrure de bore (BN).....	25
II.2.1.1. les différentes formes allotropiques.....	25

II. 2. 1. 1. 1. Le nitrure de bore hexagonal (hBN).....	27
II. 2. 1. 1. 2. Le nitrure de bore rhomboédrique (rBN).....	27
II. 2. 1. 1. 3. Le nitrure de bore de type wurtzite (wBN).....	27
II. 2. 1.1. 4. Le nitrure de bore cubique (cBN).....	28
II. 2. 1. 2. Propriétés du nitrure de bore et ses applications.....	28
II. 2. 2. Le nitrure d'aluminium (AlN).....	29
II. 2. 2. 1. Structure cristallographiques d'AlN.....	29
II. 2. 2. 1. 1. La structure zinc blende.....	31
II. 2. 2. 1. 2. La structure wurtzite (wAlN).....	31
II. 2. 2. 2. Propriétés du nitrure d'aluminium et ses applications.....	31
II. 2. 3. Le nitrure de gallium (GaN).....	32
II. 2. 3. 1. Structure cristallines du GaN.....	33
II. 2. 3. 1. 1. Structure de type wurtzite.....	33
II. 2. 3. 1. 2. Structure de type zinc-blend.....	33
II. 2. 3. 2. Propriétés du nitrure de gallium et ses d'applications.....	34
II. 3. Généralités sur les nitrures III-V à l'échelle nanométrique.....	35
II. 3. 1. Généralités sur les nanomatériaux.....	35
II. 3. 1. 1. Définitions.....	35
II. 3. 1. 2. Classification des nanomatériaux.....	36
II. 3. 1. 3. Procédés d'élaboration des nanomatériaux.....	37
II. 3. 1. 4. Propriétés des nanomatériaux et leurs applications.....	37
II. 3. 1. 5. Les nanotubes.....	38
II. 3. 1. 5. 1. Structure d'un nanotube.....	38
II. 3. 2. Les nanotubes de BN (BNNT).....	40
II. 3. 2. 1. Méthodes de synthèse.....	41
II. 3. 2. 2. Propriétés générales des nanotubes de nitrure de bore.....	41
II. 3. 3. Les nanotubes de nitrure d'aluminium (AlNNT).....	43
II. 3. 3. 1. méthodes de synthèses.....	43
II. 3. 3. 2. Propriétés générales des nanotubes de nitrure d'aluminium (AlNNT).....	43
II. 3. 4. Les nanotubes de nitrure de gallium (GaNNT).....	44
II. 3. 4. 1. Méthodes de synthèses.....	45
II. 3. 4. 2. Propriétés générales des nanotubes de nitrure de gallium (GaNNT).....	45
Références.....	47

Chapitre III : Etude des propriétés des nitrures de bore (BN) à l'échelle massif et nanométrique

III. 1 Introduction.....	52
III. 2 Détails de calcul.....	52
III. 3. Les propriétés de nitrure de bore à l'échelle massive (hBN) et nanométrique (BNNT): étude comparative.....	53
III. 3. 1. Propriétés structurales.....	53
III. 3. 2 Propriétés électroniques.....	55
III. 3. 3 Propriétés optoélectroniques.....	57
III. 4. Les propriétés de nanotube de nitrure de bore dopé (X-doped BNNT).....	59
III. 4. 1. Propriétés structurales.....	59
III. 4. 2 Propriétés électroniques.....	60
III. 4. 3 Propriétés magnétiques.....	66
III. 4. 4 Propriétés optoélectroniques.....	67
III. 5 Conclusion.....	68
References.....	69

Chapitre IV : Etude des propriétés des nitrures d'aluminium (AlN) à l'échelle massif et nanométrique

IV. 1 introduction.....	72
IV. 2 Détails de calcul.....	72
IV. 3 Les propriétés de nitrure d'aluminium à l'échelle massive (hAlN) et nanométrique (AlNNT): étude comparative	73
IV. 3. 1 Propriétés structurales.....	73
IV. 3. 2 Propriétés électroniques.....	74
IV. 3. 3 propriétés optoélectroniques.....	77
IV. 4 Les propriétés de nanotube de nitrure de bore dopé (X-doped AlNNT).....	78
IV. 4. 1 Propriétés structurales.....	78
IV. 4. 2 Propriétés électroniques.....	79
IV. 4. 3 Propriétés magnétiques.....	84
IV. 4. 4 Propriétés optoélectroniques.....	85
IV. 5 Conclusion.....	86
References.....	87

Chapitre V : Etude des propriétés des nitrures de gallium (GaN) à l'échelle massif et nanométrique

V. 1 introduction.....	89
V. 2 Détails de calcul.....	89
V. 3 Les propriétés de nitrure d'aluminium à l'échelle massive (hGaN) et nanométrique (GaNNT): étude comparative	90
V. 3. 1 Propriétés structurales.....	90
V. 3. 2 Propriétés électroniques.....	91
V. 3. 3 propriétés optoélectroniques.....	94
V. 4 Les propriétés de nanotube de nitrure de bore dopé (X-doped GaNNT).....	94
V. 4. 1 Propriétés structurales.....	94
V. 4. 2 Propriétés électroniques.....	96
V. 4. 3 Propriétés magnétiques.....	101
V. 4. 4 Propriétés optoélectroniques.....	102
V. 5 Conclusion.....	102
References.....	104
Conclusion générale.....	106
Resumé.....	108
Abstract.....	108
ملخص	108

Liste des figures

Figure I. 1. Schéma de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham.....	16
Figure I. 2. Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel.....	20
Figure II. 1 : Représentation des structures cristallines du Nitrure de Bore.....	26
Figure II. 2 : Diagramme de phase du nitrure de bore	26
Figure II.3 : Structures würtzite hexagonale (a) et cubique Zinc Blende (b) du nitrure d'aluminium.....	31
Figure II. 4 : Structure a) wurtzite et b) blende de zinc de nitrure de gallium GaN.....	33
Figure II. 5 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.....	36
Figure II. 6 : Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité.....	37
Figure II. 7 : Les 2 approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés.....	38
Figure II. 8 : Formation d'un NT à partir d'une feuille de graphite et différents paramètres du nanotube : r : rayon du tube, θ : angle chiral, a_1 et a_2 : vecteurs de la maille cristalline de la feuille et Ch : vecteur chiral.....	40
Figure II. 9 : les différents formes des nanotubes de nitrure III-V.....	44
Figure III. 1 : La structure cristalline de la cellule unitaire hexagonale de BN.....	53
Figure III. 2 : la maille élémentaire de pristine BNNT, (a) (3.0)BNNT et (b) (5.5)BNNT...	54
Figure III. 3 : La structure de bandes calculée pour le hBN	55
Figure III. 4 : La structure de bandes calculée pour le (3.0)BNNT et (5.5)BNNT	56
Figure III. 5 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour hBN	57
Figure III. 6 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le (3.0)BNNT et (5.5)BNNT.....	57
Figure III. 7 : les mailles élémentaires optimisés de X-doped (3.0)BNNT et X-doped (5.5)BNNT dans les sites B et N ; X= Cu, Ag et Au respectivement.....	59
Figure III. 8 : structures de bandes calculées de X-doped (3.0) T dans les sites B et N (X= Cu, Ag, Au).....	61
Figure III. 9 : structures de bandes calculées de X-doped (5.5)BNNT dans les sites B et N (X= Cu, Ag, Au).....	62
Figure III. 10 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (3.0)BNNT dans les sites B et N.....	64

Figure III. 11 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (5.5)BNNT dans les sites B et N.....	65
Figure IV. 1 : La structure cristalline de la cellule unitaire hexagonale de AlN.....	73
Figure IV. 2 : la maille élémentaire de pristine BNNT, (a) (3.0)BNNT et (b) (5.5)BNNT...	73
Figure IV. 3 : La structure de bandes calculée pour le hAlN	75
Figure IV. 4 : La structure de bandes calculée pour le (3.0)AlNNT et (5.5)AlNNT	76
Figure IV. 5 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour hAlN	76
Figure IV. 6 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le (3.0)AlNNT et (5.5)AlNNT.....	77
Figure IV. 7 : les mailles élémentaires optimisés de X-doped (3.0)AlNNT et X-doped (5.5)AlNNT dans les sites Al et N ; X= Cu, Ag et Au respectivement	79
Figure IV. 8 : structures de bandes calculées de X-doped (3.0) AlNN dans les sites B et N (X= Cu, Ag, Au).....	80
Figure IV. 9 : structures de bandes calculées de X-doped (5.5)AlNNT dans les sites Al et N (X= Cu, Ag, Au).....	80
Figure IV. 10 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (3.0)AlNNT dans les sites B et N.....	82
Figure IV. 11 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (5.5)AlNNT dans les sites Al et N.....	83
Figure V. 1 : La structure cristalline de la cellule unitaire hexagonale de GaN.....	90
Figure V. 2 : la maille élémentaire de : (a) (3.0)GaNNT et (b) (5.5)GaNNT	90
Figure IV. 3 : La structure de bandes calculée pour le hGaN	92
Figure V. 4 : La structure de bandes calculée pour le (3.0)GaNNT et (5.5)GaNNT	92
Figure V. 5 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour hGaN	93
Figure V. 6 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le (3.0)GaNNT et (5.5)GaNNT.....	93
Figure V. 7 : les mailles élémentaires optimisés de X-doped (3.0)GaNNT et X-doped (5.5)GaNNT dans les sites Ga et N ; X= Cu, Ag et Au respectivement.....	95
Figure V. 8 : structures de bandes calculées de X-doped (3.0)GaNNT dans les sites Ga et N (X= Cu, Ag, Au).....	97
Figure V. 9 : structures de bandes calculées de X-doped (5.5)GaNNT dans les sites Ga et N (X= Cu, Ag, Au).....	98

Figure V. 10 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (3.0)GaNNT dans les sites Ga et N.....99

Figure V. 11 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (5.5)GaNNT dans les sites Ga et N.....100

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Récapitulatif des valeurs structurales des différents polymorphes cristallins de nitrure de bore dans le même plan.....	27
Tableau II. 2 : Récapitulatif de quelques propriétés physiques importantes du BN; (notation pour les orientations : direction selon "a"/direction selon "C").....	30
Tableau II. 3 : les différents paramètres de structures d'AlN.....	32
Tableau II.4 : Paramètres de maille de nitrure de gallium (GaN) phase cubique et hexagonale.....	34
Tableau II. 5 : les différents paramètres de structures de GaN.....	35
Tableau II. 6 : Applications des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activités [49]....	39
Tableau III. 1 : Les paramètres de réseau d'équilibre pour le hBN.....	54
Tableau III. 2 : Les longueurs de liaison B-N et le paramètre de maille c de (3.0)BNNT....	54
Tableau III. 3 : Les longueurs de liaison B-N et le paramètre de maille c de (5.5)BNNT ...	54
Tableau III. 4 : Résultats expérimentaux et théoriques de la valeur de la bande interdite (E_g) du hBN.....	55
Tableau III. 5 : l'indice de réfraction (n) et la constante diélectrique (ϵ_{∞}) de hBN, (3.0) et (5.5)BNNT par l'utilisation du trois modèles empiriques.....	58
Tableau III. 6 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (3.0)BNNT dans les sites B et N (en Å°).....	60
Tableau III. 7 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (5.5)BNNT dans les sites B et N (en Å°).....	60
Tableau III. 8 : l'énergie totale E_{TET} et le gap d'énergie (E_g) de tous les systèmes X-doped BNNT.....	63
Tableau III. 9 : les moments magnétiques calculés des systèmes X-doped (3.0) et (5.5)BNNT (μ_{tot}), atomes X (μ_X), atome de bore (μ_B) et les atomes d'azote (μ_N) (en unité de μ_B).....	66
Tableau III. 10 : l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_{∞} pour tous les systemes.....	67
Tableau IV. 1 : Les paramètres de réseau d'équilibre pour le hAlN.....	74
Tableau IV. 2 : Les longueurs de liaison B-N et le paramètre de maille c de (3.0)BNNT.....	74
Tableau IV. 3 : Les longueurs de liaison B-N et le paramètre de maille c de (5.5)BNNT.....	74

Tableau IV. 4 : Résultats expérimentaux et théoriques de la valeur de la bande interdite (E_g) du hAlN.....	75
Tableau IV. 5 : l'indice de réfraction (n) et la constante diélectrique (ϵ_∞) de hBN, (3.0) et (5.5)BNNT par l'utilisation du trois modèles empiriques.....	78
Tableau IV. 6 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (3.0)AlNNT dans les sites Al et N (en Å°).....	78
Tableau IV. 7 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (5.5)AlNNT dans les sites Al et N (en Å°).....	79
Tableau III. 8 : l'énergie totale E_T et le gap d'énergie (E_g) de tous les systèmes X-dopedAlNNT.....	81
Tableau IV. 9 : les moments magnétiques calculés des systèmes X-doped (3.0) et (5.5)AlNNT (μ_{tot}), atomes X (μ_X), atome d'aluminium (μ_{Al}) et les atomes d'azote (μ_N) (en unité de μ_β).....	84
Tableau IV. 10 : l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_∞ pour tous les systèmes.....	85
Tableau V. 1 : Les paramètres de réseau d'équilibre pour le hGaN.....	91
Tableau V. 2 : Les longueurs de liaison Ga-N et le paramètre de maille c de (3.0)BNNT....	91
Tableau V. 3 : Les longueurs de liaison Ga-N et le paramètre de maille c de (5.5)GaNNT ..	91
Tableau V. 4 : Résultats expérimentaux et théoriques de la valeur de la bande interdite (E_g) du hGaN	92
Tableau V. 5 l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_∞ pour tous les systemes...	94
Tableau V. 6 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (3.0)GaNNT dans les sites Ga et N (en Å°).....	95
Tableau V. 7 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (5.5)GaNNT dans les sites Ga et N (en Å°).....	96
Tableau V. 8 : l'énergie totale E_T et le gap d'énergie (E_g) de tous les systèmes X-dopedGaNNT.....	96
Tableau V. 9 : les moments magnétiques calculés des systèmes X-doped (3.0) et (5.5)GaNNT (μ_{tot}), atomes X (μ_X), atome de gallium (μ_{Ga}) et les atomes d'azote (μ_N) (en unité de μ_β)....	101
Tableau V. 10 : l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_∞ pour tous les systemes	102

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Dans l'ensemble des matériaux, les nitrures III-V sont une nouvelle gamme de semi-conducteurs dont les applications permettent d'atteindre un niveau de performance bien supérieur à celui des semi-conducteurs classiques. Les premiers travaux sur la synthèse de ces matériaux remontent à la fin du XIX^{ème} siècle [1-4], les années 80 et 90 marquent le début d'une recherche intense sur les nitrures III-V ouvrant la porte à de nombreuses perspectives.

Ils présentent un intérêt fondamental pour les applications en microélectronique de puissance, haute fréquence et pour l'optoélectronique dans les domaines spectraux bleu et ultraviolet (LEDs, Lasers, photodétecteurs) [5], du fait de leurs exceptionnelles propriétés physiques, électroniques et optiques.

En parallèle, des matériaux de dimensionnalité réduite sont apparus comme les nanotubes, les nanofils ou les boîtes quantiques. Des nouveaux comportements de ces nanostructures semi-conductrices sont attendus, dus à la prépondérance des lois de la physique quantique qui s'expriment essentiellement à cette échelle, et donnent aux matériaux des propriétés physico-chimiques particulières que celle des matériaux massifs de même composition. Les avancées scientifiques rapides de cette nouvelle technologie pluridisciplinaire apportent une révolution dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique, de la médecine dont la biologie et l'écologie, de l'informatique, de télécommunication, ou encore de l'énergie [6,7].

Les nanomatériaux unidimensionnels (1D) telles que les nanotubes ont une nombreuse application en science et technologie [8,9], en raison de leur faible dimensionnalité et exceptionnelles propriétés électriques, optiques, chimiques et thermiques par rapport aux mêmes matériaux massifs.

Depuis que le nanotube de carbone (CNT) a été découvert par Lijima [10], les propriétés et les applications de ce nouveau matériau ont été étudiées abondamment [11,12]. Les propriétés des CNT dépendent principalement du diamètre et de chiralité du tube, ce qui rend leurs synthèses pour des applications spécifiques. Donc, des nombreuses études ont été consacrées à l'étude des nouvelles structure stable de non-carbone nanotube. BNNT, AlNNT, GaNNT sont les sujet de recherche les plus récents [13,14]. En outre, le dopage de ces nanotubes par des atomes étrangers peut modifier totalement leurs propriétés et ses applications.

Donc notre étude consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optoélectroniques des nitrures III-V (BN, AlN et GaN) par voie de simulation en utilisant le code CASTEP. A l'échelle massive, nous avons étudié les propriétés des nitrures III-V dans la structure hexagonal, et à l'échelle nanométrique, nous avons étudié les propriétés des nanotubes zigzag (3.0) et armchair (5.5) pour les trois types des nitrures BN, AlN et GaN.

Notre mémoire est constitué de cinq chapitres :

- Dans le **premier** chapitre, nous avons exposé le cadre théorique des calculs ab-initios qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté des généralités sur nos matériaux à deux échelles : massive et nanométrique.
- Dans les trois derniers chapitres, nous avons exposés les résultats de notre étude sur les différentes propriétés du nitrure III-V (BN, AlN et GaN) à l'échelle massive et nanométrique.
- En fin, nous avons terminé notre étude par une conclusion générale.

Références

- [1] W. C. Johnson, J. Parson et M. Crew, «Nitrogen compounds of gallium. *iii*,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, n° 110, pp. 2651-2654, 1932.
- [2] R. Juza et H. Hahn, «Über die kristallstrukturen von Cu₃N, GaN und InN metallamide und metallnitride,» *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 239, n° 13, pp. 282-287, 1938.
- [3] P. Pascal, *Nouveau traite de Chimie minerale - Tome VI (B, Al, Ga, In, Th)*, 1961.
- [4] W. Balmain, «XLVI. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals,» *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 21, n° 1138, pp. 270-277, 1842.
- [5] T. Baghdadli. Thèse de doctorat, Etude des propriétés structurales et électroniques de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectronique. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, France. 2009.
- [6] D. Vollath, *Nanomaterials, An introduction to synthesis, properties and application*, Wiley- VCH, Weinheim, 2008.
- [7] A.I. Gusev, A.A. Rempel, *Nanocrystalline materials*, Cambridge international science publishing, 2004.
- [8] H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic Press.
- [9] J. Hu, T.W. Odom, C.M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* 32, 435, 1999.
- [10] S. Iijima, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 354, 56, 1991.
- [11] H. Terrones, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, J.A. Rodríguez-Manzo, A.

- Zamudio, A.L. Elías, M. Terrones, Magnetization of carbon-doped MgO nanotube, *Solid State Sci.* 8, 303, 2006.
- [12] R. Joshi, J. Engstler, P. Haridoss, J.J. Schneider, Formation of carbon nanotubes from a siliconcarbide/carbon composite, *Solid State Sci.* 11, 422, 2009.
- [13] R.T.Senger, S.DAG,S. Ciraci, *Turk.J.Phys.*29, 269–276, 2005.
- [14] S.M.Lee, Y.H.Lee, *J.KoreanPhys.Soc.*34, S253–S257, 1999.

Chapitre I

Rappels théoriques et les méthodes des calculs ab initio

Chapitre I

Rappels théoriques et les méthodes des calculs ab initio

I.1. INTRODUCTION

Dans le but de décrire la matière en termes de ses constituants à l'échelle atomique, un des objectifs est de connaître la structure électronique et l'énergie d'un édifice moléculaire, une molécule, des ions, etc. On peut chercher à résoudre directement l'équation de Schrödinger indépendante du temps d'un système à N corps. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte pour $N > 2$ et, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

Il existe plusieurs approximations pour le problème électronique à N corps, qui servent à développer des différentes méthodes de calcul. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la plus réussite à l'heure actuelle. C'est une méthode largement utilisée en physique et en chimie quantique à savoir des matériaux à l'échelle massive, ainsi que des matériaux complexes comme molécules, protéines, interfaces et nanoparticules.

Dans ce chapitre, nous allons détailler les fondements théoriques de quelques approximations et donner leurs conséquences.

I.2. PROBLEME A N CORPS

Dans la mécanique quantique, l'état d'un système est décrit par l'équation de Schrödinger [1]. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \quad (I.1)$$

Où : \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, E est l'énergie totale du système et Ψ est sa fonction d'onde.

Pour un système contenant N_e électrons (de coordonnées r_i , $i= 1 \dots N_e$) et N_n noyaux (de coordonnées R_α , $\alpha= 1 \dots N_n$), l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_{N_n}) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_{N_n}) \quad (I.2)$$

L'hamiltonien du système se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celles des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (I.3)$$

Où :

\hat{T}_n : L'énergie cinétique totale des noyaux, tel que :

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^{N_n} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M} \right) \quad (I.4)$$

(M est la masse du noyau)

\hat{T}_e : L'énergie totale des électrons, tel que :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (I.5)$$

(m est la masse de l'électron)

\hat{V}_{n-n} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, tel que :

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha, \beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (I.6)$$

\hat{V}_{e-e} : L'énergie potentielle d'interaction entre les électrons, tel que :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{i, j} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (I.7)$$

\hat{V}_{n-e} : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, tel que :

$$\hat{V}_{n-e} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \hat{V}_{i, \alpha} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (I.8)$$

L'équation de Schrödinger pourra être représentée sous la forme :

$$(\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e}) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_{N_n}) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_{N_n}) \quad (I.9)$$

Pour déterminer l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables. Ce problème est connu en physique théorique sous le nom

problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement très compliqué et impossible et nécessite des approximations qui permet d'avoir une solution approchée.

I. 2. 1. Approximation de Born-Oppenheimer

Le fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux, qui sont en général 10^4 à 10^5 fois plus lourds que les électrons [2], on peut considérer les noyaux comme étant figés dans l'espace. Ceci est la base de l'approximation de Born-Oppenheimer [3]. Dans ce cas, l'énergie cinétique des noyaux est approximée à zéro et l'énergie potentielle noyaux-noyaux (\widehat{V}_{n-n}) devient constante et qui peut être choisie comme référence pour les énergies potentielle. L'hamiltonien se réécrit sous la forme plus réduite (l'hamiltonien des électrons) :

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{n-e} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.10})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\widehat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.11})$$

La solution de l'équation (I.11) représente la fonction d'onde $\Psi_e(r, R)$ décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. La valeur propre du hamiltonien électronique \widehat{H}_e est l'énergie électronique, elle dépend paramétriquement des coordonnées des noyaux, $E_e = E_e(R)$.

L'énergie totale est ainsi donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{I.12})$$

Une fois l'équation électronique est résolue, alors la résolution du problème nucléaire devient possible.

Le problème posé par l'équation (I.11) semble allégé, mais les interactions entre les électrons rendent la résolution de l'équation de Schrödinger très compliquée. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

I. 2. 3. Approximation de Hartree et Hartree -Fock

La résolution de l'équation de Schrödinger est très difficile à cause du nombre très élevé de particules mise en jeu. L'approximation de Hartree [4] consiste à réduire le problème à N corps à celui à une seule particule. Dans cette approximation, on considère les électrons

comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique comme un produit direct des fonctions d'onde à une particule, et l'énergie de ce système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) \quad (\text{I.13})$$

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (\text{I.14})$$

L'hamiltonien électronique s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i \quad (\text{I.15})$$

L'équation de Schrodinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit :

$$\begin{cases} \Psi_i = E_i \Psi_i \\ \hat{H}_i = \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + V_{\text{ext}}(r_i) + V_i(r_i) \end{cases} \quad (\text{I.16})$$

$V_{\text{ext}}(r_i)$: représente le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et électrons-noyaux.

$V_i(r_i)$: est le potentiel de Hartree du $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace toutes les interactions électron-électron, et il est donné par la relation suivante :

$$V_i(r_i) = \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} d^3 r' \quad (\text{I.17})$$

$\rho(r')$: est appelée la densité électronique, et elle est donnée par la relation :

$$\rho(r') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\Psi_j(r')|^2 \quad (\text{I.18})$$

Par substitution de ces deux dernières équations dans (I.16), on trouve l'équation de Hartree pour un système monoélectronique :

$$\left[\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + V_{\text{ext}}(r_i) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|r_j - r'|} d^3 r' \right] \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{I.19})$$

Un grand mérite de l'approximation de Hartree est d'avoir proposé une solution auto-cohérente (self consistent field) pour résoudre l'équation monoélectronique (I.19) [5]. Hartree et Fock [6] ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un «déterminant de Slater» [7] :

$$\Psi_e(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_{N_e}\sigma_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1)\Psi_1(r_2\sigma_2) \dots \Psi_1(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1)\Psi_2(r_2\sigma_2) \dots \Psi_2(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \\ \vdots \\ \Psi_{N_e}(r_1\sigma_1)\Psi_{N_e}(r_2\sigma_2) \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e}\sigma_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.20})$$

Où :

N_e est le nombre d'électrons.

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est le facteur de normalisation.

σ_i est le spin de l'électron.

On se ramène ainsi à une nouvelle équation d'onde qui prend en compte du terme d'échange V_{HF} . Ces équations sont appelées « les équations de Hartree-Fock (HF) » et s'écrivent :

$$\left[\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + V_{\text{ext}}(r_i) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|r_j - r'|} d^3 r' + V_{HF} \right] \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{I.21})$$

Avec :

$$V_{HF} = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\Psi_i(r) \Psi_j(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (\text{I.22})$$

On voit donc que l'hamiltonien monoélectronique contient un terme d'énergie cinétique, un terme d'interaction coulombienne électron-noyaux, un terme de répulsion coulombienne électron-électron et un terme d'échange V_{HF} .

Les équations de Hartree-Fock sont solubles dans le cas dynamique, mais comme elles négligent une interaction quantique importante, c'est l'énergie de corrélation qui résulte de spin opposée (qui correspondent à environ 20-30% de l'énergie de liaison dans les systèmes moléculaire), elles ne permettent pas une description physique très précise (même si elles donnent généralement un bon première ordre), et sont relativement couteuses numériquement (en raison de la non-localité du potentiel de Fock) [8].

Un traitement de Slater [9] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante :

$$V_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{4\pi} \right]^{1/3} \quad (\text{I.23})$$

Où :

α est un paramètre sans dimension.

$\rho(r)$ est la densité de charge.

Cette méthode, dite de Hartree-Fock-Slater, n'est pas toujours nous donne de bon résultats, en plus, elle devient très couteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Ces inconvénients ont rendu l'application de cette méthode est difficile. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante, qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I. 3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) est une approche pour l'étude du problème des systèmes à N corps dans laquelle le développement des équations se fait en terme de la densité électronique exacte du système [10]. Elle est basée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn en 1964 [11] et de Kohn-Sham en 1965 [12].

Bien qu'elle ne soit pas tout-à-fait considérée comme une méthode ab-initio à cause de l'utilisation de fonctionnelle qui peuvent comprendre des paramètres empiriques, la DFT est très similaire à la théorie de Hartree du point de vue conceptuel et du calcul. Elle permet d'inclure la corrélation électronique et donne, en général, des meilleurs résultats pour la plupart des systèmes. De plus, les calculs DFT sur de systèmes de grande taille (de l'ordre de centaine d'atomes) sont moins couteux qu'avec d'autres méthodes, ce qui permet son application au problème à N corps [10].

I. 3. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [11] ont formulés et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques pour le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I. 3. 1. 1. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont établi que la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$ d'un système à N particules, interagissant dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ détermine ce potentiel de manière univoque. On déduit que toutes les propriétés du système peuvent être obtenues au travers de

la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie en particulier, est une donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{I.23})$$

Pour un système à électrons interagissant mutuellement, l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{I.24})$$

Donc, l'équation (I.23) devient :

$$E = E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi[\rho] \rangle + \langle \Psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{I.25})$$

On peut écrire :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.26})$$

Où :

$F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn contenant l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron.

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{I.27})$$

I. 3. 1. 2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn disent qu'il est possible de définir une fonctionnelle pour l'énergie $E[\rho]$ qui dépend de la densité $\rho(\mathbf{r})$. Pour un $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné, l'énergie de l'état fondamental du système correspond au minimum de cette fonctionnelle, et la densité qui minimise la fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.28})$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn n'offrent malheureusement pas une formulation de cette fonctionnelle universelle $F[\rho]$, et elle ne permet pas de résoudre le problème.

I. 3. 2. La méthode de Kohn et Sham

Le succès des méthodes DFT modernes est basé sur la proposition de Kohn et Sham [12] qui ont introduit la notion du système auxiliaire d'électrons sans interaction soumis à un

potentiel extérieur effectif $V_{\text{eff}}(r)$ mais ayant la même densité que le système réel d'électrons en interaction ($\rho_{\text{KS}}(r) = \rho(r)$).

Kohn et Sham ont proposés de remplacer le terme d'énergie cinétique du système réel de N électrons en interaction $T_e[\rho]$ par un terme $T_{\text{KS}}[\rho]$ d'un système fictif de N électrons indépendants (sans interaction).

Kohn et Sham ont proposés d'écrire l'expression de HK (I.26) pour la fonctionnelle d'énergie totale de l'état fondamental comme :

$$E_{\text{KS}}[\rho] = F_{\text{KS}}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (\text{I.29})$$

$$F_{\text{KS}}[\rho] = T^{\text{KS}}[\varphi] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{I.30})$$

Où :

$T^{\text{KS}}[\varphi]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique des électrons sans interaction.

$J[\rho]$ est la fonctionnelle au terme classique coulombien de Hartree tel que :

$$J[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.31})$$

$E_{\text{xc}}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation tel que :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T_e[\rho] - T_{\text{KS}}[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - E_{\text{H}}[\rho]) \quad (\text{I.32})$$

E_{xc} comprend toute les interactions électroniques non-classiques non incluses dans les autres termes : l'échange de Pauli, la corrélation électronique et la différence entre l'énergie cinétique exacte et celle du système à électrons indépendants.

L'énergie cinétique exacte d'un système à électrons sans interaction est la somme de l'énergie cinétique de chacun des électrons :

$$T^{\text{KS}}[\varphi] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i dr \quad (\text{I.33})$$

Où :

φ_i sont les orbitales de KS composant le déterminant de Slater du système sans interaction.

La minimisation de l'énergie totale (I.29) produit un ensemble de N équations de Schrödinger à un électron :

$$\hat{H}^{KS} \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r) \quad (\text{I.34})$$

Où :

E_i sont les énergies des orbitales KS.

à partir de (I.34), on remarque que l'hamiltonien du système est :

$$\hat{H}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(r) \quad (\text{I.35})$$

Avec :

$$V^{KS}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_{\text{H}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \quad (\text{I.36})$$

Où :

$$V_{\text{H}} = \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I.37})$$

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.38})$$

Les orbitales KS $\{\varphi_i\}$ sont les N orbitales résultant de la minimisation de l'énergie et elle satisfont la relation :

$$\rho_0(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.39})$$

Les équations de Kohn-Sham sont beaucoup plus pratique et restent convenable pour encore plus d'amélioration chaque fois qu'une approximation meilleure est utilisée pour E_{xc} . En principe, si l'expression exacte de $E_{\text{xc}}[\rho]$ était connue, la densité $\rho(r)$ et l'énergie totale E serait exacte. C'est-à-dire il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{xc} que ne le connaît pas dans le cas général ; c'est pourquoi on est obligé de passer par d'autres approximations.

I. 3. 3. Fonctionnelles d'échange et corrélation

Malgré l'élégance des équations de KS appliquées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, cette formulation est inemployable sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$. La recherche d'approximation pour l'échange et corrélation, est toujours d'actualité et on ne présente ici que les fonctionnelles qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

I. 3. 3. 1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA-Local Density Approximation) est le modèle le plus simple. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité.

Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (\text{I.40})$$

Où :

$\mathcal{E}_{xc}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons de distribution supposée uniforme.

Dans $\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho]$, les contributions à l'échange et corrélation sont écrites séparément :

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \mathcal{E}_x^{LDA}[\rho] + \mathcal{E}_c^{LDA}[\rho] \quad (\text{I.41})$$

La contribution d'échange est donnée par la formule de Dirac [13] pour le gaz homogène :

$$\mathcal{E}_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho(r)^{1/3} \quad (\text{I.42})$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\mathcal{E}_{xc}(\rho)$. Parmi les premières approximations, on trouve les fonctions de Hedin-Lundqvist [14], et de Ceperley et Adler [15]. Ces fonctions offrent des résultats essentiellement exacts pour le cas de systèmes non polarisés et complètement polarisés et, à partir d'elle, des formes analytiques interpolées pour \mathcal{E}_c^{LDA} ont été développées.

C'est le cas, par exemple, des formules paramétrisées de Vosko, Wilk et Nusair [16], et Perdew et Zunger [17].

I. 3. 3. 2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La GGA (Generalized Gradient Approximation) [18] est une approximation semi-locale de l'énergie d'échange et corrélation qui comprend des informations sur les déviations par rapport à l'homogénéité en ne considérant que les gradients des densités de charge de spin polarisé, et rend pas compte des effets non-locaux à longue portée. Ainsi, bien que la GGA donne de bons résultats avec une meilleure précision que celle de la LDA. Ces résultats sont encore souvent éloignés des valeurs exactes. Ce fait est dû au terme d'échange, dont la non-

localité n'est pas complètement prise en compte. L'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho[r] \mathcal{E}_{xc}[\rho(r)] f_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (I.43)$$

Plusieurs développements de E_{xc}^{GGA} pour différents f_{xc} ont été proposés, parmi lesquels ressortent la fonctionnelle Becke [19], connue comme la fonctionnelle B88, ultérieurement modifiées par Lee, Yang et Parr [20], résultant en la fonctionnelle BLYP, la fonctionnelle PW91 de Perdew et Wang [21], et la fonctionnelle de Perdew, Burk et Ernzerhof [22], connue comme PBE. Cette dernière fonctionnelle ne contient pas de paramètres ajustables et est donc considérée très satisfaisante du point de vue théorique [10].

