PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Structure électronique de nanorubans de graphène avec des contacts métalliques : une étude ab initio
Auteur: Author:	Chloé Archambault
Date:	2013
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Archambault, C. (2013). Structure électronique de nanorubans de graphène avec des contacts métalliques : une étude ab initio [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/1069/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/1069/
Directeurs de recherche: Advisors:	Alain Rochefort
Programme: Program:	Génie physique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE NANORUBANS DE GRAPHÈNE AVEC DES CONTACTS MÉTALLIQUES : UNE ÉTUDE *AB INITIO*

CHLOÉ ARCHAMBAULT
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
FÉVRIER 2013

© Chloé Archambault, 2013.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE NANORUBANS DE GRAPHÈNE AVEC DES CONTACTS MÉTALLIQUES : UNE ÉTUDE *AB INITIO*

présenté par : ARCHAMBAULT Chloé
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph.D., président
M. ROCHEFORT Alain, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. MARTEL Richard, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Un merci tout spécial à mon directeur Alain Rochefort qui m'a épaulée tout au long de ce projet. Merci à mes collègues du groupe Nanostructures pour leurs judicieux conseils. Je suis également très reconnaissante de l'aide technique que m'ont fournie Konstantinos Piyakis et le personnel de Calcul Canada, en particulier Michel Barette et Steve Allen. Niri Govind et Bert de Jong m'ont aussi été d'un grand soutien dans l'utilisation de NWChem. Merci à ma famille et à mes amis pour leur support constant. Finalement, tout ceci n'aurait pas été possible sans l'appui financier du CRSNG et du FQRNT.

RÉSUMÉ

Le graphène, monocouche de carbone aux propriétés inégalées, attire depuis quelques années beaucoup d'attention dans le milieu scientifique et technologique. En électronique, son dernier rejeton, le nanoruban – une étroite lanière de graphène –, pourrait bien voler la vedette. Son comportement semi-conducteur et son épaisseur atomique sont des qualités avantageuses dans la course à la miniaturisation des dispositifs tels que les transistors. Toutefois, qui dit dispositifs dit nécessairement contacts métalliques. Hors, à petite échelle, ceux-ci peuvent avoir un effet critique. Par exemple, les états de gap induits par le métal sont susceptibles de court-circuiter les dispositifs les plus courts. Dans cette optique, l'interaction de contacts métalliques d'or, de palladium et de titane avec des nanorubans de taille finie a été étudiée à l'aide de calculs *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Cette approche théorique a permis d'étudier isolément puis de mettre en relation quatre aspects importants de la jonction métal-nanoruban : le caractère de la liaison, le transfert de charge, les effets électrostatiques et les états de gap induits. Le projet avait aussi pour objectif d'étudier les effets de taille liés aux dimensions du ruban et à évaluer la taille minimale envisageable pour préserver un éventuel dispositif de l'effet néfaste des états de gap. Outre leur haut niveau de précision, ces calculs se distinguent des travaux antérieurs par la prise en compte des effets de taille finie qui s'avèrent souvent prédominants pour les rubans de dimensions réduites.

Cette modélisation a permis de montrer que tout comme pour le graphène bidimensionnel, les nanorubans peuvent se lier à un métal de deux manières différentes dépendamment de la configuration électronique du métal. Dans un premier cas, il y a physisorption avec le contact d'or, c'est-à-dire une liaison faible dans laquelle ruban et électrode demeurent relativement éloignés. D'autre part, le titane, de par sa forte densité d'états au niveau de Fermi, mène quant à lui à une liaison beaucoup plus forte du type chimisorption caractérisée par une forte hybridation entre les orbitales du métal et celles du nanoruban de graphène. Celle-ci fait apparaître des états évanescents dans le gap du ruban particulièrement intenses. Le palladium représente un cas intermédiaire présentant une hybridation moins importante.

On observe que pour les trois métaux étudiés, immédiatement sous le contact, la densité électronique dans le ruban diminue au profit du contact. En effet, toute liaison est accom-

pagnée d'un transfert de charge qui a pour rôle de rééquilibrer le niveau de Fermi dans le système. Tel qu'attendu, un large travail de sortie comme celui de l'or et du palladium tend à attirer les électrons vers le métal. Ce transfert de charge est toutefois surprenant avec un métal possédant un aussi faible travail de sortie que le titane et ne peut être expliqué que par la forte hybridation des orbitales du ruban. Le transfert de charge ne se limite toutefois pas à la région sous le contact. On peut aussi observer une charge évanescente dans le canal liée à l'occupation des états de gap induits par le métal dont le signe est dicté par le point de neutralité de charge. Les calculs effectués ne tiennent pas compte des effets de température. Par contre, la position du niveau de Fermi dans le complexe par rapport aux bandes du nanoruban laisse supposer un dopage de type p dans les rubans avec une électrode d'or ou de palladium et l'opposé pour le titane à température non nulle.

La redistribution de la charge dans la jonction engendre un dipôle de dimensions moléculaires responsable du profil de potentiel à caractère tridimensionnel variant lentement dans l'espace autour du ruban, trait unique aux systèmes de dimensionnalité réduite. Ceci entraîne l'apparition d'une barrière à l'interface qui contrôle la courbure des bandes dans le dispositif, mais qui peut aussi se poser comme un obstacle à l'injection de charges. Les particularités du transfert de charge avec le titane permettent de maximiser l'écrantage et ainsi de réduire considérablement la hauteur de la barrière, ce qui pourrait s'avérer profitable pour établir un bon contact.

Finalement, l'approche utilisée a permis d'observer directement pour la première fois les états de gap induits par le métal qui s'estompent progressivement dans le ruban. La forme évanescente caractéristique de ces états issus d'états virtuels du semi-conducteur est clairement distinguable. Il a ainsi été possible de mesurer l'étendue des états, de l'ordre du nanomètre, qui dépend principalement du gap du nanoruban. Or, celui-ci varie à la fois avec la longueur et la largeur du ruban, de façon particulièrement marquée dans le dernier cas. La largeur du gap, facilement mesurable expérimentalement, peut alors s'avérer un outil clé pour prédire la pénétration des états de gap. Celle-ci fixe pour un dispositif la longueur minimale du canal ($\sim$1-2 nm) de manière à garantir son bon fonctionnement en limitant l'effet des états de gap.

En résumé, ces résultats théoriques peuvent servir de pistes pour la conception de dispositifs électroniques à base de nanorubans de graphène dans lesquels le dopage et le profil de potentiel doivent être optimisés tout en s'assurant que les états de gap induits ne nuisent pas à la fonction recherchée.

ABSTRACT

Graphene, a graphite monolayer presenting novel exciting properties, has attracted much attention recently in the scientific community as well as in the high-technology industry. In electronics, nanoribbons – narrow strips of graphene which happen to be semiconducting– could possibly allow further miniaturization of electronic devices such as transistors because of their atomic thickness. On the other hand, once making devices, the problem of metallic contacts, which can have critical impact at the nanoscopic scale, cannot be evaded. For example, metal induced gap states may short-circuit very short devices. With this in mind, the interaction of gold, palladium and titanium contacts with finite size graphene nanoribbons has been studied using *ab initio* density functional theory calculations.

This theoretical approach made it possible to study separately and then conjugate four important aspects of the metal-ribbon interaction: bonding, charge transfer, electrostatics and metal induced gap states. Another goal of this project was to study size effects related to the ribbons' dimensions and to estimate the minimal channel length necessary for a device to operate as expected without the unwanted effect of induced gap states. Aside from the high precision achieved, these calculations stand out from earlier studies because they take into account finite size effects which often prevail in small ribbons.

Using this model for the metal-nanoribbon junction, it was shown that, as for two-dimensional graphene, the bonding between a ribbon and a metal can be of two types depending on the electronic configuration of the metal. In the first case, physisorption, weak bonding resulting in a large separation distance between ribbon and electrode, is illustrated by the gold contact. On the other hand, titanium, because of its high density of states at the Fermi level, binds more strongly with graphene nanoribbons. This chemisorption is characterized by strong hybridization between the metal and the ribbon's orbitals. This leads to the apparition of intense evanescent gap states in the ribbon. As for palladium, it represents an intermediate case showing some but not as much hybridization.

For all three metals, right under the contact, we observe a net decrease of electron density in the ribbon in favour of the contact. Effectively, any kind of bonding is generally associated with charge transfer necessary to balance the work function difference. As expected, a metal with a large work function such as gold and palladium tends to attract electrons. However, this behaviour is surprising from titane whose work function is much smaller. This can only be explained by considering the large hybridization of the ribbon's orbitals. Moreover, the

charge transfer is not restricted to the area under the contact as an evanescent charge can also be observed in the channel. This charge results from the occupation of metal induced gap states and its sign depends on the position of the charge neutrality point. The calculations presented don't take into account the effect of temperature. Nevertheless, the position of the Fermi level relative to the ribbon's bands suggests that at non-zero temperature, gold and palladium would p dope the graphene nanoribbons while titanium would have the opposite effect.

The charge redistribution in the junction generates a molecular-sized dipole which is responsible for the slowly varying three-dimensional potential profile, a particularity of low dimensional systems. A potential barrier thus appears at the interface and controls band curvature in the device, but it can also constitute an obstacle to efficient charge injection. The intimate relation between the titanium contact and the ribbons seems to maximize screening and reduce considerably the height of the barrier, which could turn out to be beneficial.

Finally, metal induced gap states slowly decaying in the channel have been observed directly in graphene nanoribbons for the first time. Their characteristic evanescent shape is clearly distinguishable. The extent of the gap states was measured to be on the order of a nanometer. It depends mostly on the ribbon's bandgap which varies both with its length and width. The bandgap, which can easily be measured experimentally, could thus be a useful tool to predict the penetration of gap states, a must-have information in order to limit the undesired effect of gap states since it sets for a device the minimal channel length ($\sim$1-2 nm).

In summary, these theoretical results could be used as a guideline in the conception of electronic devices made of graphene nanoribbons in which doping and potential profile need to be optimized while making sure that metal induced gap states do not compromise normal operation.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iii

RÉSUMÉ iv

ABSTRACT vi

TABLE DES MATIÈRES viii

LISTE DES TABLEAUX xi

LISTE DES FIGURES xii

LISTE DES ANNEXES xvi

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xvii

LISTE DES CONSTANTES ET UNITÉS xviii

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Contexte de la recherche 1

1.2 Éléments de la problématique 4

1.3 Objectifs de recherche 5

1.4 Approche proposée 6

1.5 Plan du mémoire 7

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 9

2.1 Nanorubans de graphène 9

2.1.1 Rubans armchair 9

2.1.2 Rubans zigzag 11

2.1.3 Rubans de longueur finie 14
2.1.4 Confirmation expérimentale 15
2.2 Théorie des jonctions métal/semi-conducteur 15
2.2.1 Modèles de Schottky et de Bardeen 16
2.2.2 États de gap induits 17
2.3 Matériaux graphitiques en contact avec des métaux 19
2.3.1 Graphène 19
2.3.2 Nanorubans de graphène 23
2.3.3 Nanotubes de carbone 24

Chapitre 3 MÉTHODOLOGIE 26
3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité 26
3.1.1 Formulation de Hohenberg et Kohn 26
3.1.2 Équations de Kohn-Sham 28
3.1.3 Implémentation 29
3.2 Outils d'analyse des résultats 31
3.2.1 Densité d'états 32
3.2.2 Analyse de population de Löwdin 33
3.3 Construction du modèle 34
3.3.1 Paramètres de calcul 34
3.3.2 Construction de l'électrode 35
3.3.3 Construction du ruban 36
3.3.4 Construction de la jonction métal-GNR 37

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION 39
4.1 Structure électronique d'une jonction métal-GNR 39
4.1.1 Caractère de la liaison 39
4.1.2 Transfert de charge 41
4.1.3 Électrostatique 49
4.1.4 États de gap induits 56
4.2 Effets de taille 62
4.2.1 Effet de la longueur 62
4.2.2 Effet de la largeur 66

CHAPITRE 5 CONCLUSION 74
5.1 Synthèse des travaux 74
5.2 Apport scientifique de la recherche 76
5.3 Perspectives 77

RÉFÉRENCES 79

ANNEXES 89

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 4.1 Distance de séparation d et énergie de liaison E_b entre le GNR7x18 et les contacts d'Au, de Pd et de Ti. 40

TABLEAU 4.2 Largeur du gap et longueur de pénétration des MIGS au milieu du gap et au niveau de Fermi dans les GNR6x18, 7x18 et 9x18 avec un contact de Pd. 69

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1 Structure de bandes du graphène. 2

FIGURE 1.2 Ruban de type (a) zigzag et (b) armchair. 3

FIGURE 1.3 Image STM de GNR obtenus par auto-assemblage de monomères. Reproduit de [11] avec permission de Macmillan Publishers Ltd. 3

FIGURE 1.4 Géométrie (a) d'un GNR9x12 illustrant la convention de nomenclature adoptée et (b) du système GNR-contacts. 7

FIGURE 2.1 Structure de bandes d'un ruban armchair (a) $M = 7$ et (b) $M = 8$ telle que calculée par la théorie des liaisons fortes. (c) Repliement de la zone de Brillouin du graphène. 10

FIGURE 2.2 Gap Δ_a des rubans armchair en fonction de leur largeur w_a tel que calculé avec la DFT. Notation : $N_a \equiv M$ et $p \equiv n$. Reproduit de [28] avec permission de Macmillan Publishers Ltd. 11

FIGURE 2.3 Structure de bandes d'un ruban zigzag $N = 12$ obtenue (a) par les liaisons fortes et (b) par DFT. Graphique (b) reproduit de [28] avec permission de Macmillan Publishers Ltd. 12

FIGURE 2.4 Diagramme de bandes (a) d'un métal et d'un semi-conducteur isolés et d'une jonction métal/semi-conducteur dans le modèle (b) de Schottky et (c) de Bardeen. 16

FIGURE 2.5 (a) Dispersion des états virtuels dans le gap et (b) illustration de la fonction d'onde associée à un état virtuel de surface. 18

FIGURE 2.6 (a) Image du photocourant dans le graphène entre deux contacts de Ti/Pd/Au. Reproduit de [19] avec permission de l'American Physical Society. L'image fait 4 μm de large par 5,3 μm de haut. Les traits pointillés blancs marquent la limite des contacts. (b) Schéma du potentiel entre les contacts à différentes tensions de grille. 22

FIGURE 3.1 DOS d'une électrode de 50 atomes (a) d'AU, (b) de Pd et (c) de Ti. En bleu : PDOS sur les orbitales *d*. En vert : PDOS sur les orbitales *s*. 36

FIGURE 3.2 Géométrie optimisée d'un GNR9x12. 37

FIGURE 3.3 Vue (a) du dessus, (b) de côté et (c) de dessous d'un système contact-GNR7x18. 37

FIGURE 3.4 Optimisation de la distance de séparation entre un GNR et un contact (a) d'Au, (b) de Pd et (c) de Ti. 38

FIGURE 4.1 DOS et PDOS sur les atomes de carbone (en rouge) d'un GNR7x18 avec un contact (a) d'Au, (b) de Pd et (c) de Ti. (d) DOS du GNR7x18 isolé. 40

FIGURE 4.2 Densité électronique différentielle du GNR7x18 avec un contact (a,b) d'Au, (c) de Pd et (d) de Ti. Positif/négatif en rouge/bleu. Transfert d'électrons par atome de carbone du GNR7x18 avec un contact (e) d'Au et (f) de Ti obtenu par l'analyse de Löwdin. La zone ombragée représente la partie du GNR sous l'électrode. 43

FIGURE 4.3 Transfert d'électrons par atome de titane en contact avec le GNR7x18. Les cercles pointillés soulignent la position des atomes de carbone montrant un gain net d'électrons. 44

FIGURE 4.4 Position des niveaux d'énergie de l'électrode d'Au et du GNR7x18 avant (gauche) et après (droite) l'ajout du contact. 46

FIGURE 4.5 Position des niveaux d'énergie de l'électrode de Ti et du GNR7x18 avant l'ajout du contact. 48

FIGURE 4.6 Modification du potentiel électrostatique 2,5 Å sous le GNR7x18 après l'ajout d'un contact (a) d'Au, (b) de Pd et (c) de Ti. (d) Modification du potentiel électrostatique évalué aux positions atomiques dans le GNR7x18 après l'ajout d'un contact d'Au. 50

FIGURE 4.7 LDOS en fonction de x et de l'énergie pour le GNR7x18 avec un contact (a) d'Au et (b) de Ti. La ligne hachurée verticale représente la limite du contact (situé à gauche). Les courbes rouges représentent le potentiel dans le ruban. 53

FIGURE 4.8 HOMO et LUMO du GNR7x18 (a) avant et (b) après l'ajout d'un contact d'Au. Isosurface : 0,05 $Å^{-3/2}$. 55

FIGURE 4.9 Fonction d'onde de type MIGS située près du niveau de Fermi du GNR7x18 avec un contact de Ti. Isosurface : 0,03 $Å^{-3/2}$. 57

FIGURE 4.10 (a) LDOS du GNR7x18 avec un contact de Pd à l'énergie de Fermi et (b) intégrée sur la largeur du ruban. 58

FIGURE 4.11 (a) Longueur de pénétration des MIGS dans le GNR7x18 avec un contact de Ti en fonction de l'énergie. Les lignes verticales correspondent aux limites du gap. (b) LDOS intégrée sur la largeur du ruban pour une sélection de valeurs d'énergie. 59

FIGURE 4.12 Barrière de potentiel vue par (a) un électron et (b) un trou occupant un MIGS d'énergie E. 60

FIGURE 4.13 Évolution (a) du gap et (b) des niveaux d'énergie des GNR7xN en fonction de leur longueur. 63

FIGURE 4.14 (a) Transfert d'électrons par atome de carbone pour les GNR7x12 et 7x36 avec un contact de Pd. (b) Profil de potentiel des GNR7x12, 7x22 et 7x36 avec un contact de Pd. 64

FIGURE 4.15 LDOS en fonction de x et de l'énergie pour le GNR7x26 avec un contact de Pd. La ligne hachurée verticale représente la limite du contact (situé à gauche). Les courbes rouges représentent le potentiel dans le ruban. 65

FIGURE 4.16 Longueur de pénétration des MIGS au milieu du gap pour les GNR7xN avec un contact de Pd. Courbe rouge : résultat théorique donnée par l'équation 2.4. Courbe bleue : régression donnée par l'équation 4.5. . . 66

FIGURE 4.17 Évolution (a) du gap et (b) du travail de sortie des GNRMx18 en fonction de leur largeur. 67

FIGURE 4.18 DOS (a) d'un GNR11x18 et (b) d'un GNR10x18. Encadré : HOMO du GNR10x18. Isosurface : 0,05 $Å^{-3/2}$. 67

FIGURE 4.19 (a) Profil de potentiel des GNR6x18, 7x18 et 9x18 avec un contact de Pd. (b) Densité électronique différentielle du GNR9x18 avec un contact de Pd. 68

FIGURE 4.20 (a) LDOS du GNR9x18 avec un contact de Pd à l'énergie de Fermi et (b) intégrée sur la largeur du ruban. 70

FIGURE 4.21 (a) DOS et PDOS sur les atomes de carbone (en rouge), (b) profil de potentiel, (c) densité électronique différentielle et (d) transfert d'électrons par atome de carbone du GNR10x18 avec un contact de Pd. 71

FIGURE 4.22 Transfert de charge total (bleu) et moyen par atome sous le contact (rouge) des GNRMx18 avec un contact de Pd exprimé en nombre d'électrons perdus par le ruban. 72

FIGURE A.1 (a) GNR7x18 avec un contact de Pd élargi et raccourci, (b) GNR7x18 avec un plus grand recouvrement avec le contact de Pd et (c) GNR7x12 avec un contact de Pd formé de trois couches atomiques. 90

FIGURE A.2 (a) Modification du potentiel électrostatique sous le GNR7x18 après l'ajout d'un contact de Pd déplacé vers l'intérieur du ruban. (b) Modification du potentiel électrostatique évalué aux positions atomiques dans le GNR7x12 après l'ajout d'un contact de Pd formé de 2 ou 3 couches atomiques. 91

FIGURE A.3 DOS du GNR7x12 calculée avec les bases 3-21G* et 6-311G*. 93

FIGURE A.4 (a) Transfert d'électrons par atome de carbone et (b) modification du potentiel électrostatique aux positions atomiques dans le GNR7x12 avec un contact de Pd, calculés avec les bases 3-21G* et 6-311G*. . . 94

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A VALIDATION DU MODÈLE 89
A.1 Géométrie de l'électrode 89
A.2 Base plus étendue 92

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

CNT	Nanotube de carbone *Carbon nanotube*
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité *Density functional theory*
DOS	Densité d'états *Density of states*
GGA	Approximation du gradient généralisé *Generalized gradient approximation*
GNR	Nanoruban de graphène *Graphene nanoribbon*
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie *Highest occupied molecular orbital*
LDA	Approximation de la densité locale *Local density approximation*
LDOS	Densité d'états locale *Local density of states*
LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie *Lowest unoccupied molecular orbital*
MIGS	État de gap induit par le métal *Metal induced gap state*
PDOS	Densité d'états projetée *Projected density of states*

LISTE DES CONSTANTES ET UNITÉS

e	$1,602 \times 10^{-19}$ C	Charge élémentaire
m_e	$9,109 \times 10^{-31}$ kg	Masse de l'électron
$\hbar$	$1,055 \times 10^{-34}$ J·s	Constante de Planck réduite
ϵ_0	$8,854 \times 10^{-12}$ F/m	Permittivité du vide

Conversion d'unités :

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &= 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} \\ 1 \text{ D} &= 3,336 \times 10^{-30} \text{ C·m} \\ 1 \text{ Å} &= 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Contexte de la recherche

Depuis qu'il a été isolé pour la première fois par Geim et Novoselov en 2004 [1], ce qui leur a valu un prix Nobel en 2009, le graphène, un feuillet bidimensionnel d'atomes de carbone arrangés sur un réseau hexagonal, attire de plus en plus l'attention. Qui aurait cru qu'une simple monocouche de graphite, ce matériau connu depuis des lustres et ridiculement abondant, montrerait des propriétés, tant électroniques qu'optiques ou mécaniques, aussi exceptionnelles ? Mentionnons entre autres un effet Hall quantique persistant à température ambiante, des propriétés optiques non linéaires remarquables et une rigidité inégalée faisant du graphène un des matériaux les plus rigides qui soient bien qu'il soit extrêmement flexible.

Les applications font rêver. On peut imaginer des dispositifs spintroniques tirant parti de l'impressionnante cohérence de spin du graphène. Sa transparence et sa grande conductivité laissent entrevoir la possibilité de concevoir des électrodes transparentes pour les cellules photovoltaïques ou les écrans tactiles. Des transistors haute fréquence ultra-rapides sont envisageables grâce à une mobilité électronique incomparable. D'ailleurs, c'est peut-être en électronique que le graphène possède le plus d'intérêt dû à sa structure électronique unique. De plus, sa forme bidimensionnelle se prête particulièrement bien aux méthodes de microfabrication actuelles comme la lithographie.

Toute la particularité du graphène repose sur sa structure électronique, résultat de l'interaction des électrons sur un réseau hexagonal. L'hybridation sp^2 du carbone dans le plan mène à la formation d'orbitales π entre les fonctions p restantes qui sont perpendiculaires au plan. Il se forme donc un gaz d'électrons délocalisés de part et d'autre du plan. Les orbitales π liantes donnent naissance à la bande de valence et celles anti-liantes (π^*), à la bande de conduction. Ces deux bandes se rejoignent au niveau de Fermi aux six points de Dirac situés aux points K de la zone de Brillouin (voir figure 1.1). Ainsi, le graphène ne possède pas de gap[1]. Toutefois, la densité d'état au niveau de Fermi est nulle. C'est pourquoi le graphène est appelé un semi-métal ou encore un semi-conducteur à gap nul.

[1]Le terme anglais *gap* sera ici utilisé pour alléger le texte à la place de son équivalent français *bande interdite*.

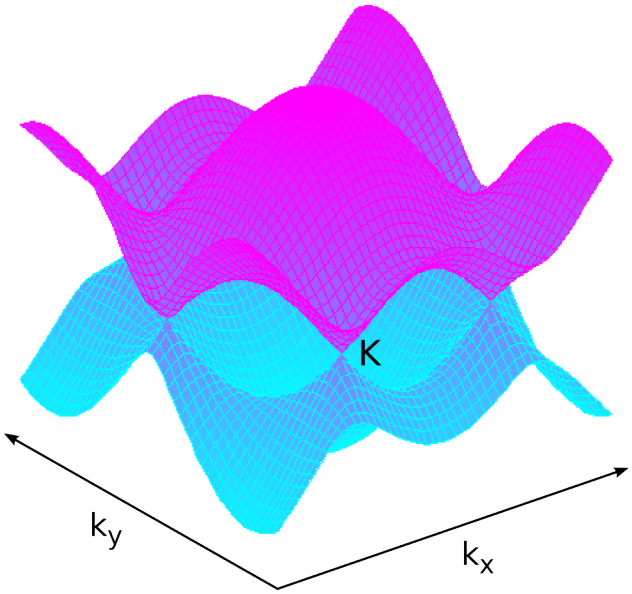

FIGURE 1.1 Structure de bandes du graphène.