En conclusion, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA, qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tend généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant, cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

I. 3. 4. Méthode de solution des équations de Kohn-Sham

Pour connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut résoudre les équations de Kohn-Sham (KS), qui sont un ensemble d'équations du type Schrödinger à particules indépendantes, l'équation (I.34) de Kohn-Sham doit être résolue sous la contrainte de la cohérence entre la densité $\rho(r)$ et le potentiel $V_{KS}(r)$, comme il est représenté sur la figure I. 1. L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice hamiltonienne par itérations successives :

- En choisissant une base d'une grille de points K et une énergie de coupure E_{cut} donnée, pour représenter la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel V_{eff} et les orbitales de Kohn-Sham ϕ_i .
- En injectant la densité de départ $\rho_0(r)$, on calcule à l'aide de cette densité le potentiel effectif V_{eff} avec l'équation (I.36), puis on résout l'équation différentielle (I.34) pour ϕ_i , par la suite une nouvelle densité électronique est alors déterminée $\rho_{out}(r)$.
- Si la convergence souhaitée n'est pas obtenue, on mélange les deux densités $\rho_0(r)$ et $\rho_{out}(r)$, pour accélérer la convergence, ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.
- Lorsque la convergence est atteinte, on obtient l'énergie de l'état fondamental du système.

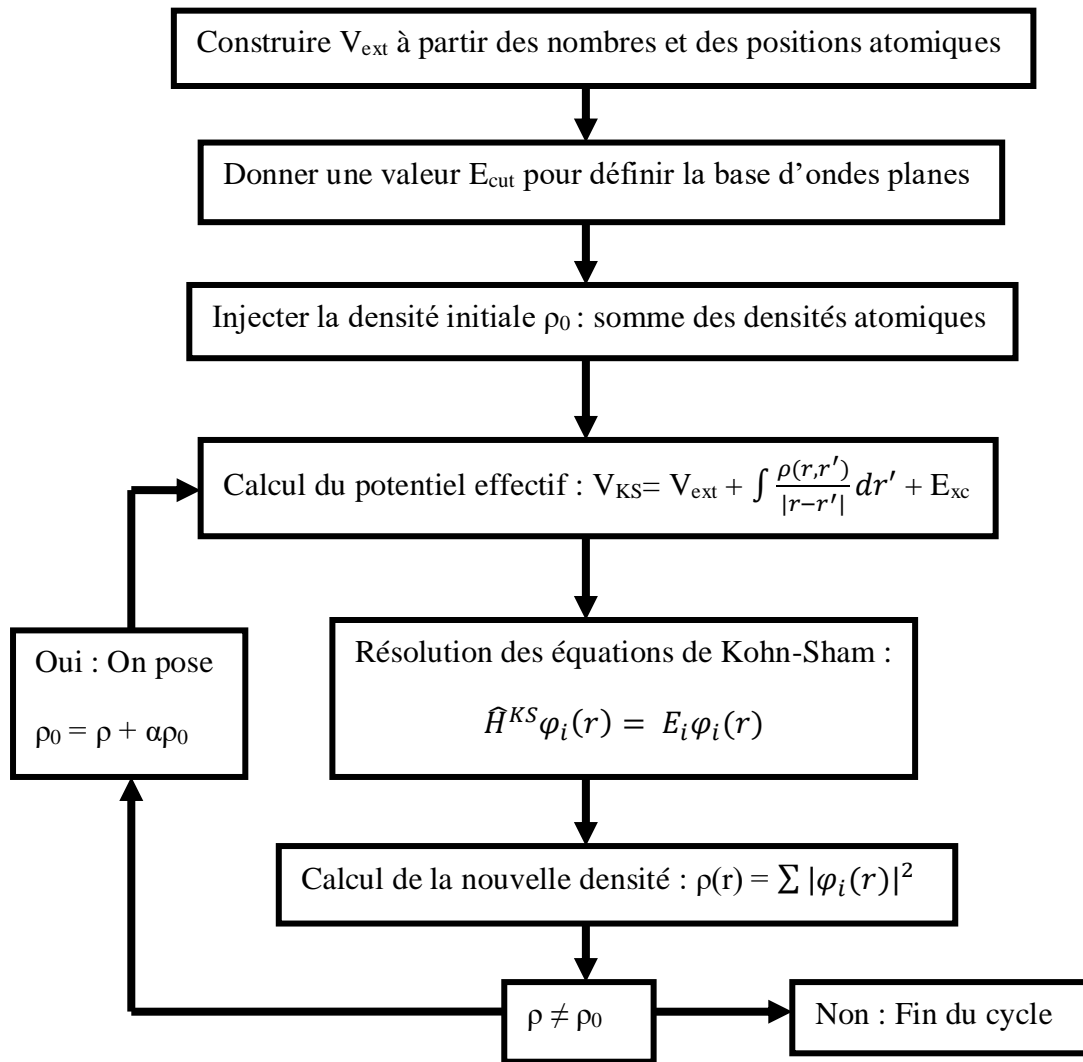


Figure I. 1 : Schéma de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham

I.4. METHODE DES ONDES PLANES ET DE PSEUDO-POTENTIEL

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité s'intéressent à calculer les propriétés physiques des matériaux sans avoir besoin à utiliser les résultats expérimentaux. Pour cette raison, l'exactitude des résultats des calculs quantiques dépend, en plus, de la méthode appliquée, et de l'ensemble de base qu'a été choisi pour approximer la fonction d'onde du système.

Dans le cas des systèmes étendue, comme les solides, il faut rendre compte de leurs propriétés en considérant des conditions de bord périodique dans les calculs pour modéliser un solide infini. Bien que l'on puisse utiliser des bases localisées, un autre choix de fonctions de base rendant compte des effets de périodicité est possible.

I. 4. 1. Ondes planes

L'une des caractéristiques fondamentales des cristaux est la symétrie de translation due à leur périodicité où les ions sont disposés de manière régulière. Le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau, c'est-à-dire que :

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I.44})$$

Où :

$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$ est un vecteur de translation du réseau direct de Bravais correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaire du réseau dans l'espace.

On se basant sur cette propriété d'invariance par symétrie de translation, le théorème de Bloch [23] énonce que la fonction d'onde d'un électron soumis à un potentiel externe périodique peut être écrite sous la forme d'un produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k}\vec{r})$ par une fonction $u_i(\vec{r})$ ayant la symétrie de la périodicité du réseau cristallin :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{I.45})$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I.46})$$

\vec{k} est le vecteur d'onde limité à la première zone de Brillouin.

I est l'indice de bande.

\vec{R} est le vecteur du réseau direct.

La fonction $u_i(\vec{r})$ peut être développée en ondes planes à l'aide de la série de Fourier :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{I.47})$$

Où :

\vec{G} est le vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G}\vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant l'équation (I.47) dans l'équation (I.45), la fonction d'onde de Bloch peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi_{i,K}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{K}+\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{I.48})$$

Où :

$C_{i,\vec{K}+\vec{G}}$ Sont les coefficients de développement pour les orbitales occupées.

La fonction d'onde en chaque point K peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. Dans la pratique, la valeur des coefficients $C_{i,\vec{K}+\vec{G}}$ dans (I.48) diminue en augmentant $|\vec{K}+\vec{G}|$, et on peut donc tronquer le développement à un nombre fini de terme. Cette troncature s'est faite en fonction de l'énergie des ondes planes, en incluant toutes les ondes dont l'énergie est plus petite qu'une valeur maximale E_{cut} (cutoff energy) :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{I.49})$$

La taille de la base d'ondes planes est alors déterminée par le vecteur \vec{G} correspondant à l'onde plane d'énergie la plus haute. A partir de la relation quadratique entre l'énergie de cutoff et K, on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes.

Les ondes planes décrivent très bien les densités électroniques avec des variations très petites dans l'espace. Cependant les orbitales des électrons du cœur présentent des oscillations rapides autour du noyau et leur description adéquate requiert un grand nombre d'ondes planes présentant elles aussi des oscillations rapides, qui sont représentées par une valeur importante de G et, ainsi, la base d'onde planes aura une valeur de E_{cut} assez haute [10].

Evidemment, le choix d'une valeur de E_{cut} plus haute entraîne une augmentation du cout du calcul, ce qui rend prohibitive l'utilisation de bases d'ondes planes. C'est en partie la raison pour laquelle les pseudo-potentiels atomiques ont été développés.

I. 4. 2. Echantillonnage de la zone de Brillouin

En, pratique, la résolution de l'équation de Schrödinger pour chaque vecteur d'onde K dans la première zone de Brillouin est trop difficile. Pour cette raison, la première zone de Brillouin doit être échantillonnée de façon à ne devoir calculer la structure électronique qu'en un nombre fini minimal de points K, et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points K. c'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points K.

De nombreuses procédures existent pour l'échantillonnage des points K, on peut citer celle de Chadi et Cohen [24] et de Monkhorst et Pack [25], c'est cette dernière que nous avons utilisé dans cette thèse.

I. 4. 2. 1. Méthode de Monkhorst et Pack

L'un des échantillonnages les plus fréquemment utilisé est celui de Monkhorst et Pack en (1976), qui définit un ensemble uniforme de points K tel que :

$$\vec{K} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3 \quad (\text{I.50})$$

Avec :

$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ sont les vecteurs primitifs du réseau réciproque.

u_p, u_r, u_s sont des nombres vérifiant la loi de construction :

$$u_r = \frac{2r - q_r - 1}{2q_r}, \quad r = 1, 2, 3, \dots, q_r \quad (\text{I.51})$$

Où :

q_r est le nombre de points \vec{K} dans la direction \vec{r} .

u_p, u_s ont la même définition que u_r .

La convergence de calcul en fonction de la densité de points \vec{K} utilisée doit toujours être vérifiée.

I. 4. 3. Les pseudo-potentiels

L'approche du pseudo-potential est basée sur le fait que le cœur d'un atome n'a aucun effet sur les électrons de valence [26] et que la majorité des propriétés physiques et chimique des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. A partir de ces observations, le cœur électronique peut être considéré comme immobile : c'est l'approximation dite du cœur gelé [27].

Donc la méthode du pseudo-potential est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence.

Pratiquement, les pseudo-potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur, le pseudo-potential V_{ps} et les pseudo-fonctions d'onde de valence Ψ_{ps} doivent être identiques au vrai potentiel V et les vraies fonctions d'onde de valence Ψ (figure (I.2)).

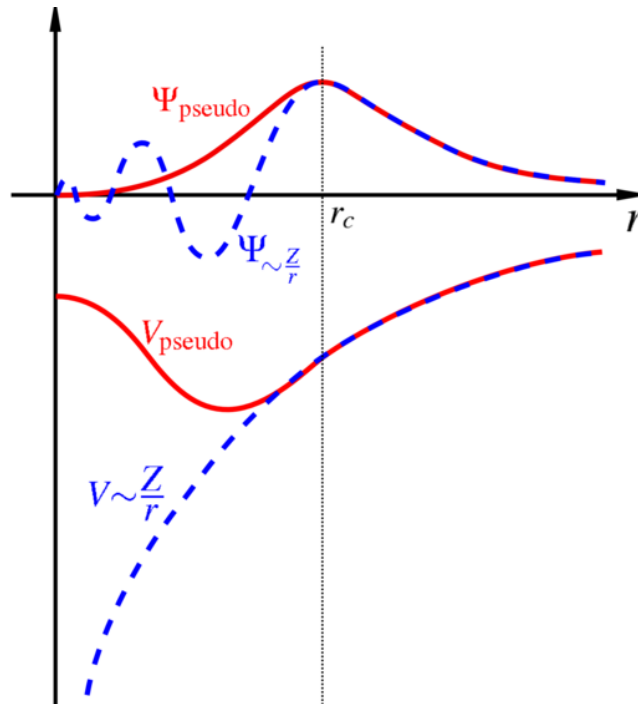


Figure. I. 2 : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel.

I. 4. 3. 1. Pseudo-potential à norme conservée

Le concept du pseudo-potential a été étudié dans les années 1970 par Hamann Schlüter et Chang (H-S-C) [28]. Ils ont conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction des pseudo-potentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de H-S-C exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudo-potential soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au-delà de l'identification vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison ce type de pseudo-potential est dit à norme conservée. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudo-potential de grande qualité [29].

Avec le concept de conservation de la norme, le pseudo-fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde réelle et le pseudo-potential est construite de telle sorte qu'il soit égal au potentiel à l'extérieur du rayon r_c autour de l'atome. A

l'intérieur de r_c la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques. Les dérivées premières et les dérivées secondes de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde réelle doivent être égales en $r=r_c$, ce qui permet d'obtenir un pseudo-potentiel variant continument.

1. 4. 3. 2. Pseudo-potentiel Ultra-Soft (US-PP)

En 1990, Vanderbilt [30] a développé un nouveau concept des pseudo-potentiel, appelé les pseudo-potentiels ultra-soft (US-PP), pour traiter des cas où l'utilisation des pseudo-potentiels à norme conservée est très couteuse, comme par exemple dans le cas des métaux de transition ou des terres rares, qui nécessitent une énergie de coupure allant de 30 à 70 Rydberg pour obtenir de bons résultats, et donc nécessitent un nombre d'ondes planes important (l'énergie de coupure est plus grand). Le but de ce changement est de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudo-potentiels à norme conservée.

1. 4. 3. 3. Pseudo-potentiels projetés PAW (Projector Augmented Wave)

La méthode PAW (projector augmented waves) a été développée par Peter Blochl en 1994 [31] en réponse de l'invention de l'approche de la dynamique moléculaire. Elle est une méthode de structure électronique, qui utilise les calculs précis de la structure électronique et les simulations ab-initio de la dynamique électronique en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La méthode PAW décrit la fonction d'onde par une superposition de différents termes : l'onde plane, la pseudo-fonction d'onde et les expansions à l'intérieur des orbitales atomiques et le pseudo-atomique de chaque atome. D'une part, les ondes planes sont flexibles pour décrire les bandes et les régions extrêmes des fonctions d'ondes, mais leur utilisation exige une base très large pour décrire correctement toutes les oscillations des fonctions d'ondes proche du noyau.

D'autre part, les expansions à l'intérieur des orbitales atomiques sont bien convenues pour décrire correctement la structure modale des fonctions d'ondes proche du noyau, mais elles perdent des degrés de liberté dans les bandes et les régions extrêmes.

La méthode PAW combine les vertus des deux représentations numériques dans un ensemble de base bien défini [32]. Les limitations des ensembles de base d'ondes planes aux

systèmes périodiques (cristaux) peuvent être facilement obtenues en mettant la cellule unitaire suffisamment large et en découplant les interactions de long portée [33]. Ainsi la méthode actuelle peut être employée pour étudier des molécules, surfaces, et les solides dans la même approche.

I. 5. CODE DE CALCUL

Les calculs menés durant cette thèse ont été réalisés en utilisant le code CASTEP. Actuellement désigné par le nom commercial BIOVIA CASTEP.

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) Materials Studio [34] a été initialement développé par le professeur M. C. Payne [35], il a été réécrit en Fortran 90 par les membres du groupe de développement du CASTEP et commercialisé par Accelryse. Plusieurs versions ont été présentés (de nos jours CASTEP est dans la version 8).

BIOVIA CASTEP, est un module de la mécanique quantique qui emploie la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler les propriétés des solides, des surfaces, et des nanomatériaux. Le code CASTEP permet d'effectuer des calculs du première principe pour explorer les propriétés physique des matériaux cristallins tels que, la géométrie, les propriétés structurales, les structures électroniques (structures de bandes et densités d'états), les densités de charges, les propriétés magnétiques et les propriétés optiques.

BIOVIA CASTEP Material Studio est un code qui utilise la méthode du pseudo-potential des ondes planes pour calculer l'énergie totale d'un système.

CASTEP est un code souple qui apporte certaines simulations des matériaux et les technologies de modélisation les plus avancés au monde. il exploite la puissance de votre Windows et les serveurs linux pour de calculs avancés et fournir des résultats directement sur votre ordinateur.

Références

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361, 1926.
- [2] H. Alloul, Editions Ecole Polytechnique, vol. 1, 2007.
- [3] M. Born, R. J. Openheimer, Zur Quant en theorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457, 1927.
- [4] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89, 1928.
- [5] A. F. Al Alam, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2009.
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 , 1930.
- [7] J. C. Slater, Phys. Rev. 35, 210, 1930.
- [8] J. Messud, , thèse doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, 1951.
- [10] M. GRISOLÍA, , thèse doctorat, université de TOULOUSE, 2010.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, 1964.
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133, 1965.
- [13] P. A. Dirac, in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 376, 1930.
- [14] L. Hedin and S. Lundqvist, Solid State Physics, vol. 23 (Academic Press, New York, 1969.
- [15] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 , 1980.
- [16] L. Vosko, H. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200, 1980.
- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, 1981.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, 1996.
- [19] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, 1988.
- [20] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785, 1988.
- [21] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244, 1992.
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, 1996.
- [23] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 8 edition, Wiley, New York, 2005.
- [24] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747, 1973.
- [25] H. J. Monkhorst , J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5189, 1976.
- [26] C. Herring, *Physical Review*, vol. 57, p. 1169, 1940.
- [27] M. Dolg, Modern methods and algorithms of quantum chemistry, vol. 1, pp. 479-508, 2000.
- [28] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494, 1981.
- [29] S. BENYETTOU, université de Mohamed Khider de Biskra, 2016.
- [30] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892, 1990.
- [31] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953, 1994.
- [32] B. MOULA, , thèse doctorat, université de A. Mira de Béjaia, 2012.
- [33] P. E. Blöchl, J. Chem. Phys. 103, 7422, 1995.
- [34] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, and M. Payne, J. Phys. Condens. Matter, 14, 2717, 2002.
- [35] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys, 64, 1045, 1992.

Chapitre II

Généralités sur les nitrures III-V

Chapitre II

Généralités sur les nitrures III-V

II.1. INTRODUCTION

Depuis les années 90, de nombreuses études ont montré l'intérêt des semi-conducteurs à grand gap, et notamment la famille des nitrures III-V (BN, GaN et AlN), avec des propriétés physiques particulières qui les placent en excellente position pour un ensemble d'applications en particulier en électronique et en optoélectronique. La connaissance et la compréhension de leurs propriétés (structurales, électroniques, magnétiques,...) sont donc nécessaires dans ce texte.

En parallèle, des matériaux de dimensionnalité réduite sont apparus, comme les clusters, les nanofils, les boîtes quantiques et les nanotubes, où les différentes propriétés de ces matériaux à l'échelle massifs sont très différentes à l'échelle nanométrique.

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés générales des nitrures III-V (GaN, AlN et BN) à l'échelle massive et nanométrique, on prend comme cas particulier des nanomatériaux : les nanotubes.

II.2. GENERALITES SUR LES NITRURES MASSIFS III-V

II.2.1. LENITRUREDEBORE (BN)

Le nitrure de bore est un composé III-V qui n'existe pas dans la nature. La synthèse de ce composé a été réalisée pour la première fois en 1842 par Balmain et Parkt[1,2], en utilisant la réaction de l'acide borique fondu sur du cyanure de potassium. Malheureusement, le nouveau composé était instable et ce n'est qu'une centaine d'années plus tard que les chercheurs ont été capables de synthétiser des composés stables sous forme de poudre.

II.2.1.1. *les différentes formes allotropiques*

Contrairement aux autres nitrures (composés III-V), le BN présente quatre polytypes stables : le BN hexagonal (hBN), le BN cubique (cBN), le BN wurtzite (wBN) et le BN rhomboédrique (rBN) (Figure II.1).

Alors que la phase hexagonale est la phase stable à pression atmosphérique, la phase cubique est stable à haute température, comme indiqué dans le diagramme de phase du BN présenté sur la figure II.2.

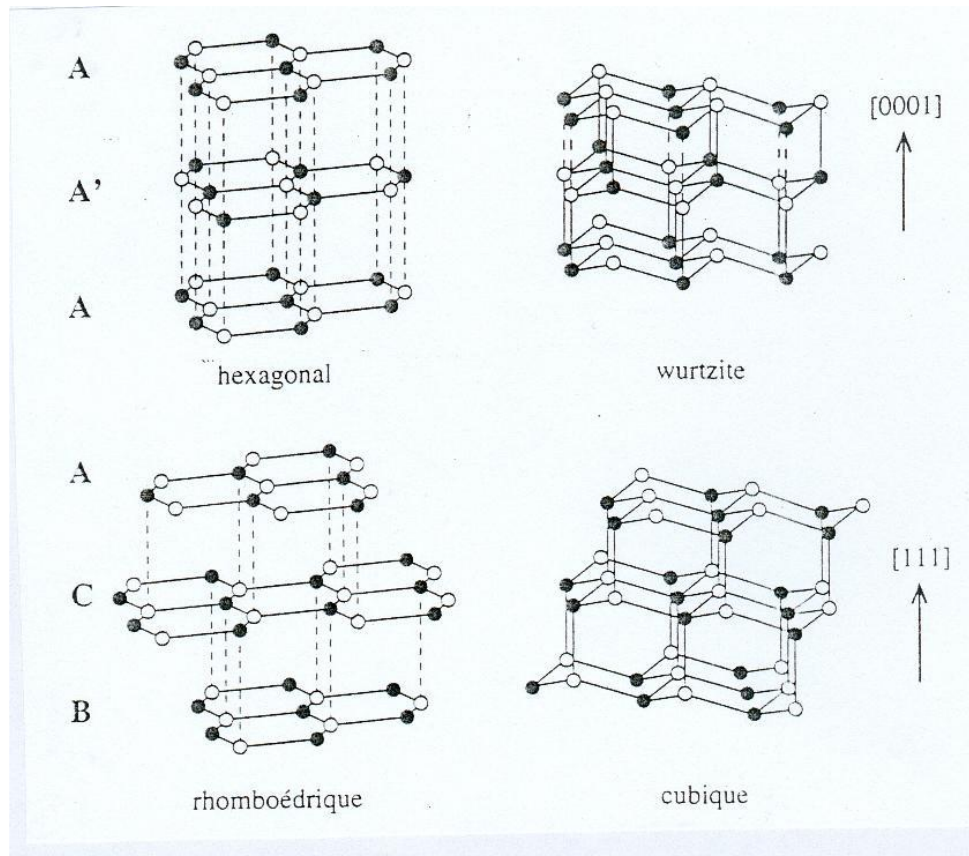


Figure II. 1 : Représentation des structures cristallines du Nitrure de Bore.

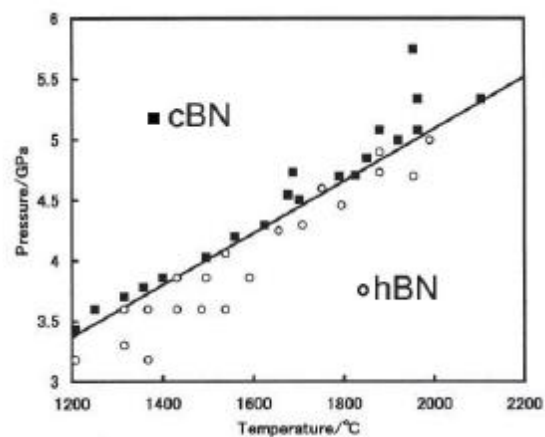


Figure II. 2 : Diagramme de phase du nitrure de bore [3].

Les deux autres phases sont métastables à haute pression. Dans le tableau II.1, nous regroupons les données structurales de toutes ces phases de BN.

Tableau II.1 : Récapitulatif des valeurs structurales des différents polymorphes cristallins de nitrure de bore dans le même plan [4-6].

	h-BN	c-BN	w-BN	r-BN
Paramètres de maille (nm)	a= 0.25038 c= 0.661	a= 0.3615	a= 0.2536 c= 0.4199	a= 0.2504 c= 1.002
Groupe d'espace	P6 ₃ /mmc (D _{6h})	F _{43m} (T _d)	C _{6v}	R3n
Densité (g/Cm³)	2.279	3.45	3.485	3.48
Distance B-N (nm)	0.1446	0.1565	0.1555	0.145

II. 2. 1. 1. 1. Le nitrure de bore hexagonal (hBN)

Parmi les structures douces et stables et la plus significative se trouve la phase hexagonale. La maille hexagonale du nitrure de bore est constituée d'un empilement de plans d'hexagone B₃N₃ suivant l'axe c (0001) où chaque atome de bore est liée, dans le même plan, à trois atomes d'azote et inversement. La séquence de ces plans cristallins suit le schéma AA'AA', la plan A' étant déduit du plan A par une rotation de 60° et une translation (0,0,1/2).

La phase hexagonale (hBN) est semblable à celle du graphite, car la structure et les paramètres cristallins sont très voisins (a= 0.25038nm et c= 0.6661nm pour la phase hexagonale [4] et a= 0.2464nm et c= 0.6738nm pour le graphite [7]. Alors que le graphite est un semi-métal et hBN est un isolant.

II. 2. 1. 1. 2. Le nitrure de bore rhomboédrique (rBN)

La structure rhomboédrique est beaucoup moins connue, elle est proche de la structure hexagonale, puisque elle est constituée également de plans B₃N₃ identique à ceux du h-BN mais avec un autre empilement le long de l'axe c de type ABCABC...où les passages A → B et B → C sont obtenus par translation de vecteur (1,1,1/3) suivant l'axe c. cette structure a été obtenue sous forme de petits cristaux à hautes températures et haute pression [8] ou sous forme de couche mince par voie CVD [9].

II. 2. 1. 1. 3. Le nitrure de bore de type wurtzite (wBN)

La phase wurtzite provient d'une déformation de la maille hexagonale. En effet l'espace entre les plans dans le hBN peut être réduit par une compression à haute pression avec une déformation des hexagones conduisant à un changement d'hybridation $SP^2 \rightarrow SP^3$.

Comme dans le nitrure de bore cubique, les atomes de bore et d'azote présentent une coordination tétraédrique. Lorsque le hBN est soumis à des séries de chocs compressifs, la phase wurtzite est observée avant l'apparition du cBN[10].

Dans l'industrie, le nitrure de bore wurtzite (wBN ou yBN) synthétisé est composé généralement de cristallites de très petites tailles. Il est métastable dans les conditions normales de température et de pression (CNTP). Sa densité théorique est de 3.48 g.cm^{-3} [11].

II. 2. 1.1. 4. Le nitrure de bore cubique (cBN)

Le nitrure de bore cubique se cristallise selon une structure de type zinc-blend. Les atomes d'azote constituent un réseau cubique à face centrée et les atomes de bore se longent dans les sites tétraédriques. Chaque atome de bore est situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'azote, et inversement. Théoriquement sa densité est de 3.45 g.cm^{-3} [12].

II. 2. 1. 2. Propriétés du nitrure de bore et ses applications

Le nitrure de bore présente un ensemble de propriétés physico-chimique extrêmes, ce qui en fait un candidat très intéressant pour des applications divers, en électronique, en optique et en mécanique.

On peut citer à titre d'exemples les structures suivantes :

- **Nitrure de bore hexagonal (hBN)**

Sous sa forme hexagonal, il est un très bon isolant électrique, un bon conducteur thermique et n'absorbe pas la lumière visible. Il peut être utilisé comme un isolant pour les composants de puissance, ou pour la réalisation de capacités MTS (Métal/Isolant/Semi-conducteur), ou encore comme source de dopage pour la réalisation de jonction p-n sur Si [13]. Il est incolore, et peut être utilisé comme radiateur en microélectronique.

- **Nitrure de bore cubique (cBN) :**

Le nitrure de bore cubique conserve des propriétés comparables à celles de hBN, et il présente quant à lui des propriétés exceptionnelles qui ont un grand intérêt technologique.

Davantage, c'est le matériau le plus dur juste après le carbone diamant avec une dureté de 9.5, alors que celle du diamant est de 10. Cette dureté lui autorise une utilisation dans des applications de protection contre l'usure ou la corrosion [14]. Il peut servir à la réalisation d'outils de coupe et d'usinage à grand vitesse des métaux ferreux, et contrairement au diamant qu'il ne réagit pas avec les alliages ferreux même à des températures de l'ordre de 1500-1600 K.

En raison de faibles numéros atomiques de ses composants, il présente une faible absorption aux rayons X et il est transparent dans l'ultraviolet, le visible et une bonne part l'infrarouge. D'un point de vue optique, grâce à ces propriétés, ce matériau est fréquemment choisi pour la réalisation de revêtement de protection des éléments optiques de puissance et de membranes de lithographies.

Il est utilisé également comme émetteur et souvent comme récepteur dans l'ultraviolet [15]. Le cBN peut être dopé n avec du silicium ou p avec du béryllium, et tout comme le hBN, il peut être envisagé de l'utiliser pour réaliser des composants d'électronique à haute température et de puissance [13]. Les propriétés les plus importantes du nitrure de bore sont regroupées dans le tableau II.2, ainsi que, pour comparaison, celles du carbone diamant.

II. 2. 2. Le nitrure d'aluminium (AlN)

Le nitrure d'aluminium est un semi-conducteur III-V à large bande interdite (6.2 eV), ce matériau ne se trouve pas naturellement. Il a été synthétisé la première fois en 1862 [16]. La croissance épitaxiale de l'AlN a été réalisée par la méthode de sublimation de poudre (PVT pour : Physical Vapor Transport) [17].

Le nitrure d'aluminium est un composé très stable sous sa forme stœchiométrique, même à haute température, cette stabilité étant obtenue grâce à une forte énergie de liaison (11.5 eV).

II. 2. 2. 1. Structure cristallographiques d'AlN

Le nitrure d'aluminium présente deux structures : zinc-blende, de symétrie cubique, qui est un état métastable, ou wurtzite, de symétrie hexagonale, qui est l'état le plus stable thermodynamiquement. Le diagramme de phases montre qu'il n'existe qu'un seul composé AlN à l'état solide, c'est-à-dire sans avoir la possibilité d'être une solution solide. Selon les conditions d'élaboration, ce composé peut exister sous différentes variétés cristallines : hexagonale ou cubique à face centrées [18].

Tableau II. 2 : Récapitulatif de quelques propriétés physiques importantes du BN; (notation pour les orientations : direction selon "a"/direction selon "C") [12].

	a-BN	h-BN	w-BN	c-BN	Carbone diamant
Structure cristalline	amorphe	hexagonal	wurtzite	cubique	
Propriétés physico-chimiques					
Paramètres de maille a (Å) / c (Å)		2,494/6.66	2,536/4,199	3,615	3,567
Longueur de liaison (nm)	-	0,145	-	0,15 7	0,15 4
Masse volumique (g/cm ³)	2,03	2,271	3,485	3,45	3,52
Ionicité	-	0,25 (1)	-	0,25 (1)	0
Stabilité chimique	-	inerte	-	inerte	-
Propriétés thermiques					
Conductivité thermique (w.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	-	0,625/0.017	- / 0.60	9 à 13	10-20
Coefficient de dilatation thermique (x 10 ⁻⁶ , à 400 °C)	-	2.7/3.7	-	4.8	0.8
Point de fusion (K)	-	2800		> 2975	3800
Stabilité à l'oxydation (°C)	-	>1000	-	1200	600
Graphitisation (°C)	-	-	-	≥1500	1400
Propriétés optiques					
Transparence	Opaque	Vis-IR	-	UV-Vis-IR	-
Indice de réfraction (5893Å°)	1.7	2.13/1.65	-	2 - 2.12	2.4
Bande Interdite	Transition	Indirecte	Indirecte	Indirecte	Indirecte
	Gap (eV)	-	3.2 – 5.9	5.8	6.1 – 6.6
Propriétés électriques					
Résistivité (à 20°C) (Ω.cm)	10 ⁵ - 10 ⁶	10 ¹³	-	10 ¹⁰	10 ¹⁶
Constante diélectrique (à 1 MHz)	4 - 8	2.7 – 7.7	-	5.6 - 7	-
Tension de rupture (x10 ⁶ V.cm ⁻¹)	8 - 15	5 - 7	-	1	-
SC Dopants	n	-	-	Si, S, K, C	S ?
	p	-	-	Be, Mg	N, B, Be
Propriétés mécaniques					
Vitesse acoustique (10 ³ m.s ⁻¹)	-	~ 3 - 6	-	~ 4 - 15	~ 11 - 18
Dureté (kg.mm ⁻²)	-	1000	-	4000 - 5000	9000
Module de Young (GPa)	-	34 / 87	-	712	1140

II. 2. 2. 1. 1. La structure zinc blende

En réalité, cette phase n'est pas stable thermodynamiquement, c'est la raison pour laquelle il n'existe pas dans la nature, elle est constituée de deux réseaux cubiques à face centrée d'atomes d'azote et d'aluminium décalés de $\frac{1}{4}$ d'un vecteur $\frac{1}{4}(1,1,1)$ (figure II.3. a). Elle est formée d'un empilement ABCABC selon la direction [111] convenant au poly-type 3c suivant nomenclature de Ramsdell [19].

L'élaboration de la structure cAlN [20,21] est possible dans des conditions de travail particulières ou par des techniques de croissance phase gaz spécifique MBE (Epitaxie par Jet Moléculaire) par exemple.