Aux points de Dirac, la relation de dispersion est linéaire de sorte que l'on assiste à la formation de vallées appelées cônes de Dirac. Les électrons se comportent alors comme des fermions de Dirac relativistes à masse nulle. Leur vitesse est indépendante de leur énergie ce qui fait que leur mobilité est théoriquement infinie puisqu'il est impossible de les ralentir. Dans les faits, des mobilités aussi grandes que 200 000 $cm^2/(V{\cdot}s)$, deux ordres de grandeur plus élevées que dans le silicium, ont pu être mesurées [2]. Ainsi, le graphène pourrait trouver des applications en électronique analogique radio fréquence. Par contre, pour des transistors à effet de champ utilisés comme commutateurs, l'absence de gap ne permet d'atteindre que de piètres ratios I_{on}/I_{off} compris entre 2 et 20 alors que la majorité des applications nécessitent des ratios de $10^4 - 10^7$ [3]. C'est pour cette raison que toute l'électronique actuelle est basée sur les semi-conducteurs.

Fait intéressant, le graphène peut devenir semi-conducteur lorsqu'il est fabriqué sous forme de rubans étroits. Ces nanorubans de graphène (GNR) appartiennent donc à une nouvelle classe de matériaux unidimensionnels de longueur infinie. Comme le montre la figure 1.2, il existe deux types principaux de GNR selon la structure de leurs bordures : zigzag ou armchair. Tous deux ont des propriétés très différentes. Alors que les rubans zigzag sont métalliques ou peuvent développer un léger gap dans leur phase magnétique, les rubans armchair sont semi-conducteurs. Le gap des GNR est inversement proportionnel à leur largeur de sorte que les rubans très larges se comportent comme le graphène semi-métallique. Pour cette raison, des

rubans très étroits, de largeur inférieure à 10 nm, sont requis pour obtenir un gap de l'ordre de l'eV comparable au silicium. C'est ce que les expérimentateurs s'appliquent à développer et des avancées significatives ont déjà été réussies.

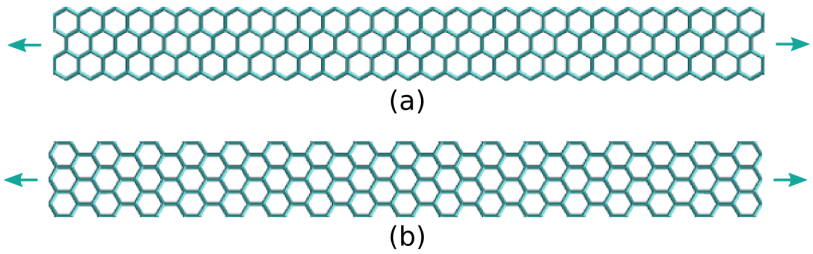

FIGURE 1.2 Ruban de type (a) zigzag et (b) armchair.

Parmi les méthodes les plus prometteuses, notons la décomposition par sonification de nanotubes de carbone [4] ou de flocons de graphite [5] en solution. Il est aussi possible d'obtenir des rubans approchant les 10 nm par lithographie en combinant des gravures par plasma et par faisceau d'électrons [6]. Une gravure supplémentaire en phase gazeuse permet d'amincir encore davantage les GNR [7]. Des masques formés d'une matrice de copolymères auto-assemblés ont aussi été utilisés avec succès [8]. La production de nanorubans par la gravure d'échantillons de graphène présentant des ridules produites par la croissance sur un substrat nanostructuré a même été rapportée [9]. La gravure par plasma peut également être utilisée pour découper des nanotubes [10]. Finalement, une récente percée a permis d'offrir un contrôle atomique sur la largeur et la structure des GNR par auto-assemblage de monomères précurseurs, produisant des résultats surprenants comme le montre la figure 1.3 [11].

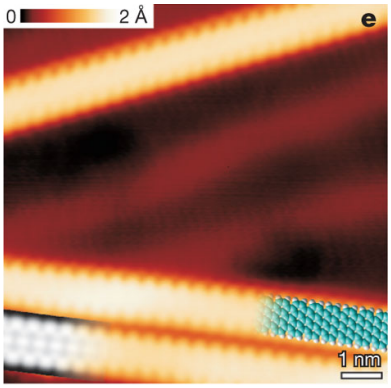

FIGURE 1.3 Image STM de GNR obtenus par auto-assemblage de monomères. Reproduit de [11] avec permission de Macmillan Publishers Ltd.

Plusieurs exemples de transistors à base de nanorubans de graphène ont déjà été rapportés [4–7, 10, 12–16] avec des ratios I_{on}/I_{off} jusqu'à 10^6. Une question demeure toutefois : ces transistors peuvent-ils vraiment compétitionner contre le silicium ? La mobilité constitue un premier élément de réponse. L'ouverture d'un gap dans le graphène a pour effet de modifier la relation de dispersion linéaire autour du niveau de Fermi en une parabole d'autant moins courbée que le gap augmente. Ainsi, on ne peut plus parler de ces cônes de Dirac qui font tout l'attrait du graphène. Cette courbure des bandes résulte en une masse effective qui croît plus le ruban est étroit. En fait, on prédit que la mobilité de GNR ayant un gap de l'ordre de celui du silicium est similaire à celle du silicium [17]. D'ailleurs la plus grande mobilité rapportée pour un GNR est de seulement 1500 $\mathrm{cm}^2/(\mathrm{V{\cdot}s)}$ [4], soit à peine plus élevée que dans le silicium. Du point de vue de la mobilité, les GNR ne présentent donc pas d'avantage majeur à première vue. Avant d'abandonner la partie, il faut toutefois se rappeler que la grande mobilité du graphène n'est pas non plus sa seule particularité.

N'oublions pas que le graphène est l'un des seuls matériaux d'épaisseur atomique. Or, la théorie de dimensionnement des semi-conducteurs prédit que moins le canal d'un transistor est épais, moins il est sensible aux effets de canal court – comme l'abaissement de la barrière de potentiel induite par le drain (DIBL) et le « roll-off » de la tension de seuil – qui nuisent à son bon fonctionnement [3]. Justement, l'industrie tend toujours à diminuer la taille des composants électroniques au point où l'on approche aujourd'hui de la limite de fonctionnement des transistors au silicium. C'est dans cette optique de perpétuelle miniaturisation que les nanorubans de graphène, matériau le plus mince imaginable, pourraient trouver leur place.

Pour revenir brièvement sur la mobilité, dans le cas de dispositifs très courts, la vitesse de dérive à saturation s'avère un meilleur indicateur de la vitesse d'opération d'un transistor que la mobilité étant donné la présence de forts champs électriques. Justement, il semble que la vitesse à saturation dans les GNR ($2 - 6 \times 10^7$ cm/s) soit légèrement plus élevée que dans le silicium ($\approx 1 \times 10^7$ cm/s) [18]. Bref, rien ne semble faire obstacle au développement de transistors à base de GNR dans un avenir enclin à la miniaturisation.

1.2 Éléments de la problématique

Tel qu'expliqué à la section précédente, les GNR ont le potentiel de prendre une place importante dans l'électronique de demain, mais qui dit transistor ou tout autre dispositif électronique, dit aussi métal. En effet, les contacts métalliques s'avèrent tout à fait indis-

pensables pour assurer les connexions électriques dans le circuit. Il ne suffit donc plus de considérer les GNR formant la région active du dispositif, mais il faut aussi tenir compte des électrodes. D'ailleurs, celles-ci pourraient avoir un effet non négligeable sur le fonctionnement du dispositif vu la faible taille des systèmes considérés ici, particulièrement dans l'optique de miniaturisation. Effectivement, si la longueur d'interaction du GNR avec le métal devient comparable à la longueur du canal, le comportement du transistor ne peut plus être prédit en se basant uniquement sur les propriétés du GNR et il est nécessaire de considérer le système dans son ensemble.

De tels effets ont déjà été observés dans le graphène. Par exemple, le métal peut induire un dopage du graphène à longue portée [19, 20] qui cause une asymétrie entre le transport de trous et d'électrons [21]. Selon Nagashio *et al.* [22], la formation d'un dipôle à l'interface métal/graphène et la résistance de contact sont des éléments critiques limitant la performance des dispositifs fabriqués. Des états de gap induits par le métal (MIGS) ont aussi été observés dans le graphène [23]. Il s'agit d'états électroniques émanant des électrodes et pénétrant à l'intérieur du canal susceptibles de court-circuiter les dispositifs de petites dimensions. Leur importance est donc capitale.

Tous ces phénomènes sont susceptibles de se manifester dans les GNR et peuvent affecter la performance des dispositifs. Toutefois, notre compréhension de l'interaction d'un ruban avec des contacts métalliques demeure encore aujourd'hui partielle. L'optimisation des dispositifs à base de GNR passe donc nécessairement par une meilleure connaissance de l'interface métal-ruban. C'est pourquoi une étude théorique capable d'expliquer cette interaction au niveau électronique s'avère nécessaire.

1.3 Objectifs de recherche

L'objectif de ce projet est d'étudier l'effet de contacts métalliques sur la structure électronique de nanorubans de graphène de taille finie, en particulier pour les rubans armchair puisque ce sont eux qui présentent le plus large gap et sont donc les plus susceptibles d'être intégrés à des dispositifs semi-conducteurs. Différents aspects de l'interaction métal-ruban sont étudiés :

1. Le caractère de la liaison ;
2. Le transfert de charge ;

3. Les effets électrostatiques ;
4. Les états de gap induits.

Plus spécifiquement, pour chacun de ces aspects, le projet vise à :

1. Établir une comparaison entre trois métaux souvent utilisés pour faire des contacts sur le graphène, soit l'or, le palladium et le titane ;
2. Étudier les effets de taille associés à la longueur et à la largeur des rubans.

Une attention particulière est portée aux états de gap induits pour évaluer leur longueur de pénétration dans les GNR. Le but ultime est d'estimer la taille minimale que pourrait avoir un dispositif sans toutefois être affecté par les MIGS.

1.4 Approche proposée

Les calculs de structure électronique permettent d'adresser ces problèmes avec une grande rigueur. En effet, il est ainsi possible d'isoler l'effet de différents éléments pour mieux expliquer les phénomènes observés. De plus, cette approche théorique se prête bien à l'étude d'interactions ayant lieu à l'échelle atomique comme celles auxquelles on s'intéresse ici.

Les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il s'agit d'une méthode *ab initio* permettant d'effectuer des calculs sur des systèmes formés de plusieurs centaines d'atomes en un temps acceptable. Notons qu'il s'agit d'une méthode bien plus précise que la théorie des liaisons fortes, déjà utilisée par le passé pour étudier ce genre de problèmes. Ainsi, la DFT permet de représenter plus adéquatement les effets de bord critiques dans les GNR. De plus, la théorie des liaisons fortes n'est pas adaptée pour décrire adéquatement les interfaces entre différents matériaux, ce qui précisément nous intéresse ici. En effet, cette méthode se base sur des paramètres empiriques choisis de manière à représenter les propriétés de matériaux massifs. Or, les atomes situés près d'une interface montrent souvent un comportement complètement différent de ceux du massif et ne peuvent être décrits adéquatement à moins de procéder à une reparamétrisation tenant compte de l'environnement chimique spécifique à ces atomes.

La DFT offre aussi l'avantage de faire une description atomique à la fois du GNR, mais aussi des contacts, ce qui n'est pas inclus dans tous les calculs effectués avec la théorie des liaisons fortes. Sans cela, il devient impossible d'étudier les effets liés à la géométrie et au positionnement des électrodes. Cette représentation des électrodes permet aussi de tenir

compte des spécificités de chaque métal dans le but de comparer différents métaux qui, bien évidemment, ne se comportent pas tous de la même manière.

Les GNR dont il est question dans ce mémoire ne sont pas des structures unidimensionnelles parfaites, mais bien des rubans de longueur finie. Par analogie aux GNR s'étendant à l'infini, les rubans dont les bordures armchair (horizontales sur la figure 1.4(a)) sont plus longues que les bordures zigzag (verticales) sont dits de type armchair et vice versa. La convention utilisée pour désigner les rubans est illustrée à la figure 1.4(a). Un ruban est noté GNRMxN où M (respectivement N) est le nombre de lignes armchair (resp. zigzag) – une ligne de chaque type a été mise en évidence par un encadré – parallèles aux bordures armchair (resp. zigzag).

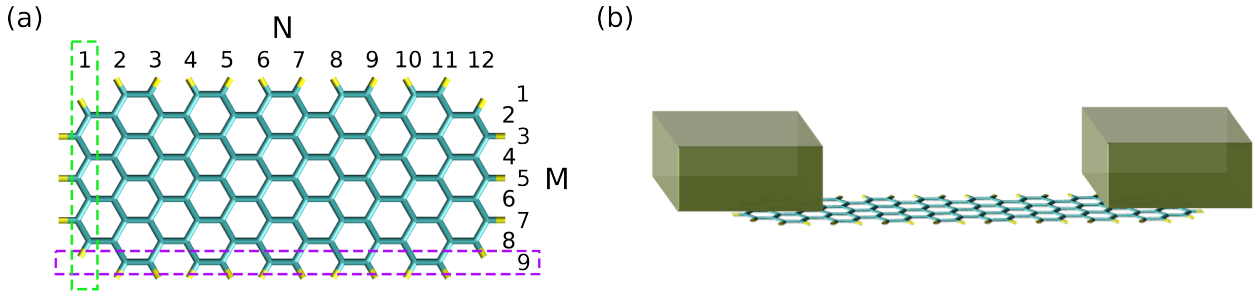

FIGURE 1.4 Géométrie (a) d'un GNR9x12 illustrant la convention de nomenclature adoptée et (b) du système GNR-contacts.

Ce choix d'effectuer les calculs sur des structures finies n'est pas fortuit. Il témoigne d'un désir de représenter le plus fidèlement possible les rubans qui, en réalité, ne sont pas, bien entendu, infinis. Comme il sera discuté dans le prochain chapitre, les effets de taille dans les GNR sont non négligeables et doivent être pris en considération si l'on souhaite simuler des dispositifs électroniques toujours plus petits.

Aux GNR s'ajoutent des contacts superposés aux extrémités du ruban tel que représenté à la figure 1.4(b). Cette géométrie a été adoptée parce qu'elle semble plus réaliste d'un point de vue fabrication que l'assemblage du GNR et de l'électrode bout à bout.

1.5 Plan du mémoire

Le sujet est d'abord introduit à proprement parler par une revue de littérature présentée dans le chapitre 2 faisant état de l'avancement des connaissances dans le domaine. L'évolution

de la structure électronique des GNR selon les différents modèles théoriques est présentée. Les concepts à la base de l'interaction entre un métal et un semi-conducteur sont ensuite discutés en mettant l'emphase sur la barrière de potentiel se développant à l'interface et les états de gap induits. Enfin, les détails de l'interaction entre un métal et les matériaux graphitiques de la famille du graphène comme les GNR et les nanotubes de carbone sont abordés en présentant les plus récents résultats scientifiques autant théoriques qu'expérimentaux.

La méthodologie employée est décrite au chapitre 3 en commençant par une revue de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Suit une explication des différentes analyses mathématiques effectuées sur les résultats bruts pour en extraire les propriétés voulues. Les différentes étapes nécessaires pour construire le système contact-GNR, du ruban au contact à la jonction des deux, sont détaillées en justifiant les paramètres de calculs choisis.

Le chapitre 4 rassemble les résultats obtenus et constitue le cœur de ce mémoire. Les différents aspects de la structure électronique de la jonction métal-GNR, comme le caractère de la liaison, le transfert de charge, les effets électrostatiques et les MIGS, sont mis en relation en comparant les trois métaux étudiés. Les effets de taille sont ensuite étudiés pour mettre en lumière l'influence de la longueur et de la largeur des rubans.

Une conclusion permet de clore le sujet en revenant sur les concepts clés et en soulignant les implications de ce travail pour l'avancement des connaissances. Des retombées possibles sont suggérées. Finalement, quelques avenues sont proposées pour la continuation du projet.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre présente l'avancement de la recherche sur les nanorubans de graphène et leur interaction avec des métaux et constitue un point de départ dans la compréhension des résultats de ce mémoire. Dans un premier temps, la structure électronique des GNR est présentée. Les phénomènes à la base de la formation d'une jonction métal/semi-conducteur sont ensuite expliqués. Finalement, ces concepts se rencontrent au moment de discuter de l'interaction entre les métaux et les différents matériaux appartenant à la famille du graphène.

2.1 Nanorubans de graphène

Cette section explore la structure électronique des nanorubans de graphène depuis leur première formulation théorique proposée en 1996 jusqu'aux modèles les plus élaborés. On s'attarde d'abord aux rubans armchair puis à ceux de type zigzag pour ensuite aborder les rubans de longueur finie. Finalement, quelques mesures expérimentales confirmant les résultats des divers calculs électroniques sont présentées.

2.1.1 Rubans armchair

C'est en 1996 que l'idée de nanorubans de graphène est apparue pour la première fois. Le groupe de Fujita [24] les a décrits à l'aide du modèle des liaisons fortes qui s'applique généralement bien aux systèmes à électrons π. Ces calculs ont permis de mettre en lumière le comportement particulier des rubans armchair : certains sont métalliques et d'autres semi-conducteurs. En fait, lorsque la largeur M du GNR (tel que défini à la § 1.4) est égale à $3n+2$, $n \in \mathbb{N}$, on retrouve une structure de bandes analogue à un cone de Dirac au centre de la zone de Brillouin comme le montre la figure 2.1(b). Toutefois, dans les autres cas ($M = 3n$ ou $3n+1$), un gap s'ouvre au point Γ de la structure de bande (figure 2.1(a)). Cette règle de périodicité égale à trois est non sans rappeler un comportement similaire des nanotubes de carbone.

La dispersion linéaire au point Γ des rubans métalliques n'a rien d'étonnant en soi puisqu'elle résulte de la projection de la structure de bandes du graphène (figure 1.1) en une

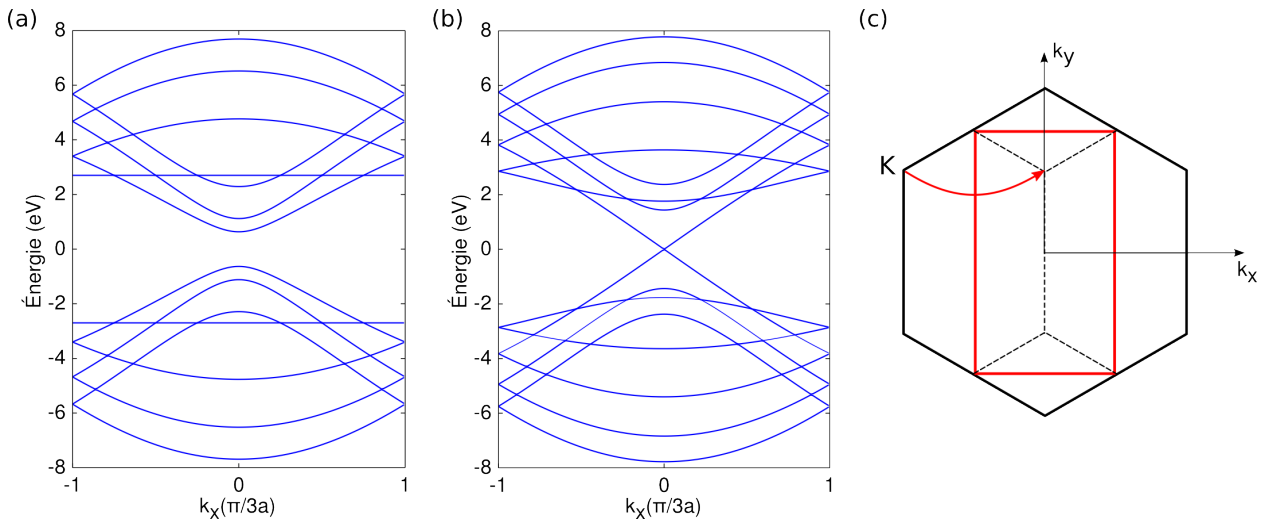

FIGURE 2.1 Structure de bandes d'un ruban armchair (a) $M = 7$ et (b) $M = 8$ telle que calculée par la théorie des liaisons fortes. (c) Repliement de la zone de Brillouin du graphène.

dimension. Comme l'illustre la figure 2.1(c), l'action de couper le graphène en un ruban (armchair ou zigzag) se traduit dans l'espace réciproque par un repliement de la zone de Brillouin sur elle-même de manière à former un rectangle. Ceci a pour effet de ramener les points de Dirac sur l'axe k_y, précisément en $k_y = 2\pi/\left[3\sqrt{3}a\right]$, a étant la longueur de la liaison C-C. En première approximation, la structure de bande des GNR armchair correspond à celle du graphène dans la direction k_x avec des valeurs de k_y quantifiées selon $k_y = 2m\pi/\left[\sqrt{3}a(M+1)\right]$, $m = 1, 2, ..., M$, en raison des conditions frontières sur les bordures du GNR, où la fonction d'onde doit s'annuler. Ainsi, la projection ne passe par les points de Dirac que si $M = 3n + 2$. Autrement, les bandes paraboliques naissent d'une projection sur un axe ne passant pas exactement par les points de Dirac.

Dans tous les cas, on observe que les bandes du graphène se transforment en une multitude de sous-bandes associées aux différentes valeurs de k_y, ce qui est caractéristique des systèmes unidimensionnels. En conséquence, la conductance des GNR est quantifiée sous forme de plateaux croissants de part et d'autre du niveau de Fermi puisque chaque sous-bande donne accès à un canal de conduction supplémentaire [25].

Le gap des rubans armchair semi-conducteurs est inversement proportionnel à la largeur du GNR [26]. Ceci peut être vu comme un effet de la réduction de dimensionnalité. Le confinement accru des électrons dans les GNR mène à l'ouverture d'une bande interdite, phénomène courant dans les nanostructures. Ainsi, dans la limite où M devient très grand,

la structure de bandes du graphène est respectée. Ces résultats ont pu être reproduits par la résolution de l'équation de Dirac aux points de Dirac dans l'approximation $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ [27].

Des calculs DFT [28,29], plus précis, ont par la suite permis de montrer qu'en réalité, tous les rubans armchair sont semi-conducteurs. En effet, comme le montre la figure 2.2, même les rubans de largeur $M = 3n + 2$ présentent un gap non nul, bien que plus petit que pour les deux autres familles de rubans. Ceci est dû aux effets de bord qui font en sorte que les atomes en bordures, qui possèdent un nombre de voisins réduits, ne sont pas équivalents à ceux au centre du ruban.

La méthode *ab initio* des fonctions de Green dans l'approximation GW prédit les mêmes tendances, mais avec des gaps jusqu'à 3 eV plus larges que la DFT pour les GNR les plus étroits [30]. Contrairement à la DFT, cette méthode ne souffre pas de l'approximation des orbitales de Kohn-Sham, qui ne sont strictement valables que pour un système d'électrons indépendants, mais qui sont tout de même utilisées pour calculer le gap faute d'une meilleure approche (voir § 3.1.2). Les calculs GW placent donc les GNR dans une position plus que prometteuse.

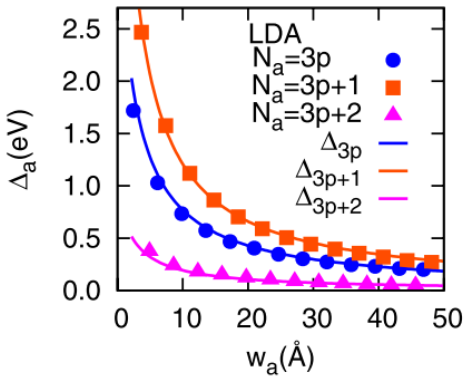

FIGURE 2.2 Gap Δ_a des rubans armchair en fonction de leur largeur w_a tel que calculé avec la DFT. Notation : $N_a \equiv M$ et $p \equiv n$. Reproduit de [28] avec permission de Macmillan Publishers Ltd.

2.1.2 Rubans zigzag

La théorie des liaisons fortes prédit que les rubans zigzag sont quant à eux tous métalliques avec une structure de bandes très particulière [24]. Une simple projection de la structure de bandes du graphène sur la zone de Brillouin repliée suggère que les points de Dirac sont

transposés aux 2/3 de la zone de Brillouin, et ce pour tous les rubans zigzag étant donné que la valeur de $k_x = 0$ est toujours permise malgré la quantification de k_x. Par contre, la figure 2.3 montre que les bandes de valence et de conduction ne forment pas de cône de Dirac, mais se rejoignent plutôt tout juste après les 2/3 de la zone de Brillouin puis deviennent pratiquement plates. Ces états dégénérés aux limites de la zone de Brillouin ont été attribués à la présence d'états de bord non liants fortement localisés sur les bordures du ruban et qui disparaissent rapidement à l'intérieur du GNR, ce qui a également été confirmé par DFT [31].

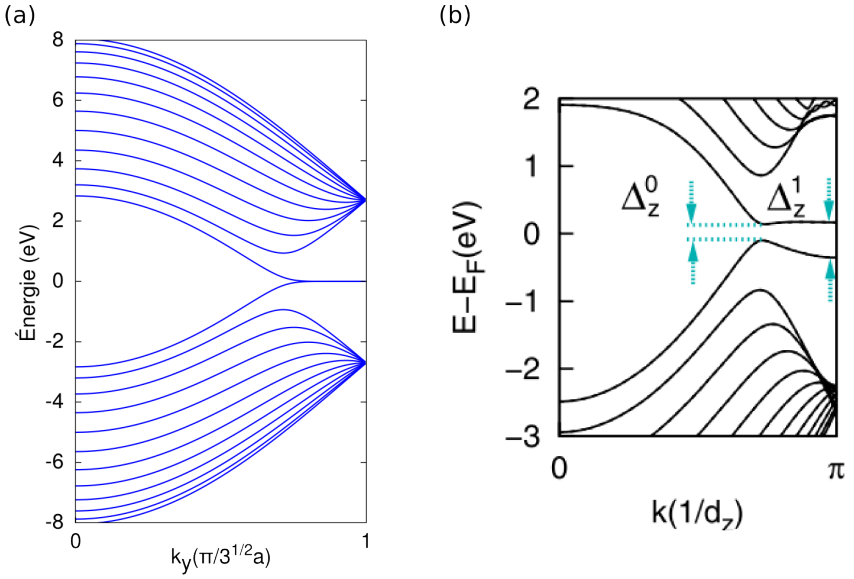

FIGURE 2.3 Structure de bandes d'un ruban zigzag $N = 12$ obtenue (a) par les liaisons fortes et (b) par DFT. Graphique (b) reproduit de [28] avec permission de Macmillan Publishers Ltd.

Ces bandes plates donnent lieu à une très grande densité d'états au niveau de Fermi. De plus, l'occupation partielle de ces bandes dégénérées mène à une instabilité dans le système. Une structure magnétique est alors susceptible de se développer puisque les électrons peuvent adopter différentes configurations pour minimiser l'énergie en tirant parti de l'échange. Pour traiter les interactions coulombiennes, une correction peut-être apportée au modèle des liaisons fortes sous la forme d'un terme de Hubbard dans l'approximation du champ moyen. Ainsi, on prédit que l'état fondamental est caractérisé par un alignement ferromagnétique des spins le long de chaque bordure et antiferromagnétique de l'une par rapport à l'autre [32]. La structure électronique résultante possède un petit gap direct en $k_y = 2\pi/\left[3\sqrt{3}a\right]$ inversement proportionnel à la largeur du ruban [26]. Un état avec un alignement ferromagnétique des bordures l'une par rapport à l'autre se trouve légèrement plus haut en énergie.

La configuration la plus stable dérive de l'état de Néel selon lequel deux atomes voisins possèdent un spin opposé. L'alignement antiferromagnétique résulte de l'interaction des états de bord du GNR. Notons d'abord que le graphène possède un réseau bipartie, c'est-à-dire qu'il est composé de deux réseaux superposés faits d'atomes non équivalents de sorte que chaque atome est entouré de trois atomes appartenant à l'autre sous-réseau. Si l'on s'attarde aux rubans zigzag, on peut remarquer que tous les atomes sur une bordure sont du même type et du type opposé à ceux sur l'autre bordure. Or, pour des raisons de symétrie, seuls les atomes du même type que ceux en bordure contribuent aux états de bord. Ainsi, l'alignement antiferromagnétique est favorisé par une interférence constructive des états de bord au centre du ruban, ce qui minimise l'énergie grâce à l'échange [33]. De la même façon, l'alignement ferromagnétique sur une même bordure garantit une interaction constructive sur un même sous-réseau. Bref, les atomes des deux sous-réseaux ont tendance à adopter des spins différents.

Les calculs DFT de Son, Louie et Cohen [28] confirment que, lorsque le spin est pris en considération, les rubans zigzag sont tous semi-conducteurs et antiferromagnétiques avec un gap inférieur à 0,4 eV. Encore une fois, la méthode GW prédit des gap plus grands, de l'ordre de 1 eV pour les GNR de largeur inférieure à 2 nm [30].

Notons que selon les calculs DFT de Kunstmann *et al.* [34], l'état avec alignement ferromagnétique entre les deux bordures se trouve à peine quelques meV (par atome de bordure) plus haut en énergie que l'état fondamental antiferromagnétique. L'écart avec l'état non magnétique est quant à lui de près de 0,3 eV/atome. Néanmoins, ils soutiennent qu'il est peu probable qu'on puisse observer le magnétisme des GNR étant donné que les phénomènes de passivation et de reconstruction des bordures de même que les fluctuations de charge présentes dans tout échantillon réel brisent l'alignement magnétique. De plus, même dans un ruban idéal, la quasi-dégénérescence des deux états magnétiques de plus basse énergie fait en sorte que toute magnétisation du ruban n'est pas stable à température ambiante. Yazyiez et Katsnelson [35] vont également en ce sens. L'ordre magnétique à longue portée serait impossible à température ambiante à cause de la faible longueur de cohérence du spin.

Évidemment, entre les rubans zigzag et armchair, il existe une foule de rubans de chiralité différente dont les bordures sont formées d'une combinaison de sections armchair et zigzag. On peut alors s'attendre à obtenir des propriétés intermédiaires. En effet, l'amplitude des oscillations du gap des rubans armchair diminue lorsque la direction cristalline du GNR dévie par rapport à celle d'un ruban armchair idéal [29,36]. Ainsi, c'est l'influence des rubans

zigzag à gap nul (ou très petit) qui se fait sentir. En fait, une très faible proportion de bordure zigzag peut avoir un effet non négligeable sur la structure électronique. La seule présence d'une section zigzag de trois cycles de carbone consécutifs suffit pour que l'on voit apparaître des états de bord [24].

2.1.3 Rubans de longueur finie

Lorsque qu'un ruban armchair infini est tronqué pour devenir fini, des bordures zigzag apparaissent aux extrémités et vice versa. Dans la limite des rubans très courts, on peut parler de structures sans dimension ou de points quantiques. Hod, Peralta et Scuseria ont étudié la convergence des propriétés électroniques en fonction de la longueur des rubans armchair [37]. Lorsque la taille du système augmente, la densité d'états passe progressivement d'une série de pics discrets, propres aux dimensions moléculaires, à une courbe lisse. Leurs calculs montrent qu'une longueur de 40 nm suffit pour reproduire tous les détails de la densité d'états des rubans infinis. Toutefois, des différences, attribuées aux états de bord localisés sur les extrémités zigzag, subsistent même pour les rubans les plus longs (72 nm) et probablement jusqu'à des longueurs de l'ordre du micromètre selon l'estimation proposée.

En raison du confinement quantique, le gap des rubans armchair de la famille $M = 3n+2$ est d'autant plus grand que le GNR est court comme le confirme les calculs de Shemella *et al.* [38]. Toutefois, ce n'est pas le cas pour les deux autres familles de rubans, dont le gap est normalement plus large. On observe plutôt une réduction du gap des rubans finis par rapport à leur équivalent infinis. De plus, le gap varie peu en fonction de la longueur. Ceci s'explique encore une fois par la présence d'états localisés aux extrémités zigzag qui sont toujours présents peu importe la longueur du GNR. Ses états étant situés près du niveau de Fermi, ils ont pour effet de réduire la largeur du gap, qui devient même parfois plus petit que celui de GNR de la famille $M = 3n + 2$.

Dans le cas des courts rubans zigzag, la largeur du gap montre des oscillations en fonction de la longueur [39]. Ceci est relié aux oscillations en fonction de la largeur prédites pour les rubans armchair infinis. En effet, un ruban zigzag fini peut aussi être vu comme un ruban armchair particulièrement large et court.

Le GNR7x4 a été identifié comme étant le plus petit fragment magnétique [39]. Il semble que de manière générale, une succession de 3 unités zigzag soit suffisante pour induire un alignement des spins. C'est donc dire que les rubans armchair finis, contrairement à leurs ana-

logues infinis, peuvent aussi manifester des propriétés magnétiques que l'on croyait réservées aux rubans zigzag.

2.1.4 Confirmation expérimentale

Le gap des GNR a été évalué par l'équipe de Kim [6] à partir de mesures de conductance électrique sur des rubans fabriqués par lithographie. Celles-ci confirment que le gap est inversement proportionnel à la largeur des rubans. Un gap de 0,2 eV est atteint avec une largeur de 15 nm. La méthodologie expérimentale ne permet pas de connaître le type de bordures présentes, mais les résultats suggèrent que la relation est respectée peu importe la chiralité. De plus, des mesures à basse température de la conductance des GNR ont montré la structure en plateaux caractéristique des systèmes unidimensionnels en accord avec les calculs de structure de bandes [40].

Bien que des états de bord semblables à ceux prédits pour les rubans zigzag aient déjà été observés sur le graphite par imagerie et spectroscopie à effet tunnel le long des bordures de marche zigzag [41–43], ce n'est que récemment qu'ils ont pu être observés distinctement sur des GNR présentant des bordures atomiquement définies [44]. Les mesures à basse température ont permis de distinguer un gap dans la densité d'états des états de bord, ce qui suggère à première vue un alignement magnétique des spins. D'ailleurs, les résultats ont été comparés avec succès à la théorie des liaisons fortes avec un terme de Hubbard.

Des mesures de résonance de spin électronique ont apporté une autre preuve indirecte de la présence d'états magnétiques dans les GNR multicouches [45]. Ces états disparaissent toutefois suite à un recuit à cause de la reconstruction des bordures.

2.2 Théorie des jonctions métal/semi-conducteur

Dans cette section, on s'attarde aux principes à la base de l'interaction métal/semi-conducteur. Tout d'abord, les modèles de Schottky et de Bardeen présentent deux manières différentes de décrire le profil de potentiel dans la jonction. Celui-ci est intimement lié aux états de gap induits susceptibles d'apparaître à l'interface, qui font ensuite l'objet de la discussion.

2.2.1 Modèles de Schottky et de Bardeen

Le modèle de Schottky permet de prédire facilement l'alignement des niveaux électroniques à l'interface entre un métal et un semi-conducteur. Avant de les mettre en contact (figure 2.4(a)), chacun est caractérisé par son travail de sortie : ϕ_m pour le métal et ϕ_{sc} pour le semi-conducteur. Notons que dans le cas du semi-conducteur, celui-ci dépend du dopage alors que l'affinité électronique χ, elle, est invariante. Nous prenons ici le cas d'un semi-conducteur dopé n avec $\phi_{sc} < \phi_m$.

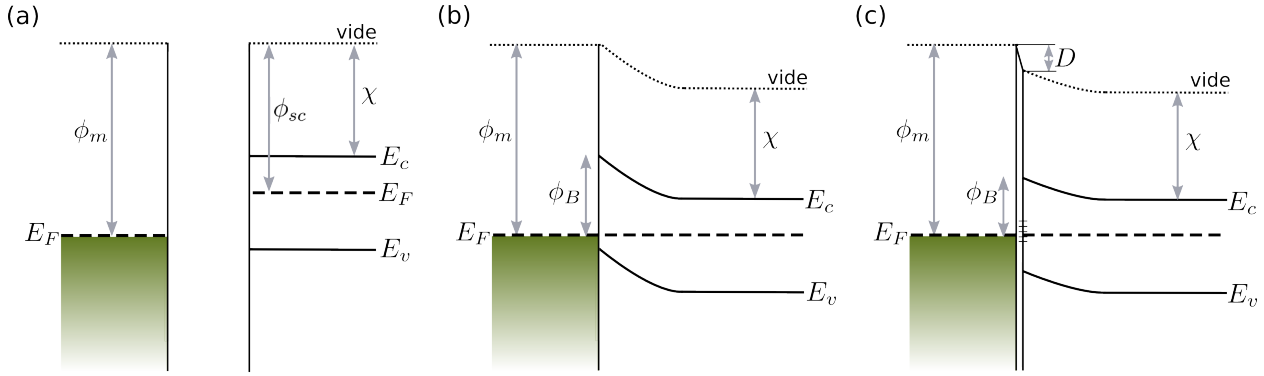

FIGURE 2.4 Diagramme de bandes (a) d'un métal et d'un semi-conducteur isolés et d'une jonction métal/semi-conducteur dans le modèle (b) de Schottky et (c) de Bardeen.

Une fois que le métal et le semi-conducteur sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi respectifs doivent être équilibrés comme le montre la figure 2.4(b). Par contre, très loin du contact, on s'attend à ce que l'effet de celui-ci sur le semi-conducteur ne se fasse plus sentir et que le niveau de Fermi recouvre sa position initiale par rapport aux bandes de valence et de conduction. Ceci implique qu'il existe un champ électrique à l'interface qui se traduit par une courbure d'amplitude $\phi_m - \phi_{sc}$ des bandes du semi-conducteur. Cette courbure est le résultat de la formation d'une zone de déplétion près de l'interface. Autrement dit, les porteurs de charge majoritaires, soit les électrons pour un dopage de type n, se retirent de la zone interfaciale, qui se retrouve chargée positivement, de manière à écranter le champ électrique. Bien qu'il ne soit pas représenté, il existe aussi un champ électrique dans le métal. Toutefois, il est rapidement écranté par la forte densité électronique du métal.

Pour déterminer la hauteur de la barrière ϕ_B pour l'injection d'électrons à partir du contact dans le modèle de Schottky, on impose qu'il n'y ait pas de discontinuité dans le niveau du vide. C'est ce qui fixe la position des bandes du semi-conducteur par rapport au

métal. Ainsi :

$$\phi_B = \phi_m - \chi \tag{2.1}$$

C'est la barrière de Schottky. Pour ce qui est des trous, la barrière est reliée à celle vue par les électrons par la largeur de la bande interdite E_g.

En réalité, le modèle simple de Schottky ne s'applique pas toujours. Le modèle plus réaliste de Bardeen [46] tient compte de la présence d'un dipôle à l'interface entraînant une discontinuité du niveau du vide tel qu'illustré à la figure 2.4(c). Ce dipôle se développe suite à l'apparition d'états d'interface situés dans le gap du semi-conducteur. L'occupation de ces états se traduit dans le semi-conducteur par des charges localisées près de l'interface à ne pas confondre avec la charge d'espace responsable de la courbure des bandes. Ces charges interfaciales forment, avec leur charge miroir dans le métal, une double couche électrique qui explique la présence du dipôle. Le dipôle D est représenté comme une discontinuité dans le diagramme de bandes, car ses dimensions atomiques sont beaucoup plus faibles que la distance sur laquelle s'étendent les charges d'espace.

Dans la limite où la densité d'états de gap est très grande, on peut se retrouver dans une situation (appelée « Fermi level pinning ») où la position du niveau de Fermi se retrouve ancrée dans le gap à une énergie fixe peu importe le travail de sortie du métal. Ces états d'interface sont parfois associés à la présence de défauts cristallographiques ou d'impuretés apparaissant au cours de la fabrication. Il peut aussi s'agir d'états de gap induits par le métal (MIGS), dont il est question à la section suivante, qui ne peuvent être éliminés même avec la plus grande précaution expérimentale.

2.2.2 États de gap induits

Les MIGS sont définis comme le prolongement évanescent des états du métal dans le semi-conducteur. Cependant, tel que suggéré pour la première fois par Heine en 1965 [47], ils se fondent avant tout sur une propriété intrinsèque du semi-conducteur : les états de gap virtuels. Il s'agit d'états de Bloch du semi-conducteur dont le vecteur d'onde $\vec{k}$ est complexe plutôt que réel :

$$\psi_k = \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \tag{2.2}$$

Où $u_k(\vec{r})$ a la périodicité du réseau.

A priori, ces états sont aussi des solutions valables de l'équation de Schrödinger dans

le gap. Toutefois, ils ne peuvent exister dans le massif, car leur forme exponentielle rend leur normalisation impossible, d'où l'appellation d'états *virtuels*. Ils ne peuvent donc exister qu'à la surface du semi-conducteur où ils montrent une décroissance exponentielle avec une longueur de pénétration $\lambda = \mathrm{Im}[k]^{-1}$. La figure 2.5(b) illustre une telle fonction d'onde.

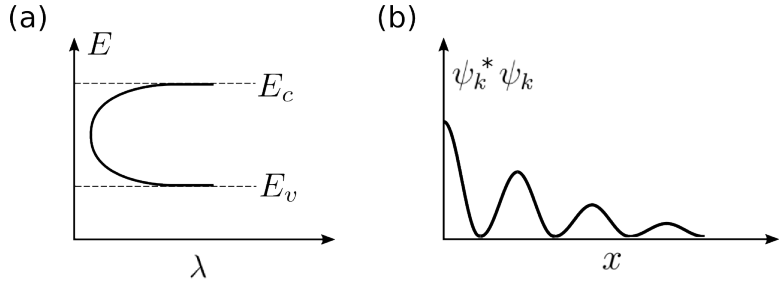

FIGURE 2.5 (a) Dispersion des états virtuels dans le gap et (b) illustration de la fonction d'onde associée à un état virtuel de surface.

Pour un semi-conducteur unidimensionnel, la dispersion des états λ tracée à la figure 2.5(a) peut être estimée à partir de la structure de bande complexe [48] :

$$\lambda = g \cdot \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\left(\frac{E_g}{2} + E \right) \left(\frac{E_g}{2} - E \right) \right]^{-1/2} \tag{2.3}$$

Où $g = 2\pi/a$ est le paramètre du réseau réciproque et l'énergie E est mesurée par rapport au milieu du gap. λ est minimal au milieu du gap et vaut alors :

$$\lambda_{min} = \frac{g}{E_g/2} \cdot \frac{\hbar^2}{2m_e} \tag{2.4}$$

La figure 2.5(a) montre bien que les états virtuels sont en fait issus des bandes de valence et de conduction et possèdent un caractère de type donneur ou accepteur selon qu'ils sont situés en dessous ou au-dessus du point de neutralité de charge, soit là où la contribution aux MIGS des deux bandes est égale [49]. On suppose généralement que ce point est situé au milieu du gap, ce qui est exact si les masses effectives des bandes de valence et de conduction sont les mêmes [50]. Aux limites du gap, λ tend vers l'infini et l'on retrouve les fonctions de Bloch habituelles.

Toutefois, le fait que les états virtuels soient des solutions possibles ne veut pas pour autant dire que ces états existent automatiquement. Pour cela, il faut que la fonction d'onde soit rattachée à une autre fonction s'étendant à l'extérieur du semi-conducteur. Pour une

surface exposée, ce peut être un état du vide. Par contre, lorsque le semi-conducteur est mis en contact avec le métal, les états virtuels se retrouvent vis-à-vis du continuum d'états du métal. On peut donc dire que les MIGS sont la queue des états du métal qui disparaissent progressivement dans le semi-conducteur.

Des calculs numériques de Louie et Cohen [51] employant le modèle du jellium pour décrire le métal ont permis de montrer pour la première fois en 1976 l'existence des MIGS, qui s'étendent sur quelques couches atomiques. Nous devons la première confirmation expérimentale à First *et al.* [52] qui, en 1989, ont pu observer les MIGS directement par microscopie à effet tunnel sur une surface de GaAs parsemée de nanoparticules de fer.

Tel que mentionné à la section précédente, c'est l'occupation des MIGS qui mène à l'apparition de charges et d'un dipôle dans le semi-conducteur. Si le niveau de Fermi est situé en dessous (respectivement au-dessus) du point de neutralité de charge, il existe une charge nette positive (resp. négative) dans le semi-conducteur, laquelle est compensée par une charge opposée dans le métal. Le dipôle généré par ce transfert de charge tend à compenser la différence de travail de sortie entre le métal et le semi-conducteur. Selon Tersoff [53], si le niveau de Fermi se retrouve bien souvent fixé près du milieu du gap, c'est justement parce qu'une légère variation dans l'occupation du continuum de MIGS autour du point de neutralité de charge suffit à produire le dipôle requis pour équilibrer le système.

2.3 Matériaux graphitiques en contact avec des métaux

Cette section dresse le portrait de l'interaction contact-GNR. Des résultats expérimentaux et théoriques sont présentés pour tenter de mieux saisir les tenants et les aboutissants de l'action d'un métal sur les GNR, mais aussi sur le graphène et les nanotubes de carbone (CNT). Ces matériaux dont la structure s'apparente à celle des GNR constituent un bon point de départ étant donné le peu de résultats disponibles sur les GNR.

2.3.1 Graphène

Des calculs DFT ont montré qu'une feuille de graphène bidimensionnel déposée sur un métal pouvait s'y lier de deux façons différentes : par physisorption ou par chimisorption [54–56]. La géométrie d'adsorption d'équilibre du graphène au-dessus du métal a été déterminée pour un grand nombre de métaux dont la maille élémentaire s'accorde bien avec celle du

graphène. Ces études exhaustives viennent confirmer des résultats obtenus auparavant dans le cadre de projets visant à simuler des nanotubes de carbone par des fragments de graphène [57–60].

Certains métaux comme l'or, le cuivre et l'aluminium donnent lieu à une interaction de physisorption, soit une liaison relativement faible qui n'affecte pas drastiquement la structure électronique du graphène à l'exception d'un transfert de charge entre le graphène et le métal qui vient doper le graphène en déplaçant le niveau de Fermi par rapport au point de Dirac. Il faut toutefois faire la distinction avec le dopage traditionnel des semi-conducteurs inorganiques qui se fait par insertion d'atomes hétérovalents dans la matrice semi-conductrice. Ce que l'on entend ici par dopage est plutôt le résultat d'un transfert de charge entre le métal et le graphène et n'est pas relié à la présence de défauts. Le sens du transfert de charge est déterminé par la différence de travail de sortie entre le métal et le graphène, qui doit être corrigée pour tenir compte du recouvrement, à l'interface, des orbitales du métal et du graphène qui se repoussent par le principe d'exclusion de Pauli. Ce type d'interaction est caractérisé par une large distance de séparation entre le graphène et le métal ($\sim$ 3,3 Å) et une faible énergie de liaison.

D'autres métaux comme le palladium, le titane et le nickel ont plutôt tendance à former une liaison forte avec le graphène, ce qui résulte en une plus faible distance de séparation ($<$ 2,3 Å). Cette chimisorption provient de l'hybridation des orbitales π du graphène et des orbitales d du métal et altère complètement la structure électronique du graphène. L'hybridation repousse les bandes de valence et de conduction menant ainsi à l'ouverture d'un gap rempli d'états à caractère mixte métal-graphène. Dans ce cas, la disparition des cônes de Dirac ne permet pas de déterminer le type de dopage induit par le métal en évaluant la position du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac.

Du point de vue expérimental, le dopage du graphène par différents métaux a été confirmé par des mesures *in situ* de conductance illustrant le déplacement en énergie du point de Dirac au fur et à mesure que le taux de recouvrement par le métal augmente pendant le procédé de dépôt [61]. L'hybridation de la structure de bandes du graphène sur le nickel a pu être observé par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) [62]. Ceci confirme la formation de liaisons fortes avec le nickel, laquelle doit encore être démontrée expérimentalement pour les autres métaux appartenant à la même catégorie.

Si au lieu d'utiliser un substrat métallique, on dépose plutôt le métal sur le graphène sous forme d'électrodes localisées, les calculs DFT montrent la même division des métaux en

deux classes [63]. Il apparaît que la configuration électronique des métaux, principalement le remplissage des orbitales *d*, qui sont susceptibles de se lier chimiquement avec le graphène, soit à l'origine de ces différences. En outre, une barrière de potentiel qui risque de nuire à la qualité des contacts se développe à l'interface avec les métaux physisorbés.

Différentes techniques expérimentales ont aussi permis de mettre en évidence le dopage induit par les contacts. Le type de dopage peut être déterminé en prenant le signe de la partie impaire d'une mesure de résistance, ce qui a permis de démontrer que l'asymétrie entre le transport de trous et d'électrons dépend grandement de la géométrie des contacts puisqu'il s'agit d'un effet du transfert de charge avec le métal [21]. En outre, le dopage sous le métal se traduit dans le spectre Raman par un déplacement de la ligne G, une raie spectrale caractéristique du graphène située à $\sim$ 1 600 cm^{-1} et particulièrement sensible au dopage [22, 64].