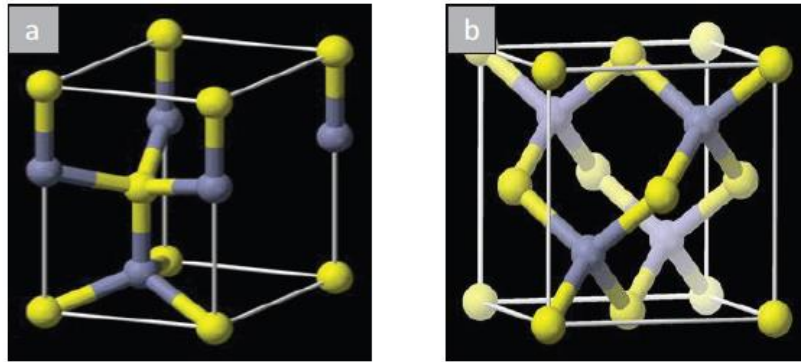


Figure II.3 : Structures wurtzite hexagonale (a) et cubique Zinc Blende (b) du nitrure d'aluminium.

II. 2. 2. 1. 2. La structure wurtzite (wAlN)

La structure wAlN (figure II. 3. b) est composée de deux sous réseaux hexagonaux d'atomes d'azote et d'aluminium décalés d'un vecteur $0.3869(0,0,1)$. Cette structure est la phase la plus stable thermodynamiquement. Sa structure est formée d'un empilement de deux couches atomiques ABAB selon la direction [0001], qui convient à un poly-type dit 2H. Les structures et les paramètres de maille de nitrure d'aluminium sont présentés dans le tableau II. 3

II. 2. 2. 2. Propriétés du nitrure d'aluminium et ses applications

Le nitrure d'aluminium est un matériau semi-conducteur avec une énergie de gap élevée (5 à 6.2 eV) [24], permettant son introduction comme matériau de base pour la fabrication de détecteurs UV sous forme de solution solide avec le nitrure de gallium ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) [25].

Tableau II. 3 : les différents paramètres de structures d'AlN [22,23].

propriétés	AlN (Zinc Blend)	AlN (Wurtzite)
Stabilité	Métastable	Stable
Groupe de symétrie	T^2_d (F43 _m)	C^4_{6v} (P6 ₃ mc)
Paramètres de maille (Å)	a= 4.38	a= 3.112 , c= 4.982 , c/a = 1.601
E_g (ev)	4.9	6.23
Δ_{so} (ev)	0.019	0.019
Affinité électronique e_χ (ev)	/	4.1
Masse effective	$m_e^* = 0.25$	$m_e^* = 0.297$, $m_{lh}^* = 1.44$ $m_{hh}^* = 5.06$ $m_{so}^* = 0.62$
Densité (g/cm ³)	6.15	6.147

Cette structure peut être utilisée dans des détecteurs UV et dans la fabrication des DELs (Diodes Electroluminescentes) Laser UV [26,27], qui peuvent être utilisées en éclairage, télécommunications, comme capteurs de détection ou pour la fabrication de l'eau.

La bonne conductivité thermique de nitrure d'aluminium permet une transmission rapide des variations de température. D'un point de vue électrique, il se comporte comme un isolant. Grace à ces deux caractéristiques, il peut être utilisé comme substrat pour des applications en électronique de puissance (très bon dissipateur de chaleur) [28]. Il est aussi utilisé comme couche d'enrobage pour protéger des semi-conducteurs au court de leur recuit. Un point important, c'est l'élaboration de composés multicouches (AlN- semi-conducteur-composé II-VI) sur substrat monocristallins qui permettent de traiter simultanément des signaux acoustiques, électroniques et optiques [29,30].

II. 2. 3. Le nitrure de gallium (GaN)

Le nitrure de gallium a été synthétisé pour la première fois en 1932 [31], au début des années 1970, la première croissance des couches épitaxiales de GaN a été rapportée dans la littérature [31-34].

Le GaN et ses alliages avec le nitrure d'aluminium (AlN) et le nitrure de bore (BN) sont actuellement l'objet de beaucoup de recherches concernant les semi-conducteurs [35]. Le GaN est un semi-conducteur à large gap direct (3.4 eV), très prometteur pour des applications en micro- et optoélectronique.

II. 2. 3. 1. Structure cristallines du GaN

Le nitrure de gallium se présente sous deux formes cristallines différentes : le polytype thermodynamiquement stable est la phase hexagonale (structure wurtzite : hGaN), et le polytype cubique (structure zinc-blend : hGaN). Nous présentons ici les deux structures cristallographiques et les propriétés de chacune des deux phases du GaN (figure II. 4).

II. 2. 3. 1. 1. Structure de type wurtzite

Le GaN se cristallise habituellement dans la structure hexagonale wurtzite (hGaN) qui est plus stable que la phase cubique en termes d'énergie de formation. Elle est formée de deux réseaux hexagonaux, l'un constitué d'atomes d'azote et l'autre constitué d'atomes de gallium. Ces deux réseaux sont interpénétrés et décalés suivant l'axe C de $5/8^{\text{ème}}$ de la maille élémentaire (figure II. 4. a). Les atomes d'azote forment un empilement hexagonal compact et les atomes de gallium occupent la moitié des sites tétraédriques. La séquence d'empilement est de type ABAB [36].

Le nitrure de gallium de type wurtzite présente un gap direct au centre de la première zone de Brillouin [37].

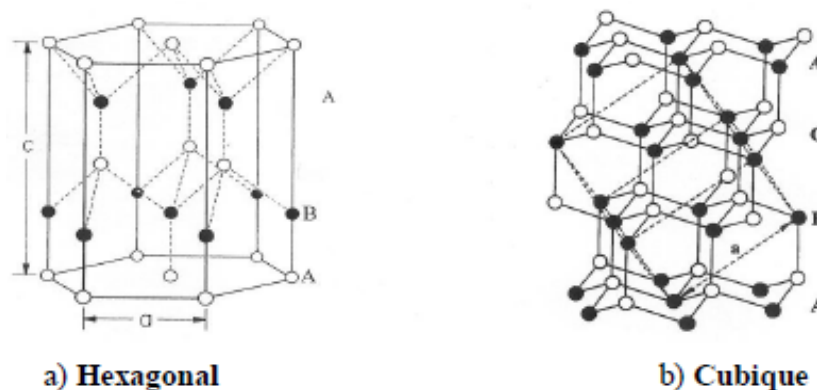


Figure II. 4 : Structure a) wurtzite et b) blende de zinc de nitrure de gallium GaN

II. 2. 3. 1. 2. Structure de type zinc-blend

La structure de type zinc-blend (cGaN) est constituée de deux sous réseaux cubiques à face centrées, où les atomes d'azote forment un empilement cubique à face centrées dans lequel les atomes de gallium occupent la moitié des tétraédriques. Cette structure est caractérisée par une séquence d'empilement des bicouches cation-anion, où chaque cation (anion) est lié avec quatre anions (cations) (figure II. 4. b).

Les bicouches s'empilent selon trois positions distinctes ABC suivant la direction cristallographique [111] [38]. Cette structure étant métastable, sa synthèse nécessite le contrôle précis des paramètres expérimentaux (température, minéralisateur : nature et concentration...) [39].

Les paramètres des deux structures sont répertoriés dans le tableau II. 4.

Tableau II.4 : Paramètres de maille de nitrure de gallium (GaN) phase cubique et hexagonale.

	Phase cubique (ZB)	Phase hexagonal (ZW)
GaN	a = 4.5 Å	a = 3.189 Å c = 1.85 Å

II. 2. 3. 2. Propriétés du nitrure de gallium et ses d'applications

Le nitrure de gallium est un semi-conducteur III-V, présente les avantages d'une bande interdite (3.39eV), il présente donc des tensions de polarisation et des densités de porteurs importantes à haute température.

Le GaN est un bon candidat pour la réalisation des composants optiques et optoélectroniques dédiés aux applications télécoms telles que les diodes électroluminescentes et les dispositifs électroniques à haute température / forte puissance, aux transistors à haute mobilité électronique (HEMT) et les diodes lasers (LD) [40].

Sa large bande interdite permet également d'envisager son utilisation dans photo-détecteurs UV insensible au rayonnement visible du soleil. Le GaN présente, également, les avantages d'une grande stabilité chimique, de très bonnes propriétés mécaniques et des propriétés physiques intéressantes qui le rend attractif pour les émetteurs bleus. Les différents paramètres du GaN à la température ambiante sont regroupés dans le tableau II. 5.

Tableau II. 5 : les différents paramètres de structures de GaN [22,23].

propriétés	GaN (Zinc Blend)	GaN (Wurtzite)
Stabilité	Métastable	Stable
Groupe de symétrie	T^2_d (F43m)	C^4_{6v} (P6 ₃ mc)
Paramètres de maille (Å)	a= 4.50	a= 3.189 , c= 5.185 , c/a = 1.626
E_g (ev)	3.299	3.457
Δ_{so} (ev)	0.017	0.014
Affinité électronique e_χ (ev)	/	4.1
Masse effective	/	$m^*_e = 0.171$ $m^*_{lh} = 0.30$ $m^*_{hh} = 1.41$ $m^*_{so} = 0.62$
Densité (g/cm ³)	6.10	6.095

II. 3. GENERALITES SUR LES NITRURES III-V AL'ECHELLE NANOMETRIQUE

Lors de la dernière décennie, les nanomatériaux qui ont constitué une nouvelle classe de matériaux, connaissent un grand intérêt scientifique et technologique compte tenu de leurs propriétés physiques particulières qui sont différentes de celles des même matériaux à l'échelle micro- ou macroscopique [41].

II. 3. 1. Généralités sur les nanomatériaux

II. 3. 1. 1. Définitions

Le préfixe «nano» d'origine grecque (nanos), qui signifie «très petit». Un nanomètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre, c'est environ 30000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (figure II. 5).

Un nanomatériau est défini comme ; un matériau ayant des tailles de grains comprise entre 1 et 100 nm [42]. On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle. De nouvelles propriétés chimiques ou physiques apparaissent et de nombreuses applications industrielles et médicales se développent rapidement.

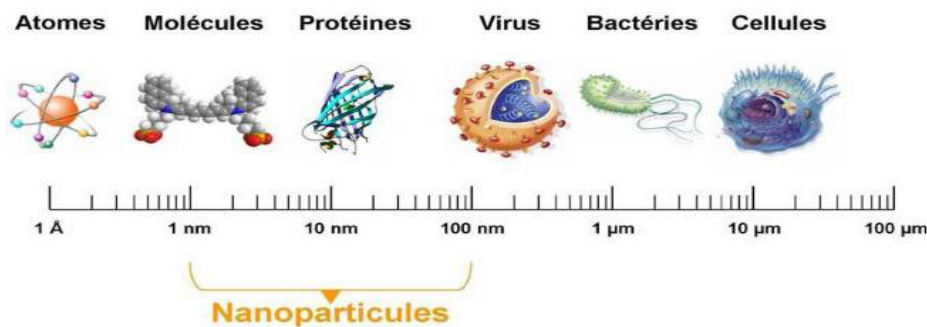


Figure II. 5 : Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

II. 3. 1. 2. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'application [42,43] (figure II. 8).

- **Les matériaux de dimension 0 :** (clusters d'atomes) qui sont constitués de grains nanométriques dispersés sous forme aléatoire ou organisés dans une matrice comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques. Ils peuvent être composés de 100 à 10^4 d'atomes. L'un des intérêts de ces clusters est l'importance scientifique de leurs propriétés physiques et chimiques [44].
- **Les matériaux de dimension 1 :** qui sont des matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes, avec une épaisseur nanométrique.
- **Les matériaux de dimension 2 :** qui sont des matériaux sous forme de couche mince constituée de grains nanométriques, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- **Les matériaux de dimension 3 :** qui sont des matériaux sous forme compacte et sont composés de grains mono- ou polyphasé dont la taille caractéristique est de l'ordre de 50nm.

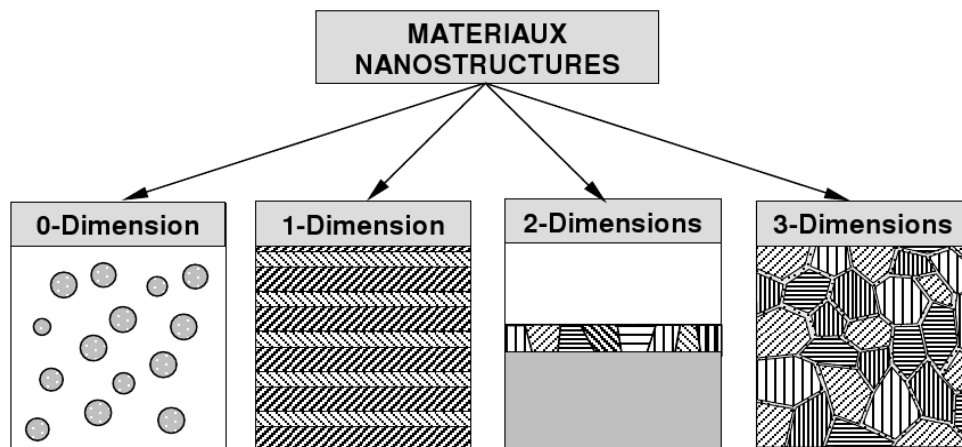


Figure II. 6 : Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité [45].

II. 3. 1. 3. Procédés d'élaboration des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux grandes façons totalement opposées, à savoir, l'approche «top-down» (descendant) et l'approche «botton-up» (ascendant) (figure II. 7)

- Dans l'approche «top-down» on recherche toujours à miniaturiser les structures existantes ; on commence par le matériau massif et on le décompose en nanostructure par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique et des microsystèmes.
- Dans l'approche «botton-up» ; les matériaux nanostructurés sont assembles à partir d'atomes individuels, molécule par molécule ou cluster par cluster. Les travaux du groupe de Cleiter[46] sont les premiers basés sur cette approche. Parmi les méthodes technologiques permettant d'obtenir ce type de nanomatériaux, on peut citer ; la condensation à partir d'un gaz inerte, la cristallisation à partir d'un matériau amorphe et tous les types de dépôts (physique ou chimique).

II. 3. 1. 4. Propriétés des nanomatériaux et leurs applications

Les nanomatériaux ont des propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver pour des mêmes matériaux à l'état massif. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface, ainsi que du confinement spatial dû aux petites dimensions [48].

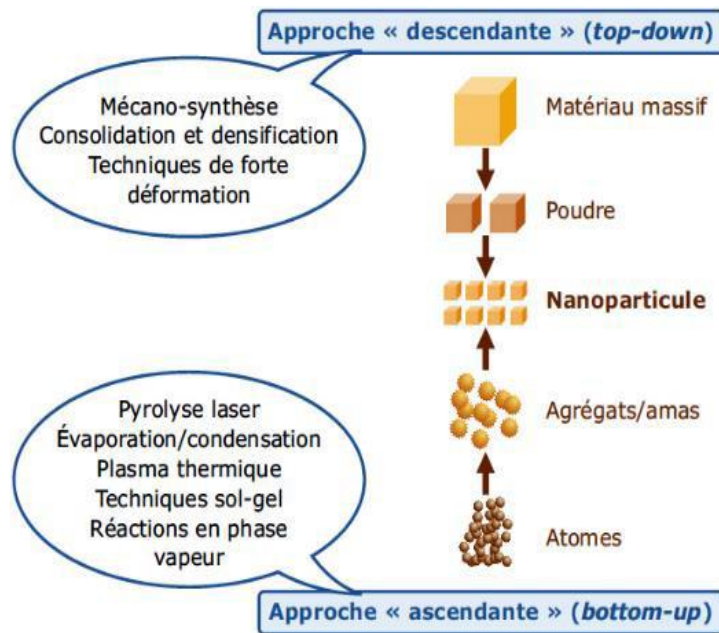


Figure II. 7 : Les 2 approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés [47]

Ces propriétés sont à l'origine des nombreuses applications dans plusieurs secteurs. Dans le tableau II. 6 nous présenterons quelques exemples de domaines où les nanomatériaux jouent un rôle très important.

II. 3. 1. 5. Les nanotubes

Parmi les structures à base dimensionnalité citées ci-dessus, nous ne nous intéressons dans ce travail qu'aux nanotubes (nanomatériaux de 1D). De ce fait il est important de définir les différentes propriétés de ces nanotubes.

II. 3. 1. 5. 1. Structure d'un nanotube

En 1991, Lijima[50] découvre les nanotubes de carbone, grâce à ces travaux en microscopie électronique en transmission sur les sous-produits de la synthèse des fullerènes. Les nanotubes peuvent être vus comme l'enroulement de plans d'un matériau lamellaire sur eux-mêmes. Selon le nombre de feuillets, un nanotube est :

- Monofeuillets ou monoparois (1 feuillet)
- Bifeuillets ou biparois (2 feuillets)
- Multifeuillets ou multiparois (plusieurs feuillets)

Tableau II. 6 : Applications des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activités [49].

secteurs d'activité	exemples d'applications
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et revêtements anti-bactériens et ultra-résistants...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...

Cet enroulement peut se faire de différentes façons, en fonction de l'angle entre l'axe d'enroulement de la feuille et les directions du réseau hexagonal constitutif de la feuille enroulée [51] (figure II.8).

En effet, il est possible de définir l'angle chiral θ (ou l'angle d'hélicité θ), qui est l'angle entre le vecteur chiral (Ch) et les vecteurs de la maille élémentaire (a_1 et a_2). Selon la valeur de l'angle θ , on distingue trois sortes de NT, comme nous le voyons sur la figure II. 8 :

- Les nanotubes zig-zag ($\theta = 0^\circ$)
- Les nanotubes armchair ($\theta = 30^\circ$)
- Les nanotubes chiraux ($0^\circ < \theta < 30^\circ$)

Le diamètre et l'angle chiral d'un nanotube sont directement reliés au vecteur chiral \vec{C}_h tel que :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad \text{Où :}$$

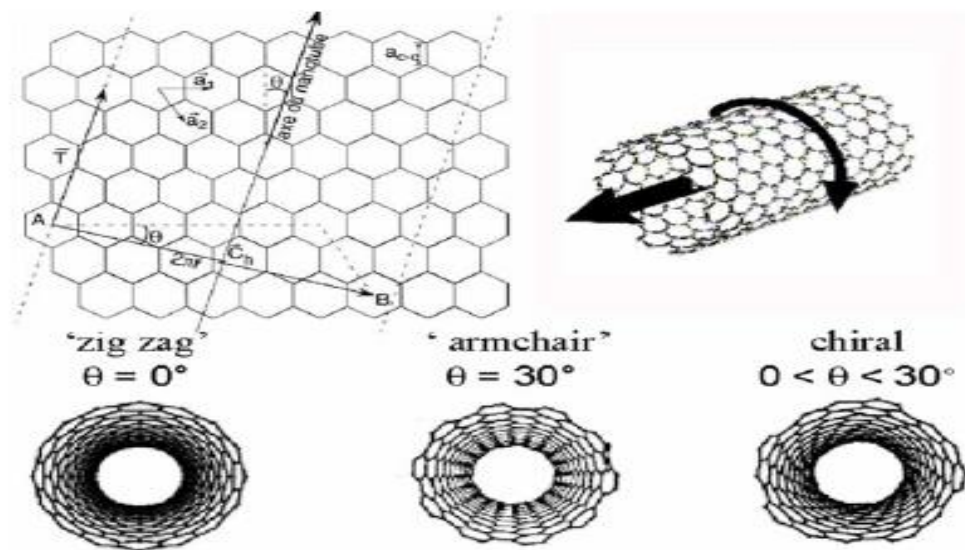


Figure II. 8 : Formation d'un NT à partir d'une feuille de graphite et différents paramètres du nanotube : r : rayon du tube, θ : angle chiral, a_1 et a_2 : vecteurs de la maille cristalline de la feuille et Ch : vecteur chiral.

n et m sont connus sous le nom d'indices d'hamada [52], et permettent la caractérisation complète d'un nanotube. Donc, les nanotubes zig-zag, armchair ou chiraux ont pour indice $(n,0)$, (n,n) ou $(n \neq m)$ respectivement.

II. 3. 2. Les nanotubes de BN (BNNT)

Depuis que les nanotubes de carbone (CNT) ont été découverts par Lijima en 1991, d'autres types de matériaux lamellaires tels que le nitrure de bore hexagonal (hBN) peut également conduire à la formation de nanotubes.

La stabilité des nanotubes de nitrure de bore a été prédite théoriquement en 1994 par Rubio et Coll, par leurs calculs de structure électronique [53], et leur première synthèse a été faite en 1995 [54,55].

Un nanotube de BN peut être décrit comme l'enroulement d'une ou plusieurs feuilles de BN (forme hexagonale).

II. 3. 2. 1. Méthodes de synthèse

Selon la température de synthèse les nanotubes de nitrure bore, on peut distinguer deux méthodes : les méthodes à haute température (supérieure à 2000 c°) et les méthodes nécessitant une température moins élevée (300 à 2000 c°).

Pour la synthèse à haute température (> 2000 c°) on peut distinguer les méthodes suivantes :

- Arélectrique : en 1995 par Chopra et al. [56].
- Ablation et vaporisation laser : cinq groupes ont utilisé cette technique pour obtenir des nanotubes de bore [57-61].
- La méthode torche plasma : a été développée par Shimizu et al. [62].

Pour la synthèse à base/ moyenne température (entre 300 et 2000 c°) ; les différents procédés compris dans cette gamme de température ont été présentés ci-dessus :

- **Méthodes chimiques** : la décomposition en phase vapeur (CVD) est la première des voies basse température employées. Cette méthode est utilisée par l'équipe de Hamilton en 1993 [63], pour synthétiser des filaments de nitrure de bore par réaction de la trichloroborazine ($B_3Cl_3H_3N_3$) avec du césium sous vide à 1100 c°.
- **Méthode de brouage mécanique** : cette méthode dite «ballmilling» est utilisée par l'équipe de Chen [64] pour synthétiser les nanotubes de nitrure de bore multifeuillets.
- **Méthode de substitution à partir des nanotubes de carbone** : l'équipe de Bando et Golberga a développé au début cette technique de substitution en 1998 [65], puis celle-ci a été reproduite par Pichler et Coll. D'une part [66,67] et Rao et Coll. [68] d'autre part.

II. 3. 2. 2. Propriétés générales des nanotubes de nitrure de bore

L'intérêt essentiel qui est porté aux nanotubes de bore est notamment dû au fait que, contrairement aux nanotubes de carbone, les nanotubes de nitrure de bore sont des semi-conducteurs à grand gap (de 5.5 à 6 eV) [69,53] et que leurs propriétés électroniques sont indépendantes du diamètre et de l'hélicité.

Une des propriétés des nanotubes de nitrure de bore est leurs résistance mécanique et notamment leurs module d'Young élevés. Grace à ces propriétés, les nanotubes de nitrure de bore ont été utilisés par une équipe de la NASA pour renforcer un composite vitreux d'aluminosilicate de baryum et de calcium dit G18 [70,71].

En 2004, Cuming et Zettl[72] ont montré que les nanotubes bifeuillets de nitrure de bore sont (pour des tensions inférieures à 10 eV) des bons diélectriques et qu'ils ne montrent pas, au contraire des nanotubes de carbone, de grande résistance. Des mesures de cathodoluminescence réalisées sur des tubes individuels multifeuillets ont confirmé que la luminescence associée au gap (proche de 6 eV) est de nature excitonique [73]. Les nanotubes de BN ayant des propriétés optiques particulièrement intéressantes, ils sont promis à un avenir certain en optoélectronique.

Les nanotubes de BN sont supposés présenter des réactivités chimiques particulières. La grande résistance à l'oxydation est un aspect des propriétés chimiques des nanotubes de BN, alors que les nanotubes de carbone résistent à l'oxydation sous air jusqu'à environ 400 °C, les nanotubes de BN multifeuillets restent stables à l'air jusqu'à environ 900 °C [74,75].

Les nanotubes de nitrure de bore présentent par ailleurs un intérêt pour d'autres applications telles que : l'émission de champ, la détection de gaz et le stockage de l'hydrogène.

En outre, les dopants peuvent, efficacement, modifier la structure électronique de nanotube et changer leurs applications, par exemple, pour utiliser les nanotubes de BN comme «fils quantiques» il faut diminuer le gap d'énergie. Ce problème peut être résolu en les dopées avec un dopant. En outre, le dopage par différents atomes étrangers peut rendre les nanotubes de BN possible pour détecter plusieurs gaz [76,77].

Certaines recherches ont été menées pour prédire les caractéristiques du BNNT dopées ; Zhao et Dai ont étudié l'effet de dopage du nanotube de BN avec le carbone [78]. Zhukovskii et al. ont étudié l'effet de carbone et d'oxygène sur le gap d'énergie du nanotube de BN [79]. Sharma et al. ont étudiée l'effet de dopage avec le soufre sur la bande gap de nanotubes de BN [80]. Mirzaei et al. ont étudiée les propriétés de la structure électronique du nanotube de BN dopée avec l'aluminium [81]. Xie et Zhang a étudié l'effet des métaux de transition (V, Cr et Mn) sur les propriétés électroniques du nanotubes de BN [82]. Bagheri et al. ont étudiée les propriétés structurales et électroniques du nanotubes de BN avec l'Au [83].

Dans ce travail, nous avons intéressé à l'effet de dopage des nanotubes de BN avec Cu, Ag et Au sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques.

II. 3. 3. Les nanotubes de nitrure d'aluminium (AlNNT)

Les nanotubes de nitrure d'aluminium (AlNNT) sont parmi les nitrures III-V nanostructures de dimensions 1, qui ont fait l'objet de nombreuses recherches, en raison de leurs propriétés physiques et chimiques particuliers et leurs applications dans l'électronique, l'optique et la biomédical. Ils sont théoriquement prédits en 2003[84], et leur première synthèse par Wu et al. en 2003 [85].

Un nanotube de nitrure d'aluminium peut être décrit comme l'enroulement d'une ou plusieurs feuilles d'AlN sous forme hexagonale (figure II.9).

II. 3. 3. 1.méthodes de synthèses

On trouve dans la littérature plusieurs méthodes d'élaborations des nanotubes d'AlN que ce soit par ; le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), CVD d'aluminium et nitruration directe, la carboréduction d'aluminium et nitruration...

- Les premiers nanotubes d'AlN obtenus ont été réalisés en 2003 par Wu et al. [85], à partir d'une nitruration de poudre d'Al sous un flux de NH_3 .
- En 2004 Balasubramanian et al. ont été synthétisés des nanotubes d'AlN en utilisant la méthode solide-vaporequilibrium par condensation en phase gazeuse.
- En 2005 Yin et al. [86] ont réalisé la première synthèse de nanotubes combinés coaxiaux C-AlN-C (quantités massifs) par une réaction de substitution chimique dans un processus gérable en deux étapes en utilisant des nanotubes de carbone (CNT) comme modèles.

II. 3. 3. 2. Propriétés générales des nanotubes de nitrure d'aluminium (AlNNT)

Ces nanostructures ont des propriétés différentes par rapport au même matériau à l'échelle massif, ils ont un grand potentiel pour les nouvelles applications technologiques.

Les nanotubes d'AlN sont des semi-conducteurs à large bande interdite. Le gap d'énergie expérimental est d'environ 6.28 eV [87-89]. Des études théoriques basées sur la méthode B3LYP ont rapporté un gap HOMO-LUMO compris entre 3.74 et 4.27 eV pour les nanotubes AlN sous forme zig-zag, selon le diamètre du nanotube.

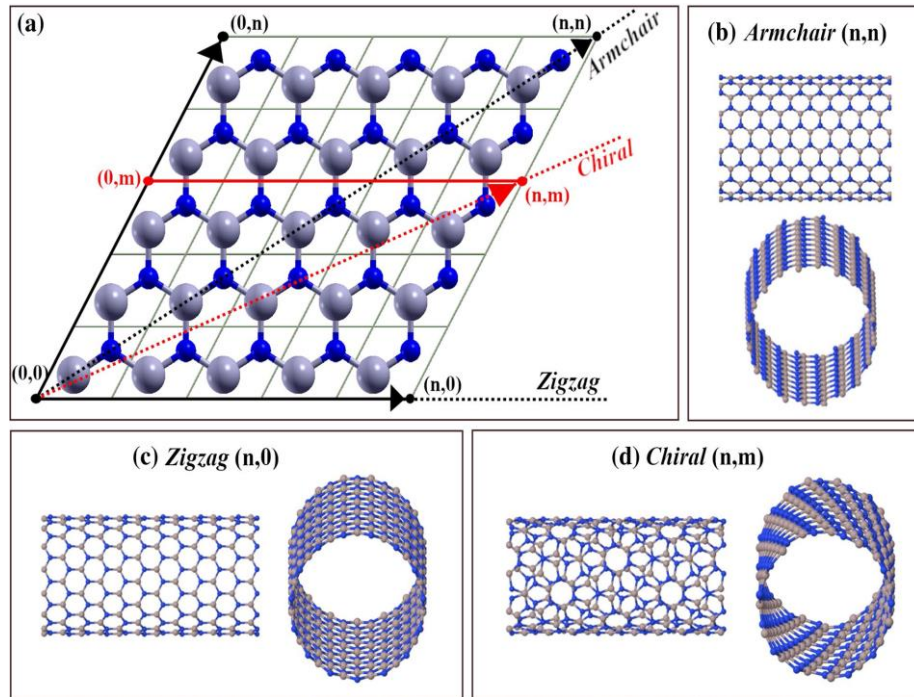


Figure II. 9 : les différentes formes des nanotubes de nitrure III-V.

Les nanotubes AlN présentent des caractéristiques intéressantes tel que ; la capacité de stockage de l'hydrogène, la réactivité et la mobilité électrique élevées, bons propriétés diélectrique, bon conductivité thermique et une sensibilité électrique vers les éléments chimiques ; SO_2 , NO_2 , HCOOH ,... [90,91]. Grâce à ces propriétés, ces matériaux sont devenus des bons candidats dans plusieurs domaines technologiques tels que : l'électroniques, l'optiques, l'optoélectronique, les semi-conducteurs spintroniques, l'émission, la détection de gaz et le stockage de l'hydrogène [92].

En outre, les dopants peuvent être, efficacement, modifiés la structure électronique du nanotube et changer leurs propriétés et applications, par exemple il a été montré que le dopage de nanotube AlN par l'atome d'oxygène modifiés leur conductivité électrique. Ahmad Seif et al. ont étudié l'effet de dopage du nanotube AlN par le carbone et le silicone [93]. Mahmoud Mirzaei et al. ont étudié l'effet de dopage du nanotube AlN avec le carbone [94].

II. 3. 4. Les nanotubes de nitrure de gallium (GaNNT)

Il est bien connu que les nanotubes de nitrure de gallium sont l'un des membres les plus importants de la famille des nitrides III-V.

Les nanotubes GaN ont été synthétisés pour la première fois par Peidong Yang et son équipe de recherche le 10 avril 2003 [95]. La synthèse de ces nanotubes a été réalisée par un processus appelé «coulée-épitaxiale», les nanotubes de GaN résultants étaient uniformes en longueurs de 2 – 5 μm , et de diamètre de 30 – 200 nm.

Un nanotube de GaN peut être décrit comme l'enroulement d'une ou plusieurs feuilles de GaN (sous forme hexagonale). Les deux formes les plus courantes sont le zig-zag (n,0) et l'armchair (n,n) (figure II.9).

II. 3. 4. 1. Méthodes de synthèses

Les nanotubes hexagonaux de nitrure de gallium (GaNNT) sont principalement synthétisés par deux méthodes, que ce soit par la méthode «model-direct», ou par la méthode de croissance «vapeur-solide» (VS).

- **Méthode de model-directe :**

Goldberger Yang et al. [95,96] ont rapporté l'approche «moulage-épitaxiale» par l'utilisation des nanofils hexagonaux ZnO comme modèles pour la synthèse des nanotubes de GaN. Par un système de dépôt chimique en phase vapeur, ils ont observé la déposition de couches minces de GaN sur le model ZnO. Les nanofils ZnO sont ensuite éliminés par réduction thermique et évaporation. Les nanotubes GaN ont des diamètres intérieurs allant de 30 à 200nm et épaisseurs de paroi comprise entre 5 et 50nm.

- **Méthode de croissance vapeur-solide (VS) :**

Hu et ses collègues [97] ont rapporté que les nanotubes GaN peuvent être synthétisés, en utilisant des quantités massifs, par des processus contrôlables qui impliquent la conversion des nanotubes de Ga₂O. Ces processus similaires devraient s'appliquer à de nombreux autres systèmes semiconducteurs [98]. Par exemple, la conversion des nanotubes de Ga₂O à des nanotubes GaN, a été effectuée par Dinesh et al. [99] par l'échauffement dans le système NH₃.

II. 3. 4. 2. Propriétés générales des nanotubes de nitrure de gallium (GaNNT)

Les nanotubes GaN sont des semi-conducteurs importants ayant une large bande gap, qui est indépendante de leurs chiralités [100,101].

Les nanotubes GaN ont des différentes applications dans les détecteurs UV, l'électronique à haute température, transistors, LED,...

Les nanotubes GaN présentent de nombreux avantages, notamment, de faible densité de dislocation, un grand rapport surface/volume et des effets possibles de confinement quantique, qui les font des bons choix pour l'électronique [102], l'optoélectronique [103] et les applications de détection biochimique [104].