Jusqu'à maintenant, seuls quelques exemples bien précis avec des contacts de cuivre [65], d'aluminium [66] et de nickel [67] ont été étudiés à l'aide de calculs de transport électronique combinant les fonctions de Green et la DFT. Le dopage sous les contacts fait apparaître un minimum dans la courbe de conductance à une énergie correspondant à celle du point de Dirac sous les électrodes, énergie qui diffère de la position du point de Dirac dans la portion de graphène suspendu [65]. Ce trait singulier devient prédominant lorsque la longueur du canal diminue [66]. L'observation expérimentale d'un minimum supplémentaire, attribuable au dopage sous les contacts, dans la caractéristique de transfert d'un transistor à effet de champ à base de graphène a d'ailleurs été rapportée [68]. Un modèle simple paramétré permet de reproduire ce résultat et prédit la disparition de ce minimum pour les métaux liés chimiquement au graphène [69]. Ceci confirme que le graphène hybridé sous le métal adopte le caractère métallique de l'électrode.

De plus, les calculs de transport alliant les fonctions de Green et la DFT prédisent aussi que le dopage du graphène sous les électrodes induit une barrière de potentiel à proximité des contacts. Le potentiel est dicté par la position en énergie du point de Dirac qui, sous les électrodes, est fixé au-dessus (respectivement en dessous) du niveau de Fermi pour un dopage de type p (resp. n). Loin des contacts, le point de Dirac retourne au niveau de Fermi et le potentiel est nul tel qu'illustré sur le troisième schéma de la figure 2.6(b). Le dopage peut ainsi s'étendre dans le canal sur une longueur de quelques nanomètres [66].

Les résultats spectaculaires obtenus par microscopie de photocourant à balayage viennent confirmer cette observation [19, 20, 23, 70]. Comme le montre la figure 2.6(a), cette technique

permet d'illustrer le gradient de potentiel existant entre deux contacts métalliques. Il est ainsi possible de tracer la courbure du potentiel (figure 2.6(b)), c'est-à-dire la position du point de Dirac, entre les électrodes et donc de connaître les variations spatiales du dopage.

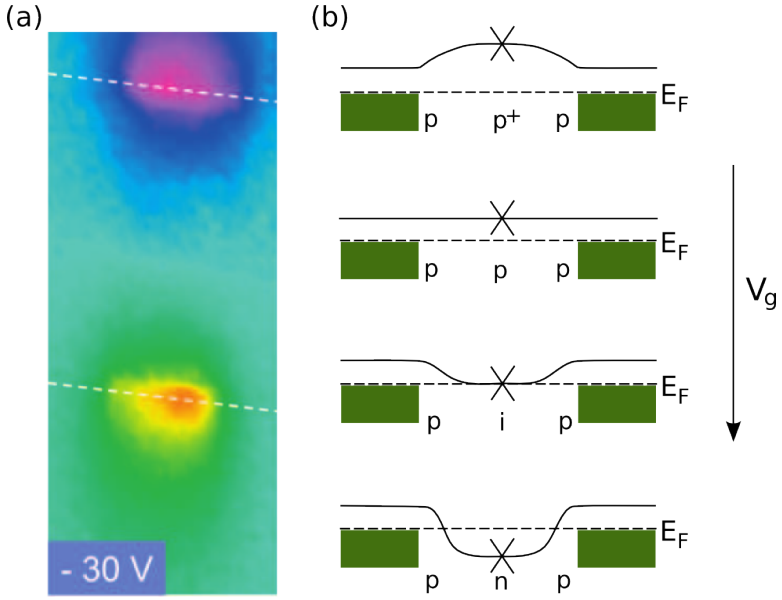

FIGURE 2.6 (a) Image du photocourant dans le graphène entre deux contacts de Ti/Pd/Au. Reproduit de [19] avec permission de l'American Physical Society. L'image fait 4 μm de large par 5,3 μm de haut. Les traits pointillés blancs marquent la limite des contacts. (b) Schéma du potentiel entre les contacts à différentes tensions de grille.

Ainsi, dans le cas illustré ici, un dopage de type p est induit sous les contacts. En appliquant une tension de grille sous le graphène, il est possible de modifier le type de dopage au centre du canal de manière à obtenir une structure p-p^+-p ou p-n-p. Le dopage se fait sentir dans le canal sur quelques centaines de nanomètres. Il entraîne l'apparition d'une barrière de potentiel de quelques dizaines de meV susceptible de faire obstacle au transport électronique. L'influence des contacts métalliques peut donc avoir une étendue considérable à ne pas négliger lors de la fabrication de dispositifs électroniques. Un signal de photocourant a aussi été mesuré près d'électrodes laissées à un potentiel flottant, nous rappelant que celles-ci peuvent aussi influencer le fonctionnement d'un dispositif même si elles ne sont pas électriquement couplées au circuit.

Les variations du potentiel observées s'expliquent toutes à l'aide de la théorie standard de courbure des bandes permettant de rééquilibrer le niveau de Fermi dans le canal. De plus, les résultats concordent avec les calculs de transport présentés à la section précédente à l'exception qu'en réalité, le graphène fabriqué en laboratoire n'est jamais intrinsèque. En

effet, le dopage du graphène par le substrat ou encore des impuretés fait en sorte que la structure *p-i-p* calculée par la DFT ne se produit pas exactement à tension de grille nulle.

Xia *et al.* [23] ont mis en évidence des états de gap induits qui se manifestent lorsque l'on ajuste le potentiel de grille de manière à atteindre la condition de bande plate (deuxième schéma de la figure 2.6(b)). Alors que l'on s'attendrait alors à un photocourant nul, le signal mesuré indique l'existence d'un champ électrique dans le dispositif s'étendant jusqu'à 450 nm des électrodes. Selon leurs calculs de transport, ceci ne peut qu'être dû aux MIGS puisqu'un couplage entre les électrodes et le graphène est nécessaire dans les calculs pour reproduire l'effet observé. Notons que l'on parle ici d'états de gap bien que le graphène bidimensionnel soit un semi-conducteur à gap nul. On entend plutôt par là que des états induits par le métal apparaissent au point de Dirac où la densité d'états est normalement nulle.

Si le dispositif est trop court, les MIGS pourraient participer à la conduction. Les calculs de Barraza-Lopez *et al.* [66] sur les contacts d'aluminium ont d'ailleurs montré l'apparition d'un pic singulier, qu'ils attribuent aux MIGS, dans la courbe de conductance au point de Dirac pour des longueurs de canal inférieures à 7 nm.

2.3.2 Nanorubans de graphène

Golizadeh-Mojarad et Datta [71] ont prédit l'apparition de MIGS dans les GNR à l'aide de calculs de transport basé sur les fonctions de Green et la théorie des liaisons fortes. Ces calculs ne tiennent pas compte de la spécificité du métal et de la géométrie du contact puisque les électrodes sont remplacées simplement par un réservoir d'électrons. Ils observent que les MIGS pénètrent dans le canal de conduction sur une distance approximativement égale à la moitié de la largeur des GNR. Ainsi, si la longueur totale du canal est inférieure à sa largeur, on assiste à un phénomène de perçage où la résistance du GNR chute drastiquement.

Il s'agit là d'un résultat très intéressant et facilement applicable pour guider la fabrication de dispositifs. Par contre, comme le gap des GNR ne varie pas linéairement avec le rapport longueur/largeur, on peut s'attendre à ce que la réalité soit plus complexe que cet énoncé général. Les calculs du même type de Liang *et al.* [72] viennent construire sur ce résultat avec une prise en compte des effets de taille. Il semble que dans le cas étudié, les MIGS s'étendent sur 4 nm à l'intérieur d'un canal de 1,6 nm de largeur.

Le modèle peut encore être amélioré par une description atomique des contacts. Toujours

dans le cadre des fonctions de Green et de la théorie des liaisons fortes, des calculs spécifiques à l'or, à l'aluminium, au palladium et au platine suggèrent encore une fois la présence de MIGS dont l'étendue serait toutefois d'une fraction de nanomètre [73]. Ces calculs ont surtout permis de mettre en évidence l'effet du dopage par le métal qui engendre une variation du potentiel et la courbure des bandes du GNR sur une dizaine de nanomètres. La barrière de Schottky est évaluée à environ 0,2-0,3 eV. Pour un dopage induit de type p (respectivement n), la courbure des bandes donne lieu à une atténuation dans la bande de conduction (resp. de valence) de la conductance autrement quantifiée en plateaux. Notons que la géométrie adoptée dans ces calculs, contacts et GNR placés bout à bout, diffère de celle choisie dans ce mémoire.

Les seuls calculs DFT rapportés étudiant des GNR avec des électrodes métalliques sont ceux de Barraza-Lopez *et al.* [66] sur les contacts d'aluminium. La conductance calculée montre bien l'ouverture d'un gap pour les GNR les plus étroits. Celui-ci n'est pas centré au niveau de Fermi du fait du dopage induit par le métal. Pour une longueur de canal de 3,4 nm, les états de gap induits ont pu être observés indirectement par l'apparition d'un pic de conductance à l'intérieur du gap.

2.3.3 Nanotubes de carbone

Le dopage des nanotubes par un métal a très tôt été démontré par des mesures de spectroscopie à effet tunnel de Wildöer *et al.* [74]. Ainsi, les tubes déposés sur un substrat d'or montrent un comportement de type p. Ce résultat a été confirmé par la théorie des liaisons fortes [75] et par des calculs DFT montrant encore une fois qu'il existe deux types de liaison entre un métal et un nanotube [76, 77]. À la différence du graphène, la section circulaire des CNT fait en sorte que les atomes situés à différentes positions sur la circonférence du tube ne sont plus équivalents lorsque ce dernier est déposé sur un substrat métallique, particulièrement dans le cas d'une liaison covalente avec le métal.

Adoptant plutôt une configuration contact-CNT, Xue et Ratner ont appliqué la théorie des liaisons fortes et les fonctions de Green à différentes configurations d'électrodes [78–80]. Leur description atomique des contacts leur permet de tenir compte du travail de sortie du métal. Ce dernier est responsable du transfert de charge à l'interface, décroissant progressivement dans le nanotube, autant pour les contacts uniquement connectés aux extrémités du tube que pour ceux les enveloppant. Le dipôle ainsi formé modifie le potentiel électrostatique dans la jonction, qui se démarque par sa nature tridimensionnelle contrairement au cas d'un

semi-conducteur massif.

Plusieurs se sont penchés sur la question des MIGS dans les nanotubes étant donné leur antériorité sur le graphène. Léonard et Tersoff ont été les premiers à calculer l'effet qu'aurait la présence de MIGS sur la courbure des bandes d'un CNT [81]. Ainsi, un dipôle apparaît et modifie la hauteur de la barrière à l'interface métal-CNT. Toutefois, cet effet est confiné à quelques nanomètres de sorte que le comportement des transistors n'en est pas affecté si le canal est suffisamment long. Ainsi, la tension seuil de fonctionnement demeure déterminée par le modèle de Schottky puisque les électrons peuvent traverser l'étroite barrière induite par les MIGS par effet tunnel.

Les calculs de Rochefort, Di Ventra et Avouris basés sur la théorie des liaisons fortes dans le formalisme des fonctions de Green ont confirmé la présence de MIGS s'étendant jusqu'à 8 Å dans les nanotubes semi-conducteurs [82]. Il a été suggéré que ceux-ci pourraient expliquer les traits particuliers observés dans le gap dans les mesures dI/dV de Wildöer *et al.* De plus, il semble que les MIGS n'ont pas d'effet majeur sur le transport électronique outre l'asymétrie de la conductance selon le champ électrique appliqué, qui est susceptible d'atténuer l'ouverture du transistor. D'autres calculs du même type considérant des électrodes génériques ont aussi mis en évidence l'apparition de MIGS [83]. Une description atomique de contacts d'or accolés aux bouts d'un nanotube confirment ces résultats [84].

Le groupe de Roland a quant à lui choisi d'utiliser la DFT combinée aux fonctions de Green pour étudier les effets de taille dans les CNT connectés bout à bout avec des contacts d'aluminium [85,86]. Il apparaît que les nanotubes les plus courts montrent un comportement en courant à caractère métallique, et ce jusqu'à des longueurs de 2,4 nm. La conduction dans le gap est associée à des MIGS dont la longueur de pénétration fait environ 1 à 2 nm. De plus, les calculs montrent que cette dernière augmente avec le diamètre des CNT. Les résultats suggèrent aussi que les MIGS contribuent à fixer la position du niveau de Fermi. Le fait que les MIGS dominent le transport entre deux électrodes d'aluminium dans la limite des tubes courts a été confirmé par d'autres calculs DFT [87]. Un pic de transmission à l'intérieur du gap associé au MIGS a aussi été observé avec des électrodes d'or dans le même formalisme [88].

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE

Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus par des calculs numériques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il s'agit d'une méthode *ab initio* de calcul de structure électronique permettant de résoudre un problème à plusieurs corps théoriquement de façon exacte. En pratique, la précision atteinte dépend de la fonctionnelle et des bases utilisées. L'évaluation de l'énergie à partir de la densité électronique, une fonction de trois variables uniquement, fait tout l'avantage de la méthode qui permet de nos jours d'effectuer des calculs sur plusieurs centaines d'atomes en un temps raisonnable.

Une brève revue de la théorie est d'abord présentée. Suit une description des différents outils théoriques ayant servi à l'analyse des résultats. Puis, les diverses étapes de l'élaboration du modèle contact-GNR sont présentées et les paramètres computationnels utilisés sont justifiés.

3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

3.1.1 Formulation de Hohenberg et Kohn

La solution d'un problème à M atomes, de masse M_j, de numéro atomique Z_j et de coordonnées $\vec{R}_j$, et N électrons de masse m_e et de coordonnées $\vec{r}_i$ passe généralement par la résolution de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien suivant :

$$\begin{aligned}\hat{H} = &-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2_{\vec{r}_i} - \frac{\hbar^2}{2M_j}\sum_{j=1}^{M}\nabla^2_{\vec{R}_j} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{j=1}^{M}\sum_{l>j}^{M}\frac{Z_j Z_l}{|\vec{R}_j - \vec{R}_l|} \\ &+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{k>i}^{N}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{M}\frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}\end{aligned} \tag{3.1}$$

Où l'on reconnaît dans les deux premiers termes l'énergie cinétique des électrons et des noyaux puis, dans les suivants, l'énergie de répulsion électrostatique des noyaux et des électrons et finalement l'attraction électron-noyau. Ce dernier terme peut être réécrit de façon à faire apparaître le potentiel externe $V_{ex}(\vec{r}_i)$ agissant sur un seul électron. De plus, selon l'approxi-

mation de Born-Oppenheimer, qui stipule que le mouvement des noyaux est négligeable dans le référentiel des électrons, on peut laisser tomber le deuxième terme de l'hamiltonien sans perte de généralité. L'hamiltonien simplifié se réduit donc à :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2_{\vec{r}_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{j=1}^{M}\sum_{l>j}^{M}\frac{Z_j Z_l}{|\vec{R}_j - \vec{R}_l|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{k>i}^{N}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \sum_{i=1}^{N} V_{ex}(\vec{r}_i) \quad (3.2)$$

$$V_{ex}(\vec{r}_i) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{j=1}^{M}\frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}$$

La méthode standard pour résoudre ce problème consiste à touver la fonction d'onde multiélectronique, laquelle dépend des coordonnées $\vec{r}_i$ des N électrons, qui minimise l'énergie du système.

La DFT approche plutôt le problème sous un angle différent : celui de la densité électronique. Elle se base sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn [89] et plus tard généralisés par Levy [90] et Lieb [91]. Le premier spécifie que la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ de l'état fondamental permet de définir le système de façon unique et complète. Autrement dit, il existe en principe une relation univoque entre la densité et le potentiel externe qui lui détermine la fonction d'onde et toutes les propriétés du système. Toutefois, la DFT ne définit pas comment obtenir ces propriétés à partir de la densité.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn stipule que l'énergie n'est autre qu'une fonctionnelle de la densité $E[\rho(\vec{r})]$. Cette formulation a l'avantage de réduire le problème à la seule variable tridimensionnelle $\vec{r}$. De plus, selon le théorème variationnel, la densité réelle du système est celle qui minimise $E[\rho(\vec{r})]$. Ceci permet donc de résoudre le problème à partir d'une densité d'essai de façon auto-cohérente jusqu'à ce que l'énergie converge vers une valeur minimale.

Pour souligner la contribution de l'énergie cinétique T, du potentiel ionique externe $V_{e\text{-}i}$ et de l'interaction électron-électron $V_{e\text{-}e}$, on peut imaginer que la fonctionnelle d'énergie prenne la forme suivante, où on a laissé de côté l'interaction ion-ion qui ne fait qu'ajouter une correction à l'énergie totale :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e\text{-}i}[\rho] + V_{e\text{-}e}[\rho] \quad (3.3)$$

3.1.2 Équations de Kohn-Sham

L'équation 3.3 pose les bases de la DFT. Par contre, l'expression exacte de $E[\rho]$ demeure inconnue puisque seul le terme découlant du potentiel externe peut être évalué facilement :

$$V_{e\text{-}i}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{3.4}$$

La formulation de Kohn-Sham [92] permet d'aborder ce problème en remplaçant dans un premier lieu le système d'électrons en interaction par un système beaucoup plus simple d'électrons indépendants, mais donnant lieu à la même densité $\rho(\vec{r})$. Ainsi, l'hamiltonien de Kohn-Sham est simplement une somme d'hamiltoniens monoélectroniques $\hat{h}_i^{KS}(\vec{r}_i)$ qui font intervenir un certain potentiel effectif V^{KS} inconnu :

$$\hat{H}^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^{N} V^{KS}(\vec{r}_i) = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i^{KS}(\vec{r}_i) \tag{3.5}$$

La fonction d'onde d'un tel système est connue : il s'agit d'un déterminant de Slater formé à partir des orbitales dites de Kohn-Sham $\psi_i^{KS}(\vec{r}_i)$ qui s'avèrent être les fonctions propres orthonormales de $\hat{h}_i^{KS}$. La densité, qui rappelons-le est la même que pour le système réel, peut alors être obtenue facilement à partir de ces orbitales :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \tag{3.6}$$

On peut alors définir une énergie E^{KS} comprenant l'énergie cinétique du système sans interaction et l'énergie de répulsion des électrons, calculée en considérant l'effet sur chaque électron d'un potentiel effectif généré par la distribution statique de tous les autres élecrons :

$$E^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_i^{KS} | \nabla^2 | \psi_i^{KS} \right\rangle + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \tag{3.7}$$

L'astuce de Kohn et Sham consiste à évaluer l'énergie du système en interaction en apportant seulement une petite correction à E^{KS} : l'énergie d'échange-corrélation évaluée à partir de la fonctionnelle du même nom $E_{xc}[\rho]$.

$$E[\rho] = V_{e\text{-}i}[\rho] + E^{KS} + E_{xc}[\rho] \tag{3.8}$$

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] + V_{e\text{-}e}[\rho] - E^{KS}$$

L'énergie d'échange représente une correction nécessaire pour respecter le principe d'exclusion de Pauli qui impose une fonction d'onde totale antisymétrique. Quant à elle, l'énergie de corrélation rend compte de la corrélation coulombienne entre les électrons, qui réagissent de façon dynamique au changement de position de tout autre électron.

En supposant que l'on connaisse $E_{xc}[\rho]$, il reste encore à déterminer la forme des orbitales de Kohn-Sham. En se basant sur le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, l'équation 3.8 peut tout aussi bien être minimisée en variant $\rho(\vec{r})$ que les $\psi_i^{KS}(\vec{r}_i)$. En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, on peut montrer que les orbitales sont données par les équations de Kohn-Sham :

$$\hat{h}^{KS}\psi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS}\psi_i^{KS} \tag{3.9}$$

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{ex}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|}d\vec{r'} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}$$

Il s'agit d'une série d'équations aux valeurs propres. Celles-ci doivent être résolues de façon auto-cohérente puisque $\hat{h}^{KS}$ dépend de la densité qui dépend elle-même des orbitales selon l'équation 3.6. Cette approche permet ainsi de trouver $\rho(\vec{r})$ et par conséquent l'énergie totale à l'aide de l'équation 3.8. Les orbitales de Kohn-Sham s'avèrent également très utiles pour caractériser le système. Comme c'est le cas dans ce mémoire, elles sont souvent utilisées, avec leur énergie associée, pour représenter les différents niveaux électroniques du système. De même, elles servent à évaluer le gap en prenant la différence d'énergie entre l'orbitale inoccupée de plus basse énergie (LUMO) et celle occupée de plus haute énergie (HOMO). Il est cependant important de garder en tête qu'il s'agit là d'un abus de méthode, donnant néanmoins des résultats acceptables, puisque les orbitales de Kohn-Sham ne sont pas les vraies orbitales du système, mais bien celles d'un système analogue sans interaction.

3.1.3 Implémentation

L'approche de Kohn-Sham peut s'avérer très utile, mais il subsiste néanmoins un défi de taille : définir la fonctionnelle d'échange-corrélation. La DFT était jusqu'à ce point une théorie exacte, mais il est maintenant nécessaire d'introduire différentes approximations pour arriver à évaluer l'énergie d'échange-corrélation.

La fonctionnelle la plus simple est basée sur l'approximation de la densité locale (LDA)

qui s'exprime sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \tag{3.10}$$

Où la densité d'échange-corrélation ϵ_{xc} est celle d'un gaz d'électrons homogène de densité uniforme. Ainsi, au point $\vec{r}$, $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ ne dépend que de la valeur de la densité à ce point. Pour un gaz homogène, la portion d'échange comprise dans ϵ_{xc} peut être évaluée à partir d'une formule analytique alors que la corrélation nécessite d'utiliser une formule de régression comme celle de Vosko, Wilk et Nusair [93] obtenue à partir des résultats de calculs quantiques de haute précision de type Monte Carlo [94].

En comparaison, les fonctionnelles basées sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) s'expriment à l'aide d'une fonction f qui dépend non seulement de la densité, mais aussi de sa dérivée au point $\vec{r}$:

$$E_{xc}^{LDA} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r} \tag{3.11}$$

Ceci fait en sorte que les fonctionnelles de type GGA sont généralement considérées plus précises que la LDA. Il en existe plusieurs basées parfois sur des considérations purement théoriques (par exemple les fonctionnelles PW91 de Perdew et Wang [95] et PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [96]), parfois sur des paramètres empiriques choisis pour reproduire adéquatement certains résultats expérimentaux ou numériques (par exemple BLYP de Becke, Lee, Yang et Parr [97,98]). Les secondes montrent généralement une moins grande transférabilité, c'est-à-dire qu'elles sont moins adéquates pour décrire les systèmes qui diffèrent beaucoup de ceux pris en considération dans le choix des paramètres.

De façon pratique, les orbitales de Kohn-Sham (à l'avenir dénotées simplement ψ_i) sont construites à partir d'une combinaison linéaire de fonctions de base ϕ_μ incluant des coefficients ajustables $c_\mu^{(i)}$:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_\mu c_\mu^{(i)}\phi_\mu(\vec{r}) \tag{3.12}$$

Il existe différents types de fonctions de base, dont les fonctions gaussiennes. Il s'agit de fonctions résultant du produit d'une harmonique sphérique et d'une partie radiale formée par

une ou plusieurs gaussiennes :

$$\phi_\mu = r^l Y_{lm}(\theta, \phi) \sum_p k_{\mu p} e^{-\alpha_{\mu p} r^2} \ , \ -l \leq m \leq l \tag{3.13}$$

Où (r, θ, ϕ) sont les coordonnées sphériques centrées sur la position du noyau atomique auquel cette fonction est associée. Les harmoniques sphériques reproduisent les orbitales atomiques s $(l = 0)$, p $(l = 1)$, d $(l = 2)$, etc., ce qui permet une compréhension plus intuitive des résultats. Le nombre de fonctions de base différentes associées à un même moment angulaire, fixé par l, détermine le zeta de la base.

Les bases de Pople sont des bases de gaussiennes à valence séparée fréquemment utilisées. Elles sont typiquement dénotées N-XYG et N-XYZG pour les bases à double et triple zeta respectivement. Le nombre N représente le nombre de gaussiennes dont sont composées les orbitales de cœur. Les nombres suivants représentent le nombre de gaussiennes formant chacune des fonctions de base utilisées pour construire les orbitales de valence. Ainsi, les bases à double et triple zeta disposent respectivement de deux et trois fonctions de base propres aux orbitales de valence. On peut également ajouter des fonctions de polarisation, c'est-à-dire des fonctions supplémentaires associées à des niveaux de plus haute énergie, qui sont généralement notées à l'aide d'un astérisque (par exemple la base 3-21G*). Évidemment, une base plus étendue garantit une plus grande flexibilité aux fonctions d'onde et donc une meilleure précision.