Les études théoriques montrent que les nanotubes GaN ont beaucoup de propriétés intéressantes en raison de leurs structures spéciales, et seraient des candidats potentiels pour les applications dans les capteurs moléculaires [105], l'optoélectronique [106], l'électronique [107], stockage de l'hydrogène [108] et semi-conducteurs spintroniques [109].

En outre, le dopage des nanotubes GaN par des atomes étrangers peut être efficacement, modifié la structure électronique du nanotube et changer leurs propriétés et leurs applications, par exemple, pour améliorer les propriétés optiques et l'efficacité de luminescence du GaN, le dopage de la nanostructure GaN par l'atome In est l'un parmi les méthodes courants qui conduit à la modification du structure électronique et les propriétés optiques. Yanhua Guo et al. ont étudié l'effet de dopage du nanotube GaN par l'atome Mn sur les propriétés magnétiques [110]. SeyyedHassan et al. ont étudié l'effet de dopage du nanotube GaN par les métaux de transitions (Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag et Cd) sur les propriétés électriques et magnétiques [111].

REFERENCES

- [1] W.H. Balmain and J. Prakt. . Phil. Mag., 21 :170, 1842.
- [2] W.H. Balmain and J. Prakt. . Chem., 27 :422, 1842.
- [3] O. Fukunaga, Diamond Relat. Mater,9 :7, 2000.
- [4] R.S. Pease, Acta Cryst., 5 :356, 1952.
- [5] T. Kuzuba, T. Sato, T. Ishii, and T. Arai, Phys. Rev. B, 32 :1230, 1985.
- [6] Y.-N. Xuand W.Y. Ching, Phys. Rev. B, 44 :7787, 1991.
- [7] R. S. Pease. Acta Cryst., 5 :356, 1952.
- [8] VL Solozhenko et al. Mater. Lett. 25 :133, 1995.

- [9] T. Matsuda et al. Journ. Mater. Sci. 21 :649, 1986.

- [10] Akashi et al. Jpn. J. Appl. Phys. 15 891, 1976.

- [11] J.H.E dgar, Inspec, publication, March, 1994.
- [12] A. Soltani, université de Metz, Matériaux Optiques Photoniques et systemes, CNRS-FRE 2304, 2001.
- [13] S. P. S. Arya, A. Damico; Thin Solid Films 157 p 267-282, 1988.
- [14] L. Vel, G. Demazeau, and J. Etourneau; Mater. Sci. Eng B10 p 149,1991.
- [15] O. Mishima et al Science 238 :181, 1987.
- [16] P. Pascal. Tome VI (B, Al, Ga, In, Th). Nouveau Traite de Chimie Minerale, 1961.
- [17] G. A. Gox, D.O. Cummins, K. Kawabe, and R.H. Tredgold. On the preparation, optical properties and electrical behaviour of aluminium nitride. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 28(4) : 543-548, 1967.
- [18] A. Claudel, Génie des procédés, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, Français, 2009.
- [19] Shaffer, P. T. B, Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 25, 477–488, 1969.
- [20] I. Petrov, E. Mojab, R. Powell, J. Greene, L. Hultman et J.-E. Sundgren Applied Physics letters, vol. 60, n° 120, pp. 2491-2493, 1992.
- [21] N. Norrby, H. Lind, G. Parakhonskiy, M. Johansson, F. Tasnadi, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, I. Abrikosov et M. Odén, Journal of Applied Physics, vol. 113, n° 15, pp. 53515-53515, 2013.
- [22] H. Morkoç, Handbook of Nitride semiconductors and Devices Vol, Materials properties, Physics and Growth, ISBN : 978-3-527-40837-5, 2008.
- [23] I. Vurgaftmana, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, J. Appl. phys. Vol 189. N° 11, 2001.
- [24] Vispute, R. D., Narayan, J. & Budai, J. D, Thin Solid Films 299, 94–103, 1997.
- [25] Razeghi, M. & Rogalski, a. J. Appl. Phys. 79, 7433, 1996.
- [26] Wang, X. L. et al. Mater. Lett. 60, 3693–3696, 2006.
- [27] Gao, Y., Hu, M., Chu, X. & Yan, Q. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 24, 4008–4013, 2013.
- [28] T. Gerges, , thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, 2014.
- [29] Y. Pauleau, J.J. Hantzpergue, and J.C. Remy. Bulletin de la Societe Chimique de France, Partie I (n 5-6) :199_214, 1979.
- [30] Y. G. Roman and A. P. M. Adriaansen. Thin Solid Films, 169(2) :241_248, 1989.
- [31] Johnson W.C., Parsons J.B., Crew M.C., J. Phys. Chem. 2651, pp.234, 1932.
- [32] Dingle R., Sell D.D., Stokowski S.E., Ilegems M., Phys. Rev. B 4, 1211, 1971.
- [33] J.I. Pankove, Rapport finale, National Aeronautics and space administration Hampton, 1973.
- [34] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett., 15, pp.327-329, 1969.
- [35] M. Razeghi and A. Rogalski, Journal of Applied Physics, vol. 79, no. 10, pp. 7433-

- 7474 , 1996.
- [36] Martinez_Guerrero, Esteban, Institut nationale des sciences appliquées Lyon, 2002.
- [37] B. Benbakhti, Thèse de doctorat, , Université de Lille, 2006.
- [38] Y. Taleb Ihsen, université Abou-Bekr Belkaid, Matériaux et des Energies Renouvelables, 2012.
- [39] M. Leszczyynski, T. Suski, J. Domagala and P. Prytawko, J. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H Amano and C. Wetzel, Publication INSPEC, Datareview series n°23, p6-10, 1998.
- [40] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, J. Appl. Phys., 76, 1363, 1994.
- [41] H.J. Fecht, ed G.C. Hadjipanayis and R.W Siegel, Kluwer Academic Publishers, Netherland, 145, 1994.
- [42] K. Lu, Mater. Sci. Eng. R 16, 161-22, 1996.
- [43] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Rev, 64, 40-41, 1995.
- [44] R.W. Siegel, Encycl. Appl. Phys., Vol 11, Trigg G.L. edit. 173, 1994.
- [45] R.W Siegel. Nanostruct. Mater., 3 :1, 1993.
- [46] H. Gleiter. Prog. Mater. Sci, 32 :223, 1989.
- [47] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Prog. Mat.Sci. 51, 427, 2006.
- [48] Ni. Zerniz, thèse doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba, Science des matériaux et corrosion, 2016.
- [49] N. Boukherroub, thèse doctorat, université de Boumerdes, 2016.
- [50] S. Iijima. Helical. Nature, 354 :56, 1991.
- [51] A. Loiseau ; P. Launois ; P. Petit ; S. Roche ; J.-P. Salvetat. Springer, Berlin, 2006.
- [52] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, editors. Imperial College Press, London, 1998.
- [53] Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L. Phys. Rev. B 49, 5081, 1994
- [54] N. G. Chopra, R. J. Luyken, R. J. Cherrey, et al., Science 269, 966-967, 1995.
- [55] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, et al., Phys. Rev. Lett. 76, 4737-4740, 1996.
- [56] N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, and A. Zettl. Science, 69 :996, 1995.
- [57] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, and H. Yusa. Appl. Phys. Lett., 69 :2045, 1996.
- [58] D.P. Yu, X.S. Sun, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, H.D. Gu, K.M. Leung, G.W. Zhou, Z.F. Dong, and Z. Zhang. Appl. Phys. Lett., 72 :1966, 1998.
- [59] G.W. Zhou, Z. Zhang, Z.G. Bai, and D.P. Yu. Solid State Comm., 109 :555, 1999.
- [60] T. Laude, Y. Matsui, A. Marraud, and B. Jouffrey. Appl. Phys. Lett., 76 :3239, 2000.
- [61] D. Golberg, A. Rode, Y. Bando, M. Mitome, E. Gamaly, and B. Luther-Davies. Diamond and related materials, 12 :1269, 2003.
- [62] Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, S. Komatsu, T. Ikegami, T. Ishigaki, T. Sato, and Y. Bando. Thin Solid Films, 316 :178, 1998.
- [63] Hamilton E.J.M., Dolan S.E., Mann C.M., Colijn H.O., McDonald C.A., Shore S.G. Science, 260, 659, 1993.
- [64] Chen Y. Adv. Mater, 17, 2893, 2005.
- [65] Han W., Bando Y., Kurashima K., Sato T. Appl. Phys. Lett. 73, 3085, 1998.
- [66] Fuentes G.G., Borowiak-Palen E., Pichler T., Liu X., Graff A., Behr G., Kalenczuk R.J., Knupfer M., Fink J. Phys. Rev. B, 67, 35429, 2003.
- [67] Borowiak-Palen E., R'ummeli M., Gemming T., Knupfer M., Kalenczuk R.J., Pichler T. Synth. Met. 153, 345, 2005.
- [68] Deepak F.L., Vinod C.P., Mukhopadhyay K., Govindaraj A., Rao C.N.R. Chem. Phys. Lett. 353, 345, 2002.

- [69] Blase X., Rubio A., Louie S.G. *Europhys. Lett.* 28, 335, 1994.
- [70] Choi S.R., Bansal N.T., Garg A. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 26, 2007
- [71] Bansal N.P., Hurst J.B., Choi S.R. *NASA/TM*, 213874, 2005.
- [72] Cumings J., Zettl A. *Solid Stat. Comm.* 129, 661, 2004.
- [73] Jaffrennou P., Donatini F., Barjon J., Lauret J.S., Maguer A., Attal-Tretout B. Ducastelle F., Loiseau A. *Chem. Phys. Lett.* 442, 4-6, 372, 2007.
- [74] Fu K., Huang W., Lin Y., Riddle L.A., Carroll D.L., Sun Y.P. *NanoLett.* 1(8), 439, 2001.
- [75] Huang W., Taylor S., Fu K., Lin Y., Zhang D., Hanks T.W., Rao A.M., Sun Y.P. *Nano Lett.* 2(4), 311, 2002.
- [76] R. Leghrib, A. Felten, J. J. Pireaux and E. Llobet, *Thin Solid Films* 520, 966-970, 2011.
- [77] J. Beheshtian, A. A. Peyghan and Z. Bagheri, *Sensors Actuators B Chem.* 171-172, 846-852, 2012.
- [78] J. X. Zhao, B. Q. Dai, J. Mater, *Chem. Phys.* 88, 244–249, 2004.
- [79] Y.F. Zhukovskii, S. Bellucci, S. Piskunov, L. Trinkler, B. Berzina, *Eur. Phys. J. B* 67 519-525, 2009.
- [80] S. Sharma, P. Rani, A.S. Verma, V.K. Jindal, *Solid State Commun.* 152, 802-805, 2012.
- [81] M. Mirzaei, A. Nouri, *Molecular Structure: THEOCHEM* 942, 83–87, 2010.
- [82] Y. Xie, J.-M. Zhang, *Computational and Theoretical Chemistry* 976, 215–220, 2011.
- [83] L. Bagheri, A. Bahari, M. Amiri, B. Dehbandi, *Solid State Communications*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2014.02.027>, 2014.
- [84] Zhang D, Zhang R. *Chem PhysLett* 371(3), , 426–432, 2003.
- [85] Wu Q, Hu Z, Wang X, Lu Y, Chen X, Xu H, Chen Y. *J Am Chem Soc* 125(34), ,10176–10177, 2003.
- [86] Yin LW, Bando Y, Zhu YC, Li MS, Tang C-C, Golberg D. *Adv Mater* 17(2), 213–217, 2005).
- [87] Kang JW, Hwang HJ. *Comput Mater Sci* 31(3), 237–246, 2004.
- [88] Shi S-C, Chen C-F, Chattopadhyay S, Chen K-H, Chen L-C. *Appl Phys Lett* 87(7)073109, 2005.
- [89] Ahmadi A, Hadipour NL, Kamfiroozi M, Bagheri Z. *Sens Actuators B Chem* 161, 1025–1029, 2012.
- [90] Baei MT, Peyghan AA, Bagheri Z. *Superlattices Microstruct* 53, 9–15, 2013.
- [91] Noei M, Salari AA, Ahmadaghaei N et al. *C R Chim* 16, 985–989, 2013.
- [92] Li H, Liu C, Liu G et al. *J CrystGrowth* 389, 1–4, 2014.
- [93] A. Seif, M. Aghaie, H. Aghaie, *Can. J. Chem.* Vol. 86, 745-750, 2008.
- [94] M. Mirzaei, A. Seif, N. L. Hadipour, *Chemical Physics Letters*, 461, 246-248. 2008.
- [95] J. Goldberger, R. R. He, Y. F. Zhang, S. K. Lee and H. Q. Yan, *Nature*, 422, 599, 2003.
- [96] J. Goldberger, R. Fan and P. D. Yang, *Acc. Chem. Res.*, 39,239, 2006.
- [97] J. Q. Hu, Y. Bando, D. Golberg and Q. L. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42, 3493, 2003.
- [98] L. Li, Y. W. Yang, G. H. Li and L. D. Zhang, *Small*, 2, 548, 2006.
- [99] J. Dinesh, M. Eswaramoorthy and C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.C*, 111, 510, 2007.
- [100] S.M. Lee, Y.H. Lee, Y.G. Hwang, J. Elsner, D. Porezag, T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* 60, 7788, 1999.
- [101] M. Zhang, Z.M. Su, L.K. Yan, Y.Q. Qiu, G.H. Chen, R.S. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 408, 145, 2005.
- [102] B. M. Wong, F. Leonard, Q. Li, G. T. Wang, *Nano Lett.* 11, 3074, 2011.
- [103] R. Koester, J.S. Hwang, D. Salomon, X. Chen, C. Bougerol, J.P. Barnes, D.S. Dang, L. Rigutti, A. de Luna Bugallo, G. Jacopin, M. Tchernycheva, C. Durand, J. Eymery,

- Nano Lett. 11, 4839, 2011.
- [104] C.-P. Chen, A. Ganguly, C.-H. Wang, C.-W. Hsu, S. Chattopadhyay, Y.-K. Hsu, Y.-C. Chang, K.-H. Chen, L.-C. Chen, *Anal. Chem.* 81, 36, 2009.
- [105] J. Goldberger, R. Fan, P. Yang, *Acc. Chem. Res.* 39, 239, 2006.
- [106] K. Rezouali, M.A. Belkhir, *Acta Phys. Pol. A* 113, 713, 2008.
- [107] H. Yilmaz, B.R. Weiner, G. Morell, *Phys. Rev. B* 81, 041312, 2010.
- [108] G.-X. Chen, Y. Zhang, D.-D. Wang, J.-M. Zhang, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 956, 77, 2010.
- [109] R. Moradian, S. Azadi, S.V. Farahani, *Phys. Lett. A* 372, 6935, 2008.
- [110] Y. Guo, M. Chen, Z. Guo, X. Yan, *physics Letters, A* 372, 2686-2691, 2008.
- [111] S.H. Saberi, S.M. baizae, H. Kahnouji, *Superlattices and Microstructures*, 2014.

Chapitre III

**Etude des propriétés des
nitrides de bore (BN) à l'échelle
massif et nanométrique**

Chapitre III

Etude des propriétés des nitrures de bore (BN) à l'échelle massif et nanométrique

III. 1. INTRODUCTION

Le nitrure de bore présente un ensemble de propriétés physico-chimiques extrêmes, ce qui en fait un candidat très intéressant pour des nombreuses applications en électronique, optique et en mécanique.

Contrairement aux autres nitrures, le BN présente quatre polytypes stables : le BN hexagonal (hBN), le BN cubique (cBN), le BN wurtzite (wBN) et le BN rhomboédrique (rBN). Alors que la phase hexagonale est la phase stable à pression atmosphérique. Dans ce chapitre nous allons présenter exclusivement les propriétés de la phase hexagonale car cette phase s'apparente aux nanotubes de BN.

Les nanotubes de BN ont des propriétés différentes par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle massive. En raison de certaines propriétés essentielles tel que : grande bande interdite (environ 3-5 eV), excellentes propriétés mécaniques, fortes piézoélectriques, stabilité chimique et grande résistance à l'oxydation à haute température..., les nanotubes de BN sont des bons candidats pour les applications nanoélectroniques, optoélectroniques, l'émission, la détection de gaz et le stockage de l'hydrogène.

En outre, le dopage par des atomes étrangers peut modifier totalement les propriétés et les applications des nanotubes de BN. Dans ce chapitre, nous allons présentés les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optoélectroniques de hBN, des nanotubes de BN et ceux dopés.

III. 2.DETAILS DE CALCUL

Les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentées dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [1]. Le potentiel d'échange-corrélation a été calculé par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) développée

par Perdew-Burke Ernzerhof [2]. L'ensemble de la base des ondes planes a été défini par une énergie de coupure (300-350eV) pour obtenir des résultats précieux. L'intégration sur la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points K spéciaux (1x1x6), en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [3]. Le processus des calculs itératif se répète jusqu'à ce que la convergence totale atteigne une tolérance de 2×10^{-5} eV/atom. Le maximum des forces ioniques de Hellmann-Feynman égal à 0.05 eV/Å°, la contrainte maximale est 0.1 GPa et 0.002 Å° pour le déplacement maximum.

Dans ce chapitre, les modèles considérés sont des modèles représentatifs de BN hexagonal : le nanotube zig-zag (3.0)BN et le nanotube armchaire (5.5)BN. Chacun de ces modèles a trois formes : nanotube de BN non-dopé (BNNT pristine), atome B substitué par un atome X (X= Cu, Ag et Au) (X-doped BNNT/B) et atome N substitué par un atome X (X-doped BNNT/N).

Pour éviter les interactions tube-tube, les calculs sont effectués sur la plus petite cellule unitaire orthogonale avec une distance tube-tube de 16 Å°.

III. 3. LES PROPRIETES DE NITRURE DE BORE A L'ECHELLE MASSIVE (hBN) ET NANOMETRIQUE (BNNT): ETUDE COMPARATIVE.

III. 3. 1. Propriétés structurales

Rappelons, Le BN présente quatre polytypes stables, Parmi les structures douces et stables et la plus significative se trouve la phase hexagonale. La maille hexagonale du BN est constituée d'un empilement de plans d'hexagone B3N3 suivant l'axe c (0001) où chaque atome de bore est liés dans le même plan à trois atomes d'azote et inversement. Le nanotube de BN est définit comme l'enroulement d'un feuille hexagonale (plan) de BN. La structure cristalline de la cellule unitaire hexagonale de BN et la plus petite cellule unitaire orthogonale de pristine (3.0) et (5.5)BNNT sont représentées sur les figures III.1 et III.2.

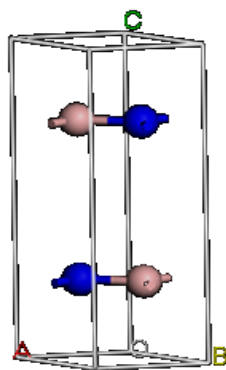


Figure III. 1 : La structure cristalline de la cellule unitaire hexagonale de BN.

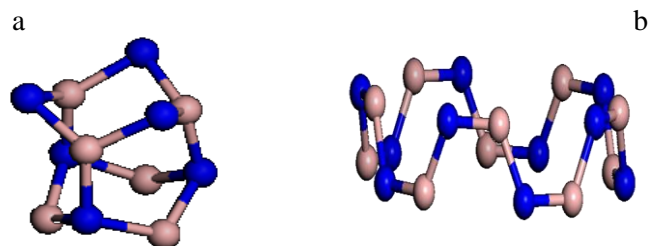


Figure III. 2 : la maille élémentaire de pristine BNNT, (a) (3.0)BNNT et (b) (5.5)BNNT

Les paramètres de réseau d'équilibre calculés (a, b, c et B-N) pour le hBN et BNNT sont rassemblés dans les tableaux III.1, III.2 et III.3 comparés avec les données expérimentales disponibles. Les longueurs de liaison B-N calculées pour le (3.0) et (5.5)BNNT sont en bon accords avec celle de littératures [4,5].

on remarque que, la longueur de liaison B-N dans le cas massif (hBN) est plus proche de la longueur de liaison dans le cas (5.5)BNNT que celle de (3.0)BNNT. Car le nombre des atomes dans la maille unitaire de (5.5)BNNT est plus grand que celle dans la maille de (3.0)BNNT, et donc, le (5.5)BNNT est plus proche de l'état massif.

Tableau III. 1 : Les paramètres de réseau d'équilibre pour le hBN

Paramètres cristallins (Å°)	Cal.	Exp.[6]
a, b	2.507	2.5038
c	7.651	6.61
B-N	1.448	1.446

Tableau III. 2 : Les longueurs de liaison B-N et le paramètre de maille c de (3.0)BNNT.

BNNT	B-N ₁ (Å)	B-N ₂ (Å)	B-N ₃ (Å)	C (Å)
(3,0)	1.531	1.470	1.517	4.210

Tableau III. 3 : Les longueurs de liaison B-N et le paramètre de maille c de (5.5)BNNT.

BNNT	B-N (Å)	B-N'(Å)	C (Å)
(5,5)	1.459	1.455	2.516

III. 3. 2 Propriétés électroniques

La structure de bandes calculées pour le hBN (figure III.3) montre un alignement indirect entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, ce qui implique que le hBN est caractérisé par de semi-conducteur à gap indirect de 4.231eV.

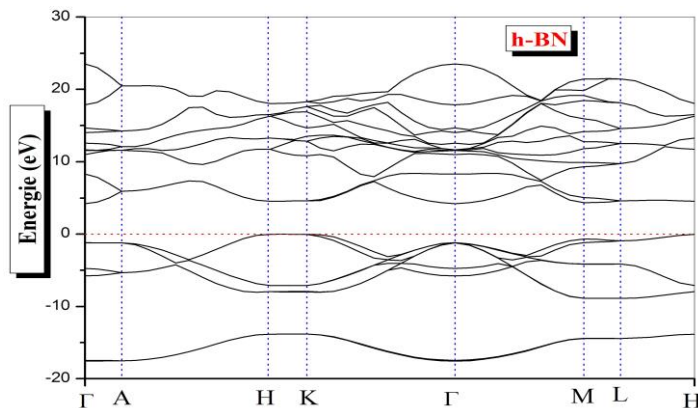


Figure III. 3 : La structure de bandes calculée pour le hBN.

À ce propos, notons qu'il existe une grande variété de résultats dans les nombreux travaux consacrés à la mesure et à l'estimation de la bande interdite au moyen de calculs de structure de bande électronique. Nous avons répertorié nos résultats et quelques travaux expérimentaux et théoriques les plus significatifs dans le tableau III.4.

Tableau III. 4 : Résultats expérimentaux et théoriques de la valeur de la bande interdite (E_g) du hBN.

E_g (eV)	Exp.	Theo.
Cal.		
4.231	3.6 et 3.85 [7] 4.1 [8] 4.3 [9] 5.13 [10] 5.2 [11] 5.5 [12] 6.0 [13]	3.39 [14] 3.9 [15] 4.07 [16] 4.1 [17] 4.4 [18] 5.4 [19] 6.04 [20]

En outre, nous avons trouvé que la structure de bande de (3.0) et (5.5)BNNT a un comportement semi-conducteur en raison de la valeur de la bande interdite ; gap direct avec 1.255 eV pour le (3.0)BNNT, et gap indirect avec 4.335 eV pour le (5.5)BNNT (figure III.4), qui sont en bon accord avec d'autres résultats calculés [4, 5, 21, 22, 23, 24]. On constate que la

bande interdite de (5.5)BNNT est plus grande que la bande interdite de (3.0)BNNT, car le diamètre de (5.5)BNNT (0.685nm) est plus grand que le diamètre de (3.0)BNNT (0.249 nm) [25].

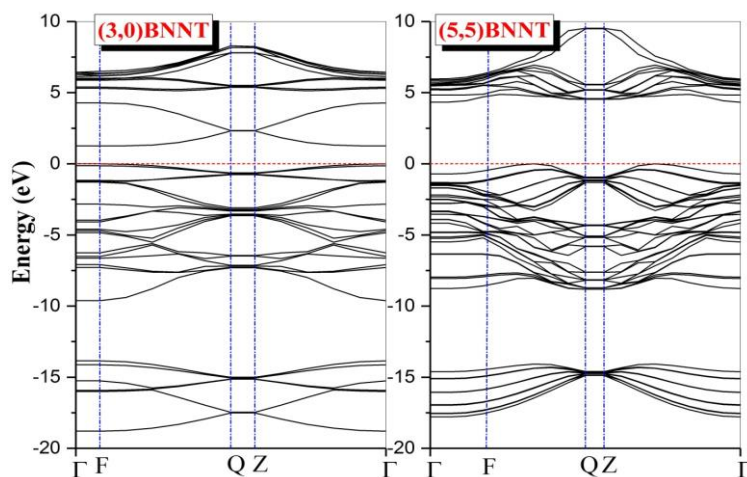


Figure III. 4 : La structure de bandes calculée pour le (3.0)BNNT et (5.5)BNNT.

On constate que, la valeur de E_g pour le cas (5.5)BNNT est plus proche de celle de l'état massif hBN.

Les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) de hBN sont illustrées dans la figure III.5. Les configurations électroniques des atomes de bore et d'azote sont respectivement : B ($1s^2, 2s^2, 2p$) et N ($1s^2, 2s^2, 2p^3$). Dans le BN il y a une hybridation des orbitales : $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Les orbitales s, p_x et p_y forment les états σ responsables des liaisons fortes dans les plans et p_z forme les états π responsables des liaisons faibles entre plans.

De plus, nous avons également calculé la densité électronique d'état des deux tubes. La figure III.6 montre la densité d'état total et partielle (TDOS et PDOS) pour les deux tubes non-dopés (3.0) et (5.5)BNNT. On peut observer que les électrons s de l'atome N sont principalement localisés à -13 à -19 eV, tandis que les électrons s de l'atome B sont bien délocalisés. Nos résultats coïncident avec celui de Yang et al.[4], la bande de valence est constituée par les orbitales occupées p_z des atomes N, tandis que la bande de conductivité est contribué par les orbitales inoccupées p_z des atomes B. il est due à la différence d'électronégativité entre l'atome N et l'atome B (échelle de Pauling : 2.04/B et 3.04/N) [25]. Le tope de la bande de valence est principalement les orbitales π des atomes B et le bas de la bande de conduction est principalement les orbitales π^* des atomes N.

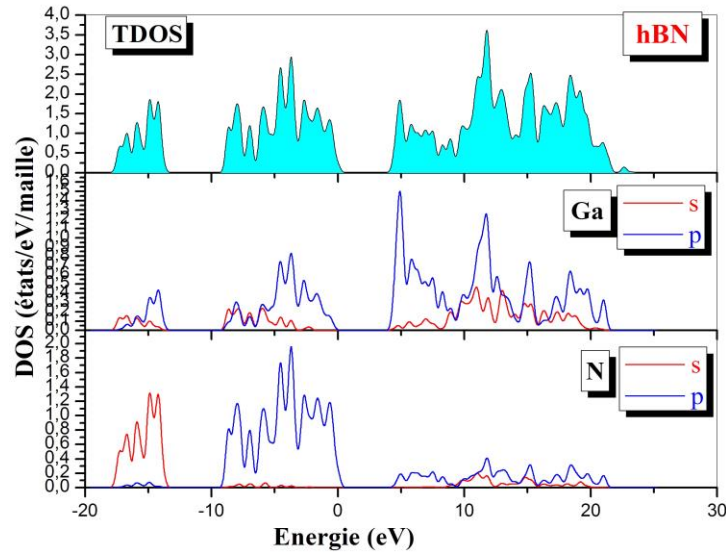


Figure III. 5 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour hBN.

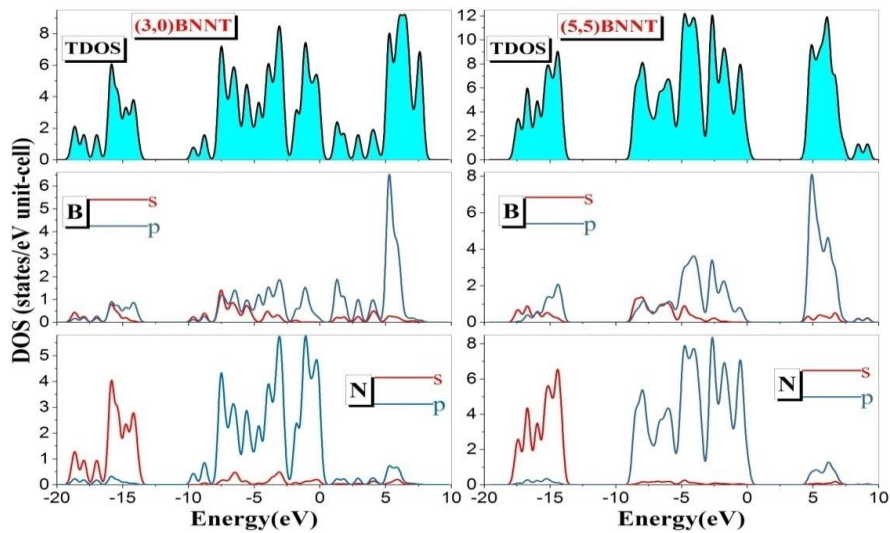


Figure III. 6 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le (3.0)BNNT et (5.5)BNNT.

De plus, nous avons calculés l'énergie totale (E_T) des nanotubes étudiés BNNT, où ces paramètres seraient d'une grande importance pour l'évaluation de la stabilité du nanotube. Nous détectons que le (5.5)BNNT est plus stable que le (3.0)BNNT, car E_T de (5.5)BNNT (-3506.266 eV) est inférieure à E_T de (3.0)BNNT (-2094.275eV) où E_T diminue avec l'augmentation du diamètre de BNNT [26].

III. 3. 3 Propriétés optoélectroniques

La corrélation entre les deux importants paramètres physiques à savoir le gap d'énergie et l'indice de réfraction qui caractérise le comportement électronique et optique

respectivement, utilisé pour les applications optoélectroniques des matériaux semi-conducteurs.

Dans ce travail, l'indice de réfraction (n) a été estimé à l'aide de trois modèles empiriques différents, qui sont liés au gap d'énergie (E_g) fondamental calculé précédemment.

- La relation de Moss [27] :

$$n^4 E_g = K$$

Où : E_g est le gap d'énergie et K est un constant avec une valeur de 95 ev.

- La relation de Ravindra[28] :

$$n = \alpha + \beta E_g$$

Avec : $\alpha = 4.084$ et $\beta = -0.62$ ev

- La relation de Herve-Vandamme[29] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{B+E_g}\right)^2}$$

Avec : $A = 13.6$ ev et $B = 3.4$ ev.

La constante diélectrique à haute fréquence (ϵ_∞) peut être calculée à l'aide de la relation : $\epsilon_\infty = n^2$

Nos résultats de l'indice de réfraction (n) et la constante diélectrique (ϵ_∞) de hBN, (3.0) et (5.5)BNNT sont présenter dans le tableau III.5.

Tableau III. 5 : l'indice de réfraction (n) et la constante diélectrique (ϵ_∞) de hBN, (3.0) et (5.5)BNNT par l'utilisation du trois modèles empiriques.

systemes	n			ϵ_∞		
	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme
hBN	2.176	1.460	2.043	4.738	2.133	4.176
(3,0)BNNT	2.949	3.305	3.087	8.696	10.923	9.529
(5,5)BNNT	2.163	1.396	2.022	4.678	1.948	4.088

Il est clair que les valeurs de n et ϵ_∞ diminuent avec l'augmentation du E_g , et diminuent de (3.0) à (5.5)BNNT. On remarque que, l'indice de réfraction pour le cas (3.0)BNNT est plus

grand que les autres cas (hBN et (5.5)BNNT), et donc, l'énergie électrostatique sera élevée, qui peut être utilisée en photo-électrique. On note qu'aucun résultat théorique ou expérimentale des paramètres n et ϵ_{∞} est disponible, en effet nos résultats sont des résultats prédictifs.

III. 4. LES PROPRIETES DE NANOTUBE DE NITRURE DE BORE DOPE (X-doped BNNT)

III. 4. 1. Propriétés structurales

Deux substitutions possibles de l'atome X ($X= \text{Cu}, \text{Ag}$ et Au) dans (3.0) et (5.5)BNNT (soit l'atome de bore, soit l'atome d'azote). La figure III.7 montre le (3.0) et (5.5)BNNT optimisé pour les deux configurations. Les paramètres, les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) sont illustrés dans les tableaux III.6 et III.7.

Après l'optimisation de la forme géométrique, on peut remarquer lorsque qu'en dopant l'atome X, les nanotubes de BN sont déformés et leurs longueurs de liaison sont modifiées, parce que le rayon atomique de l'atome dopé X est plus grand que le rayon atomique de l'azote et du bore. De plus, on observe que pour le zigzag (3.0)BNNT, les longueurs de liaison axiales X-N et X-B sont plus courtes que les longueurs de liaison non-axiales en raison de la courbure du tube.

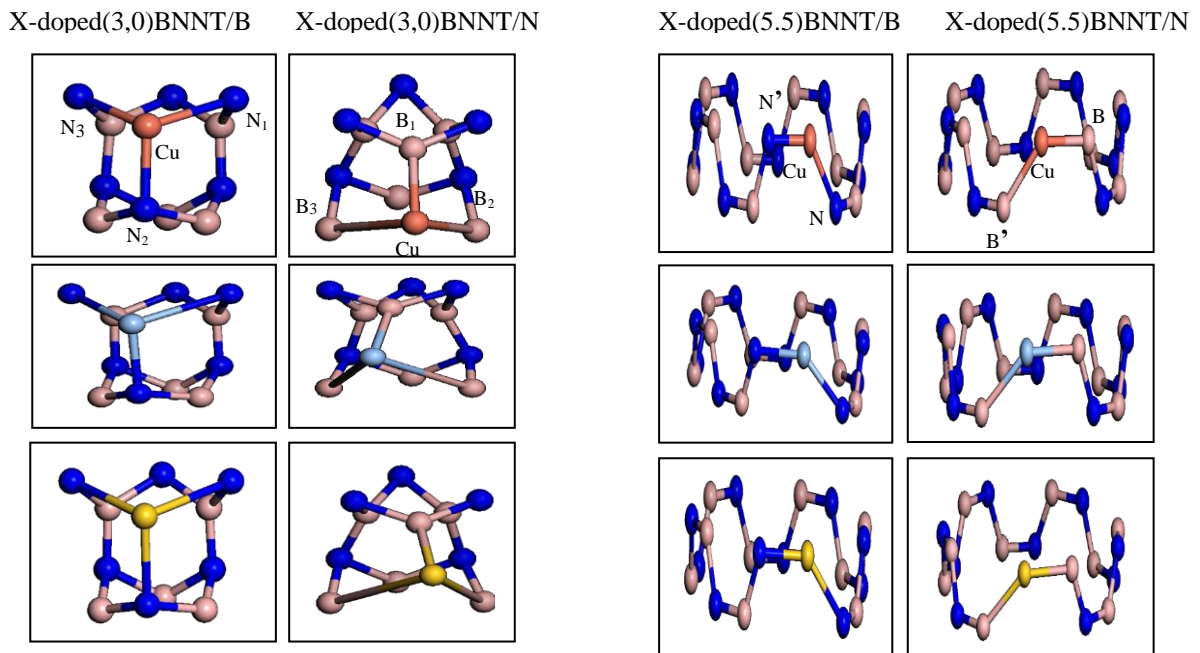


Figure III. 7 : les mailles élémentaires optimisés de X-doped (3.0)BNNT et X-doped (5.5)BNNT dans les sites B et N ; X= Cu, Ag et Au respectivement.

Pour le cas X-doped (3.0)BNNT, il est également observé qu'en raison de l'effet de la courbure du tube zigzag BN résultant de la lacune de l'atome N qui a conduit à une déformation suffisante de la maille [21-22-23], les deux liaisons non-axiales sont rompues et les liaisons pendantes qui en résultent forment une liaison entre les deux atomes de bore voisins entraîne la formation d'un pentagone pour le cas X-doped BNNT/N.

Tableau III. 6 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (3.0)BNNT dans les sites B et N (en Å°).

Cu-doped (3,0)BNNT/B				Cu-doped (3,0)BNNT/N			
Cu-N ₁	Cu-N ₂	Cu-N ₃	C	Cu-B ₁	Cu-B ₂	Cu-B ₃	C
2.037	1.914	2.037	4.154	1.962	3.210	3.211	4.242
Ag-doped (3,0)BNNT/B				Ag-doped (3,0)BNNT/N			
Ag-N ₁	Ag-N ₂	Ag-N ₃	C	Ag-B ₁	Ag-B ₂	Ag-B ₃	C
2.452	2.086	2.420	4.273	2.163	3.402	3.258	4.229
Au-doped (3,0)BNNT/B				Au-doped (3,0)BNNT/N			
Au-N ₁	Au-N ₂	Au-N ₃	C	Au-B ₁	Au-B ₂	Au-B ₃	C
2.424	2.151	2.485	4.288	2.144	3.919	3.922	4.252

En outre, pour le cas X-doped (5.5)BNNT, les longueurs de liaison X-N sont plus courtes que les longueurs de liaison X-B, et pour le cas X-doped (3.0)BNNT, les longueurs de liaison non-axiales X-N sont plus courtes que les longueurs de liaison non-axiales X-B, car l'azote N est plus électronégatif que le bore B.

Tableau III. 7 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (5.5)BNNT dans les sites B et N (en Å°).

Cu-doped (5,5)BNNT/B			Cu-doped (5,5)BNNT/N		
Cu-N	Cu-N'	C	Cu-N	Cu-N'	C
1.827	1.940	2.518	2.096	2.046	2.507
Ag-doped (5,5)BNNT/B			Ag-doped (5,5)BNNT/N		
Ag-N	Ag-N'	C	Ag-B	Ag-B'	C
2.097	2.134	2.525	2.258	2.233	2.526
Au-doped (5,5)BNNT/B			Au-doped (5,5)BNNT/N		
Au-N	Au-N'	C	Au-B	Au-B'	C
2.097	2.110	2.536	2.180	2.176	2.533

III. 4. 2 Propriétés électroniques

Nous avons recalculés toutes les propriétés ci-dessus en substituant l'atome X dans les sites B et N pour les deux tubes (3.0) et (5.5)BNNT. Nous avons montré qu'il y a des résultats très excitants. Ainsi, pour les X-doped (3.0)BNNT/B, la structure de bande de la figure III. 8

montre que tous les X-doped(3.0)BNNT sont des semi-métaux avec des bandes interdites : 0.168, 0.014, 0.081 eV pour Cu, Ag et Au-doped (3.0)BNNT/B respectivement, et une faible densité d'état au niveau de Fermi comme le montre la figure III. 7.

Par conséquent, tous les X-doped (3.0)BNNT/N sont des semi-conducteurs, comme le montre la figure III. 8. La bande interdite de pristine (3.0)BNNT est inférieure que la bande interdite de X-doped (3.0)BNNT/N, et elle est plus grande que la bande interdite de X-doped (3.0)/B.

nous expliquons que le (3.0)BNNT est caractérisé par une grande courbure qui induit une forte réhybridation des orbitales antiliason π^* et σ^* de l'atome N dans la bande de conductivité, ce qui entraîne un petit gap d'énergie. Ainsi, lorsque nous dopons le (3.0)BNNT dans le site N, nous observons une augmentation de la bande interdite. Mais nous ne pouvons pas trouver tel rehybridation dans les X- doped (5.5)BNNT avec un grand diamètre de tube.

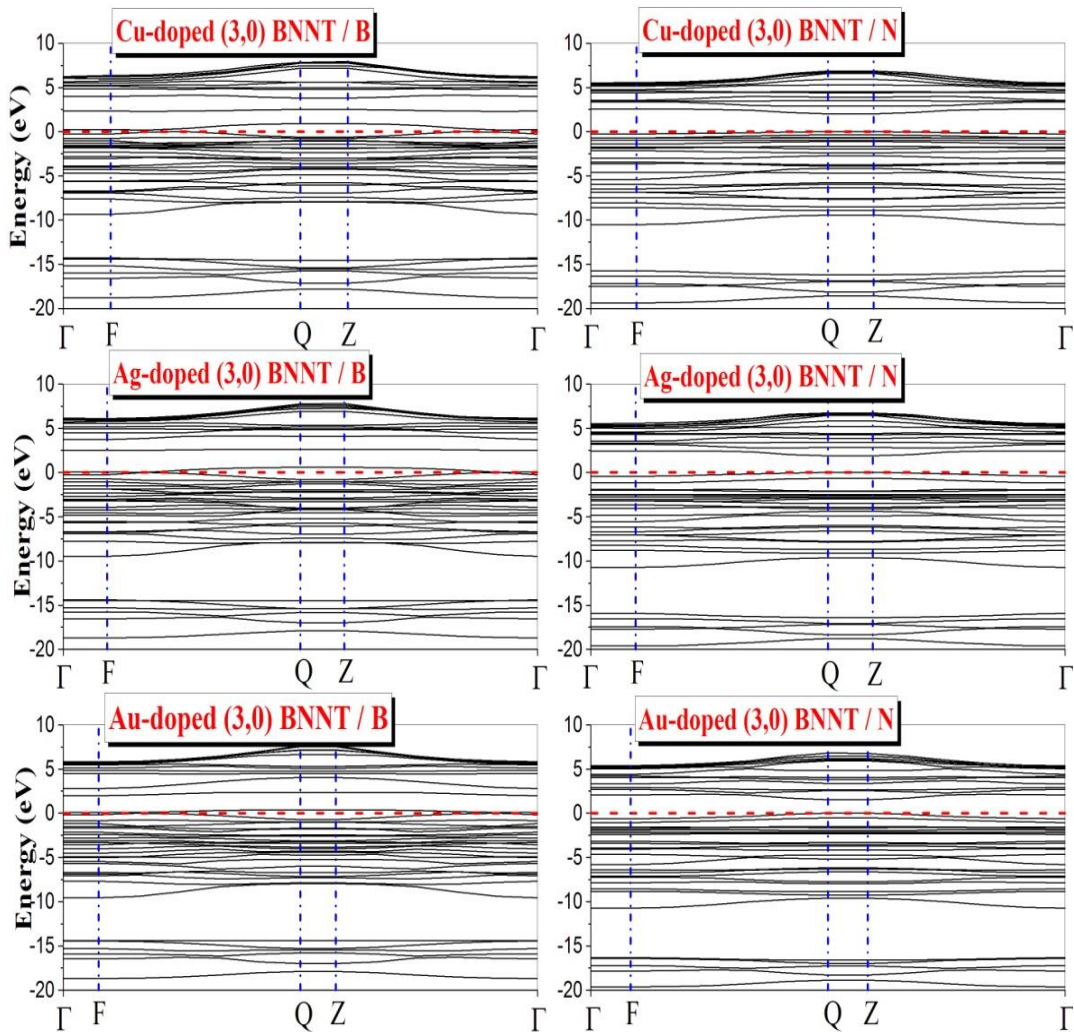


Figure III. 8 : structures de bandes calculées de X-doped (3.0) T dans les sites B et N (X= Cu, Ag, Au).

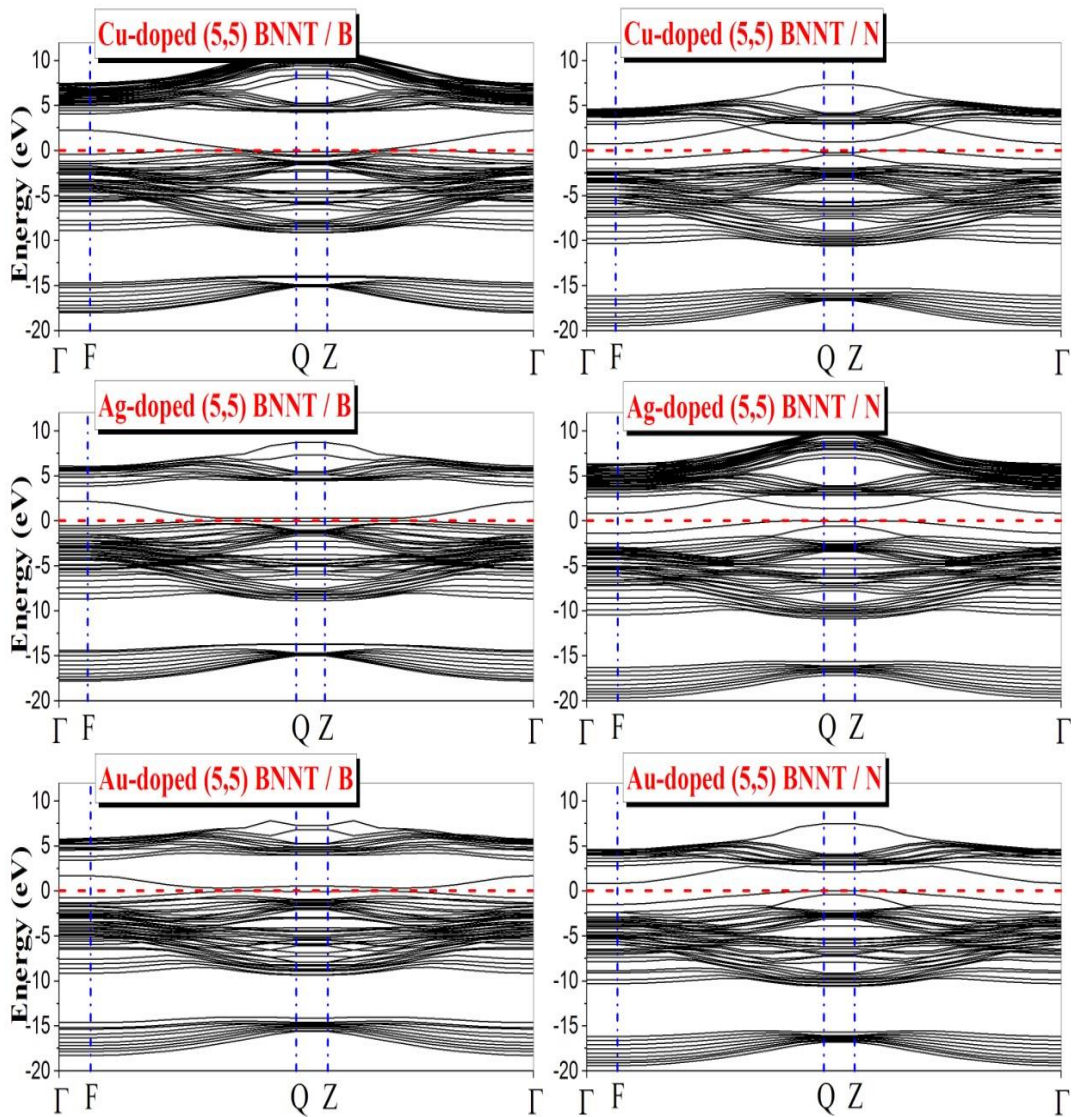


Figure III. 9 : structures de bandes calculées de X -doped (5,5)BNNT dans les sites B et N ($X = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$).

La structure de bande dans la figure III. 9 montre que le Ag et Au-doped (5,5)BNNT dans les sites B et N sont des semi-conducteurs, tandis que le Cu-doped (5,5)BNNT/N est un semi-métal.

Tableau III. 8 : l'énergie totale E_T et le gap d'énergie (E_g) de tous les systèmes X-doped BNNT

cas	systemes	E_g (eV)	E_T (eV)
pristine	(3,0)BNNT	1.255	-2094.275
	(5,5)BNNT	4.335	-3506.266
X-doped(3,0)BNNT	Cu-doped(3,0)BNNT/B	0.168	-3490.870
	Cu-doped(3,0)BNNT/N	2.006	-3296.654
	Ag-doped(3,0)BNNT/B	0.014	-3040.984
	Ag-doped(3,0)BNNT/N	1.880	-2848.359
	Au-doped(3,0)BNNT/B	0.081	-2927.122
	Au-doped(3,0)BNNT/N	1.532	-2734.450
X-doped(5,5)BNNT	Cu-doped(5,5)BNNT/B	/	-4899.907
	Cu-doped(5,5)BNNT/N	0.767	-4706.170
	Ag-doped(5,5)BNNT/B	0.287	-4450.049
	Ag-doped(5,5)BNNT/N	0.812	-4257.068
	Au-doped(5,5)BNNT/B	0.311	-4336.421
	Au-doped(5,5)BNNT/N	0.836	-4143.946

Pour confirmer ces résultats, nous avons également calculé le DOS de tous les nanotubes comme indiqué aux figures III. 10 et III.11. Par la valeur de l'énergie totale E_T de tous les X-doped BNNT (tableau III.8), nous avons observé que les X-doped (5.5) BNNT sont plus stables que les X-doped (3.0) BNNT, et le Cu-dopedBNNT/B est plus stable que les autres X-doped BNNT dans les sites B et N.

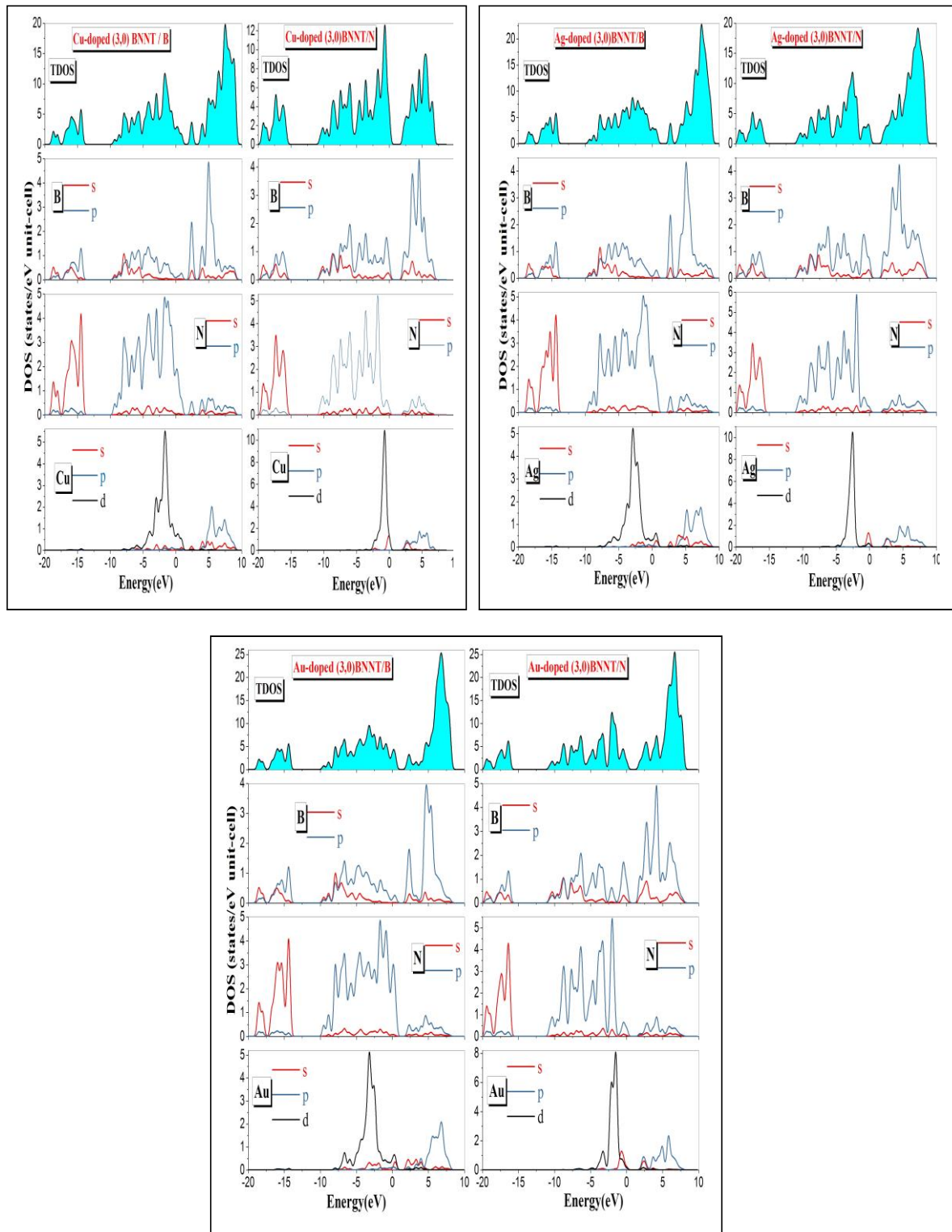


Figure III. 10 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (3.0)BNNT dans les sites B et N.

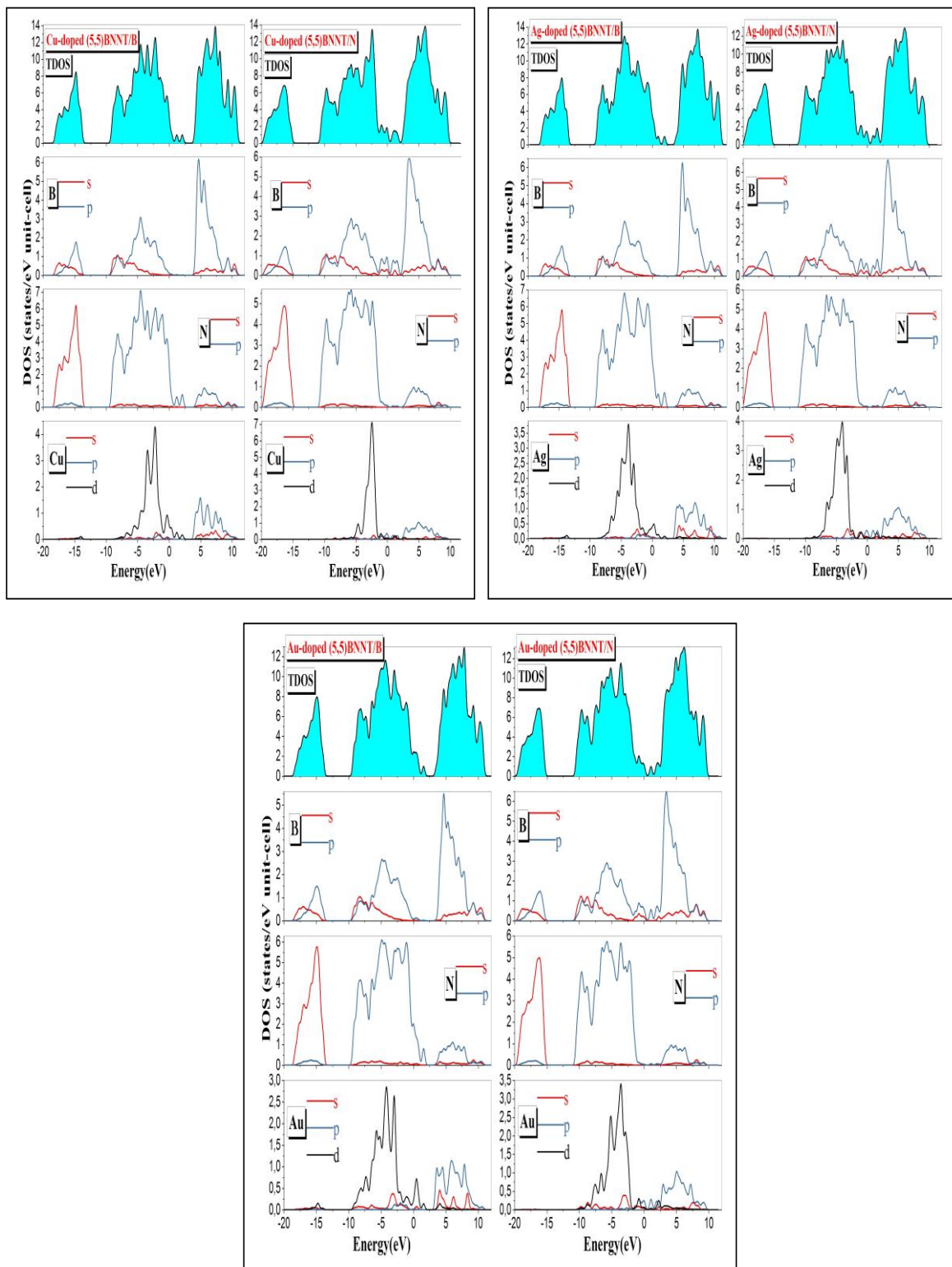


Figure III. 11 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (5,5)BNNT dans les sites B et N.

III. 4. 3 Propriétés magnétiques

Un aspect important des X-doped BNNT est leur comportement magnétique pour leurs applications potentielles dans les dispositifs de stockage magnétique. En tenant compte la polarisation de spin, les moments magnétiques calculés des systèmes X-doped (3.0) et (5.5)BNNT (μ_{tot}), atomes X (μ_X), atome de bore (μ_B) et les atomes d'azote (μ_N) sont tous illustrés dans le tableau III.9.

Tableau III. 9 : les moments magnétiques calculés des systèmes X-doped (3.0) et (5.5)BNNT (μ_{tot}), atomes X (μ_X), atome de bore (μ_B) et les atomes d'azote (μ_N) (en unité de μ_B).

	B site				N site			
	μ_{Boron}	μ_N	μ_X	μ_{total}	μ_{Boron}	μ_N	μ_X	μ_{total}
X-doped(3,0)								
Cu	-0.15	0.9	0.25	1	0.24	0.02	0.72	0.98
Ag	0	0.01	-0.01	0	0	0	0	0
Au	-0.13	1.71	0.44	2.02	0.92	0.15	0.93	2
X-doped(5,5)								
Cu	-0.05	0.88	0.17	1	0.74	0.05	0.2	0.99
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0
Au	-0.06	1.69	0.40	2.03	1.73	0	0.27	2

Tout d'abord, nous constatons que les systèmes Cu et Au dopé (3.0) et (5.5)BNNT ont des moments magnétiques, cependant le Ag-dopé (3.0) et (5.5)BNNT ne montrent aucune magnétisation. Les moments magnétiques des X-dopé (3.0) et (5.5)BNNT sont dû de l'induction des atomes X, car les états fondamentaux du BNNT non-dopé sont non-magnétiques. Les moments magnétiques totales sont proches de 1, 0, $2\mu_B$ pour Cu, Ag, Au-dopé (3.0) et (5.5)BNNT respectivement dans les sites B ou N, ce qui est très proche des configurations d'atomes X. pour Cu^{2+} ($3d^9$), Ag^+ ($4d^{10}$) et Au^{3+} ($5d^8$), il y a 1, 0 et 2 électrons impaire de valence respectivement. Deuxièmement, pour le cas X-dopé BNNT/B, le moment magnétique principal provient des atomes N voisins de l'atome X, tandis que l'atome X fournit une valeur de moment magnétique et les atomes B contribuent par un petit moment magnétique négatif. Après le dopage le transfert de charge entre les atomes entraîne la contribution du moment magnétique total.

Pour le cas X-dopé BNNT/N, le moment magnétique principal du X-dopé (5.5)BNNT provient des atomes B voisins de l'atome X. tandis que, les atomes X et N contribuent par un petit moment magnétique positif.

Dans le cas de X-doped BNNT, le moment magnétique provient principalement de la contribution des atomes voisins X et B et d'un petit moment positif des atomes N. Ces différents moments magnétiques sont obtenus pour différents sites de dopage même pour le même atome X, en raison de différentes restrictions de la surface du tube [30]. La substitution dans les sites B a un moment magnétique maximal pour tous les systèmes X-doped (3.0) et (5.5)BNNT

III. 4. 4 Propriétés optoélectroniques

Dans ce travail, l'indice de réfraction n de X-doped (3.0) et (5.5)BNNT a été estimé à l'aide de trois modèles empiriques mentionnés précédemment.

Nos résultats de l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_{∞} sont présentés dans le tableau III. 9.

Tableau III. 9 : l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_{∞} pour tous les systèmes.

systemes	n			ϵ_{∞}		
	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme
X-doped(3,0)BNNT						
Cu/B	4.876	3.979	3.940	23.876	15.832	15.523
Cu/N	2.623	2.840	2.707	6.880	8.065	7.327
Ag/B	9.076	4.075	4.107	82.373	16.605	16.867
Ag/N	2.666	2.918	2.763	7.107	8.514	7.634
Au/B	5.852	4.033	4.032	34.245	16.265	16.257
Au/N	2.806	3.134	2.933	7.873	9.821	8.602
X-doped(5,5)BNNT						
Cu/B	/	/	/	/	/	/
Cu/N	3.336	3.608	3.413	11.128	13.017	11.648
Ag/B	4.265	3.906	3.821	18.190	15.256	14.600
Ag/N	3.288	3.580	3.380	10.810	12.816	11.424
Au/B	4.180	3.890	3.798	17.472	15.132	14.424
Au/N	3.264	3.565	3.362	10.653	12.709	11.303

Il est clair que les valeurs de n et ϵ_{∞} diminuent avec l'augmentation du E_g , et diminuent de (3.0) à (5.5)BNNT et également de X-doped BNNT/B à X-doped BNNT/N.

On note qu'aucun résultat théorique ou expérimentale des paramètres n et ϵ_{∞} est disponible, en effet nos résultats sont des résultats prédictifs.

III. 5.CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optoélectroniques de nitrure de bore en deux cas : à l'échelle massif et à l'échelle nanométrique.

A l'échelle massif nous avons étudié les propriétés de nitrure de bore hexagonal (hBN), tandis que à l'échelle nanométrique nous avons étudié les propriétés de deux types de nanotube de bore (BNNT) : le zigzag (3.0)BNNT et l'armchaire (5.5)BNNT dans le cas non-dopé (BNNT pristine) et le cas dopé de différents sites (N ou B) (X-doped BNNT/N ou B), avec ; X= Cu, Ag et Au, en utilisant le calcul DFT.

Nos paramètres structuraux calculés sont en bon accord avec les résultats disponibles. Il a été démontré que les structures et les longueurs de liaison à l'échelle massive sont différentes à celle de l'échelle nanométrique, et dans le cas de X-doped BNNT, le dopage par l'atome X conduit à une déformation du nanotube BNNT.

Les bandes d'énergie calculées montrent que le hBN et le (3.0), (5.5)BNNT sont des semi-conducteurs avec des valeurs de gap d'énergie différentes. De plus, pour X-doped (3.0) et (5.5)BNNT, nous avons observé que les X-doped (3.0)BNNT/B sont des semi-métaux et que les X-doped (3.0)BNNT/N sont des semi-conducteurs. Tous les X-doped (5.5)BNNT sont des semi-conducteurs sauf le Cu-doped (5.5)BNNT est un semi-métal.

Nous avons observé que les X-doped (5.5)BNNT sont plus stables que les X-doped (3.0)BNNT, et que le Cu-doped (5.5)BNNT/B est plus stable que les autres X-doped BNNT.

Le dopage du BNNT avec les atomes Cu et Au peut induire une magnétisation. Cependant, le Ag-doped BNNT ne donne aucune magnétisation. Les X-doped BNNT/B ont un moment magnétique maximal par rapport aux autres systèmes X-doped BNNT.

L'indice de réfraction (n) du hBN, BNNT non-dopé et X-doped BNNT a été estimé en utilisant des différents modèles empiriques qui sont en relation avec E_g . Nous constatons que les valeurs de n et ϵ_0 de tous les systèmes diminuent avec l'augmentation du gap d'énergie.

REFERENCES

- [1] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. Kristallogr.*, 220, 567-570, 2005.
- [2] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868, 1996.
- [3] H. J. Monkhorst, L. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188, 1976.
- [4] J.-F. Jia, H.-S. Wu, H. Jiao, The structure and electronic property of BN nanotube, *Physica B* 381, 90–95, 2006.
- [5] R. Ansari, S. Malakpour, Structural and elastic properties characterization of Be and Mg doped boron nitride nanotubes using DFT calculations, *Superlattices and Microstructures*, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2015.02.013>, 2015.
- [6] R.S. Pease. An X-ray study of boron nitride. *Acta Cryst.*, 5 :356, 1952.
- [7] V.L. Solozhenko, A.G. Lazarenko, J.-P. Petitet, and A.V. Kanaev. Band gap energy of graphite-like hexagonal BN. *J. of Phys. and Chem. Of Solids*, 62 :1331, 2001.
- [8] A. Katzir, J.T. Suss, A. Zunger, and A. Halperin. Point defects in hexagonal BN. EPR, thermoluminescence and thermally-stimulated-current measurements. *Phys. Rev. B*, 11 :2370, 1975.
- [9] J. Zupanand D. Kolar. Optical properties of graphite and BN. *J. Phys. Chem.*, 5 :3097, 1972.
- [10] B. Raffertyand L.M. Brown. Direct and indirect transitions in the region of the band gap using EELS. *Phys. Rev. B*, 58 :10326, 1998.
- [11] D.M. Hoffman, G.L. Doll, and P. Eklund. Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05—10 eV. *Phys. Rev. B*, 30 :6051, 1984.
- [12] S. Larachand R.E. Shrader. Multiband Luminescence in BN. *Phys. Rev.*, 104 :68, 1956.
- [13] K.P. Loh, I. Sakaguchi, N. Gamo, S. Tagawa, T. Sugino, and T. Ando. Surface conditioning of CVD hexagonal BN film for negative electron affinity. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :28, 1999.
- [14] L. Liu, Y.P. Feng, and Z.X. Shen. Structural and electronic properties of h-BN. *Phys. Rev. B*, 68 :104102, 2003.
- [15] A. Catellani, M. Posternak, A. Baldereschi, and A.J. Freeman. Bulk and surface electronic structure of hexagonal BN. *Phys. Rev. B*, 36 :6105, 1987.
- [16] Y.-N. Xuand W.Y. Ching. Calculation of ground-state and optical properties of BN in the hexagonal, cubic and wurtzite structures. *Phys. Rev. B*, 44 :7787, 1991.
- [17] J. Furthmuller, J. Hafner, and G. Kresse. Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and BN using ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 50 :15606, 1994.
- [18] J. Robertson. Electronic structure and core exciton of hexagonal BN. *Phys. Rev. B*, 29 :2131, 1984.
- [19] X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, and M.L. Cohen. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal BN and related systems. *Phys. Rev. B*, 51 :6868, 1995.
- [20] G. Cappellini, G. Satta, M. Palummo, and G. Onida. Optical properties of BN in cubic and layered hexagonal phases. *Phys. Rev. B*, 64 :035104, 2001.
- [21] Y.F. Zhukovskii, S. Bellucci, S. Piskunov, L. Trinkler, B. Berzina, Atomic and electronic structure of single-walled BN nanotubes containing N vacancies as well as C and O substitutes of N atoms, *Eur. Phys. J. B* 67, 519-525, 2009.
- [22] J.P. Guedes, S. Azevedo, M. Machado, Formation energy and geometry of vacancies at BN and BxCyNz nanocones, *Eur. Phys. J. B* 80, 127-135, 2011.
- [23] M. Gao, A. Lyalin, T. Taketsugu, Catalytic Activity of Au and Au₂ on the h-BN

- Surface: Adsorption and Activation of O₂, Phys. Chem.C 116, 9054–9062, 2012.
- [24] K. H. He, G. Zheng, G. Chen, M.Wan, G.F. Ji, The electronic structure and ferromagnetism of TM (TM=V, Cr, and Mn)-doped BN(5, 5) nanotube: A first-principles study, Physica B 403, 4213–4216, 2008.
- [25] J.A. Jean, McGraw-Hill Book Co., New York, 1999.
- [26] M. H. Mohammed, F. N. Ajeel, A. M. Khudhar, Physica E, 88, 1-5, 2017.
- [27] T.S. Moss, Relations between the Refractive Index and Energy Gap of Semiconductors, Phys. Stat. Sol. (b) 131, 415-427, 1985.
- [28] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, On the Penn Gap in Semiconductors, Phys. Status Solidi (b) 93, k155-k160, 1979.
- [29] P.J.L. Herve and L.K.J. Vandamme, Empirical temperature dependence of the refractive index of semiconductors, Appl. Phys. 77, 5476-5477, 1995.
- [30] Y. Xie, J.-M. Zhang, Computational and Theoretical Chemistry 976, 215–220, 2011.