Pour alléger les calculs, il est possible d'utiliser des pseudopotentiels pour remplacer les électrons de cœur par un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence. Ceci est possible, car les électrons de cœur sont très localisés autour du noyau et peu affectés par leur environnement. En effet, seuls les électrons de valence interviennent dans les liaisons chimiques. Les différents pseudopotentiels se distinguent par le nombre d'électrons de cœur éliminés du calcul.

3.2 Outils d'analyse des résultats

Cette section présente les différents outils théoriques nécessaires à l'analyse des résultats bruts.

3.2.1 Densité d'états

En physique de la matière condensée, la densité d'états (DOS) d'un système peut s'avérer très instructive. Par contre, les calculs DFT sur des systèmes finis comme celui qui nous intéresse ici ne permettent pas de connaître directement la DOS. En effet, on ne peut parler ici de structure de bande, mais uniquement de niveaux d'énergie discrets associés aux orbitales de Kohn-Sham. Pour représenter cette structure électronique sous la forme d'une densité d'états, on y ajoute un élargissement de type Gaussien-Lorentzien :

$$DOS(E) = \sum_i \delta(E - \epsilon_i^{KS}) G(E - \epsilon_i^{KS}) \tag{3.14}$$

$$G(E - \epsilon_i^{KS}) = \frac{\sqrt{2/\pi}}{\sigma} \exp\left(-2\frac{(E - \epsilon_i^{KS})^2}{\sigma^2}\right) + \frac{2\sigma}{\pi(\sigma^2 + 4(E - \epsilon_i^{KS})^2)};$$

Un élargissement de $\sigma = 0{,}2$ eV a été utilisé pour tracer les courbes présentées dans ce mémoire.

La densité d'états projetée (PDOS) permet de connaître la contribution d'une orbitale atomique en particulier. Pour une base non orthogonale, on peut définir la PDOS de l'orbitale ϕ_μ par [99] :

$$PDOS_\mu(E) = \sum_i \sum_\nu c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(i)} S_{\mu\nu} \delta(E - \epsilon_i^{KS}) G(E - \epsilon_i^{KS}) \tag{3.15}$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$$

On peut s'en convaincre en remarquant que la somme des $PDOS_\mu$ donne bien la DOS totale telle qu'exprimée à l'équation 3.14 si les fonctions d'onde ψ_i sont bien normalisées. Ainsi, pour projeter la DOS sur un atome en particulier, il suffit de calculer la PDOS pour chacune des fonctions de base associées à cet atome.

Finalement, pour observer les états de gap induits, il est nécessaire de calculer la densité d'états locale (LDOS), une projection de la DOS dans l'espace, définie par :

$$LDOS(\vec{r}, E) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \delta(E - \epsilon_i^{KS}) G(E - \epsilon_i^{KS}) \tag{3.16}$$

Cette expression peut être évaluée à l'aide des équations 3.12 et 3.13. Comme le plan qui contient le GNR constitue un plan nodal pour les orbitales π du graphène, il est plus

approprié de calculer la LDOS dans un plan parallèle situé 0,5 Å sous le ruban. Une valeur de $\sigma = 0{,}1$ eV a été utilisée dans les calculs de LDOS à l'exception de ceux utilisés pour tracer les diagrammes de bandes, pour lesquels $\sigma = 0{,}2$ eV.

3.2.2 Analyse de population de Löwdin

Il est parfois très instructif d'évaluer la population électronique associée à une certaine orbitale atomique dans le but de mesurer la charge rattachée à un atome en particulier. La population de l'orbitale ϕ_μ doit tenir compte de sa population nette n_μ, mais aussi en partie de la population de recouvrement $n_{\mu\nu}$ avec toutes les autres orbitales :

$$n_\mu = \sum_i n_i |c_\mu^{(i)}|^2 \tag{3.17}$$

$$n_{\mu\nu} = \sum_i 2 n_i c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(i)} S_{\mu\nu}$$

Où n_i est le nombre d'occupation de l'orbitale moléculaire ψ_i ($n_i = 0$, 1 ou 2).

La difficulté consiste à trouver une manière juste de distribuer la population de recouvrement entre les différentes orbitales impliquées. Pour surmonter cette difficulté, il est possible de procéder à un changement de base vers une base de fonctions orthogonales. Alors, la population de recouvrement s'annule et la population se réduit simplement à n_μ. Il existe toutefois une infinité de façons différentes d'orthogonaliser une base, dont la méthode d'orthogonalisation symétrique proposée par Löwdin [100] :

$$\phi_\mu^L = \sum_\nu M_{\nu\mu} \phi_\nu \tag{3.18}$$

Où la matrice $\mathbf{M}$ est obtenue à partir de la diagonalisation de la matrice de recouvrement :

$$\mathbf{M} = \mathbf{U}^\dagger \Lambda^{-1/2} \mathbf{U} \tag{3.19}$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{U}^\dagger \Lambda \mathbf{U}$$

Il est alors possible d'obtenir la population orbitalaire en utilisant dans l'expression de n_μ donnée à l'équation 3.17 les coefficients propres aux fonctions de Löwdin.

Comme les fonctions ϕ_μ^L sont construites par combinaison linéaire des fonctions de base

initiales, elles ne peuvent plus être associées à un atome en particulier, ce qui complique le calcul de la charge atomique. Néanmoins, la méthode de Löwdin s'avère être celle qui produit la base la plus ressemblante possible avec la base initiale, ce qui fait tout l'attrait de cette définition. La charge sur un atome est ainsi calculée en sommant la population de toutes les orbitales qui y sont associées, puis en soustrayant la charge nucléaire.

Malgré ces efforts pour élaborer une méthode basée sur un formalisme rigoureux, la méthode de Löwdin demeure, comme toutes les autres méthodes d'analyse de population, basée sur un critère arbitraire. Les résultats ainsi obtenus doivent donc être interprétés avec précaution. Ils servent davantage à donner un ordre de grandeur des phénomènes observés et à prédire des tendances plutôt qu'à fournir des valeurs quantitatives exactes.

3.3 Construction du modèle

Certaines étapes sont nécessaires avant de calculer la structure électronique d'un système métal-GNR. Premièrement, le choix des paramètres computationnels est ici justifié. La structure électronique d'une grappe d'atomes métalliques représentant l'électrode est ensuite calculée puis celle du GNR isolé, dont la géométrie est optimisée. Les deux structures peuvent alors être assemblées en respectant la distance de séparation d'équilibre. Des calculs permettant de valider ce modèle sont présentés en annexe. On y montre que l'on obtient qualitativement les mêmes résultats en changeant la géométrie de l'électrode ou en augmentant pour le GNR le zeta, et donc la qualité, de la base utilisée.

3.3.1 Paramètres de calcul

Les calculs de structure électronique ont été effectués à l'aide du logiciel NWChem [101]. La base de Pople polarisée double zeta 3-21G* a été utilisée pour les atomes de carbone et d'hydrogène. Pour les atomes métalliques, c'est le pseudopotentiel LANL2DZ [102] qui a été choisi. Il s'agit d'un potentiel dit à petit cœur puisque les électrons des deux dernières couches électroniques sont conservés, soit 19, 18 et 12 électrons par atome pour l'or, le palladium et le titane respectivement. Ce pseudopotentiel est associé à une base double zeta comprenant par atome 3 orbitales s, 3 p et 2 d pour décrire les électrons de valence.

Pour ce qui est de la fonctionnelle d'échange-corrélation, tous les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus avec la PBE [96]. Au moment d'analyser les résultats, il faut

toutefois garder en tête que le gap est systématiquement sous-estimé par la PBE [103]. Des calculs préliminaires avec la LDA ont montré une structure électronique très similaire à tous points de vue. Par contre, la LDA semble avoir tendance à sous-estimer la distance d'équilibre entre le contact métallique et le GNR, d'où le choix plus indiqué de la PBE.

De plus, bien que certains métaux, comme l'or qui fait l'objet de ce projet, ne forment que des liaisons très faibles avec le graphène, les calculs de DFT conventionnels comme ceux présentés dans ce mémoire s'avèrent plus exacts que ceux incluant une correction supplémentaire pour tenir compte des forces de van der Waals. En effet, Gong *et al.* [56] ont soulevé que de tels calculs sont en désaccord avec les résultats expérimentaux obtenus pour un feuillet de graphène sur une surface métallique. Ainsi, les forces de van der Waals ont ici été laissées de côté.

Le type de calculs décrits ici ne permet pas de reproduire l'ouverture d'un gap dans les rubans zigzag et l'alignement antiferromagnétique sur les bordures. Ceci n'est possible qu'en effectuant des calculs polarisés en spin, qui traitent les électrons alpha et beta séparément. De tels calculs, requérant considérablement plus de ressources, n'ont pas été jugés nécessaires ici étant donné que la stabilité à température ambiante des états de bord magnétiques est fortement mise en doute [34]. De plus, comme les rubans armchair ont plus de potentiel pour les applications en électronique à cause de leur plus large gap, c'est sur ce type de rubans, dans lesquels les effets de bord sont moins importants, que l'on se concentre dans ce mémoire.

3.3.2 Construction de l'électrode

Dans un premier temps, l'électrode est représentée par une grappe d'atomes d'or, de palladium ou de titane formant deux plans atomiques d'au minimum 25 atomes chacun. La taille de l'électrode est choisie selon la largeur du ruban étudié (voir par exemple la figure 3.3). Dans le but de représenter adéquatement une électrode semi-infinie, la position des atomes métalliques est fixée pour tous les calculs. C'est le paramètre de maille du massif qui est utilisé soit 4,0784 Å et 3,8901 Å pour la structure cubique à faces centrées de l'or et du palladium respectivement et 2,9503 Å (a) et 4,6836 Å (c) pour la structure hexagonale compacte du titane [104]. Les plans cristallographiques sont orientés dans les directions (111), (111) et (0001) pour les trois métaux respectivement de manière à obtenir une surface de symétrie hexagonale qui s'agence bien avec le graphène avec une déviation de moins de 4% par rapport à la maille du graphène.

La figure 3.1 montre la DOS calculée pour des électrodes formées de 50 atomes. Comme partout ailleurs dans ce mémoire, le niveau de Fermi, qui est placé entre la HOMO et la LUMO, est indiqué par une ligne pointillée verticale à 0 eV. Pour les trois métaux, la DOS calculée prend la même forme autour du niveau de Fermi que celle du massif [105]. Ceci suggère qu'une grappe formée de deux plans atomiques exprimés dans la base LANL2DZ devrait être suffisante pour modéliser adéquatement une électrode étendue.

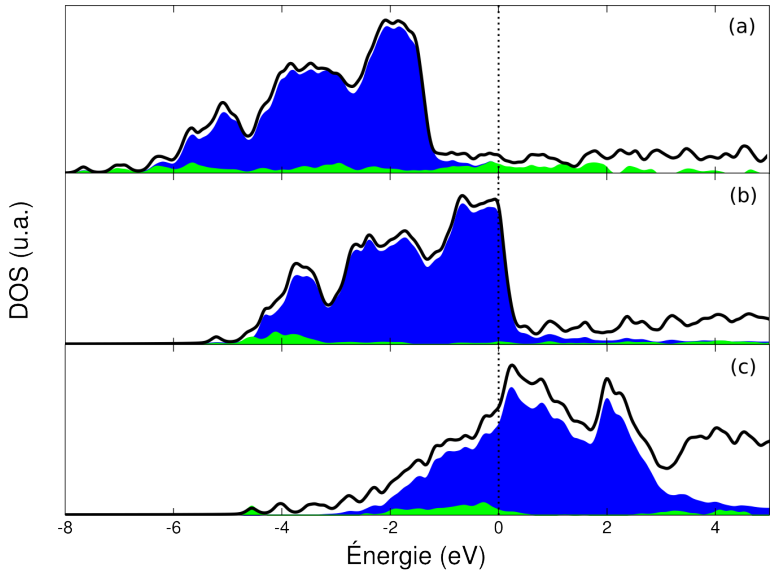

FIGURE 3.1 DOS d'une électrode de 50 atomes (a) d'AU, (b) de Pd et (c) de Ti. En bleu : PDOS sur les orbitales *d*. En vert : PDOS sur les orbitales *s*.

3.3.3 Construction du ruban

Avant de le mettre en contact avec le métal, la géométrie du ruban isolé (sans contact métallique) est d'abord optimisée pour obtenir une structure comme celle illustrée à la figure 3.2. Pour respecter la coordination et l'hybridation des atomes de carbone, les liens pendants sont saturés par des atomes d'hydrogènes. La liaison C-H mesure 1,09 Å. La relaxation des contraintes cause une légère contraction d'environ 3,5% (flèches rouges) des liens C-C le long des bordures armchair et aux extrémités des bordures zigzag, c'est-à-dire aux quatre coins du ruban. Ceci est compensé par un étirement de 1,5% (flèche violette) des liens C-C sur la deuxième ligne armchair. Au centre du ruban, la longueur des liaisons demeure près de la valeur attendue pour le graphène bidimensionnel, soit 1,43 Å.

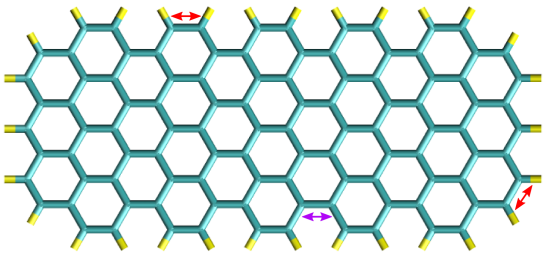

FIGURE 3.2 Géométrie optimisée d'un GNR9x12.

3.3.4 Construction de la jonction métal-GNR

Une fois que les électrodes et le ruban sont générés, on peut les assembler de manière à créer un dispositif primitif. Les systèmes contact-ruban sont construits de manière à ce que la conduction entre les deux électrodes soit orientée selon la dimension la plus grande du ruban. La seconde électrode est souvent omise comme à la figure 3.3 pour simplifier les calculs de structure électronique. L'orientation relative entre le ruban et l'électrode, montrée à la figure 3.3(c) est celle calculée par DFT pour une monocouche de graphène adsorbée sur un substrat métallique (Au, Pd ou Ti) [54, 56]. On retrouve ainsi certains atomes de carbone directement au-dessus d'un atome métallique alors que d'autres sont situés sur les sites en pont entre deux atomes de l'électrode.

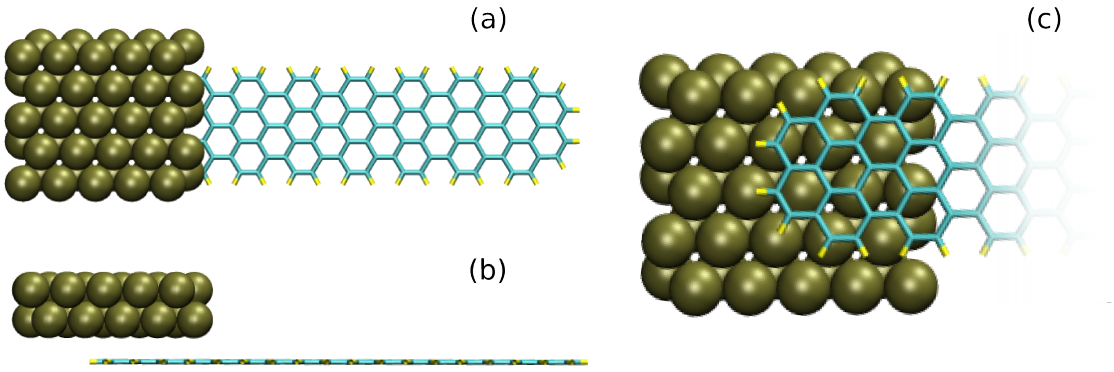

FIGURE 3.3 Vue (a) du dessus, (b) de côté et (c) de dessous d'un système contact-GNR7x18.

La distance de séparation entre un GNR et une électrode, mesurée centre à centre, a été calculée une fois pour chaque métal en prenant un GNR type. Le ruban est d'abord déplacé rigidement par rapport à l'électrode de manière à pouvoir calculer l'énergie de liaison du système pour différentes distances de séparation. La distance d'équilibre est ensuite obtenue

par régression polynomiale d'ordre 2 autour du minimum d'énergie comme le montre la figure 3.4. On trouve ainsi une distance de 3,32, 2,40 et 2,19 Å pour l'or, le palladium et le titane respectivement. Ceci est en accord avec les valeurs obtenues par DFT pour un feuillet de graphène 2D sur un métal [55, 56, 63].

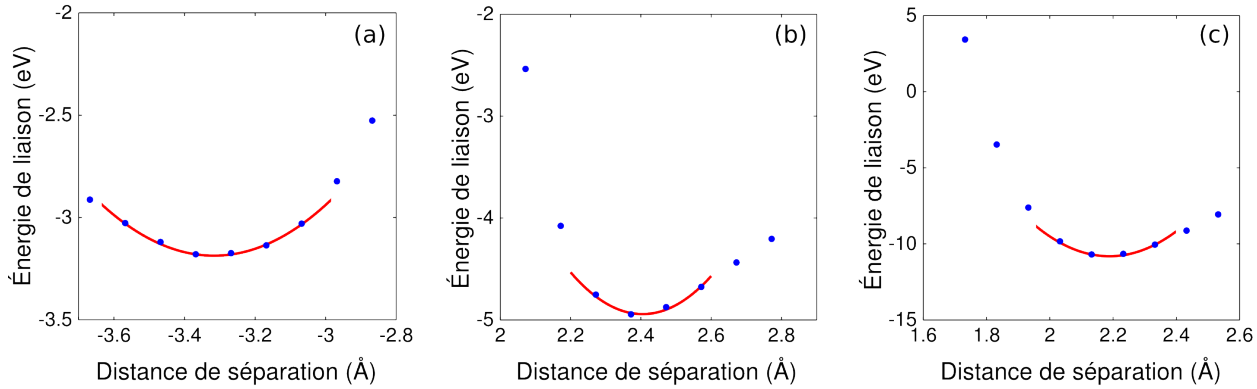

FIGURE 3.4 Optimisation de la distance de séparation entre un GNR et un contact (a) d'Au, (b) de Pd et (c) de Ti.

Pour tous les calculs subséquents, la séparation contact-GNR est donc fixée aux valeurs ci-haut. On a pris soin de vérifier que de légères variations de la distance de séparation n'a pas d'influence sur l'interprétation des résultats. La géométrie n'est pas optimisée davantage. Ainsi, le ruban demeure dans tous les cas plat et exempt de corrugation. En effet, la relaxation de tels systèmes mène souvent à l'apparition de déformations dans le graphène [63, 67], mais ceci ne tient compte que de l'effet du contact. En réalité, le graphène repose sur un substrat qui n'est pas considéré dans les calculs et qui peut à son tour influencer la planéité du graphène. Par exemple, il est possible d'obtenir du graphène particulièrement plat sur le carbure de silicium (SiC) [106] et le nitrure de bore (BN) [107]. La méthodologie employée ici s'appliquerait donc bien à des dispositifs fabriqués sur ces substrats.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les principaux résultats obtenus lors de ce projet sont présentés ici. La structure électronique d'une jonction métal-GNR est analysée en détails du point de vue du type de liaison, du transfert de charge, de ses conséquences électrostatiques et des états de gap induits. Les effets de taille sont par la suite étudiés avec des GNR de dimensions variables.

4.1 Structure électronique d'une jonction métal-GNR

4.1.1 Caractère de la liaison

La figure 4.1 montre la densité d'états projetée sur les atomes de carbone pour le GNR7x18 avec des contacts d'or, de palladium et de titane. On y voit aussi la DOS du ruban isolé. On remarque d'abord que le simple fait de changer le métal du contact a une grande influence sur la structure électronique du ruban. Pour l'or, la PDOS est presque identique à la DOS du ruban isolé. Pour le palladium, de petites déviations apparaissent alors que pour le titane, la DOS du GNR est méconnaissable. C'est le signe d'une hybridation quasi inexistante avec l'or, plus importante avec le palladium et prédominante avec le titane. Celle-ci est le résultat d'un fort recouvrement orbitalaire qui conduit au mélange des orbitales du métal avec celles du GNR, donnant lieu à des orbitales hybrides. L'hybridation se traduit dans la DOS par un élargissement des niveaux électroniques qui a entre autres pour effet que le gap du ruban devient moins bien défini. Pour plus de clarté, les limites du gap ont été identifiées par des flèches noires sur la figure 4.1.

En fait, tout comme pour le graphène bidimensionnel [55, 56, 63], il existe deux types de liaison différents entre un GNR et un métal. La liaison faible avec l'or est du type physisorption. Par contre, le palladium et le titane se lient plus fortement au GNR, d'où la formation d'orbitales hybrides caractéristiques de la chimisorption. Ces deux différents modes d'interaction expliquent aussi pourquoi la distance de séparation entre le contact d'or et le ruban est plus large que pour les deux autres métaux. À longue distance, le recouvrement des orbitales, et donc l'hybridation, sont moins importants. Ainsi, comme le résume le tableau 4.1, que ce soit pour l'hybridation, l'énergie de liaison – différence entre l'énergie du complexe et celles

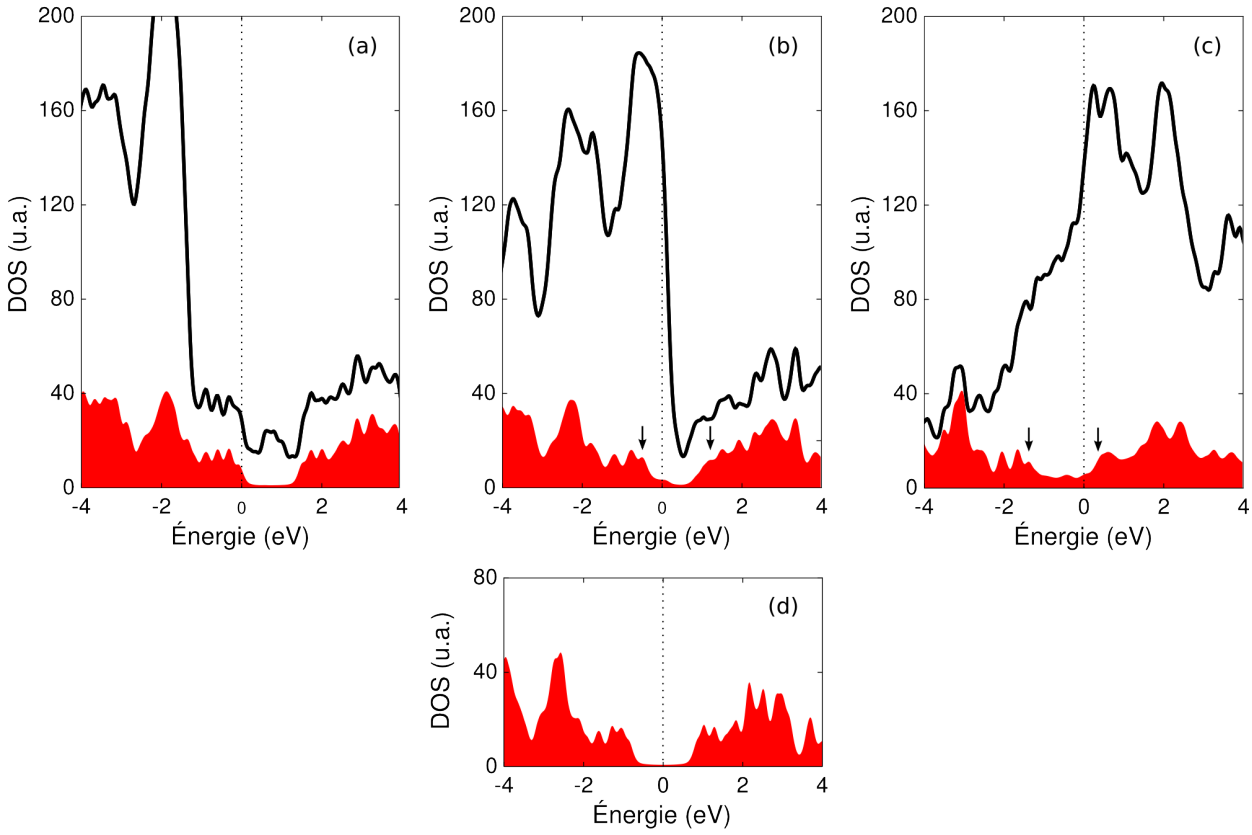

FIGURE 4.1 DOS et PDOS sur les atomes de carbone (en rouge) d'un GNR7x18 avec un contact (a) d'Au, (b) de Pd et (c) de Ti. (d) DOS du GNR7x18 isolé.

du GNR et du contact isolés – ou la distance de séparation, on observe toujours la même tendance : la physisorption pour l'or, une chimisorption forte pour le titane et un comportement intermédiaire pour le palladium. Le cas particulier de ce dernier métal a d'ailleurs été souligné par Ran *et al.* [63].

TABLEAU 4.1 Distance de séparation d et énergie de liaison E_b entre le GNR7x18 et les contacts d'Au, de Pd et de Ti.

Métal	d (Å)	E_b (eV)
Au	3,32	3,02
Pd	2,40	4,84
Ti	2,19	11,04

À l'origine de ces différences dans le caractère de la liaison des GNR avec les différents métaux, il y a la structure électronique de ces métaux. Si l'on se réfère à la figure 3.1, on peut voir que la densité d'état de l'or autour du niveau de Fermi est beaucoup plus

faible que celle des deux autres métaux. C'est le résultat de configurations électroniques très différentes. Le niveau de Fermi est situé dans la bande d'électrons s pour l'or (configuration électronique [Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^1$) et dans la bande d dans le cas du titane ([Ar]$3d^24s^2$). Pour le palladium ([Kr]$4d^{10}$), il est tout juste à la limite de la bande d. Or, la densité d'état des bandes s est beaucoup plus faible que dans les bandes d comme en témoigne la PDOS. Une forte densité d'état autour du niveau de Fermi favorise l'hybridation avec les orbitales π du graphène, elles aussi situées près du niveau de Fermi. On peut donc dire que l'hybridation a principalement lieu avec les orbitales d du métal près du niveau de Fermi, ce qui explique l'absence d'hybridation dans le cas de l'or.

L'hybridation est aussi accompagnée d'un nombre plus ou moins important d'états de gap. Ce sont des états qui apparaissent à l'intérieur du gap dans la PDOS de la figure 4.1. Ces états sont particulièrement importants pour le contact de titane, fortement affecté par l'hybridation. Quant à eux, les états de gap induits par le palladium se résument à la queue des bandes de valence et de conduction qu'on peut voir s'étendre dans le gap. Dans le cas de l'or, aucun état de gap n'est observable *a priori* dans la PDOS. Il est toutefois montré à la § 4.1.4 que des états de gap sont bien présents malgré que l'or entraîne très peu d'hybridation. En fait, si les états de gap sont ici très faibles, c'est encore une fois parce que la densité d'état de l'or autour du niveau de Fermi est moins importante que pour les deux autres métaux. Les MIGS n'étant qu'une trace évanescente des états métalliques, ils sont d'autant plus intenses que les premiers le sont.

4.1.2 Transfert de charge

Il est important de distinguer les trois différents processus de transfert de charge responsables du dopage dans le GNR : le transfert de charge sous le contact, le transfert de charge dans le canal et finalement le dopage au sens habituel du terme, c'est-à-dire par modulation de la densité d'électrons et de trous dans les bandes de conduction et de valence. Tous trois sont intimement liés à la position du niveau de Fermi. On verra que dans le premier cas, le transfert de charge est le résultat du réalignement des niveaux de Fermi. Les charges induites dans le canal à proximité du contact sont quant à elles associées à la présence d'états de gap. Finalement, le positionnement du niveau de Fermi au-dessus ou en dessous du milieu du gap laisse entrevoir la possibilité d'un dopage à longue portée permis par l'élargissement thermique de la distribution de Fermi-Dirac. Cet effet ne peut toutefois pas être observé dans

les calculs DFT.

La densité électronique différentielle illustrée aux figures 4.2(a) et (b) permet de mieux illustrer les deux premiers types de transfert de charge entre le contact d'or et le GNR. On y représente la densité électronique du système contact-GNR à laquelle on soustrait les densités du contact et du ruban isolés. Les régions en bleu (respectivement en rouge) représentent une perte (resp. un gain) d'électrons.[1] On remarque que le ruban apparaît majoritairement bleu, ce qui confirme que nous avons bien un transfert de charge vers le métal tel que prédit par Khomyakov *et al.* pour le graphène bidimensionnel adsorbé sur l'or [55]. Les zones en bleu sont réparties de part et d'autre du plan de graphène suggérant que le transfert d'électrons implique principalement les orbitales π soit celles responsables de la structure électronique près du niveau de Fermi.

L'hybridation entre le GNR et le contact de palladium se fait sentir dans la densité différentielle (figure 4.2(c)). En effet, la proximité du ruban et du contact fait en sorte que leurs densités respectives ne sont plus aussi découplées que ce que l'on a pu observer avec l'or. Néanmoins, le GNR apparaît encore majoritairement bleu, signe d'un transfert d'électrons vers l'électrode. Cette redistribution de la charge est similaire à celle calculée par Nemec, Tománek et Cuniberti pour un feuillet de graphène sur un substrat de palladium [57]. Avec le contact de titane (figure 4.2(d)), l'hybridation s'accentue de sorte que des zones de densité accrue en provenance du métal semblent s'immiscer dans le GNR où on voit une alternance de rouge et de bleu. Il devient alors plus difficile de prédire le sens du transfert de charge.

La figure 4.2(e) montre le transfert de charge par atome de carbone tout au long du ruban tel que calculé par l'analyse de Löwdin avec le contact d'or. Un trait hachuré vertical délimite la région (ombragée) située sous l'électrode dont la limite est ici déterminée par le rayon de van der Waals du métal. Ces résultats concordent avec la représentation donnée par la densité électronique. Dans les deux cas, on peut voir que c'est de loin sous le métal que le transfert de charge est le plus important (jusqu'à 0,05 électrons par atome). Il n'est toutefois pas entièrement limité à la région située sous le contact, mais il s'étend légèrement au-delà de la limite du contact pour décroître très rapidement à l'intérieur du ruban. Comme on le verra à la section 4.1.4, cette distribution de charge évanescente dans le canal est reliée à la présence d'états de gap. On observe la même chose pour le palladium à l'exception que le transfert de charge est légèrement plus grand (non représenté ici).

[1] La valeur de l'isosurface est de $\pm 0{,}001$ Å^{-3} comme pour toutes les figures similaires dans ce mémoire.

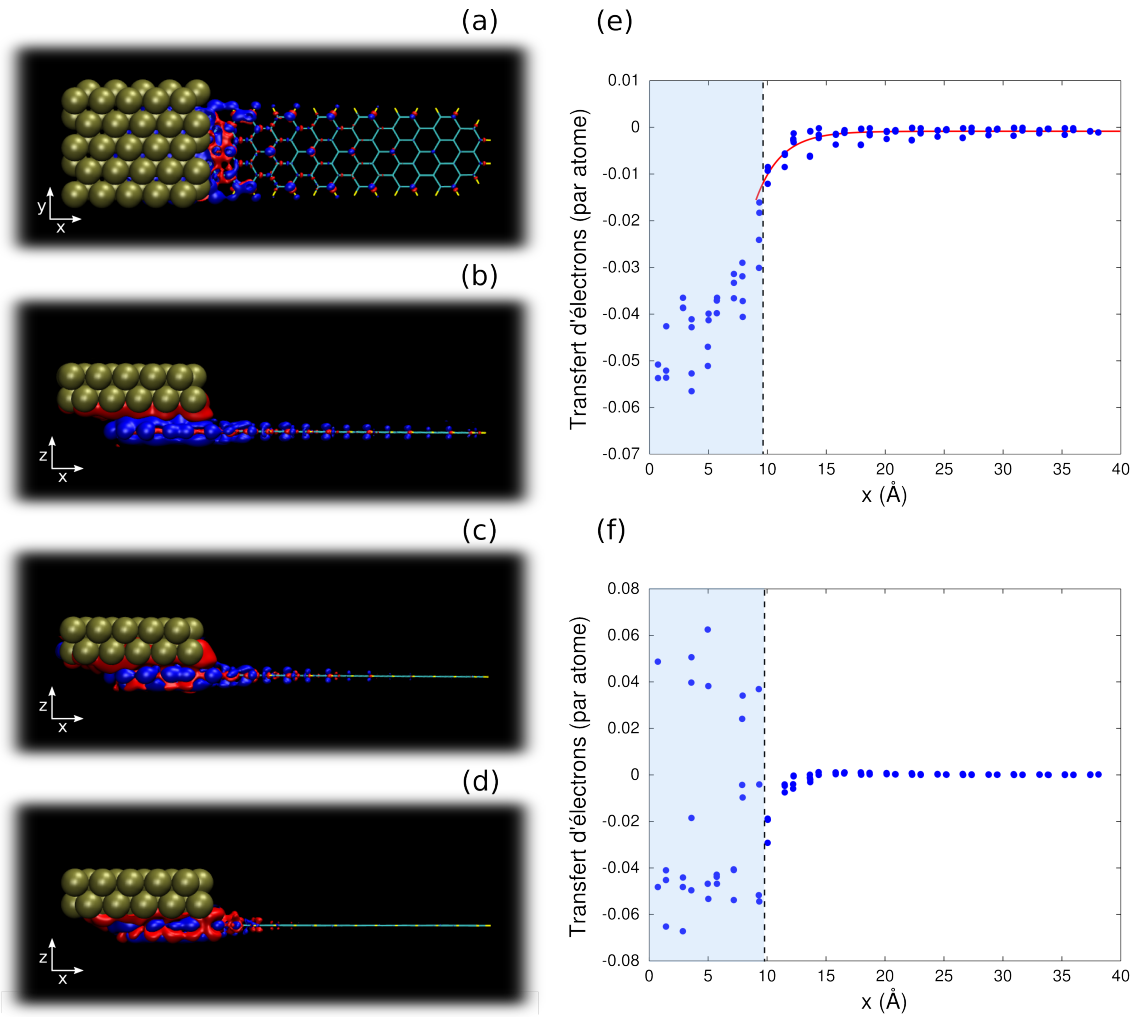

FIGURE 4.2 Densité électronique différentielle du GNR7x18 avec un contact (a,b) d'Au, (c) de Pd et (d) de Ti. Positif/négatif en rouge/bleu. Transfert d'électrons par atome de carbone du GNR7x18 avec un contact (e) d'Au et (f) de Ti obtenu par l'analyse de Löwdin. La zone ombragée représente la partie du GNR sous l'électrode.

Le cas du titane est plus délicat. Même si au-delà de la limite du contact, la distribution de charge prend la même forme rapidement décroissante que pour les deux autres métaux, il apparaît à la figure 4.2(f) que sous l'électrode, certains atomes de carbone gagnent des électrons alors que d'autres en perdent. L'analyse des charges dans le métal cette fois permet d'éclaircir cette observation singulière. La figure 4.3 montre les variations de la charge portée par les atomes de titane formant la première couche de l'électrode, soit celle directement en contact avec le ruban. La position des quelques atomes de carbone caractérisés par un gain net d'électrons y est aussi indiquée par des cercles pointillés. On peut ainsi voir de fortes oscillations de la charge dans le métal aux extrémités du contact. Ceci n'est pas sans

rappeler la forme des ondes de Friedel, ondes de densité électronique permettant à une surface métallique d'écranter les perturbations électrostatiques auxquelles elle est soumise. Il s'agit donc sans doute d'une réaction du métal face à la perturbation engendrée par le GNR.

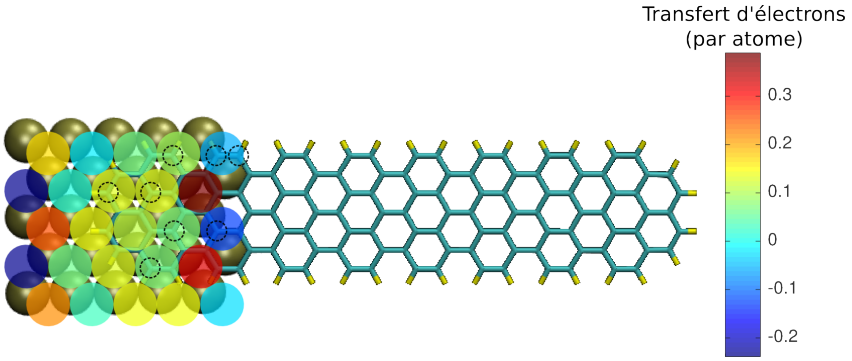

FIGURE 4.3 Transfert d'électrons par atome de titane en contact avec le GNR7x18. Les cercles pointillés soulignent la position des atomes de carbone montrant un gain net d'électrons.

La taille réduite de la grappe de titane ne permet toutefois pas d'observer cet effet dans toute son ampleur. On semble d'ailleurs distinguer une réflexion de l'onde sur la limite arrière du contact (à gauche sur la figure 4.3) qui serait absente en réalité avec un contact étendu. Ainsi, il s'agit en partie d'un effet de taille lié au calcul. Notons toutefois que le GNR ne s'étend pas jusqu'à l'arrière du contact. Il pourrait néanmoins ressentir en partie son effet. Pour approfondir le sujet, il serait nécessaire d'utiliser un contact significativement élargi. Dans ce but, des calculs avec conditions périodiques s'avèreraient plus appropriés qu'une approche utilisant une grappe finie pour représenter le contact.

Ces fluctuations de charge dans le métal sont à l'origine des charges parfois positives, parfois négatives des atomes du ruban. En effet, celui-ci ressent les variations électrostatiques engendrées par l'onde de densité dans le métal. Chaque atome de carbone étant soumis à un potentiel différent, il n'est pas surprenant d'observer également de grandes variations de charge dans le GNR. D'ailleurs, la position des atomes de carbone dont la densité électronique augmente semble correspondre avec l'arrangement des charges dans le métal. En effet, un atome de carbone situé sous un atome de titane de charge nette positive aura tendance à attirer les électrons de manière à minimiser la répulsion électrostatique et vice versa.

De telles fluctuations de la densité électronique ne sont observables qu'avec le contact de titane. D'une part, on peut s'attendre à ce que la perturbation ressentie par le métal soit plus importante dans ce cas à cause de la plus grande proximité avec le ruban. De plus, la densité d'électrons libres dans le titane est nettement inférieure à celle de l'or ou du palladium du fait

de sa plus faible valence. Or, le volume effectif moyen occupé par un électron est inversement proportionnel à la densité et il s'avère que l'amplitude des ondes de Friedel est d'autant plus grande que le rayon électronique est étendu [108]. Ceci pourrait justifier pourquoi le titane fait ici figure d'exception.

L'analyse de Löwdin permet aussi de connaître la charge nette du ruban après l'ajout du contact. Ainsi, le GNR7x18 pris en exemple perd 1,7 et 3,1 électrons au profit des contacts d'or et de palladium respectivement, en accord avec les résultats obtenus pour le graphène [55, 109]. Ce transfert de charge a essentiellement lieu immédiatement sous le contact (voir figure 4.2(e)). En observant attentivement la figure 4.1(a), on remarque que l'ajout du contact d'or a pour effet de déplacer la DOS du ruban vers les plus hautes énergies par rapport au niveau de Fermi. Ainsi, ce dernier se retrouve en dessous du milieu du gap. Il s'agit là d'un signe confirmant la perte de charge dans le GNR. Le même effet est observable pour le contact de palladium.

Dans le cas du titane, il est plus difficile de prédire le type de dopage à partir de la PDOS de la figure 4.1(c) étant donné que les états de gap remplissent complètement la bande interdite. Néanmoins, le niveau de Fermi semble se rapprocher de la bande de conduction indiquée par une flèche, ce qui indiquerait à première vue un dopage de type n tel que proposé par [63] dans le cas du graphène bidimensionnel. Par contre, l'analyse de Löwdin prédit une tendance contraire, soit une perte de charge du côté du GNR à grandeur de 1,7 électron. De manière générale, le transfert de charge sous le métal résulte du réalignement des niveaux de Fermi quand on met en contact le GNR et l'électrode. Il dépend donc du travail de sortie du métal. Il s'avère justement que celui du titane est sensiblement plus petit (4,31 eV) que celui de l'or (5,1 eV) et du palladium (5,12 eV) [104]. Ceci explique que le niveau de Fermi dans le ruban se déplace sous l'effet du titane vers les plus hautes énergies contrairement à ce que l'on observe avec les deux autres métaux. Par contre, le travail de sortie seul ne permet pas de justifier le sens du transfert de charge calculé. Comme on le verra, le transfert de charge avec le titane est plus complexe puisqu'il fait intervenir des états hybridés, mais commençons par expliquer son origine dans le cas simple de l'or et du palladium.

Tel qu'illustré à la figure 4.4, lorsque le GNR et le contact d'or sont séparés, le niveau de Fermi du métal se retrouve sous celui du GNR et même sous la HOMO étant donné que l'or possède un travail de sortie relativement large. On retrouve une situation similaire avec le palladium. La HOMO, de même que les autres niveaux occupés du GNR formant la bande de valence, se retrouve donc vis-à-vis une bande d'états libres dans le métal. Pour

rééquilibrer le tout, il y a transfert d'électrons du GNR au métal par un principe de vases communicants. Ceci donne lieu à un dipôle à l'interface qui se manifeste par une discontinuité du niveau du vide. Ainsi, les niveaux d'énergie du GNR sont abaissés rigidement de sorte que la HOMO se retrouve tout juste sous le niveau de Fermi commun et que la valeur du gap demeure pratiquement inchangée. Ceci s'explique par le fait qu'une plus faible densité électronique engendre moins de répulsion entre les électrons et stabilise donc le GNR. Quant à eux, les états électroniques du contact montent en énergie par l'effet inverse. Il s'agit là d'une particularité des calculs avec une électrode finie, le niveau de Fermi d'un métal demeurant généralement fixe étant donné la multitude d'état disponibles au niveau de Fermi. Ce n'est pas le cas ici, mais l'essentiel est le déplacement relatif des niveaux d'énergie les uns par rapport aux autres.

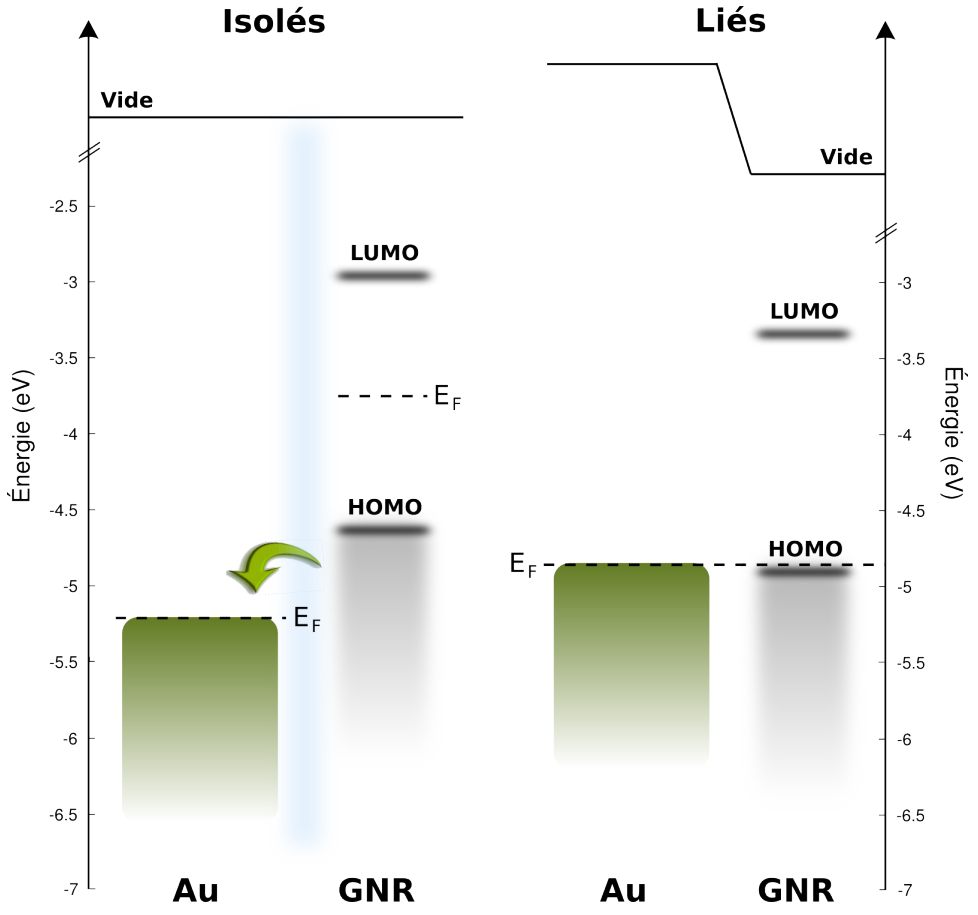

FIGURE 4.4 Position des niveaux d'énergie de l'électrode d'Au et du GNR7x18 avant (gauche) et après (droite) l'ajout du contact.

Le travail de sortie du titane étant plus faible, son niveau de Fermi est situé au-dessus de celui du ruban isolé comme le montre la figure 4.5, ce qui suggère que les électrons auraient

tendance à se déverser du côté du GNR contrairement à la charge calculée. Notons toutefois que le niveau de Fermi demeure sous la LUMO du ruban. *A priori*, il est alors impossible d'équilibrer les niveaux de Fermi uniquement en transférant des électrons du côté du GNR, car il n'y a aucun état disponible dans le gap pour les recevoir. Le mécanisme expliqué ci-haut ne peut donc pas s'appliquer entièrement au cas du titane.

Différents éléments de réponse peuvent être avancés pour tenter d'expliquer le sens du transfert de charge. Le contact de titane se distingue des deux autres par la forte hybridation qu'il entraîne dans le ruban du fait de leur intime proximité. Premièrement, ceci fait en sorte que des niveaux apparaissent dans le gap. Il pourrait alors y avoir un transfert d'électrons de l'électrode vers ces niveaux et vice versa. De plus, l'hybridation altère complètement la structure du GNR sous le contact. Il est alors incohérent de parler des orbitales du ruban isolé puisqu'elles sont complètement dénaturées. Celles-ci ne reprennent leur sens que dans la partie flottante du ruban, au-delà du contact. Les flèches indiquant la position des bandes de valence et de conduction apposée sur la figure 4.1(c) se basent d'ailleurs sur des orbitales situées à la droite du contact. Ainsi, la position du niveau de Fermi par rapport aux bandes s'avère une information trompeuse si l'on s'intéresse au transfert de charge immédiatement sous le contact. Un transfert de charge net vers le contact n'est donc pas impossible. Toutefois, comme l'hybridation rend impossible l'identification des orbitales propres au ruban isolé immédiatement sous le contact, il n'est pas possible de préciser précisément quelles orbitales participent au transfert de charge.

Un dernier type de dopage, à distinguer des transferts de charge discutés jusqu'à présent, est relié à l'élargissement thermique de la distribution de Fermi-Dirac qui dicte l'occupation des niveaux électroniques dans les bandes de valence et de conduction. Toutefois, il est important de noter que les calculs DFT ne sont valides qu'à température nulle. Ainsi, dans le cas présent, l'occupation des niveaux électroniques est totale sous le niveau de Fermi et nulle au-dessus. Advenant le cas plus réaliste où la température ne soit pas nulle, on pourrait s'attendre à un dopage déterminé principalement par le travail de sortie du métal puisque c'est lui qui fixe la position du niveau de Fermi par rapport aux bandes du GNR. Les figures 4.4 et 4.5 montrent bien que ce dernier se retrouve en dessous et au-dessus du milieu du gap après l'ajout d'un contact d'or (similaire pour le palladium) et de titane respectivement, tel qu'observé précédemment à l'aide de la PDOS. Ainsi, les principes de base de la physique des semi-conducteurs laissent supposer qu'à température non nulle, les GNR seraient dopés de type p par l'or et le palladium alors que le titane induirait un dopage de type n. Notons

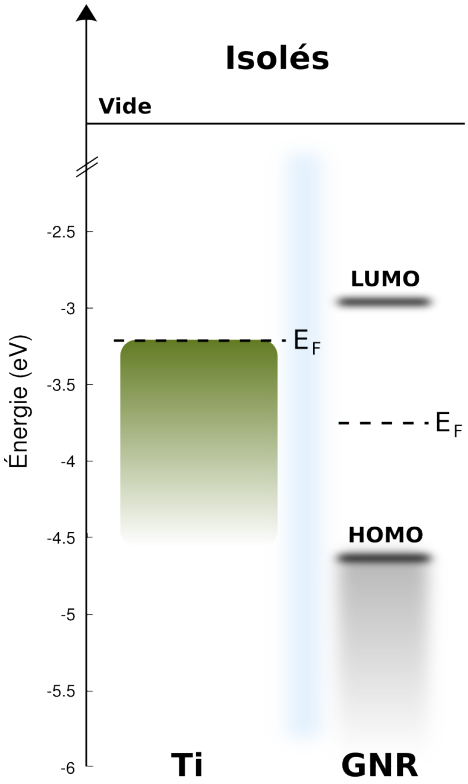

FIGURE 4.5 Position des niveaux d'énergie de l'électrode de Ti et du GNR7x18 avant l'ajout du contact.

que ce dopage n'est en rien limité à la région sous le contact. Au contraire, tel qu'expliqué précédemment, en présence de forte hybridation, la notion de bandes dans le GNR n'est valable qu'au-delà du contact. Ainsi, la seule présence d'un contact métallique peut donc avoir un effet important sur un dispositif à base de GNR puisqu'il permet de moduler sa densité de charges libres dans le canal en fixant la position du niveau de Fermi.