Chapitre IV

**Etude des propriétés des nitrures
d'aluminium (AlN) à l'échelle
massif et nanométrique**

Chapitre IV

Etude des propriétés des nitrures d'aluminium (AlN) à l'échelle massif et nanométrique

IV. 1. INTRODUCTION

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un matériau semi-conducteur avec une énergie de gap élevée (4 à 6.2 eV) [1]. Il présente un ensemble de propriétés physico-chimique (on l'a détaillé précédemment). Ce qui en fait un candidat très intéressant pour des applications divers en optique, électronique et mécanique.

Le nitrure d'aluminium présente deux structures : zinc-blend de symétrie cubique ou wurtzite de symétrie hexagonal.

Dans ce chapitre nous allons présenter exclusivement les propriétés de la phase hexagonale car elle est la plus stable thermodynamiquement.

Les nanotubes de nitrure d'aluminium (AlNNT) ont des propriétés différentes par rapport au même matériau à l'échelle massive. Ils sont l'objet de nombreuses recherches, en raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulières et leurs applications dans l'électronique, l'optique et la biomédicale.

En outre, le dopage des nanotubes d'aluminium par des atomes étrangers peut être modifié totalement les propriétés et les applications de ces nanotubes. Dans ce chapitre nous allons présenter les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optoélectroniques du nitrure d'aluminium (AlN) à l'échelle massive (hAlN) et nanométrique (AlNNT).

IV. 2 DETAIL DE CALCUL

Nous avons utilisé la même méthode de calcul utilisée dans le chapitre précédent, en d'autre terme, les modèles considérés dans ce chapitre sont des modèles représentatifs de nitrure d'aluminium hexagonal (hAlN), de nanotube zig-zag (3.0)AlN et de nanotube armchaise (5.5)AlN. Chacun de ces modèles a trois formes : nanotube pristine (AlNNT non-

dopé), atome Al substitué Par un atome X (X= Cu, Ag et Au) (X-dopedAlNNT/Al) et atome N substitué par un atome X (X-dopedAlNNT/N).

Afin d'éviter toute interaction tube-tube, tous les calculs sont effectués pour la plus petite cellule unitaire orthogonale avec une distance tube-tube de 16 Å°.

IV. 3 LES PROPRIETES DE NITRURE DE GALLIUM A L'ECHELLE MASSIVE (hAlN) ET NANOMETRIQUE (AlNNT): ETUDE COMPARATIVE.

IV. 3. 1 Propriétés structurales

Le nitrure d'aluminium présente deux structures polytypes : zinc-blend de symétrie cubique, qui est un état métastables, ou wurtzite de symétrie hexagonal, qui est un état stable thermodynamiquement. Cette structure est formée d'un empilement de deux couches atomiques ABAB selon la direction [0001], qui convient à un polytype dit 2H.

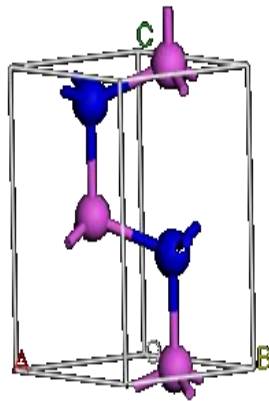


Figure IV. 1 : La structure cristalline de la cellule unitaire hexagonale d'AlN.

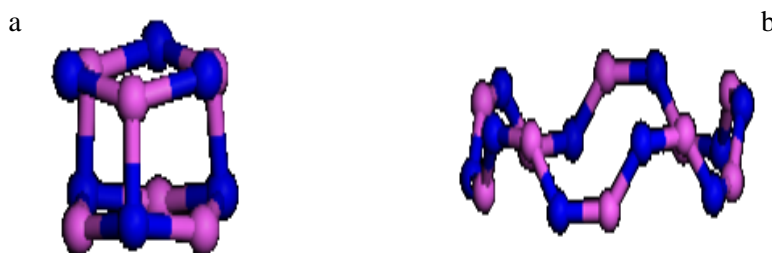


Figure IV. 2 : la maille élémentaire de pristine BNNT, (a) (3.0)AlNNT et (b) (5.5)AlNNT

Tout d'abord, la maille unitaire de hAlN et de pristine (3.0) et (5.5) AlNNT a été structurellement optimisée comme le montre dans les figures IV.1 et IV.2. Les paramètres de réseau d'équilibre calculés pour le hAlN sont rassemblés dans le tableau IV.1 et comparés avec les données expérimentales disponibles. On trouve que nos résultats sont en bon accord avec les données précédemment rapportées.

Tableau IV. 1 : Les paramètres de réseau d'équilibre pour le hAlN

Paramètres cristallins (Å°)	Cal.	Exp.
a, b	3.128	3.121 [2,3]
c	5.042	4.982 [2,3]
Al-N	1.914	1.90 [4]

Les longueurs de liaison Al-N de (3.0) et (5.5) AlNNT calculées sont illustrées dans les tableaux IV.1 et IV.2, ce qui est conforme aux valeurs précédemment rapportées [5-6-7].

Tableau IV. 2 : Les longueurs de liaison Al-N et le paramètre de maille c de (3.0) BNNT.

AlNNT	Al-N ₁ (Å)	Al-N ₂ (Å)	Al-N ₃ (Å)	C (Å)
(3,0)	1.869	1.921	1.864	4.320

Tableau IV. 3 : Les longueurs de liaison Al-N et le paramètre de maille c de (5.5) AlNNT.

AlNNT	Al-N (Å)	Al-N' (Å)	C (Å)
(5,5)	1.719	1.740	2.494

On remarque que, la longueur de liaison (Al-N) dans le cas massive (hAlN) est plus proche de la longueur de liaison dans le cas nanométrique (3.0) AlNNT, que celle dans le cas de (5.5) AlNNT

IV. 3. 2 Propriétés électroniques

Tout d'abord, les bandes de structures de hAlN, (3.0) et (5.5) AlNNT sont calculées (figures IV.3 et IV.4). La structure de bande calculée pour le hAlN (figure IV. 3) montre un

alignement direct entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Ceci implique que le hAlN est caractérisé par semi-conducteur à gap indirect de 4.025 eV. Nous avons répertorié nos résultats et quelques travaux expérimentaux et théoriques dans le tableau IV. 4.

Cette sous-estimation de notre gap avec la valeur expérimentale est due essentiellement aux approximations utilisées GGA qui est connue pour cette défaillance prédictive.

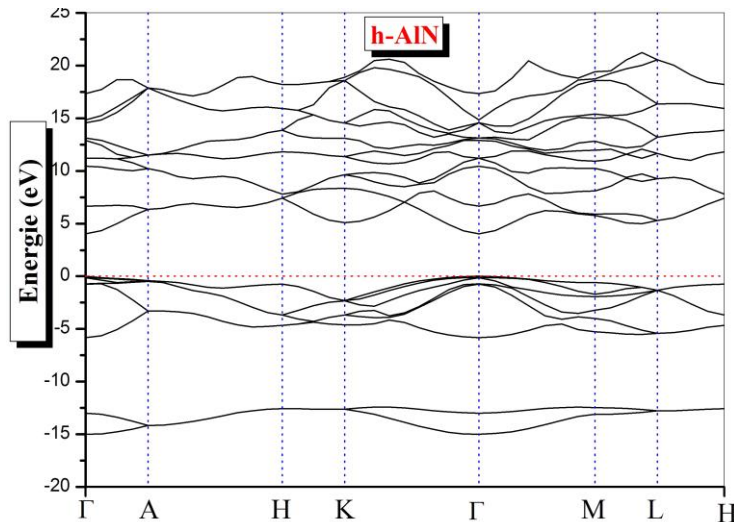


Figure IV. 3 : La structure de bandes calculée pour le hAlN.

Tableau IV. 4 : Résultats expérimentaux et théoriques de la valeur de la bande interdite (E_g) du hAlN.

E_g (eV)		
Cal.	Exp.	Theo.
	6.11[8]	4.24[10]
	6.28[9]	5.95[11]
4.025		6.05[10]
		6.13[12]
		6.19[13]

nous avons trouvé que la structure de bande de (3.0) et (5.5)AlNNT a un comportement semi-conducteur en raison de la valeur de la bande interdite ; gap indirect avec 2.072 eV pour le (3.0)AlNNT, et gap direct avec 0.272 eV pour le (5.5)AlNNT (figure IV.4), qui sont en bon accord avec les études précédentes [14]. On constate que la bande interdite de (3.0)AlNNT est plus grande que la bande interdite de (5.5)AlNNT.

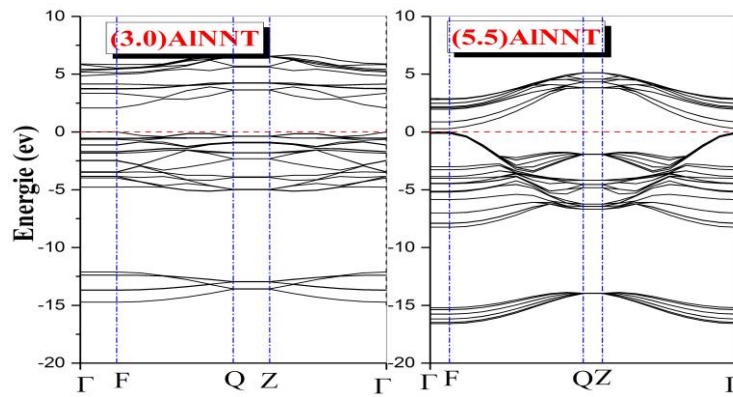


Figure IV. 4 : La structure de bandes calculée pour le (3.0)AlNNT et (5.5)AlNNT.

Les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) de hAlN sont illustrées dans la figure IV.5.

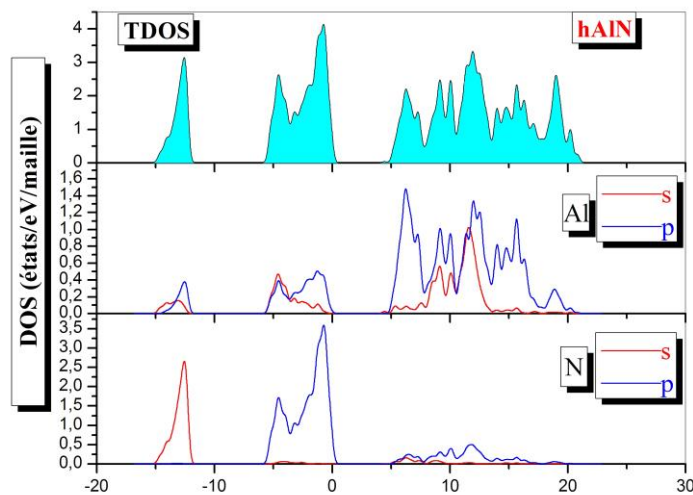


Figure IV. 5: Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour hAlN.

Nous pouvons distinguer que le hAlN a deux régions importantes de bande de valence (VB_1 , VB_2) et l'autre de la bande de conduction (CB). Dans la bande centré à -13 eV nous distinguons un pic, où il y a hybridation des états N-s et Al-p. la bande située autour de -4 eV nous distinguons 2 pic :pic 1 où il y a hybridation des états N-p, Al-s et Al-p, pic 2 où il y a hybridation des états N-p et Al-p.

On constate que, les valeurs de gap (E_g) pour tous les cas sont totalement différents.

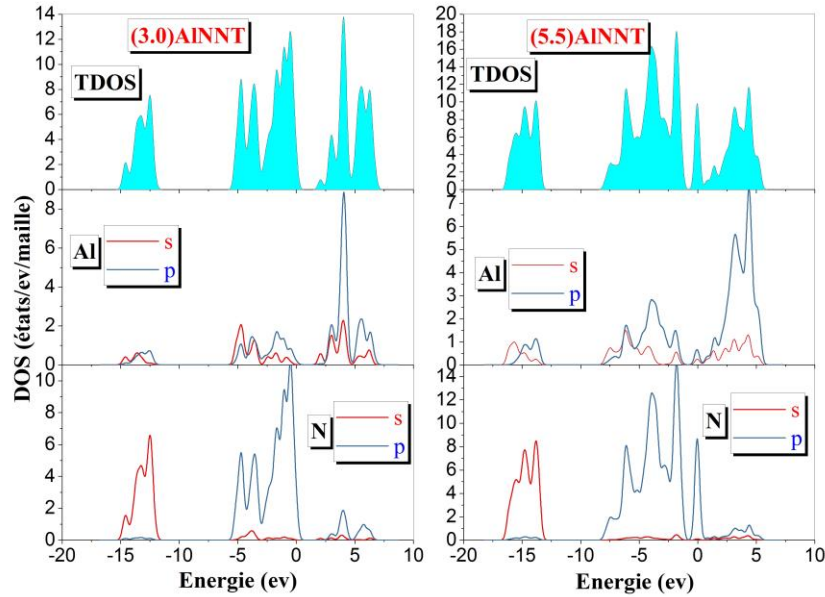


Figure IV. 6 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le (3.0)AlNNT et (5.5)AlNNT.

La figure IV. 6 montre la densité d'état total et partielle (TDOS et PDOS) pour les deux tubes non-dopés (3.0) et (5.5)AlNNT. On peut observer que les électrons s de l'atome N sont principalement localisés à -12 à -15eV, tandis que les électrons s de l'atome Al sont bien délocalisés, la bande de valence est contribué par les orbitales occupées p_z des atomes N, tandis que la bande de conductivité est contribué par les orbitales inoccupées p_z des atomes Al. il est due à la différence d'électronégativité entre l'atome N et l'atome Al [15].

De plus, nous avons calculé l'énergie totale (E_T) des nanotubes étudiés AlNNT, où ces paramètres seraient d'une grande importance pour l'évaluation de la stabilité du nanotube. Nous détectons que le (5.5)AlNNT est plus stable que le (3.0)AlNNT, car E_T de (5.5)AlNNT (-3276.346 eV) est inférieure à E_T de (3.0)AlNNT (-1969.746eV) où E_T diminue avec l'augmentation du diamètre de nanotube [16].

IV. 3. 3 Propriétés optoélectroniques

Dans ce travail, l'indice de réfraction n de hAln, (3.0) et (5.5)AlNNT a été estimé à l'aide de trois modèles empiriques que nous avons mentionnés précédemment.

Nos résultats de l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_0 sont présentés dans le tableau IV. 5.

Tableau III. 5 : l'indice de réfraction (n) et la constante diélectrique (ϵ_{∞}) de hAlN, (3.0) et (5.5)AlNNT par l'utilisation du trois modèles empiriques.

systems	n			ϵ_{∞}		
	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme
hAl	2.204	1.58	2.31	4.857	2.496	5.336
(3,0)AlNNT	2.602	2.799	2.679	6.770	7.834	7.177
(5,5)AlNNT	4.323	3.915	3.836	18.688	15.327	14.714

Il est clair que les valeurs de n et ϵ_{∞} diminuent avec l'augmentation du E_g , et diminuent de (3.0) à (5.5)AlNNT. On remarque que, l'indice de réfraction pour le cas (5.5)AlNNT est plus grand que les autres cas (hAlN et (3.0)AlNNT), et donc, l'énergie électrostatique sera élevée, qui peut être utilisée en photo-électrique. On note qu'aucun résultat théorique ou expérimentale des paramètres n et ϵ_{∞} est disponible, en effet nos résultats sont des résultats prédictifs.

IV. 4. LES PROPRIETES DE NANOTUBE DE NITRURE DE BORE DOPE (X-doped AlNNT)

IV. 4. 1. Propriétés structurales

Ensuite, deux substitutions possibles de l'atome X (X= Cu, Ag et Au) dans (3.0) et (5.5)AlNNT (soit l'atome d'aluminium, soit l'atome d'azote). La figure IV.7 montre le (3.0) et (5.5)AlNNT optimisé pour les deux configurations. Les paramètres, les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) sont illustrés dans les tableaux IV. 6 et IV.7.

Tableau IV. 6 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (3.0)AlNNT dans les sites Al et N (en Å°).

Cu-doped (3,0)AlNNT/Al				Cu-doped(3,0)AlNNT/N			
Cu-N ₁	Cu-N ₂	Cu-N ₃	C	Cu-Al ₁	Cu-Al ₂	Cu-Al ₃	C
1.971	2.054	1.971	4.320	1.761	1.838	1.839	667
Ag-doped (3,0)AlNNT/Al				Ag-doped (3,0)AlNNT/N			
Ag-N ₁	Ag-N ₂	Ag-N ₃	C	Ag-Al ₁	Ag-Al ₂	Ag-Al ₃	C
2.249	2.149	2.249	4.320	1.828	1.894	1.895	4.662
Au-doped (3,0)AlNNT/Al				Au-doped (3,0)AlNNT/N			
Au-N ₁	Au-N ₂	Au-N ₃	C	Au-Al ₁	Au-Al ₂	Au-Al ₃	C
2.223	2.252	2.223	4.703	1.703	1.970	1.970	4.320

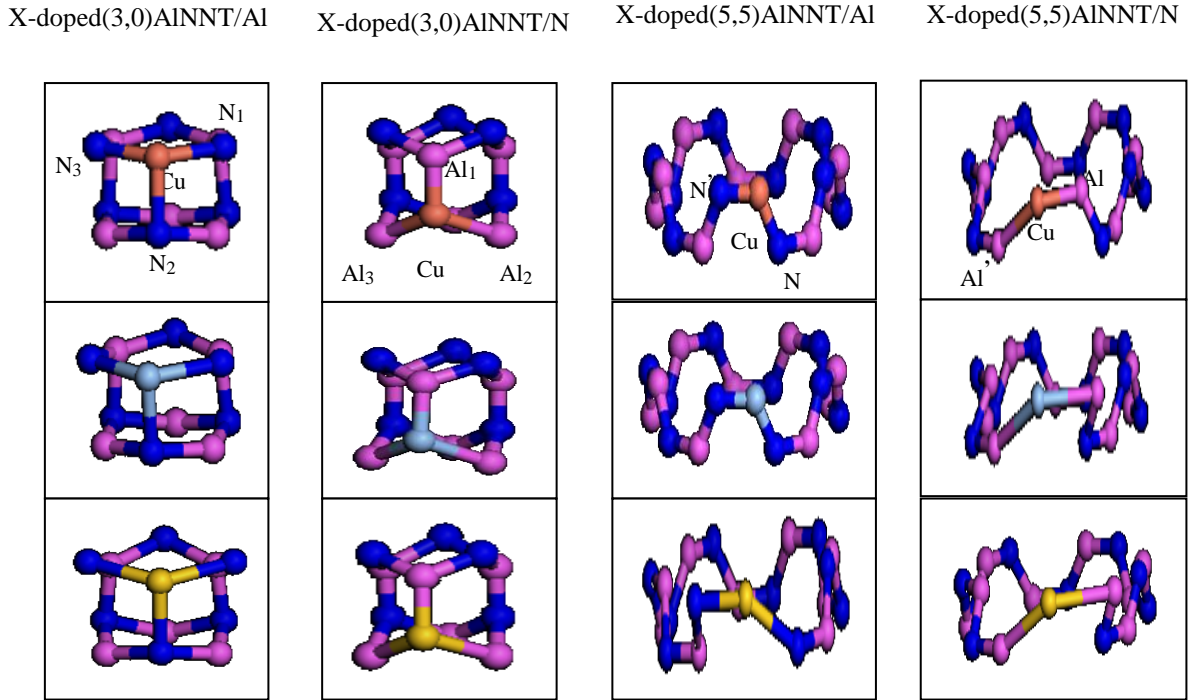


Figure IV. 7 : les mailles élémentaires optimisés de X-doped (3.0)AlNNT et X-doped (5.5)AlNNT dans les sites Al et N ; X= Cu, Ag et Au respectivement.

Tableau IV. 7 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (5.5)AlNNT dans les sites Al et N (en Å°).

Cu-doped (5,5)AlNNT/Al			Cu-doped (5,5)AlNNT/N		
Cu-N	Cu-N'	C	Cu-Al	Cu-Al'	C
1.439	1.429	2.494	2.466	2.862	2.494
Ag-doped (5,5)AlNNT/Al			Ag-doped (5,5)AlNNT/N		
Ag-N	Ag-N'	C	Ag-Al	Ag-Al'	C
1.439	1.489	2.494	3.216	3.305	2.494
Au-doped (5,5)AlNNT/Al			Au-doped (5,5)AlNNT/N		
Au-N	Au-N'	C	Au-Al	Au-Al'	C
2.873	2.528	2.494	3.063	2.788	2.494

De plus, on observe que pour le zig-zag (3.0)AlNNT, les longueurs de liaisons axiales de Cu et Au-doped (3.0)AlNNT/Al sont plus grandes que les longueurs de liaisons non-axiales, par ailleurs, les autres longueurs de liaison axiales X-N et X-B sont plus courtes que les longueurs de liaison non-axiales, en raison de la courbure du tube.

En outre, pour le cas X-doped (5.5) AlNNT, les longueurs de liaison X-N sont plus courtes que les longueurs de liaison X-Al.

IV. 4. 2 Propriétés électroniques

Ensuite, nous avons recalculé toutes les propriétés ci-dessus en substituant l'atome X dans les sites Al et N pour les deux tubes (3.0) et (5.5)AlNNT. Nous avons montré qu'il y a des résultats très excitants.

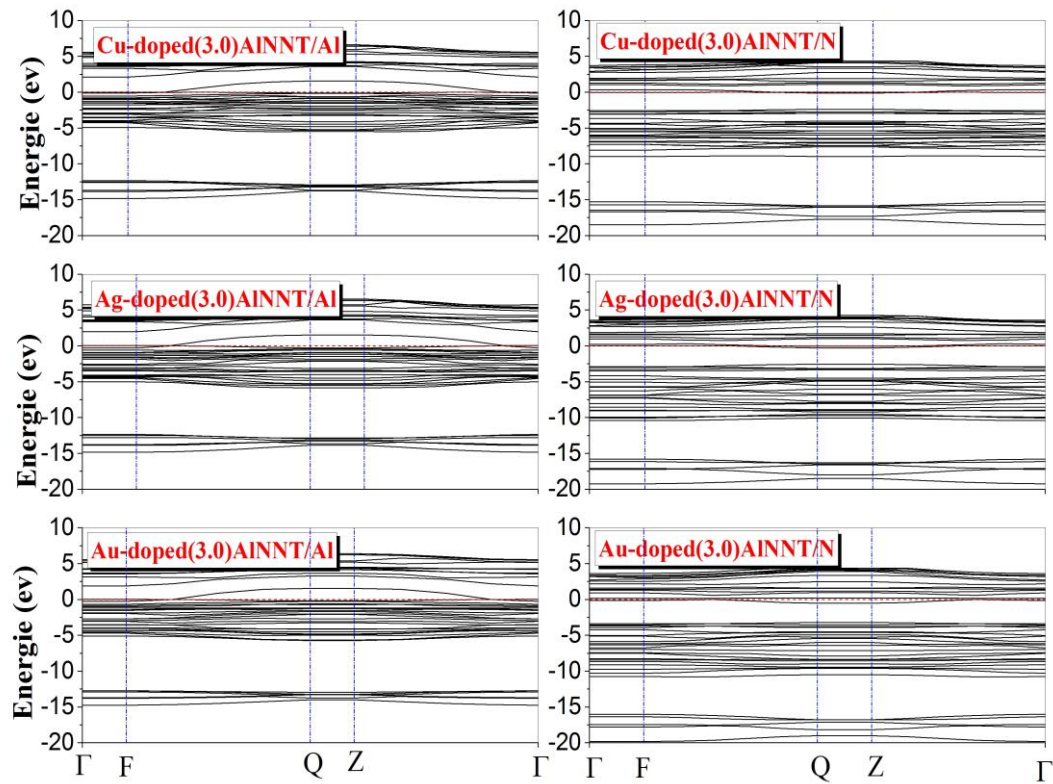


Figure IV. 8 : structures de bandes calculées de X-doped (3.0) ALNN dans les sites Al et N (X= Cu, Ag, Au).

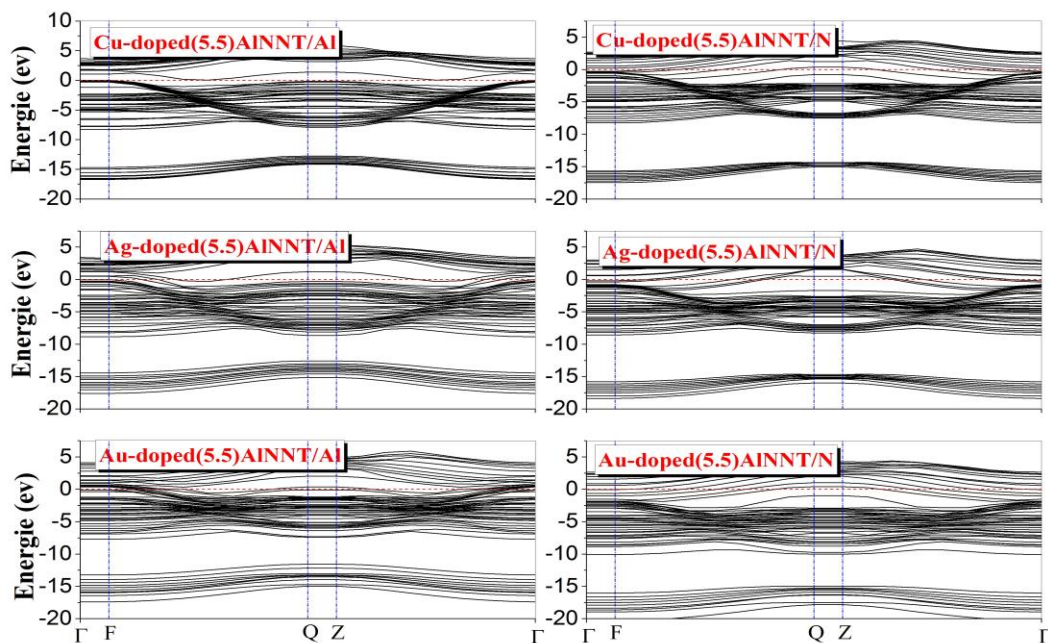


Figure IV. 9 : structures de bandes calculées de X-doped (5.5) AlNNT dans les sites Al et N (X= Cu, Ag, Au).

Les figure IV.8 et 9 montrent que tous les X-doped(3.0) et (5.5)AlNNT sont des semi-métaux.

Pour confirmer ces résultats, nous avons également calculé le DOS de tous les nanotubes comme indiqué aux figures IV. 10 et IV.11. Par la valeur de l'énergie totale E_T de tous les X-dopedAlNNT (tableau IV.8), nous avons observé que les X-doped (5.5) AlNNT sont plus stables que les X-doped (3.0) AlNNT, et le X-dopedAlNNT/Al est plus stable que le X-dopedAlNNT/N dans les deux cas. et le Cu-doped(5.5)AlNNT/Al est plus stable que les autre X-dopedAlNNT dans les sites Al et N.

Tableau III. 8 : l'énergie totale E_T et le gap d'énergie (E_g) de tous les systèmes X-dopedAlNNT

cas	systeme	E_g (eV)	E_T (eV)
pristine	(3,0)AlNNT	2.072	-1969.746
	(5,5)AlNNT	0.272	-3276.346
X-doped(3,0)AlNNT	Cu-doped(3,0)AlNNT/Al	0.001	-3386.961
	Cu-doped(3,0)AlNNT/N	0.02	-3153.714
	Ag-doped(3,0)AlNNT/Al	0.021	-2937.014
	Ag-doped(3,0)AlNNT/N	00	-2698.508
	Au-doped(3,0)AlNNT/Al	0.01	-2822.635
	Au-doped(3,0)AlNNT/N	0.146	-2573.347
X-doped(5,5)AlNNT	Cu-doped(5,5)AlNNT/Al	0.032	-4701.880
	Cu-doped(5,5)AlNNT/N	00	-4475.279
	Ag-doped(5,5)AlNNT/Al	00	-4249.652
	Ag-doped(5,5)AlNNT/N	0.041	-4018.121
	Au-doped(5,5)AlNNT/Al	0.022	-4118.769
	Au-doped(5,5)AlNNT/N	0.132	-3891.726

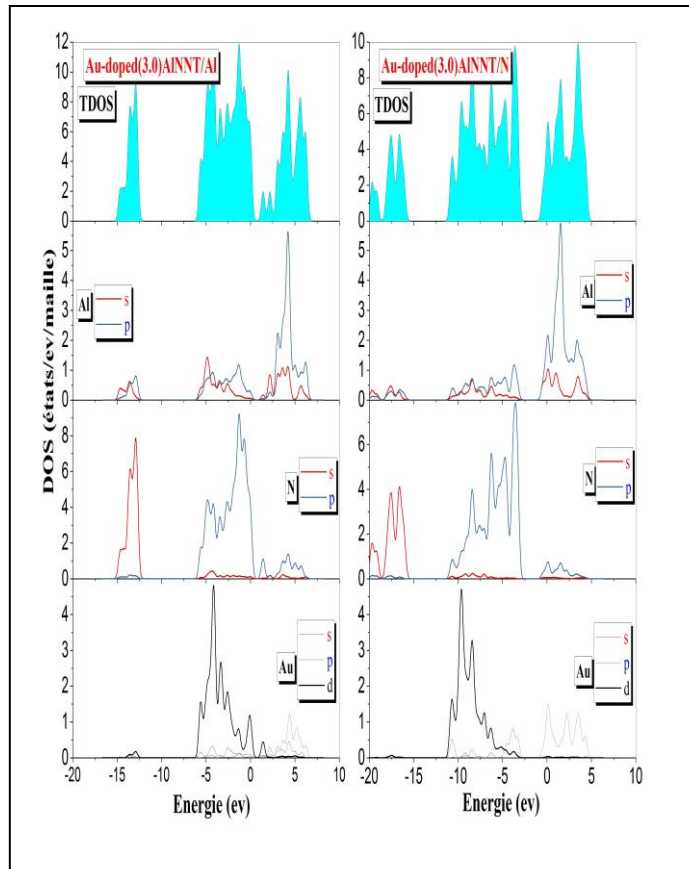
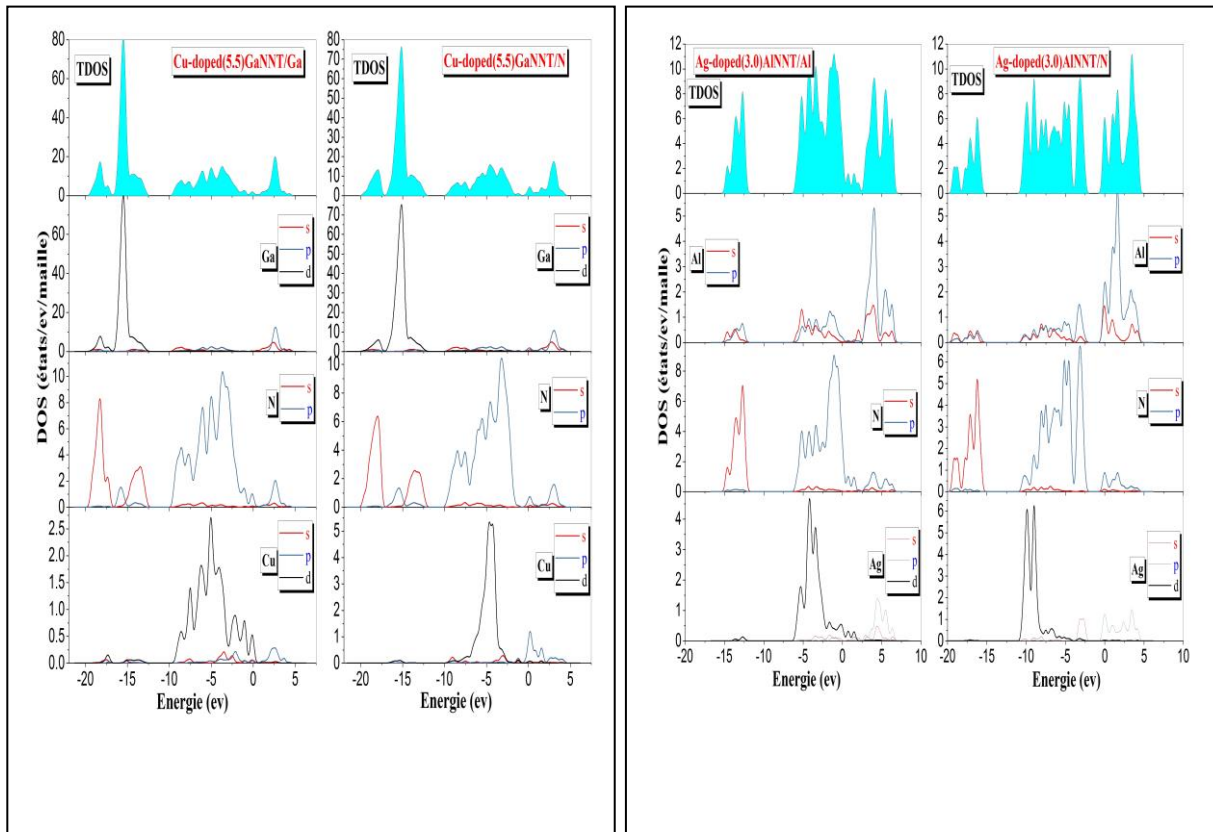


Figure IV. 10 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (3.0)AlNNT dans les sites Al et N.