Le dopage de type p du graphène par l'or et le palladium est en accord avec la littérature autant théorique [54, 56, 63, 73, 109] qu'expérimentale [19–21]. Dans le cas du titane, notons que le déplacement du niveau de Fermi induit un dopage à température non nulle opposé à celui résultant du transfert de charge à 0 K. Ainsi, la complexité du transfert de charge entre le GNR et le titane peut mener à des interprétations différentes du type de dopage selon la méthode d'analyse employée. D'ailleurs, Khomyakov *et al.* [55] ont obtenu des résultats opposés en calculant d'une part le transfert de charge net entre le graphène et une surface de titane et d'autre part le changement du travail de sortie du graphène après adsorption. De plus, comme les niveaux de Fermi du titane et des GNR isolés sont semblables, le système s'en trouve particulièrement sensible à son environnement. Par exemple, la simple présence

d'un substrat ou d'impuretés peut induire un dopage du GNR et modifier légèrement son niveau de Fermi de sorte qu'il peut aussi bien se retrouver au-dessus ou en dessous de celui du titane. C'est sans doute pourquoi le type de dopage induit dans le graphène par le titane ne fait pas consensus chez les expérimentateurs [20, 22, 61, 110, 111].

4.1.3 Électrostatique

La redistribution du nuage électronique observée donne lieu à un moment dipolaire de 19,8 et 14,1 D orienté vers les x positifs et les z négatifs pour l'or et le palladium respectivement (se référer à la figure 4.2 pour la direction des axes). Ce résultat n'est pas surprenant étant donné la diminution de la densité électronique dans le GNR. Dans le cas du titane, malgré une perte globale d'électrons dans le GNR, le moment dipolaire calculé, plus faible cette fois (2,8 D), est orienté dans la direction des x négatifs et des z positifs contrairement à précédemment. Cette fois, cette direction ne s'explique pas simplement à l'aide du transfert de charge total. Une distribution de charge complexe alternant les charges positives et négatives telle qu'observée à la section précédente est nécessaire pour produire un effet semblable.

Cette redistribution de la charge signifie que le potentiel électrostatique dans l'espace autour du ruban est aussi modifié. Celui-ci peut être facilement évalué à partir de la densité $\rho(\vec{r})$ obtenue par la DFT :

$$V(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{M} \frac{Z_j}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} \tag{4.1}$$

On peut s'attendre à ce que le potentiel montre de fortes variations dans le plan du GNR étant donné que le premier terme de l'équation 4.1 diverge à proximité des noyaux atomiques. Pour cette raison, c'est le potentiel électrostatique dans un plan parallèle au nanoruban, mais situé 2,5 Å sous celui-ci, qui est illustré à la figure 4.6 où le potentiel produit par le même ruban isolé a été préalablement soustrait.

Avec les contacts d'or et de palladium, le potentiel, tracé au figures 4.6(a) et (b), est maximal sous le contact puis décroît progressivement vers zéro lorsque l'on s'éloigne du contact dans le GNR. On peut facilement vérifier que cette allure du potentiel est bien conforme à la polarité du moment dipolaire trouvé ci-haut. Le potentiel de Coulomb à longue portée fait en sorte que la décroissance du potentiel est beaucoup plus lente que celle de

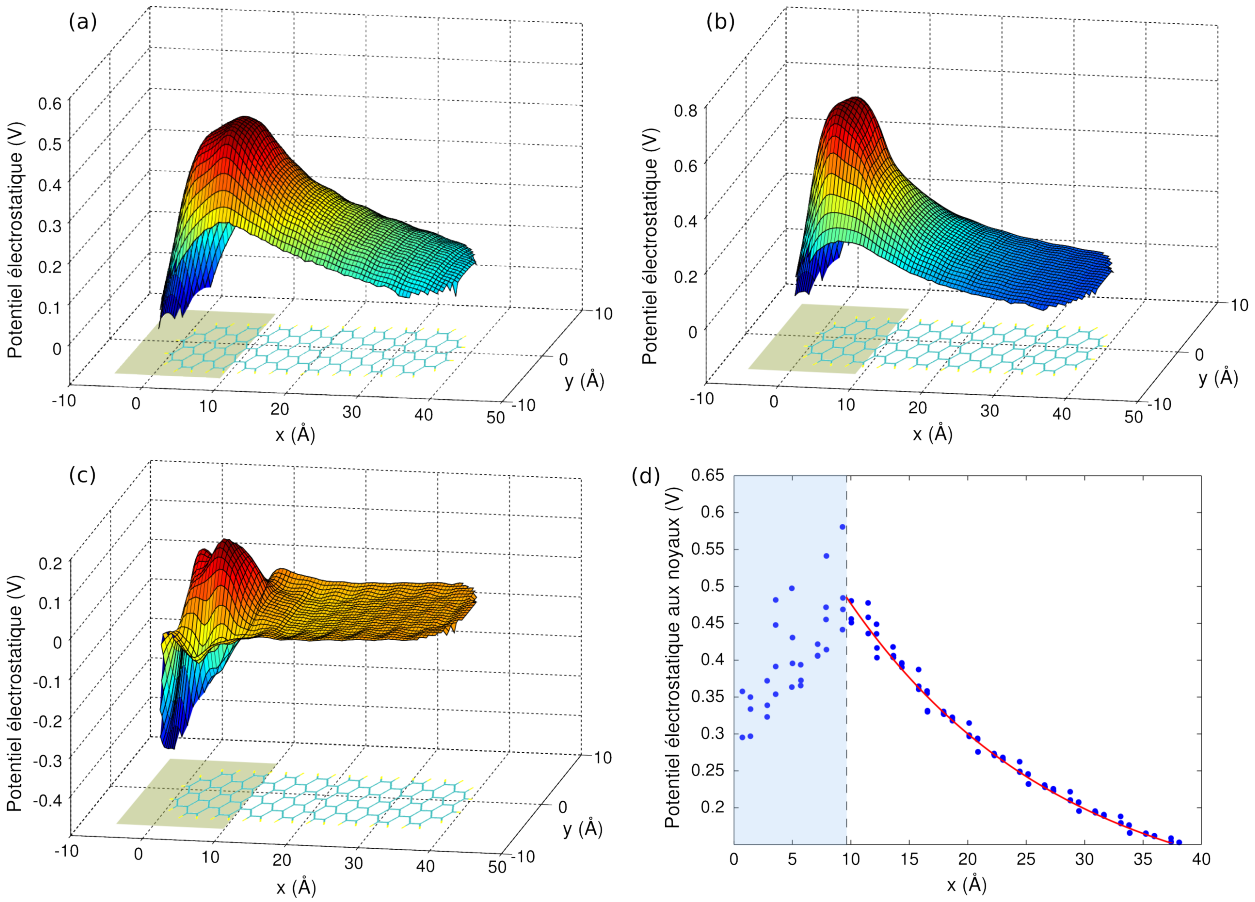

FIGURE 4.6 Modification du potentiel électrostatique 2,5 Å sous le GNR7x18 après l'ajout d'un contact (a) d'Au, (b) de Pd et (c) de Ti. (d) Modification du potentiel électrostatique évalué aux positions atomiques dans le GNR7x18 après l'ajout d'un contact d'Au.

la distribution de charge observée à la figure 4.2. C'est pourquoi on observe une baisse du potentiel d'environ 0,4 eV sur 3 nm bien que le dipôle soit pour sa part de dimension moléculaire. Ainsi, contrairement aux semi-conducteurs massifs pour lesquels le dipôle prend la forme d'une bicouche localisée à la jonction causant une marche de potentiel abrupte, la dimensionnalité réduite des GNR fait en sorte que les variations du potentiel se font sentir sur une distance considérable. Ce point a d'ailleurs été soulevé dans l'étude des nanotubes de carbone [79, 112].

La chute du potentiel apparaît plus marquée avec le contact de palladium. Ce retour rapide à l'équilibre (potentiel nul) est le signe de l'écrantage efficace de la différence de travail de sortie du GNR et du métal. D'ailleurs, on remarque en comparant les figures 4.2(b) et (c) que les charges résiduelles induites par le palladium ne s'étendent pas aussi loin dans le canal

de graphène qu'avec l'électrode d'or.

On remarque également que le potentiel chute rapidement du côté du métal alors que pour une électrode métallique semi-infinie, on s'attendrait à ce que le potentiel soit constant. Ceci est simplement dû au fait que l'on utilise ici une grappe d'atomes finie pour représenter l'électrode.

Dans le cas du titane (figure 4.6(c)), le potentiel grimpe encore une fois sous le contact où l'on observe des oscillations dues à l'onde de densité présente dans le métal de même qu'à la présence de charges à la fois positives et négatives dans le GNR. C'est aussi pour cette raison qu'au-delà du contact, le potentiel est pratiquement constant. En effet, le transfert de charge vers l'électrode est en grande partie compensé par les charges négatives rattachées à certains atomes de carbone de sorte que le dipôle est fortement localisé sous le contact et que son effet est écranté dans le reste du ruban.

Du point de vue du transport électronique, le dipôle se pose comme une barrière à la conduction qui s'ajoute à la courbure des bandes engendrées par les charge d'espace à température non nulle. En comparant les profils de potentiel à la figure 4.6, on peut s'attendre à ce que l'injection de charges soit plus facile avec le contact de titane étant donné la hauteur réduite de la barrière. Cette conclusion est conforme aux calculs de Matsuda, Deng et Goddard [58] qui prédisent que la résistance de contact est la plus faible pour les métaux, avec le titane en tête, se liant fortement au graphène. Les calculs de Ran *et al.* [63] abondent également dans le même sens. Notons que la forme du potentiel à la jonction avec le titane pourrait varier légèrement des résultats présentés ici étant donné que les fluctuations de charges observées dépendent de la taille de l'électrode choisie. Néanmoins, la faible densité d'électrons libres dans le titane laisse supposer que des ondes de Friedel pourraient tout aussi bien se développer dans une électrode semi-infinie et contribuer à l'écrantage d'une façon similaire.

Les profils de potentiel illustrés à la figure 4.6 se distinguent de la courbe habituellement tracée pour un semi-conducteur massif. Dans ce cas, si l'on néglige les fluctuations atomiques, le potentiel est invariant dans la direction parallèle à l'interface métal/semi-conducteur. Ce n'est plus le cas pour un GNR étant donné ses dimensions finies autant dans les directions y que z. On retrouve alors la nature tridimensionnelle du potentiel de sorte que celui-ci ne peut plus être représenté de façon unique. Ainsi, si l'on trace le potentiel dans un plan toujours parallèle au ruban mais plus éloigné sous celui-ci, la variation du potentiel apparaît moins marquée de sorte qu'elle s'estompe complètement à l'infini.

Le seul moyen de représenter le potentiel dans le plan du ruban est de négliger la contribution d'un noyau lorsque l'on en est trop près. Ainsi, le potentiel a pu être évalué aux positions atomiques en tenant compte de la contribution de la densité électronique et de tous les noyaux autre que celui concerné. Il est présenté à la figure 4.6(d) pour le contact d'or. Il s'agit d'une certaine manière d'un potentiel effectif ressenti par un atome en particulier. Dans cette approximation, le potentiel montre le même comportement décroissant que le potentiel exact évalué ailleurs dans l'espace.

La figure 4.7 montre la LDOS dans le ruban compilée en fonction de l'énergie et de la position dans la direction x. Elle est obtenue en calculant la LDOS dans le GNR pour différentes énergies puis en intégrant la LDOS sur toute la largeur du GNR. Cette représentation permet d'illustrer la structure de bandes de la jonction en fonction de la distance dans le GNR. Si les bandes apparaissent comme une succession de taches, c'est tout simplement parce qu'à cette échelle, il est possible d'observer les fluctuations atomiques de la LDOS, les fonctions d'onde étant concentrées autour des atomes. D'ailleurs, les taches sont espacées de 2,1 Å, ce qui correspond à la distance entre deux lignes zigzag successives dans le GNR.

Avec le contact d'or, on peut voir que le niveau de Fermi (énergie nulle) est situé tout près de la bande de valence. Ceci concorde avec un dopage de type p à proximité du contact. En effet, il existe à cet endroit des états d'interface dans le gap. Il est communément accepté que le point de neutralité correspond à ce que le niveau de Fermi soit au milieu du gap avec tous les niveaux en dessous occupés. Comme le niveau de Fermi est ici plus bas, une certaine proportion de ces états n'est pas occupée et peut être assimilée à des trous. Cette interprétation est en accord avec la distribution de charges positives dans le canal près du contact observée à la figure 4.2(e).

À première vue, ceci peut sembler en contradiction avec la distribution évanescente de charges positives observée à la figure 4.2(f) avec le contact de titane étant donné que le niveau de Fermi se trouve dans ce cas au-dessus du milieu du gap. Toutefois, la forte hybridation de la LUMO est sans doute responsable du déplacement du point de neutralité de charge au-dessus du milieu du gap. D'ailleurs, on observe à la figure 4.7(b) une plus grande densité d'états de gap évanescents près de la bande de conduction que de celle de valence, ce qui tend à déplacer le point de neutralité vers les plus hautes énergies. Notons la forte hybridation sous l'électrode qui se traduit par la disparition complète des bandes du GNR au profit d'une forte densité d'état sur tout le domaine d'énergie représenté.

Plus loin de l'interface, le niveau de Fermi fixé par l'électrode d'or est toujours très près

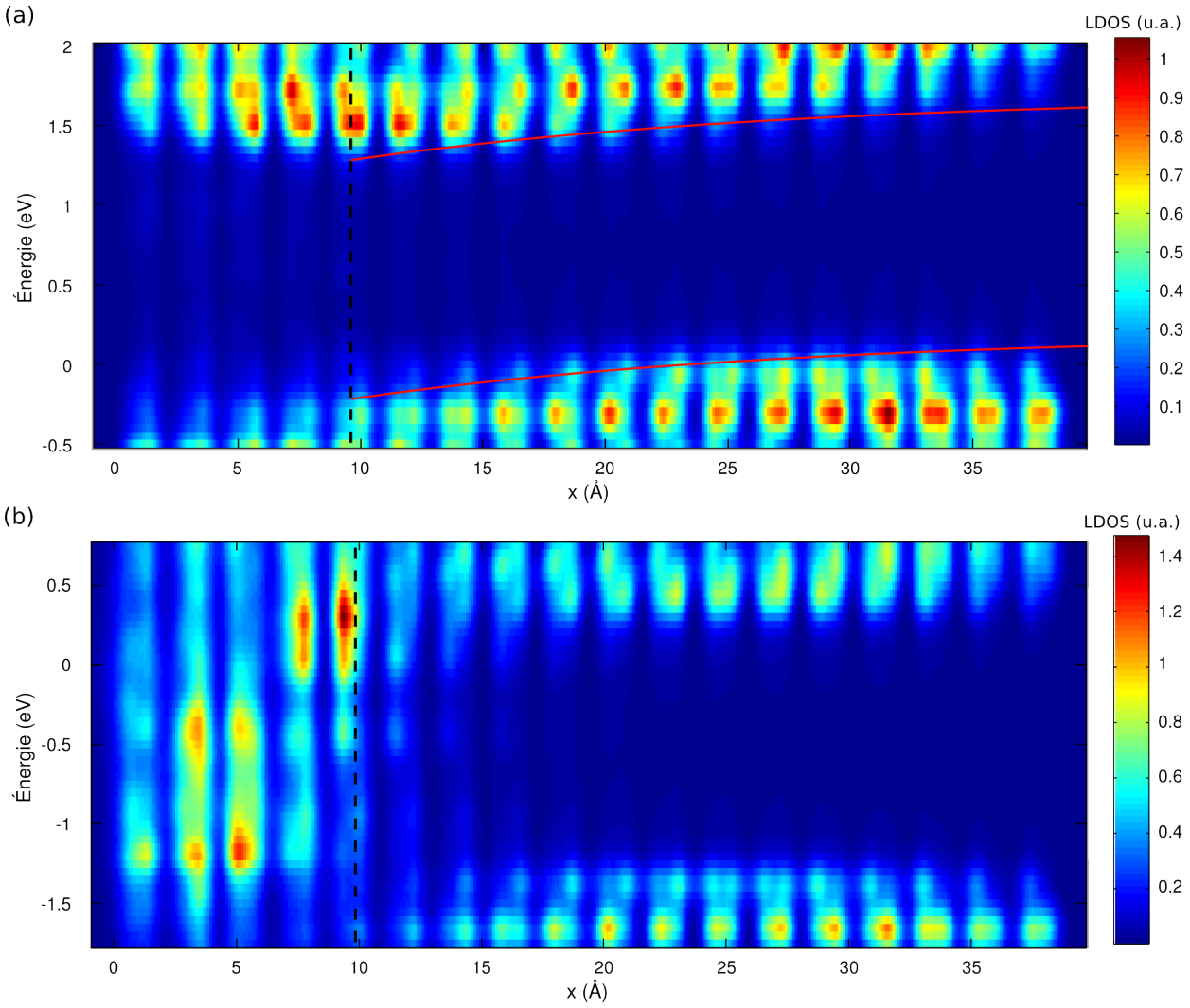

FIGURE 4.7 LDOS en fonction de x et de l'énergie pour le GNR7x18 avec un contact (a) d'Au et (b) de Ti. La ligne hachurée verticale représente la limite du contact (situé à gauche). Les courbes rouges représentent le potentiel dans le ruban.

de la bande de valence. S'il peut sembler traverser la bande de valence, ce n'est que l'effet de l'élargissement artificiel appliqué aux niveaux d'énergie. En réalité, le niveau de Fermi demeure toujours au-dessus de la bande de valence. C'est pourquoi, à température nulle, le ruban est neutre loin de la jonction en accord avec la distribution de charge de la figure 4.2. Rappelons toutefois qu'une augmentation de la température aurait pour effet de dépeupler la bande de valence, menant à un dopage de type p susceptible de s'étendre au-delà du contact. En se basant sur les calculs de Deretzis *et al.* [73], on peut s'attendre à ce qu'une zone de charge d'espace se développe sur environ 10 nm à température ambiante.

On remarque que le niveau de Fermi ne retourne pas au milieu du gap du GNR même à plusieurs nanomètres du contact et rien ne suggère dans la courbure des bandes que ce soit le cas à plus longue distance. En effet, à l'extrémité du ruban, la position des bandes semble s'être stabilisée, mais elles ne courbent pas vers le bas. Ceci est dû au fait qu'à température nulle, la densité de porteurs de charge est nulle de sorte qu'il n'y a pas d'écrantage. La courbure de bandes que l'on observe ici n'est en fait l'effet que du dipôle d'interface, qui est généralement représenté par une brisure du niveau du vide dans les diagrammes de bandes usuels, et non l'effet d'une zone de déplétion (ou de charge d'espace).

La présence de ce large dipôle d'interface régissant l'alignement des bandes montre la simplicité du modèle de Schottky, incapable d'expliquer ce phénomène. Pour décrire la jonction métal-GNR, il est absolument nécessaire de s'en remettre au modèle de Bardeen qui lui tient compte des états d'interface. On ne peut toutefois pas parler ici d'ancrage du niveau de Fermi (« Fermi level pinning ») étant donné que le niveau de Fermi n'est pas fixé à une même énergie indépendamment du travail de sortie du métal. En effet, comme on l'a vu à la figure 4.1, le niveau de Fermi est fixé sous le milieu du gap pour l'or et le palladium alors qu'il est au-dessus avec le contact de titane. L'ancrage du niveau de Fermi se justifie généralement par une large densité d'états d'interface capable d'accommoder la charge transférée pour équilibrer les niveaux de Fermi des deux parties. Or, tel qu'observé ici, la densité d'états de gap varie énormément d'un métal à l'autre. La position finale du niveau de Fermi dépend donc d'une manière complexe d'un ensemble de facteurs dont la différence de travail de sortie, mais aussi le type de liaison avec le métal.

Pour confirmer que la courbure des bandes observée est bien l'effet du dipôle d'interface, le potentiel dans le plan du ruban de la figure 4.6(d) a été superposé au diagramme de bandes (courbe rouge). Si la courbe croît avec x alors qu'elle décroissait à la figure 4.6(d), c'est que potentiel et énergie sont reliés par $E = -eV$. Les électrons étant de charge négative, une chute de potentiel implique une courbure opposée, donc vers le haut, dans le diagramme de bandes. Cette représentation permet de vérifier que la courbure des bandes suit approximativement le potentiel imposé par le dipôle malgré que les limites des bandes ne soient pas très bien définies. En comparaison, les bandes demeurent plates lorsque le contact est fait de titane (figure 4.7(b)). À l'extrémité libre du GNR, les bandes s'écartent légèrement de sorte que le gap s'élargit. Ceci est dû à un effet de bord dans le ruban fini, les orbitales frontières ayant un poids plus faible aux extrémités du GNR.

En fait, il est sans doute plus approprié de parler de l'effet du potentiel sur chaque

orbitale individuellement que de courbure collective des bandes. En effet, comme le potentiel varie dans toutes les directions de l'espace, les différentes orbitales moléculaires peuvent s'en trouver affectées différemment selon la distribution spatiale de la densité électronique qui leur est propre. Les limites des bandes de valence et de conduction illustrées à la figure 4.7 correspondent en fait à la HOMO et la LUMO du ruban. La figure 4.8 montre l'allure de ces orbitales avant et après avoir ajouté l'électrode d'or. Elles se situent alors à des énergies de -0,06 et 1,50 eV respectivement.

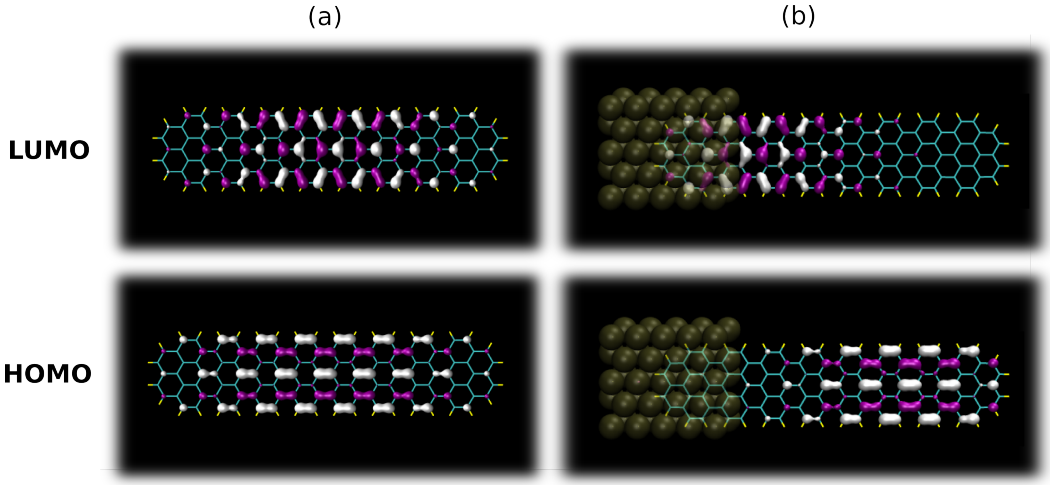

FIGURE 4.8 HOMO et LUMO du GNR7x18 (a) avant et (b) après l'ajout d'un contact d'Au. Isosurface : 0,05 $Å^{-3/2}$.

Ces images confirment qu'il y a très peu d'hybridation entre l'or et le GNR étant donné qu'aucune contribution importante des orbitales atomiques associées aux atomes d'or n'est observable. De plus, la forme des orbitales demeure sensiblement la même après l'ajout du contact. On remarque toutefois un certain glissement spatial autant pour la HOMO que la LUMO. La HOMO s'éloigne du contact alors que la LUMO s'en approche plutôt. Ce mouvement est à l'origine de la courbure des bandes observée précédemment. Effectivement, le poids de la HOMO diminue sous le contact, ce qui donne l'impression que la bande de valence courbe vers le haut. À l'opposé, c'est le retrait de la LUMO à l'extrémité libre du ruban qui repousse la bande de conduction plus haut en énergie loin du contact.

La HOMO et la LUMO subissent un effet similaire après l'ajout d'un contact de palladium. La différence majeure est que l'hybridation avec les orbitales du métal se traduit par l'étalement des orbitales du GNR isolé sur quelques fonctions d'onde très près en énergie de sorte que la somme de celles-ci permet de reconstituer les orbitales initiales. C'est justement

pourquoi la PDOS de la figure 4.1(b) semblait brouillée par l'hybridation. Évidemment, le poids des fonctions d'onde hybridées est partagé entre le GNR et le métal à la différence des orbitales représentées à la figure 4.8.