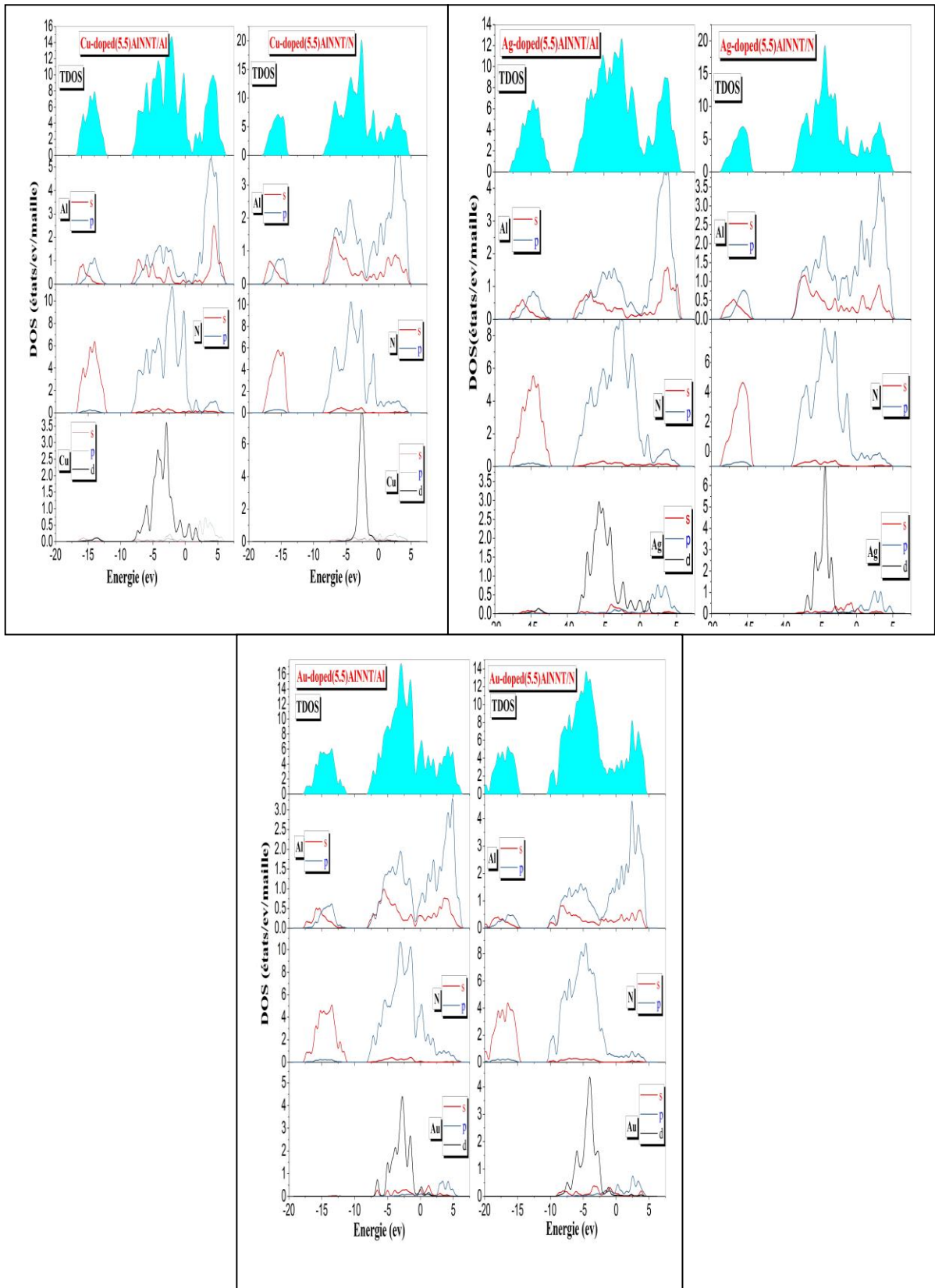


Figure IV. 11 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (5.5)AlNNT dans les sites Al et N.

IV. 4. 3 Propriétés magnétiques

Un aspect important des X-doped AlNNT est leur comportement magnétique pour leurs applications potentielles dans les dispositifs de stockage magnétique. En tenant compte la polarisation de spin, les moments magnétiques calculés des systèmes X-doped (3.0) et (5.5)AlNNT (μ_{tot}), atomes X (μ_X), atome d'aluminium (μ_{Al}) et les atomes d'azote (μ_{N}) sont tous illustrés dans le tableau IV.9.

Tout d'abord, nous constatons que les systèmes Cu et Au doped (3.0) et (5.5)AlNNT ont des moments magnétiques, cependant le Ag-doped (3.0) et (5.5)AlNNT ne montrent aucune magnétisation. Les moment magnétiques des X-doped (3.0) et (5.5)AlNNT sont provenir de l'induction des atomes X, car les états fondamentaux du AlNNT non-dopé sont non-magnétiques. Les moments magnétiques totales sont proche de 1, 0, $2\mu_B$ pour Cu, Ag, Au-doped (3.0) et (5.5)AlNNT respectivement dans les sites Al ou N, ce qui est très proche des configurations d'atomes X. pour Cu^{2+} ($3d^9$), Ag^+ ($4d^{10}$) et Au^{3+} ($5d^8$), il y a 1, 0 et

Tableau IV. 9 : les moments magnétiques calculés des systèmes X-doped (3.0) et (5.5)AlNNT (μ_{tot}), atomes X (μ_X), atome d'aluminium (μ_{Al}) et les atomes d'azote (μ_{N}) (en unité de μ_B).

	Al site				N site			
	μ_{Al}	μ_{N}	μ_X	μ_{total}	μ_{Al}	μ_{N}	μ_X	μ_{total}
X-doped(3,0)								
Cu	-0.15	0.9	0.25	1	0.24	0.02	0.72	0.98
Ag	0	0.01	-0.01	0	0	0	0	0
Au	-0.13	1.71	0.44	2.02	0.92	0.15	0.93	2
X-doped(5,5)								
Cu	-0.05	0.88	0.17	1	0.74	0.05	0.2	0.99
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0
Au	-0.06	1.69	0.40	2.03	1.73	0	0.27	2

2 électrons impairs de valence respectivement. Deuxièmement, pour le cas X-dopedAlNNT/Al, le moment magnétique principal provient des atomes N voisins de l'atome X, tandis que l'atome X fournit une valeur de moment magnétique et les atomes Al contribue un petit moment magnétique. Après le dopage le transfert de charge entre les atomes entraîne la contribution du moment magnétique total.

Pour le cas X-dopedAlNNT/N, le moment magnétique principal du X-doped (5.5)AlNNT provient des atomes Al, N et X. Ces différents moments magnétiques sont obtenus pour

différents sites de dopage même pour le même atome X, en raison de différentes restrictions de la surface du tube [17].

IV. 4. 4 Propriétés optoélectroniques

l'indice de réfraction n de X-doped (3.0) et (5.5)AlNNT a été estimé à l'aide de trois modèles empiriques qui nous avons mentionnés précédemment.

Nos résultats de l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_{∞} sont présentés dans le tableau IV. 10.

Il est clair que les valeurs de n et ϵ_{∞} de tous les systèmes diminuent avec l'augmentation du gap d'énergie (E_g), et diminuent de X-dopedAlNNT/Al à X-dopedAlNNT/N, car le gap d'énergie diminue dans les deux cas respectivement.

Tableau IV. 10 : l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_{∞} pour tous les systèmes.

systems	n			ϵ_{∞}		
	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme
X-doped(3,0)AlNNT						
Cu/Al	17.556	4.083	4.121	308.220	16.673	16.990
Cu/N	8.301	4.071	4.100	68.920	16.577	16.813
Ag/Al	8.201	4.070	4.099	67.259	16.572	16.804
Ag/N	/	/	/	/	/	/
Au/Al	9.872	4.077	4.111	97.467	16.628	16.906
Au/N	5.050	3.993	3.963	25.508	15.947	15.709
X-doped(5,5)AlNNT						
Cu/Al	7.381	4.064	4.086	54.486	16.517	16.703
Cu/N	/	/	/	/	/	/
Ag/Al	/	/	/	/	/	/
Ag/N	6.938	4.058	4.076	48.135	16.472	16.620
Au/Al	8.106	4.070	4.098	65.712	16.567	16.794
Au/N	5.189	4.002	3.979	26.929	16.022	15.834

On note qu'aucune résultat théorique ou expérimentale des paramètres n et ϵ_{∞} ne sont pas disponibles. En effet, nos résultats sont des résultats prédictifs.

IV. 5. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optoélectroniques de nitrure d'aluminium en deux cas : à l'échelle massif et à l'échelle nanométrique.

A l'échelle massif nous avons étudié les propriétés de nitrure d'aluminium hexagonal (hAlN), et à l'échelle nanométrique nous avons étudié les propriétés de deux types de nanotube d'aluminium (AlNNT) : le zigzag (3.0)AlNNT et l'armchaire (5.5)AlNNT dans le cas non-dopé (AlNNTpristine) et le cas dopé de différents sites (N ou Al) (X-dopedAlNNT/N ou Al), avec ; X= Cu, Ag et Au, en utilisant le calcul DFT.

Nos paramètres structurels calculés sont en bon accord avec les résultats disponibles. Il a été démontré que les structures et les longueurs de liaison à l'échelle massive sont différentes à celle de l'échelle nanométrique, et dans le cas de X-dopedAlNNT, le dopage par l'atome X induit à une déformation du nanotube AlNNT.

Les structures de bande calculées montrent que le hAlN et le (3.0), (5.5)AlNNT sont des semi-conducteurs avec des valeurs de gap d'énergie différents. De plus nous avons observé que tous les systèmes dopés X-dopedAlNNT sont des semi-métaux.

Grace à l'énergie total (E_T) calculé de tous les X-dopedAlNNT, nous avons observé que les X-doped (5.5)AlNNT sont plus stables que les X-doped (3.0)AlNNT, et le X-dopedAlNNT/Al est plus stable que le X-doped AlNNT/N pour les deux cas.

Le dopage du AlNNT avec les atomes Cu et Au peut induire une magnétisation. Cependant, le Ag-dopedAlNNT ne donne aucune magnétisation.

L'indice de réfraction (n) du hAlN, AlNNT non-dopé et X-dopedAlNNT a été estimé à l'aide de différents modèles empiriques qui sont liés à E_g calculé précédemment. Nous constatons que les valeurs de n et ϵ_∞ de tous les systèmes diminuent avec l'augmentation du gap d'énergie.

REFERENCES

- [1] Vispute, R. D., Narayan, J. & Budai, J. D, Thin Solid Films 299, 94–103, 1997.
- [2] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys., 94 :3675–3696, 2003.
- [3] Z. Jiao, S.-H. Ma et J.-F. Yang, Solid State Sciences 13,331, 2011.
- [4] K. Shimada, T. Sota et K. Suzuki, J. Appl. Phys. 84,4951, 1998.
- [5] S. Yasar et al. Solid State Sciences, 110 106448, 2020.
- [6] S. Hou et al. / physica E 27 45-50, 2005.
- [7] D. Zhang, R.Q. Zhang / Chemical Physics Letters 371 426–432, 2003.
- [8] J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, P. Carrier et S.-F. Wei, Appl. Phys. Lett. 83, 5163, 2003.
- [9] P. B. Perry et R. F. Rutz, Appl. Phys. Lett. 33, 319, 1978.
- [10] A. Bakhtatou et A. Meddour, pssb 253,442, 2016.
- [11] F. Bechstedt, K. Seino, P. H. Hahn et W. G. Schmidt, Phys. Rev. B 72,245114, 2005.
- [12] A. Riefer,, F. Fuchs, C. Rodl, A. Schleife, F. Bechstedt et R. Goldhahn, Phys. Rev. B 84,075218, 2011.
- [13] A. Punya et W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B 85, 195147, 2012.
- [14] Z. Zhen et al. Nanotechnology, 18 (42) : 424023-424030, 2007.
- [15] J.A. Jean, McGraw-Hill Book Co., New York, 1999.
- [16] M. H. Mohammed, F. N. Ajeel, A. M. Khudhar, Physica E, 88, 1-5, 2017.
- [17] Y. Xie, J.-M. Zhang, Computational and Theoretical Chemistry 976, 215–220, 2011.

Chapitre V

**Etude des propriétés des nitrures
de gallium (GaN) à l'échelle
massif et nanométrique**

Chapitre V

Etude des propriétés des nitrures de gallium (GaN) à l'échelle massif et nanométrique

V. 1 INTRODUCTION

Le nitrure de gallium est un semi-conducteur III-V, montrant une grande largeur de bande interdite (3,39eV) il possède des propriétés physiques qui le place en excellente position pour un ensemble d'applications en particulier en optique, électronique, mécanique et optoélectronique.

Le nitrure de gallium se présente sous deux formes cristallines différentes : le polytype thermodynamiquement stable est la phase hexagonale (structure wurtzite : hGaN), et le polytype cubique (structure zinc-blend : cGaN). Dans ce chapitre nous étudierons exclusivement les propriétés de la phase hexagonale.

Les nanotubes de GaN ont des propriétés différentes par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle massive. Comme il est indiqué par les études théoriques, les nanotubes GaN ont beaucoup de propriétés intéressants en raison de leurs structures spéciales, et seraient des candidats potentiels pour les applications dans les capteurs moléculaires [1], l'optoélectronique [2], l'électronique [3], stockage de l'hydrogène [4] et semi-conducteurs spintroniques [5].

En outre, le dopage par des atomes étrangers peut être modifié totalement les propriétés et les applications des nanotubes de GaN. Dans ce chapitre, nous allons présenter les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optoélectroniques de h-GaN, des nanotubes de GaN et des nanotubes de GaN dopées.

V. 2 DETZILS DE CALCUL

Nous avons utilisé la même méthode de calcul utilisée dans le chapitre précédent, en d'autre terme, les modèles considérés dans ce chapitre sont des modèles représentatifs de nitrure d'aluminium hexagonal (hGaN), de nanotube zig-zag (3.0)GaN et de nanotubearmchaire (5.5)GaN. Chacun de ces modèles a trois formes : nanotube pristine

(GaNNT non-dopé), atome Ga substitué Par un atome X (X= Cu, Ag et Au) (X-dopedGaNNT/Ga) et atome N substitué par un atome X (X-dopedGaNNT/N).

Afin d'éviter toute interaction tube-tube, tous les calculs sont effectués pour la plus petite cellule unitaire orthogonale avec une distance tube-tube de 16 Å°.

V. 3. LES PROPRIETES DE NITRURE DE GALLIUM A L'ECHELLE MASSIVE (hGaN) ET NANOMETRIQUE (GaNNT): ETUDE COMPARATIVE.

V. 3. 1. Propriétés structurales

Le nitrure de gallium se présente sous deux formes cristallines différentes : le polytype cubique (structure zinc-blend : cGaN), est le polytype thermodynamiquement stable hexagonale (structure wurtzite : hGaN). Cette structure est formée d'un empilement de deux couches atomiques ABAB selon la direction [0001] (figure V. 1), qui convient à un polytype dit 2H.

la maille unitaire de hGaN, (3.0) et (5.5)GaNNT a été structurellement optimisée comme le montre dans les figures V.1 et 2.

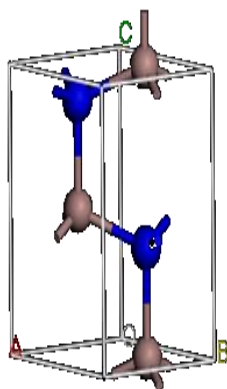


Figure V. 1 : La structure cristalline de la cellule unitaire hexagonale de GaN.



Figure V. 2 : la maille élémentaire de : (a) (3.0)GaNNT et (b) (5.5)GaNNT

Les paramètres de réseau d'équilibre calculés (a, b, c et Ga-N) pour le hGaN, (3.0) et (5.5)GaNNT sont rassemblés dans les tableaux III.1, III.2 et III.3 comparés avec les

données expérimentales disponibles. Les longueurs de liaison Ga-N calculées pour le (3.0) et (5.5)GaNNT sont en bon accord avec celle de littératures [6-8].

Tableau V. 1 : Les paramètres de réseau d'équilibre pour le hGaN

Paramètres cristallins (Å°)	Cal.	Exp.
a, b	3.244	3.189 [9,10]
c	5.296	5.185 [9,10]
Al-N	1.996	1.99 [11]

Tableau V. 2 : Les longueurs de liaison Ga-N et le paramètre de maille c de (3.0)GaNNT.

GaNNT	Ga-N ₁ (Å)	Ga-N ₂ (Å)	Ga-N ₃ (Å)	C (Å)
(3,0)	1.949	1.890	1.947	5,125

Tableau V. 5 : Les longueurs de liaison Ga-N et le paramètre de maille c de (5.5)GaNNT.

GaNNT	Ga-N(Å)	Ga-N'(Å)	C (Å)
(5,5)	1.891	1.920	3,188

On remarque que, les longueurs de liaisons Ga-N pour les trois cas sont plus proches.

V. 3. 2 Propriétés électroniques

La structure de bande calculée pour le hGaN (figure V. 3) montre que le hGaN est un semi-conducteur à gap direct de 1.515 eV. On note que, de nombreux calculs théoriques du E_g de nitrure de gallium (hGaN) aient été rapportés dans la littérature, des divergences évidentes existent non seulement entre les résultats des différentes calculs, mais aussi entre les valeurs théoriques et expérimentaux. Des calculs ab-initio utilisant l'approximation GGA ont trouvé des valeurs de E_g encore plus petites, allant de 1.68 eV à 1.95 eV [12-14]. Nous avons répertorié nos résultats et quelques travaux expérimentaux et théoriques dans le tableau V. 4.

nous avons trouvés que la structure de bande de (3.0) et (5.5)GaNNT ont un comportement semi-conducteur en raison de la valeur de la bande interdite ; gap direct avec 0.689 eV pour le (3.0)GaNNT, et gap indirect avec 1.737 eV pour le (5.5)GaNNT (figure V.4), qui sont en bon accord avec les études précédents [6,15]. On constate que la bande interdite de (5.5)GaNNT est plus grande que la bande interdite de (3.0)GaNNT.

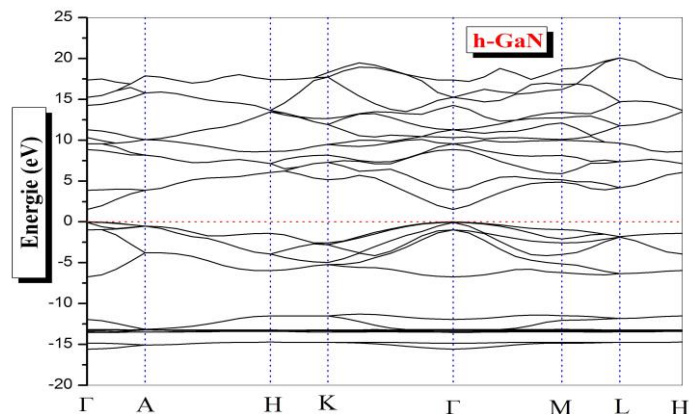


Figure V. 3 : La structure de bandes calculée pour le hGaN.

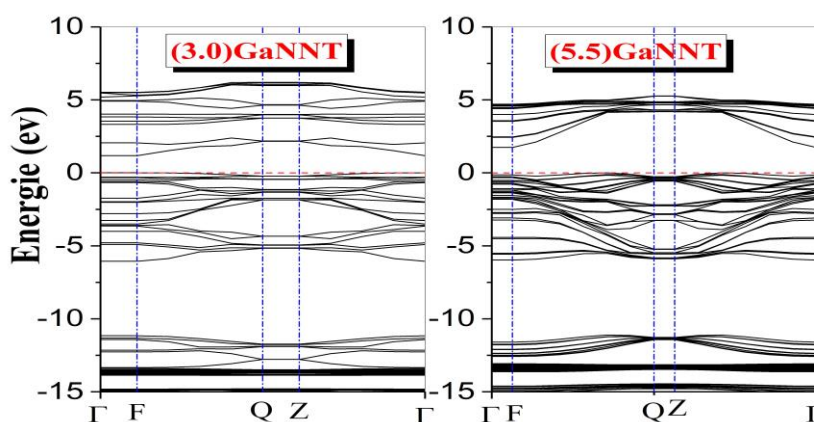


Figure V. 4 : La structure de bandes calculée pour le (3.0)GaNNT et (5.5)GaNNT.

Tableau V. 4 : Résultats expérimentaux et théoriques de la valeur de la bande interdite (E_g) du hGaN.

E_g (ev)	Exp.	Theo.
Cal.		
	3.26[20]	1.51[16,17]
	3.39[21]	1.68[12-14]
1.515	3.41[22]	1.95[12-14]
		3.38[18]
		3.9[19]

Les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) de hGaN sont illustrées dans la figure V.5 . Nous pouvons distinguer que le hGaN a deux régions importantes de bande de valence (VB_1 , VB_2) et l'autre de la bande de conduction (CB). Dans la bande centré entre -10 à -16 eV, nous distinguons 3 pics : pic 1 où il y a hybridation des états N-s et Ga-d, pic 2 où il y a hybridation des états N-p et Ga-d et pic 3 où il y a hybridation des états N-s et Ga-d.

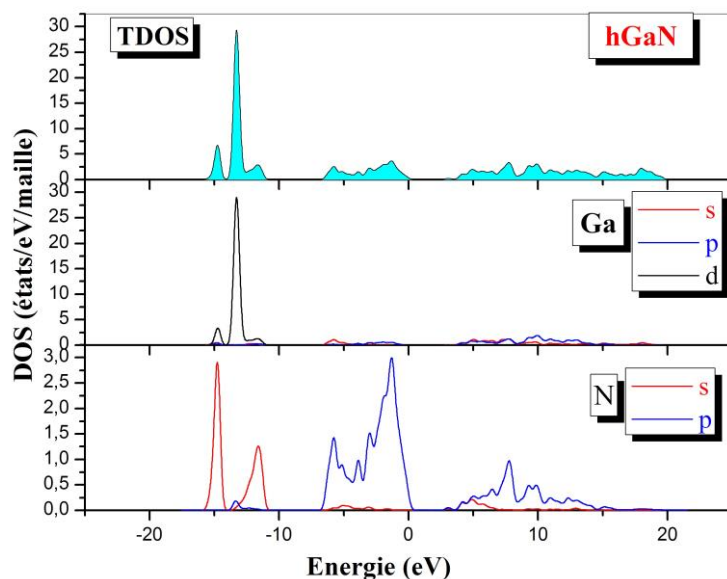


Figure V. 5 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour hGaN.

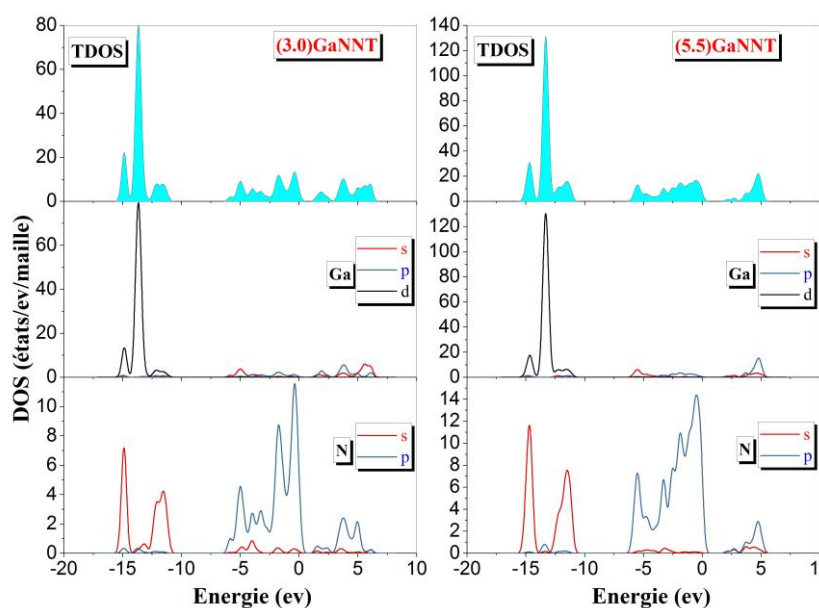


Figure V. 6 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le (3.0)GaNT et (5.5)GaNT.

Nous avons également calculé la densité électronique d'état des deux tubes. La figure V. 6 montre la densité d'état total et partielle (TDOS et PDOS) pour les deux tubes non-dopés (3.0) et (5.5)GaNT. On peut observer que les électrons s de l'atome N sont principalement localisés à -10 à -17eV, tandis que les électrons s de l'atome Ga sont bien délocalisés. La bande de valence est contribué par les orbitales occupées p_z des atomes N, tandis que la bande de conductivité est contribué par les orbitales inoccupées p_z des atomes N.

On constate que, la valeur du gap (E_g) pour le hGaN est plus proche de celle de (5.5)GaNNT que de (3.0)GaNNT.

De plus, nous avons calculés l'énergie totale (E_T) de tous les nanotubes étudiés GaNNT, où ces paramètres seraient d'une grande importance pour l'évaluation de la stabilité du nanotube. Nous détectons que le (5.5)GaNNT est plus stable que le (3.0)GaNNT, car E_T de (5.5)GaNNT (-3276.346 eV) est inférieure à E_T de (3.0)GaNNT (-1969.746eV) où E_T diminue avec l'augmentation du diamètre de nanotube [23].

V. 3. 3 Propriétés optoélectroniques

La corrélation entre les deux importants paramètres physiques à savoir le gap d'énergie et l'indice de réfraction qui caractérise le comportement électronique et optique respectivement, utilisé pour les applications optoélectroniques des matériaux semi-conducteurs.

Dans ce travail, l'indice de réfraction n de hGaN, (3.0) et (5.5)GaNNT a été estimé à l'aide de trois modèles empiriques qui nous avons mentionnés précédemment. La constante diélectrique à haute fréquence (ϵ_∞) peut être calculée à l'aide de la relation : $\epsilon_\infty = n^2$

Nos résultats de l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_∞ sont présentés dans le tableau V. 5.

Tableau V. 5 : l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_∞ pour tous les systemes.

systems	n			ϵ_∞		
	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme
hGaN	2.814	3.144	2.942	7.918	9.889	8.656
(3,0)GaNNT	3.426	3.656	3.473	11.742	13.372	12.062
(5,5)GaNNT	2.719	3.007	2.830	7.395	9.042	8.009

Il est clair que les valeurs de n et ϵ_∞ diminuent avec l'augmentation du E_g , et diminuent de (3.0) à (5.5)GaNNT. On remarque que, l'indice de réfraction pour le cas (3.0)GaNNT est plus grand que les autres cas (hGaN et (5.5)GaNNT), et donc, l'énergie électrostatique sera élevée, qui peut être utilisée en photo-électrique. On note qu'aucun résultat théorique ou expérimentale des paramètres n et ϵ_∞ est disponible, en effet nos résultats sont des résultats prédictifs.

V. 4. LES PROPRIETES DE NANOTUBE DE NITRURE DE GALLIUM DOPE (X-doped GaNNT)

V. 4. 1. Propriétés structurales

Ensuite, deux substitutions possibles de l'atome X (X= Cu, Ag et Au) dans (3.0) et (5.5)GaNNT (soit l'atome de gallium, soit l'atome d'azote). La figure V.7 montre le (3.0) et (5.5)GaNNT optimisé pour les deux configurations. Les paramètres, les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) sont illustrés dans les tableaux V. 6 et V.7.

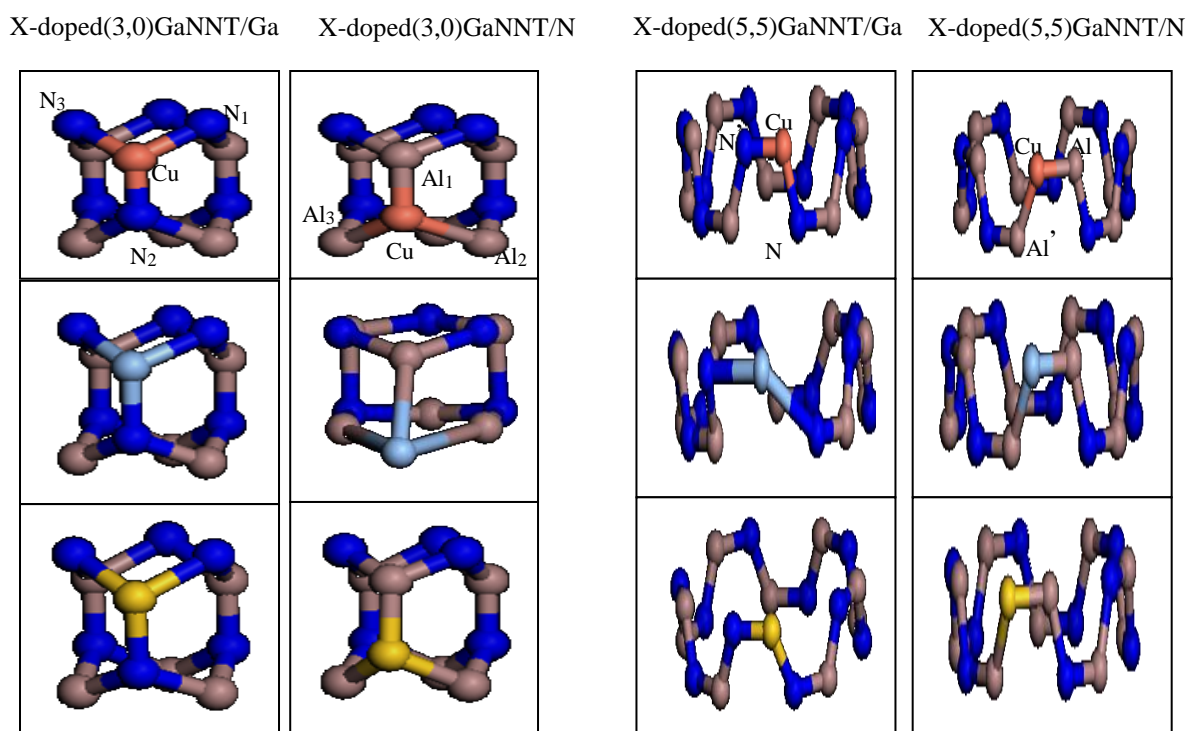


Figure V. 7 : les mailles élémentaires optimisés de X-doped (3,0)GaNNT et X-doped (5,5)GaNNT dans les sites Ga et N ; X= Cu, Ag et Au respectivement.

Tableau V. 6 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (3,0)GaNNT dans les sites Ga et N (en Å°).

Cu-doped (3,0)GaNNT/Ga				Cu-doped(3,0)GaNNT/N			
Cu-N ₁	Cu-N ₂	Cu-N ₃	C	Cu-Ga ₁	Cu-Ga ₂	Cu-Ga ₃	C
1.540	1.484	1.540	4,506	1.658	1.702	1.702	4,614
Ag-doped (3,0)GaNNT/Ga				Ag-doped (3,0)GaNNT/N			
Ag-N ₁	Ag-N ₂	Ag-N ₃	C	Ag-Ga ₁	Ag-Ga ₂	Ag-Ga ₃	C
1.769	1.752	1.769	4,707	2.761	3.243	3.244	4,320
Au-doped (3,0)GaNNT/Ga				Au-doped (3,0)GaNNT/N			
Au-N ₁	Au-N ₂	Au-N ₃	C	Au-Ga ₁	Au-Ga ₂	Au-Ga ₃	C
1.779	1.762	1.779	4,735	1.726	1.637	1.637	4,566

Après l'optimisation de la géométrie, on peut voir qu'en dopant l'atome X, les nanotubes de GaN sont déformés et leurs longueurs de liaison sont modifiées, parce que le rayon atomique de l'atome dopé X est plus grand que le rayon atomique de l'azote et de gallium.

Tableau V. 7 : les longueurs de liaison et la constante de la maille unitaire (c) de X-doped (3.0)GaNNT dans les sites Ga et N (en Å°).

Cu-dpoed (5,5)GaNNT/Ga			Cu-dpoed (5,5)GaNNT/N		
Cu-N	Cu-N'	C	Cu-Ga	Cu-Ga'	C
1.649	1.718	3,030	1.838	1.827	2.494
Ag-dpoed (5,5)GaNNT/Ga			Ag-dpoed (5,5)GaNNT/N		
Ag-N	Ag-N'	C	Ag-Ga	Ag-Ga'	C
2.934	2.735	2,494	1.857	1.904	2,977
Au-dpoed (5,5)GaNNT/Ga			Au-dpoed(5,5)GaNNT/N		
Au-N	Au-N'	C	Au-Ga	Au-Ga'	C
1.683	1.666	2,843	1.864	1.911	2,954

De plus, on observe que pour le zig-zag (3.0)GaNNT, les longueurs de liaisons axiales X-N et X-Ga sont plus courtes que les longueurs de liaisons non-axiales, sauf, le cas Au-doped (5.5)GaNNT/N, on note l'inverse. En raison de la courbure du tube. En outre, pour le cas X-doped (5.5) GaNNT, les longueurs de liaison X-Ga sont plus courtes que les longueurs de liaison X-N, sauf le cas Ag-doped (5.5)GaNNT.

V. 4. 2 Propriétés électroniques

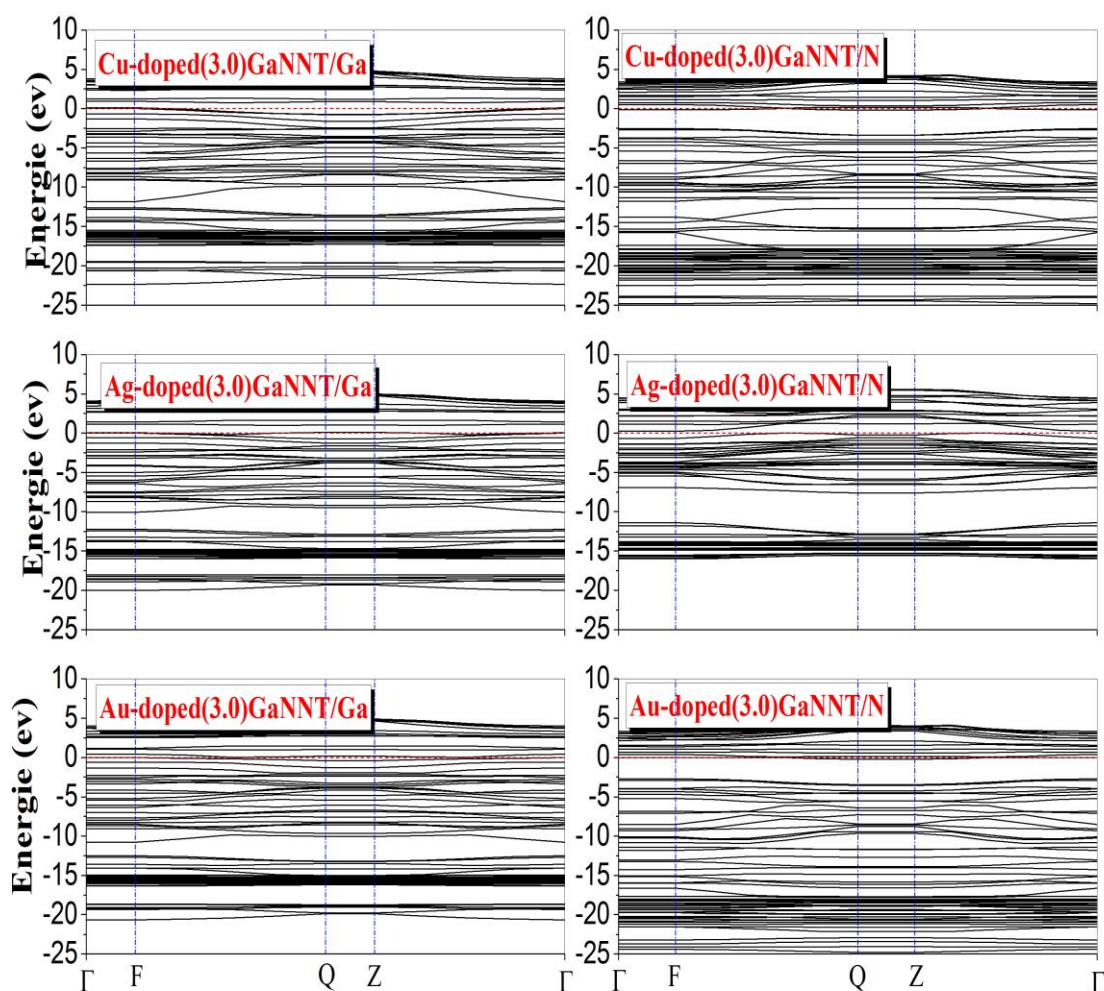
Ensuite, nous avons recalculés toutes les propriétés ci-dessus en substituant l'atome X dans les sites Ga et N pour les deux tubes (3.0) et (5.5)GaNNT. Nous avons montré qu'il y a des résultats très excitants.

Les figures V. 8 et 9 montrent que tous les X-doped(3.0) et (5.5)GaNNT sont des semi-métaux.

Pour confirmer ces résultats, nous avons également calculé le DOS de tous les nanotubes comme indiqué aux figures V. 10 et V.11. Par la valeur de l'énergie totale E_T de tous les X-dopedGaNNT (tableau III.8), nous avons observé que X-doped (5.5) GaNNT sont plus stables que les X-doped (3.0) GaNNT, et le X-dopedGaNNT/N est plus stable que le X-dopedGaNNT/Ga dans les deux cas. et le Cu-doped (5.5) GaNNT/N est plus stable que les autre X-dopedGaNNT dans les sites Ga et N.

Tableau V. 8 : l'énergie totale E_T et le gap d'énergie (E_g) de tous les systèmes X-doped GaNNT

cas	systeme	E_g (eV)	E_T (eV)
pristine	(3,0)GaNNT	0.689	-13938.977
	(5,5)GaNNT	1.737	-23240.152
X-doped(3,0)GaNNT	Cu-doped(3,0)GaNNT/Ga	00	-13317.154
	Cu-doped(3,0)GaNNT/N	00	-15096.933
	Ag-doped(3,0)GaNNT/Ga	00	-12888.351
	Ag-doped(3,0)GaNNT/N	0.260	-14697.084
	Au-doped(3,0)GaNNT/Ga	0.034	-12768.524
	Au-doped(3,0)GaNNT/N	0.010	-14484.479
X-doped(5,5)GaNNT	Cu-doped(5,5)GaNNT/Ga	00	-22648.747
	Cu-doped(5,5)GaNNT/N	00	-24422.853
	Ag-doped(5,5)GaNNT/Ga	00	-22169.111
	Ag-doped(5,5)GaNNT/N	00	-23968.421
	Au-doped(5,5)GaNNT/Ga	00	-22056.576
	Au-doped(5,5)GaNNT/N	00	-23851.474

Figure V. 8 : structures de bandes calculées de X-doped (3,0)GaNNT dans les sites Ga et N ($X = \text{Cu, Ag, Au}$).

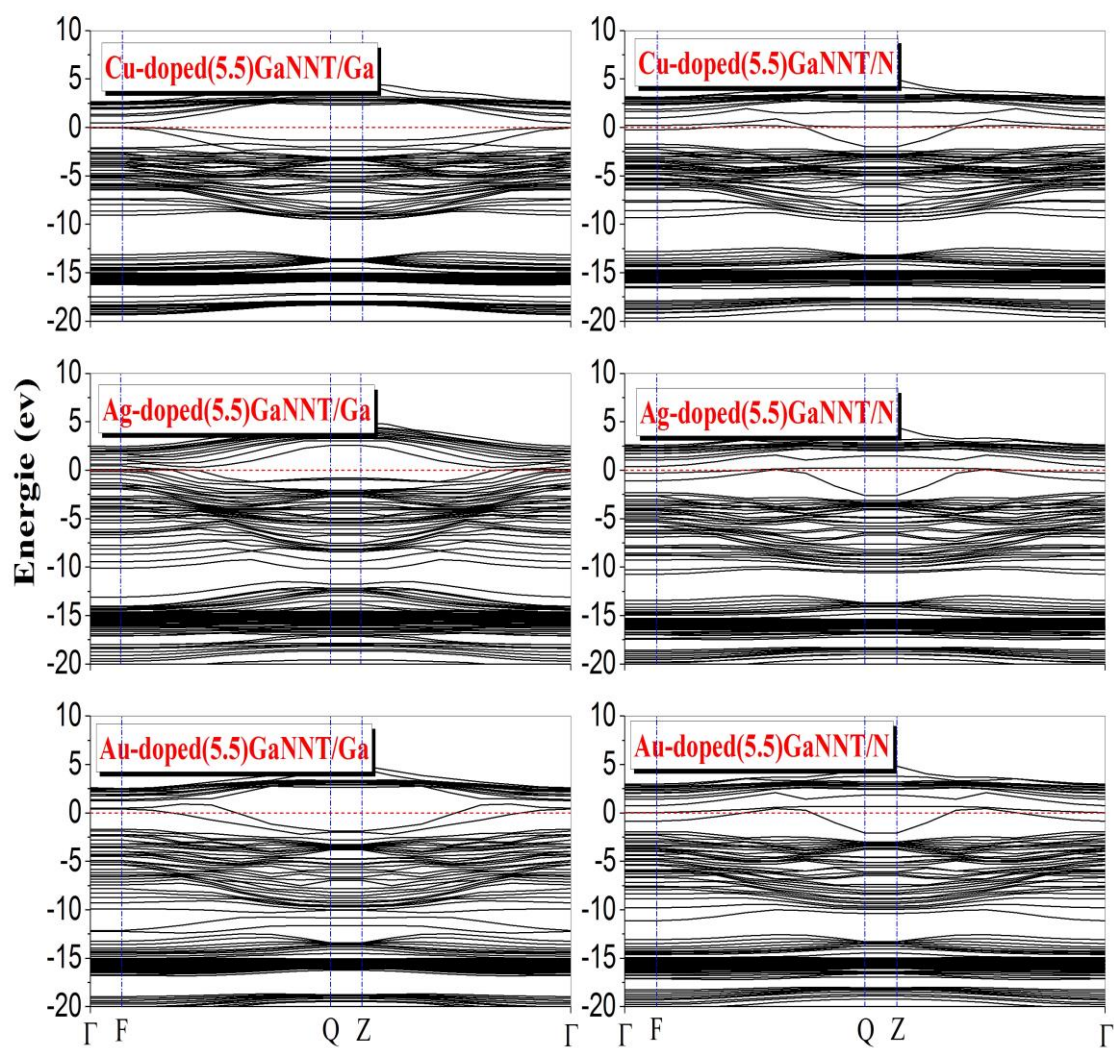


Figure V. 9 : structures de bandes calculées de X-doped (5.5)GaNNT dans les sites Ga et N (X= Cu, Ag, Au).

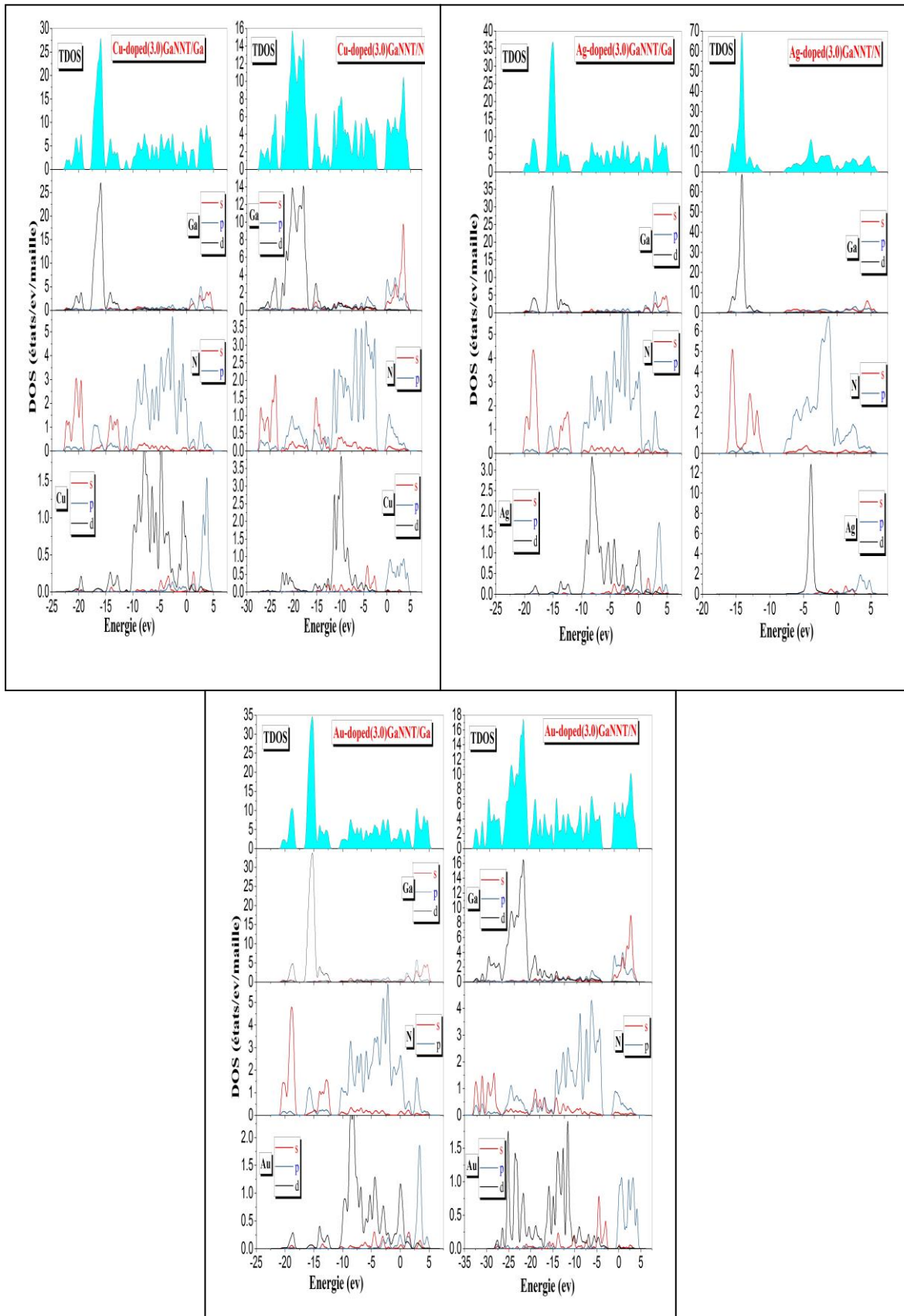


Fig. V. 11 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (3.0)GaNNT dans les sites Ga et N.

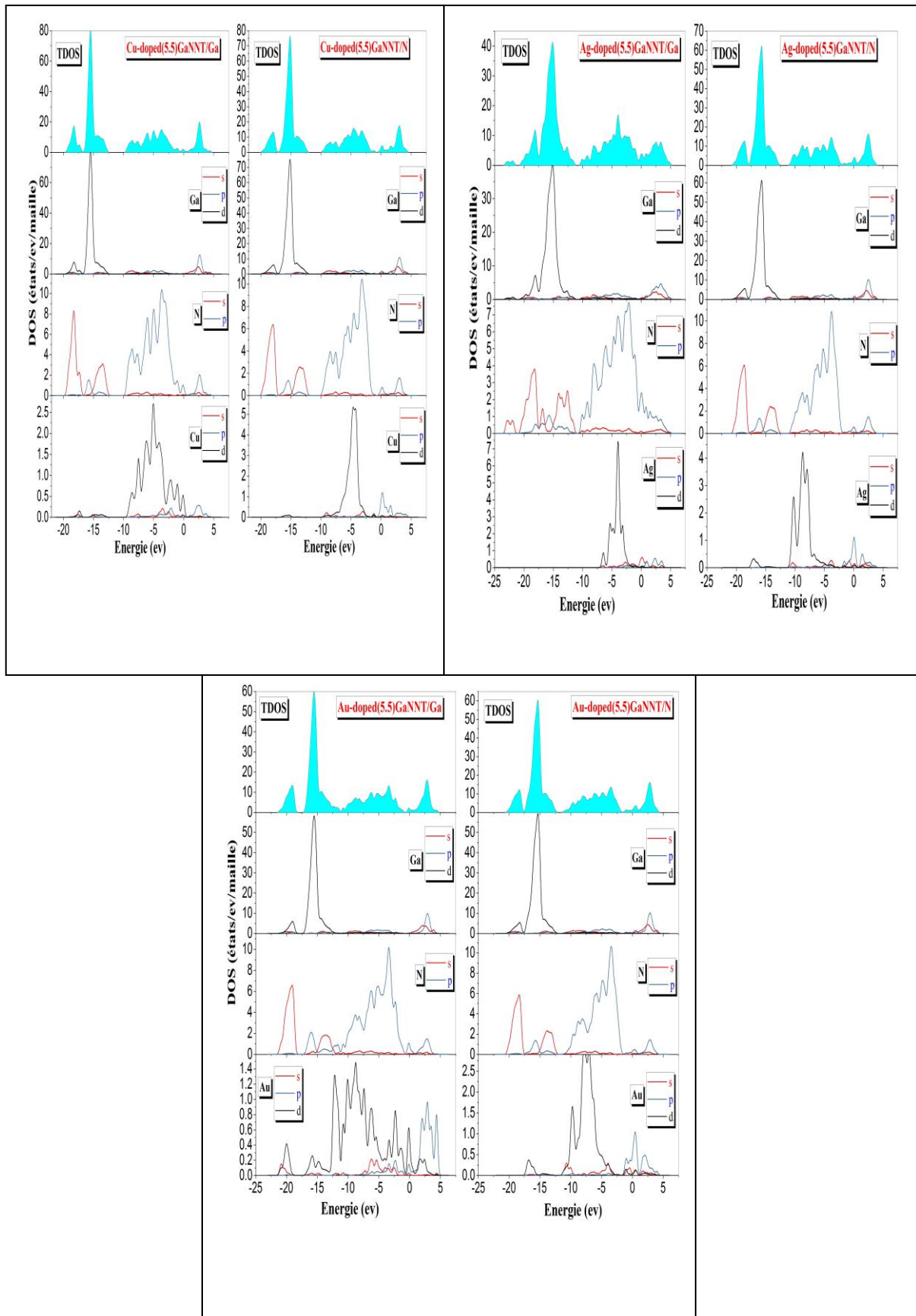


Fig. V. 11 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour le X-doped (5.5)GaNNT dans les sites Ga et N.

V. 4. 3 Propriétés magnétiques

Un aspect important des X-dopedGaNNT est leur comportement magnétique pour leurs applications potentielles dans les dispositifs de stockage magnétique. En tenant compte la polarisation de spin, les moments magnétiques calculés des systèmes X-doped (3.0) et (5.5)GaNNT (μ_{tot}), atomes X (μ_X), atome d'aluminium (μ_{Ga}) et les atomes d'azote (μ_{N}) sont tous illustrés dans le tableau V.9.

Tableau V. 9 : les moments magnétiques calculés des systèmes X-doped (3.0) et (5.5)GaNNT (μ_{tot}), atomes X (μ_X), atome de gallium (μ_{Ga}) et les atomes d'azote (μ_{N}) (en unité de μ_B).

	Ga site				N site			
	μ_{Ga}	μ_{N}	μ_X	μ_{total}	μ_{Ga}	μ_{N}	μ_X	μ_{total}
X-doped(3,0)GaNNT								
Cu	0.06	0.76	0.21	1.03	6.27	-6.42	0.13	0.98
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0
Au	0.05	1.38	0.55	1.98	6.83	-6.94	0.1	2
X-doped(5,5)GaNNT								
Cu	0.03	0.68	0.29	1	0.50	0.16	0.35	1.01
Ag	-0.24	0.3	-0.06	0	-0.02	0.01	0.01	0
Au	0.36	1.1	0.54	2	0.77	0.31	0.90	1.98

Tout d'abord, nous constatons que les systèmes Cu et Au doped (3.0) et (5.5)GaNNT ont des moments magnétiques, cependant le Ag-doped (3.0) et (5.5)GaNNT ne montrent aucune magnétisation. Les moment magnétiques des X-doped (3.0) et (5.5)GaNNT sont provenir de l'induction des atomes X, car les états fondamentaux du GaNNT non-dopé sont non-magnétiques. Les moments magnétiques totales sont proche de 1, 0, $2\mu_B$ pour Cu, Ag, Au-doped (3.0) et (5.5)GaNNT respectivement dans les sites Ga ou N, ce qui est très proche des configurations d'atomes X. pour Cu^{2+} ($3d^9$), Ag^+ ($4d^{10}$) et Au^{3+} ($5d^8$), il y a 1, 0 et 2 électrons impaire de valence respectivement. Deuxièmement, pour le cas X-dopedGaNNT/Ga, le moment magnétique principal provient des atomes X et des atomes N voisins de l'atome X, tandis que les atomes Ga fournissent une petite valeur de moment magnétique. Après le dopage le transfert de charge entre les atomes entraine la contribution du moment magnétique total.

Pour le cas X-dopedGaNNT/N le moment magnétique principal provient des atomes X et des atomes Ga voisins de l'atome X, tandis que les atomes N fournissent une petite valeur de moment magnétique. Ces différents moments magnétiques sont obtenus pour différents sites de dopage même pour le même atome X, en raison de différentes restrictions de la surface du tube [24].

V. 4. 4 Propriétés optoélectroniques

Dans ce travail, l'indice de réfraction n de X-doped (3.0) et (5.5)GaNNT a été estimé à l'aide de trois modèles empiriques mentionnés précédemment.

Nos résultats de l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_{∞} sont présentés dans le tableau III. 10.

Tableau V. 10 : l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ_{∞} pour tous les systemes.

systems	n			ϵ_{∞}		
	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme	Moss et al	Ravindra et al	Hervé et Vandamme
X-doped(3,0)GaNNT						
Cu/Ga	/	/	/	/	/	/
Cu/N	/	/	/	/	/	/
Ag/Ga	/	/	/	/	/	/
Ag/N	4.372	3.922	3.848	19.115	15.388	14.807
Au/Ga	7.270	4.062	4.084	52.859	16.507	16.684
Au/N	9.872	4.077	4.11	97.467	16.628	16.906
X-doped(5,5)GaNNT						
Cu/Ga	/	/	/	/	/	/
Cu/N	/	/	/	/	/	/
Ag/Ga	/	/	/	/	/	/
Ag/N	/	/	/	/	/	/
Au/Ga	/	/	/	/	/	/
Au/N	/	/	/	/	/	/

Il est clair que les valeurs de n et ϵ_{∞} diminuent avec l'augmentation du E_g , et diminuent de (3.0) à (5.5)GaNNT et également de X-doped GaNNT/Ga à X-doped GaNNT/N.

On note qu'aucun résultat théorique ou expérimentale des paramètres n et ϵ_{∞} est disponible, en effet nos résultats sont des résultats prédictifs.

V. 5. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optoélectroniques de nitrure de gallium en deux cas : à l'échelle massif et à l'échelle nanométrique.

A l'échelle massif nous avons étudiés les propriétés de nitrure de gallium hexagonal (hGaN), et à l'échelle nanométrique nous avons étudiés les propriétés de deux types de

nanotube degallium (GaNNNT) : le zigzag (3.0)GaNNNT et l'armchaire (5.5)GaNNNT dans le cas non-dopé (GaNNNTpristine) et le cas dopé de différents sites (N ou Ga) (X-dopedGaNNNT/N ou Ga), avec ; X= Cu, Ag et Au, en utilisant le calcul DFT.

Nos paramètres structurels calculés sont en bon accord avec les résultats disponibles. Il a été démontré que les structures et les longueurs de liaison à l'échelle massive sont différentes à celle de l'échelle nanométrique, et dans le cas de X-dopedGaNNNT, le dopage par l'atome X induit à une déformation du nanotube GaNNNT.

Les structures de bande calculées montrent que le hGaN et le (3.0), (5.5)GaNNNT sont des semi-conducteurs avec des valeurs de gap d'énergie différents. De plus nous avons observé que tous les systèmes dopées X-dopedGaNNNT sont des semi-métaux.

Grace à l'énergie total (E_T) calculé de tous les X-doped GaNNNT, nous avons observé que les X-doped (5.5)GaNNNT sont plus stables que les X-doped (3.0)GaNNNT, et le X-dopedGaNNNT/N est plus stable que le X-dopedGaNNNT/Ga pour les deux cas.

Le dopage du GaNNNT avec les atomes Cu et Au peut induire une magnétisation. Cependant, le Ag-dopedGaNNNT ne donne aucune magnétisation.

L'indice de réfraction (n) du hGaN ,GaNNNT non-dopé et X-doped GaNNNT a été estimé à l'aide de différents modèles empiriques qui sont liés à E_g calculé précédemment. Nous constatons que les valeurs de n et ϵ_g de tous les systèmes diminuent avec l'augmentation du gap d'énergie.

REFERENCES

- [1] J. Goldberger, R. Fan, P. Yang, *Acc. Chem. Res.* 39, 239, 2006.
- [2] K. Rezouali, M.A. Belkhir, *Acta Phys. Pol. A* 113, 713, 2008.
- [3] H. Yilmaz, B.R. Weiner, G. Morell, *Phys. Rev. B* 81, 041312, 2010.
- [4] G.-X. Chen, Y. Zhang, D.-D. Wang, J.-M. Zhang, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 956, 77, 2010.
- [5] R. Moradian, S. Azadi, S.V. Farahani, *Phys. Lett. A* 372, 6935, 2008.
- [6] L. B. Shi, H. K. *Advanced Materials Research Vols. 347-353 pp 3489-3492*, 2012.
- [7] S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. Elsner, D. Porezay, T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* 60 7788, 1999.
- [8] H. Pam, Y. P. Feng, J. Lin, J. Chen. *Theory Comput.* 4 703, 2008.
- [9] I. Vurgaftman and J. R. Meyer Band parameters for nitrogen-containing semiconductors *J. Appl. Phys.*, 94 :3675–3696, 2003.
- [10] S. Anceau, thèse de doctorat de l'université Montpellier , 2004.
- [11] R. Henini, « *Optoelectronic Devices - III Nitrides* », Elsevier, 2005.
- [12] B. Daoudi et A. Boukaraa, *Annales des science et tecknologie*, Vol 2, N°1, Juin, 2010.
- [13] M. Abou-Jafar, A. I. Al-Sharif, A. Qteish, *Solid State Communications* 116 389-393, 2003.
- [14] A. Mahmoud, L. Enrique Sansores et S. Muhl, *Syperficies Y Vacio* 9, 259-262 Diciembre, 1999.
- [15] Y. H. Guo, X. H. Yan, Y. R. Yang : *Physics letter A* 373 367, 2009.
- [16] R. Riane, Samir F. Matar, et L. Hammer El-Aine, *Z. Nturforsch* 63b, 1231-1237, 2008.
- [17] Nawzad A. Abdulkareem et Badal H. Elias, *International Journal of Science et Research*, Vol. 4, Issue I, January, 2003.
- [18] W. J. Fan, M. F. Li, T. C. Chong et J. B. Xia, *J. App. Phys.* 79, January, 1996.
- [19] I. N. Remediakis et Efthimios Kaxiras, *Phys. Rev. B* 59, 5539, 1999.
- [20] M. Fanciulli, T. Lei, et T. D. Moustakas, *Phys. Rev. B* 48, 15 144, 1993.
- [21] H. P. Maruska et J. J. Tietjen, *J. App. Phys. Lett.* 15, 1327, 1969.
- [22] R. C. Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim et J. E. Greene, *J. App. Phys.* 73. 189, 1993.
- [23] M. H. Mohammed, F. N. Ajeel, A. M. Khudhar, *Physica E*, 88, 1-5, 2017.
- [24] Y. Xie, J.-M. Zhang, *Computational and Theoretical Chemistry* 976, 215–220, 2011.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optoélectroniques des nitrures III-V (BN, AlN et GaN) à l'état massive et à l'échelle nanométrique en utilisant des calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En effet, les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière auto-cohérente, en utilisant une base d'ondes planes (PW) implémenté dans le code CASTEP.

Notre travail est scindé sur deux parties :

La première partie est consacrée à l'étude du cas massif. En effet, nous avons étudié les propriétés physiques de plusieurs matériaux à savoir les matériaux hexagonaux: hBN, hAlN et hGaN où on a conclu ce qui suit :

- Les paramètres structuraux (paramètres de maille (a, b et c) et les longueurs de liaisons sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles.
- Les structures de bande montrent que le nitrure d'aluminium et de gallium (AlN et GaN) sont des semi-conducteurs à gap direct, tandis que le nitrure de bore (BN) est un semi-conducteur à gap indirect. Les résultats obtenus sont en bon accord avec celle de littérature.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des nanomatériaux. En effet, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optoélectroniques des nanotubes zigzag (3.0) et armchair (5.5) des matériaux BN, AlN et GaN. Chaque nanotube est étudié pour les deux cas : nanotube non-dopé (pristine) et nanotube dopé avec les atomes Cu, Ag et Au dans différentes sites (X-doped III-V NT). Nos résultats nous a permis de conclure ce qui suit :

- Les longueurs de liaison (B, Al ou Ga)-N et le paramètre de maille c pour le zigzag (3.0) et l'armchair (5.5) de BN, AlN ou GaN sont en bon accord avec celle de la littérature. En outre, elles sont différentes à celle de l'échelle massive.
- Le dopage par l'atome X (Cu, Ag ou Au) cause une déformation du nanotube.
- Les structures des bandes montrent que les nanotubes BNNT, AlNNT et GANNT sont des semi-conducteurs à gap direct pour le (3.0) BNNT et GaNNT et (5.5)AlNNT, et gap indirect pour le (5.5)BNNT et GaNNT et (3.0)AlNNT. Et elles sont différentes à celle de l'échelle massive.

- Pour le X-doped(3.0) et (5.5)BNNT nous avons observé que les X-doped (3.0)BNNT/B sont des semi-métaux et que les X-doped (3.0)BNNT/N sont des semi-conducteurs. Tous les X-doped (5.5)BNNT sont des semi-conducteurs sauf le Cu-doped (5.5)BNNT est un semi-métal.
- Tous les nanotubes X-doped AlNNT et X-doped GaNNT sont des semi-métaux.
- Grace à l'énergie total (E_T) de tous les systèmes dopées, nous avons observé que les X-doped (5.5) BNNT, AlNNT ou GaNNT sont plus stables que les X-doped (3.0) BNNT. AlNNT ou GaNNT.
- Le dopage du BNNT, AlNNT ou GaNNT avec les atomes Cu, Au peut induire une magnétisation, cependant, le dopage avec l'atome Ag ne donne aucune magnétisation.
- En fin, l'indice de réfraction (n) et la constante de diélectrique (ϵ) de tous les nanotubes diminuent avec l'augmentation du E_g , et donc, ceci affectera sur l'énergie électrostatique, qui peut être utilisée en photo-électrique.

Perspectives :

Comme perspective, on peut citer deux points :

- Le premier : plusieurs résultats obtenus dans cette thèse sont prédictifs. Par conséquent, il serait très intéressant qu'une étude expérimentale ou théorique soit réalisée pour bien évaluer la validité de nos calculs.
- Le deuxième : nous souhaitons de continuer à approfondir mes connaissances dans le domaine de la nanotechnologie afin d'étudier d'autres types de nanomatériaux.

ملخص :

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية و الكهروضوئية للنيتريدات-III V(BN, AlN, GaN) في الحالتين: الماكروسكوبية و النانوية. في كل الدراسة قمنا باستعمال حساب المبدأ الأول المبني على نظرية دالية الكثافة (DFT) المستخدمة في برنامج CASTEP. تم معالجة كمون التبادل و الارتباط بتقريب التدرج العام (GGA-PBE).

في الحالة الماكروسكوبية قمنا بدراسة خواص النيتريدات III-V في البنية السداسية. بينما في الحالة النانوية قمنا بدراسة الخصائص المذكورة سابقا بالنسبة للأنابيب النانوية (3.0) zigzag و (5.5) armchair لكل نيتريد من النيتريدات BN, AlN و GaN. كل أنبوب نانوي قمنا بدراسته في حالتين : حالة أنبوب غير مشحون بذرات خارجية (pristine) و حالة أنبوب مشحون بذرات النحاس و الفضة و الذهب (X-doped III-V NT) (Cu, Ag, Au).

نتائجنا التي توصلنا إليها متقاربة مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة. مما يثبت مصداقية عملنا.

Abstract :

The objective of this thesis is to study the structural, electronic, magnetic and optoelectronic properties of III-V nitrides (BN, AlN and GaN) in both massive and nanometric scale. In all the study, we have used ab-initio calculations based on the density Functional Theory (DFT) implemented in the CASTEP code. The exchange and correlation potential is processed by the generalized gradient approximation (GGA-PBE).

On a massive scale, we studied the properties of III-V nitrides in the hexagonal structure, and at the nanoscale, we studied the properties in question of the zigzag (3.0) and armchair (5.5) nanotubes for the three types of nitrides BN, AlN and GaN. Each nanotube has two cases: non-doped nanotube (pristine) and nanotube doped with the atoms Cu, Ag and Au in the sites (B, Al or Ga) and N (X-doped III-V NT).

Our results are in good agreement with the available experimental and theoretical results which shows the validity of our work.

Résumé :

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optoélectroniques des nitrures III-V (BN, AlN et GaN) à l'échelle massive et nanométrique. Pour ce faire, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code CASTEP. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

A l'échelle massive, nous avons étudié les propriétés des nitrures III-V dans la structure hexagonal, et à l'échelle nanométrique, nous avons étudié les propriétés des nanotubes zigzag (3.0) et armchair (5.5) pour les trois types des nitrures BN, AlN et GaN dont chaque nanotube est étudié pour les deux cas : nanotube non-dopé (pristine) et nanotube dopé avec les atomes Cu, Ag et Au dans les sites (B, Al ou Ga) et N (X-doped III-V NT).

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles ce qui montre la validité de notre travail.