Le glissement des orbitales est intimement lié au profil de potentiel présent dans le système. C'est le potentiel qui dicte le champ électrique agissant sur les électrons de sorte que ceux-ci sont généralement attirés vers les régions où le potentiel est le plus élevé. C'est exactement ce que l'on observe avec la LUMO : elle se déplace vers le contact de sorte que son énergie est minimisée. Cette stabilisation de la LUMO sous le contact d'or explique la légère réduction du gap du ruban observée à la figure 4.1(a). Dans le cas du palladium et du titane, cet effet est compensé par l'hybridation de sorte que le gap demeure constant. En effet, l'interaction entre les orbitales du ruban et les niveaux d'énergie induits dans le gap a pour effet de repousser la HOMO et la LUMO conformément au principe d'expulsion de Pauli.

Pour ce qui est de la HOMO, l'interprétation est un peu plus complexe étant donné qu'il s'agit d'une orbitale occupée. Ainsi, la HOMO ne fait pas que ressentir l'effet du potentiel, elle contribue également à le générer puisqu'elle participe au transfert de charge. En effet, comme tout calcul de structure électronique auto-cohérent, il s'agit d'un problème où densité de charge et potentiel sont couplés. Dans ce cas, on ne peut expliquer le déplacement de la HOMO uniquement avec le potentiel. D'ailleurs, celle-ci glisse dans la direction opposée à celle indiquée par le potentiel. En fait, ce mouvement de la HOMO est nécessaire pour produire la bonne densité de charge, avec une diminution de la densité sous le contact tel qu'observé à la figure 4.2(b).

4.1.4 États de gap induits

Tel que discuté, l'hybridation entre le graphène et le titane est très importante de sorte qu'une multitude d'états apparaissent dans le gap des GNR tel qu'illustré à la figure 4.1(c). Il s'agit donc d'un système idéal pour étudier les MIGS. D'ailleurs, l'orbitale représentée à la figure 4.9 n'est autre qu'un MIGS elle-même. Comme la HOMO et la LUMO dont il est issu, ce MIGS prend la forme d'une orbitale π délocalisée sur toute la largeur du ruban. Avec l'or et le palladium, les MIGS ne sont pas assez intenses, c'est-à-dire que leur densité d'états est faible, pour être observés directement. Même avec le titane, il a fallu réduire la valeur de l'isosurface à 0,03 $\text{Å}^{-3/2}$ pour arriver à bien visualiser le MIGS.

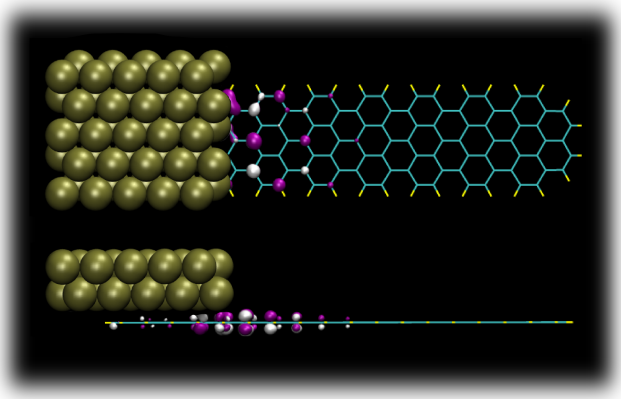

FIGURE 4.9 Fonction d'onde de type MIGS située près du niveau de Fermi du GNR7x18 avec un contact de Ti. Isosurface : 0,03 $Å^{-3/2}$.

Autrement, pour observer les états de gap induits, il est nécessaire de calculer la LDOS, qui elle permet de sommer la contribution de différentes orbitales proches en énergie. On choisit une énergie située dans le gap, suffisamment loin des bandes de valence et de conduction pour que la forte densité qui leur est attachée ne masque pas les MIGS. Si l'on prend l'exemple du contact de palladium, l'énergie de Fermi est un bon choix d'autant plus que la PDOS de la figure 4.1(b) montre une protubérance en ce point. Après avoir soustrait la contribution du ruban isolé calculée au même point dans le gap, on obtient l'image de la figure 4.10(a) à laquelle on a superposé la géométrie du GNR et du contact. On voit clairement que la LDOS est plus importante sous le contact et qu'elle décroît progressivement lorsqu'on s'en éloigne, ce qui est typique des MIGS. Notons également que la LDOS est concentrée autour des atomes tel que mentionné précédemment. Des images semblables ont été obtenues avec les deux autres métaux.

En intégrant la LDOS sur la largeur du ruban, on obtient la courbe de la figure 4.10(b) qui est l'équivalent d'une ligne horizontale dans un diagramme de bandes comme celui de la figure 4.7. Encore une fois, la courbe oscille dans l'espace du fait de la localisation de la LDOS autour des atomes. Ce qui nous intéresse vraiment ici, c'est plutôt la décroissance de l'enveloppe de cette fonction ondulatoire. Ainsi, une régression exponentielle (courbe rouge) du type $e^{-x/\lambda}$ a été effectuée à la droite du contact pour mettre en évidence le caractère évanescent de la LDOS. Cette décroissance exponentielle confirme que l'on a bel et bien affaire à un état de gap induit par le métal. La longueur de pénétration du MIGS a ainsi été évaluée à $\lambda = 2,8$ Å. On peut voir que la densité de MIGS ne devient négligeable que quelques 10 Å au-delà de la limite du contact. En première approximation, on peut donc s'attendre à

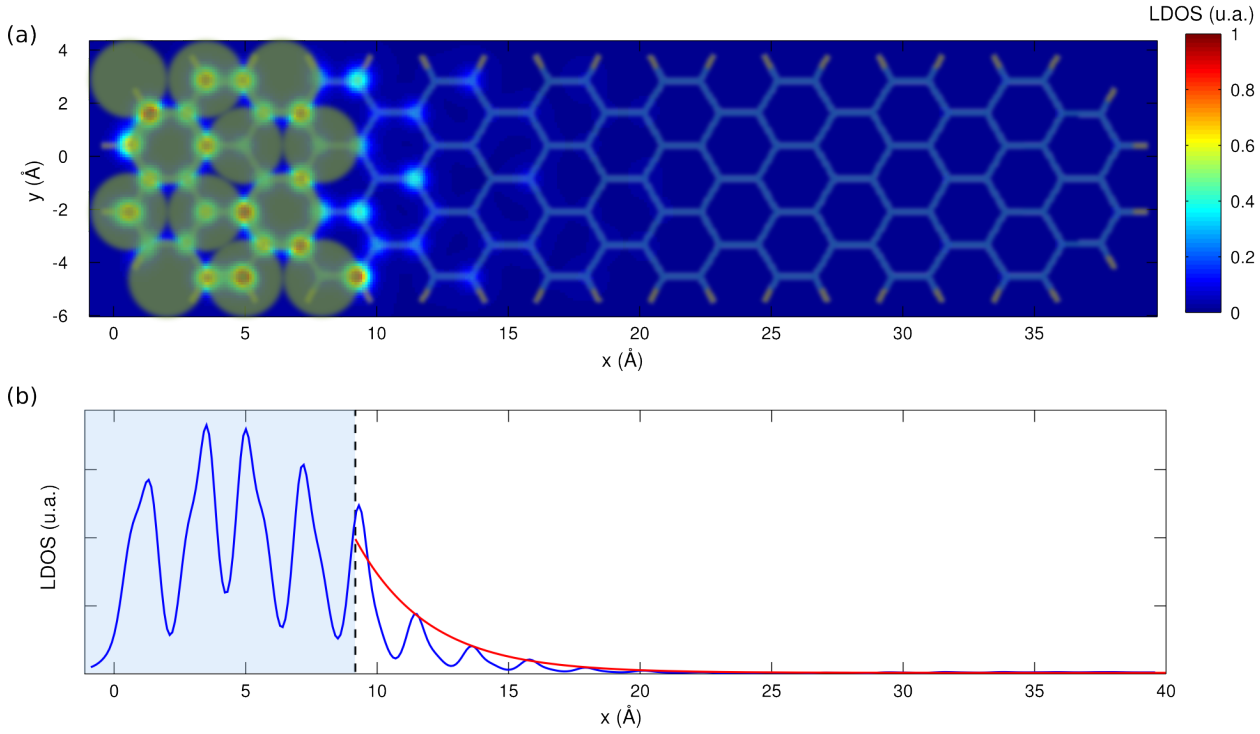

FIGURE 4.10 (a) LDOS du GNR7x18 avec un contact de Pd à l'énergie de Fermi et (b) intégrée sur la largeur du ruban.

ce qu'un dispositif faisant moins de 2 nm de longueur soit sujet à des défaillances dues aux MIGS.

Cette longueur de pénétration n'est pas unique puisque la théorie des MIGS prévoit que λ dépend de l'énergie des MIGS dans le gap selon l'équation 2.3. D'ailleurs, on peut voir à la figure 4.7(b) que la dispersion des MIGS, particulièrement intenses avec le contact de titane, s'apparente à la courbe tracée à la figure 2.5(a). En calculant λ pour différentes valeurs d'énergie avec le contact de titane, on obtient les résultats de la figure 4.11. La marge d'erreur de $\pm$0,3 Å est principalement due à la régression exponentielle. La relation dictée par l'équation 2.3 a été superposée à la figure à titre indicatif en prenant $a = 4,3$ Å et $E_g = 1,7$ eV pour le GNR7x18, tout en prenant soin de diviser λ par 2. En effet, la longueur de pénétration est ici mesurée à partir de la LDOS qui est liée au carré de la fonction d'onde.

L'accord entre la courbe théorique et les données calculées laisse à désirer. Ce n'est en rien surprenant puisque l'équation 2.3 a été dérivée dans le cas simple d'un semi-conducteur unidimensionnel soumis à un potentiel de type sinusoïdal. La relation de dispersion exacte des

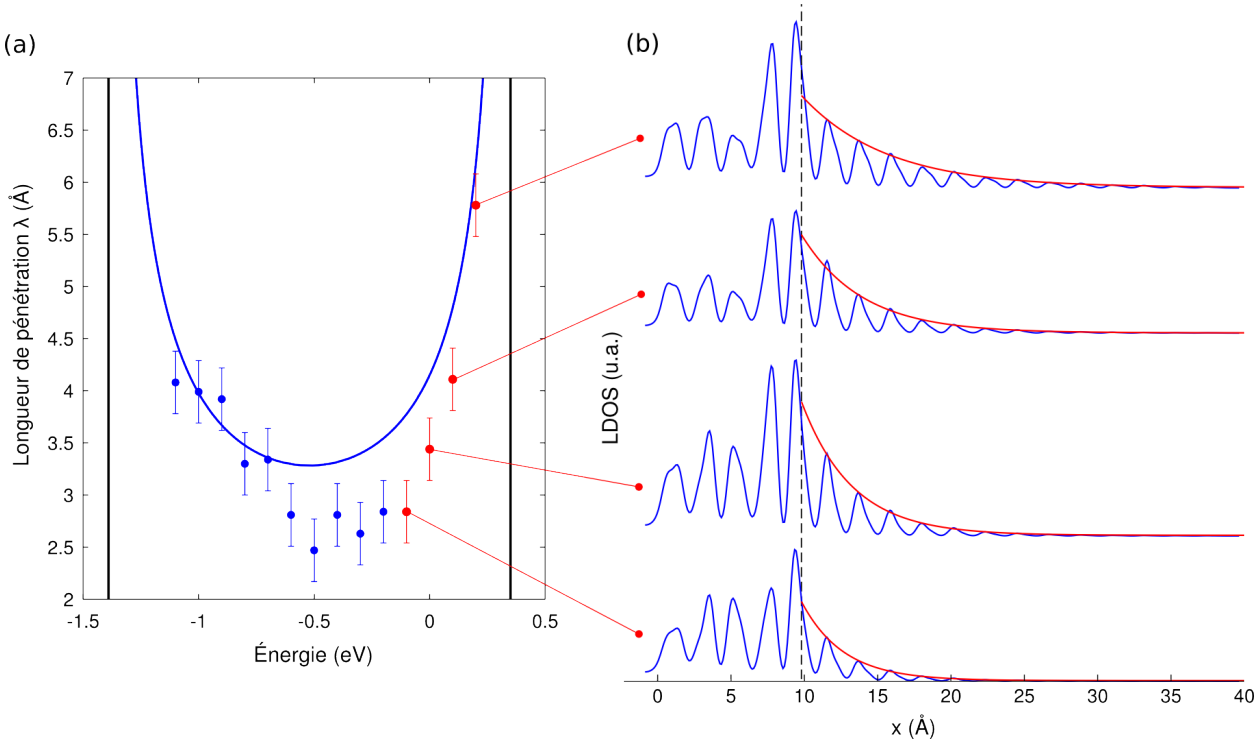

FIGURE 4.11 (a) Longueur de pénétration des MIGS dans le GNR7x18 avec un contact de Ti en fonction de l'énergie. Les lignes verticales correspondent aux limites du gap. (b) LDOS intégrée sur la largeur du ruban pour une sélection de valeurs d'énergie.

MIGS dépend donc des détails de la structure de bandes du GNR. Néanmoins, les résultats numériques suivent la bonne tendance, λ étant minimal au milieu du gap et augmentant en se rapprochant des bandes de valence et de conduction. On comprend donc que la longueur minimale d'un dispositif estimée plus haut à 2 nm ne pose qu'une borne inférieure valide à faible tension de grille, la longueur de pénétration des MIGS augmentant aux limites du gap.

Intuitivement, on peut comprendre ce comportement général en abordant le problème du point de vue de l'énergétique d'un électron. Un électron libre en provenance du métal qui arrive au GNR avec une énergie E située dans le gap fait face à une barrière de potentiel puisqu'il n'y a aucun état permis dans le GNR à cette énergie. Le premier état disponible est alors la LUMO, ou la bande de conduction. La hauteur de la barrière ϕ_{Be} schématisée à la figure 4.12(a) correspond donc à la différence entre l'énergie du MIGS et le bas de la bande de conduction.

Toutefois, on peut aussi raisonner du point de vue d'un trou (figure 4.12(b)). Dans ce cas, le premier niveau accessible est dans la bande de valence, qui fixe dans ce cas la hauteur

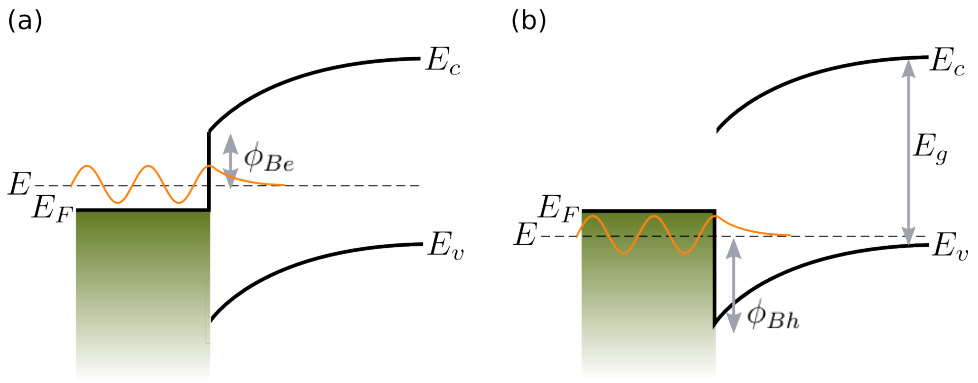

FIGURE 4.12 Barrière de potentiel vue par (a) un électron et (b) un trou occupant un MIGS d'énergie E.

de la barrière ϕ_{Bh}. Rappelons qu'une marche descendante dans un diagramme de bandes représente une barrière pour un trou étant donné sa charge opposée à celle de l'électron. Pour une même énergie E, la barrière pour l'électron et celle pour le trou sont reliées par la largeur du gap E_g :

$$\phi_{Be} + \phi_{Bh} = E_g \tag{4.2}$$

L'approche la plus simple est de négliger la courbure des bandes due au dipôle et de fixer la hauteur de la barrière partout dans le ruban à sa valeur à l'interface métal-GNR. Dans l'approximation d'une barrière carrée, la fonction d'onde prend une forme simple : une onde plane propre à un électron libre du côté du métal et, du côté du GNR, une exponentielle décroissante de la forme :

$$\Psi(x) \propto \mathrm{e}^{-x/\lambda} \tag{4.3}$$

$$\lambda \propto \frac{1}{\sqrt{\phi_B}}$$

C'est cette fonction d'onde que l'on a tenté de représenter par la courbe orangée sur la figure 4.12. Cette forme évanescente rappelle étrangement celle des MIGS. De plus, lorsque l'énergie s'approche des bandes de valence et de conduction, ϕ_B tend vers zéro et l'on comprend maintenant que λ diverge. λ prend toutefois en réalité une forme plus complexe que l'équation 4.3 puisqu'il faut à la fois tenir compte des comportements de type électron et trou.

Il est aisé d'exprimer la hauteur de la barrière à l'aide de l'équation 4.4 en fonction de l'énergie E mesurée par rapport au milieu du gap. On reconnaît alors dans ϕ_{Be} et ϕ_{Bh} les

deux facteurs de l'équation 2.3.

$$\phi_{Be} = \frac{E_g}{2} - E \tag{4.4}$$

$$\phi_{Bh} = \frac{E_g}{2} + E$$

C'est la valse complexe du transfert de charge et du dipôle résultant qui contribue à fixer la position du niveau de Fermi par rapport au milieu du gap. On peut donc s'attendre à ce qu'en plus de E_g, λ dépende d'un nombre important de paramètres dont le travail de sortie du métal et celui du GNR. On peut par exemple comparer la valeur de λ trouvée ci-haut avec le contact de palladium à l'énergie de Fermi (2,8 Å) avec celle toujours évaluée à E_F mais avec le contact de titane (3,4 Å). Le travail de sortie du métal conjugué au dipôle d'interface fait en sorte que le niveau de Fermi avec le palladium se retrouve 0,50 eV au-dessus de la HOMO, alors que celui du titane n'est que 0,35 eV sous la LUMO. Cette barrière plus petite fait en sorte que la longueur de pénétration est plus longue avec le titane. Toutefois, ceci ne se résume pas au travail de sortie du métal puisque c'est l'effet conjugué du dipôle d'interface résultant d'un transfert de charge complexe. Il est ainsi impossible d'énoncer une règle simple prédictive qui permette de relier λ uniquement au travail de sortie pour tout métal.

À première vue, les valeurs de λ mesurées ici sont beaucoup plus faible que la longueur des MIGS mesurée dans le graphène (plusieurs centaines de nm) [23]. Le modèle présenté ci-haut permet d'expliquer cette différence. Effectivement, contrairement aux GNR, le graphène est un semi-métal. Dans ce cas, la hauteur de la barrière ressentie par les MIGS situés au point de Dirac est essentiellement nulle, d'où leur très grande étendue.

On revient maintenant au sujet du transfert de charge. Théoriquement, ce sont les MIGS qui devraient être à l'origine de la distribution de charge évanescente à la droite du contact. En effet, toute déviation du niveau de Fermi par rapport au milieu du gap, *a priori* considéré comme le point de neutralité de charge, implique la présence de charges dans le GNR. Les MIGS inoccupés situés sous le milieu du gap donnent lieu à une distribution de charges positives assimilables à des trous alors que ceux qui se retrouvent occupés au-dessus du milieu du gap mènent à une surdensité d'électrons. Comme toujours, c'est le niveau de Fermi qui fixe l'occupation de ces états.

Comme les charges à la droite du contact sont associées à des états de gap, elles devraient aussi suivre une décroissance exponentielle. On a ainsi superposé une régression exponentielle (courbe rouge) aux charges de Löwdin de la figure 4.2(e) obtenue pour le contact d'or. On

trouve une longueur de pénétration $\lambda = 2,2$ Å. En fait, la charge dans le ruban résulte de l'occupation, ou plutôt de l'inoccupation dans le cas qui nous intéresse, de plusieurs MIGS ayant chacun leur longueur de pénétration propre. Elle ne suit donc pas exactement une tendance exponentielle, mais plutôt une somme d'exponentielles de différents λ. Ceci, en plus du fait que la population de Löwdin est une approximation en elle-même, explique pourquoi la régression de la figure 4.2(e) n'est pas parfaite.

Pour vérifier que la distribution de charge observée est bien liée à la présence de MIGS, on peut intégrer la LDOS de la figure 4.7(a) du niveau de Fermi au milieu du gap puisqu'il s'agit des états inoccupés sous le point de neutralité. On obtient ainsi une courbe similaire à celle de la figure 4.10(b), mais avec un λ de 2,6 Å. Compte tenu de l'erreur inhérente à la régression, cette valeur est en accord avec celle obtenue avec les charges de Löwdin. Ceci confirme que c'est le niveau d'occupation des MIGS qui est responsable du dopage dans le GNR à la droite du contact d'or. La plus petite étendue de la distribution de charge à la droite du contact de palladium a déjà été soulignée à la section 4.1.3. Or, ceci s'explique par le fait que le niveau de Fermi se situe plus près du milieu du gap avec le contact de palladium de sorte que les MIGS chargés sont moins invasifs.

Transfert de charge, potentiel électrostatique, MIGS : bref, tout est interrelié. Les MIGS déterminent la densité électronique à l'origine du dipôle qui dicte la forme du potentiel dans la jonction et c'est lui qui à son tour fixe le niveau de Fermi dans le gap. Or, c'est ce dernier qui contrôle l'étendue des MIGS et donc tout le reste.

4.2 Effets de taille

On a pu voir à la section précédente qu'autant le transfert de charge que les états de gap induits dépendent d'un grand nombre de paramètres, dont le gap des GNR. Comme lui-même varie avec les dimensions du ruban, il est intéressant d'étudier l'évolution de la structure électronique de la jonction métal/GNR en fonction de la longueur et de la largeur des rubans. Un contact de palladium est ici utilisé à titre d'exemple.

4.2.1 Effet de la longueur

Avant d'aborder la question des contacts métalliques, il est essentiel de s'attarder sur les rubans isolés, plus précisément sur comment la longueur des GNR influence leur structure

électronique. La figure 4.13(a) montre l'effet de la longueur des GNR sur le gap des rubans armchair de largeur $M = 7$. Tel qu'attendu, quand la longueur du ruban diminue, le gap s'élargit par l'effet du confinement quantique. Ainsi, on observe des variations d'environ 0,2 eV en passant d'un ruban de 2,5 à 7,5 nm, point où le gap semble avoir presque convergé vers sa valeur minimale, valeur attendue pour un ruban infini. La position des orbitales frontières est illustrée à la figure 4.13(b). On y voit que la réduction du gap avec la longueur est principalement due à la stabilisation de la LUMO, l'énergie de la HOMO étant pratiquement constante.

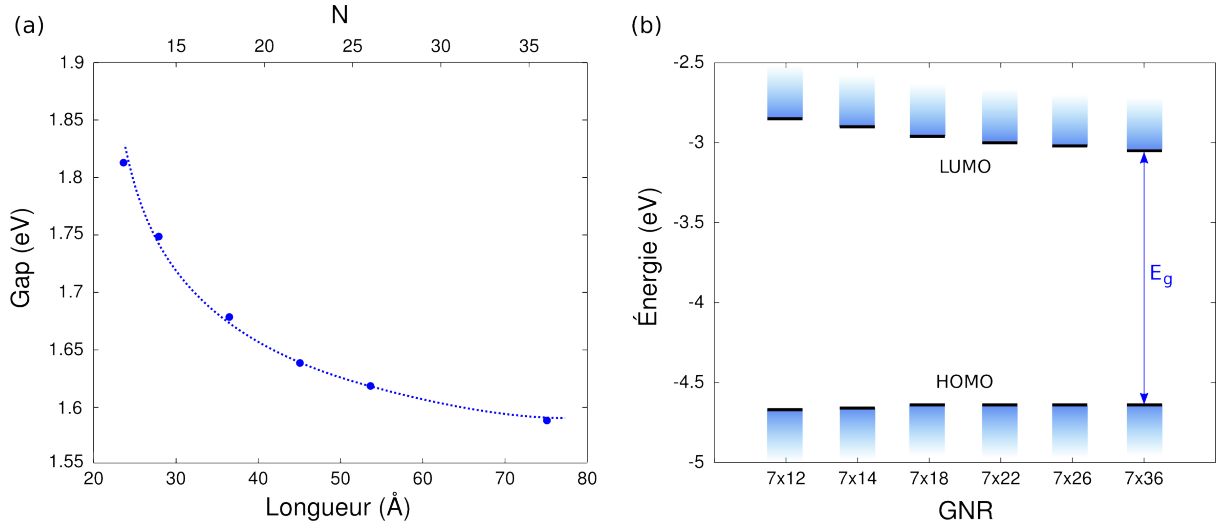

FIGURE 4.13 Évolution (a) du gap et (b) des niveaux d'énergie des GNR7xN en fonction de leur longueur.

Si l'on ajoute maintenant un contact de palladium, on remarque alors que la longueur du ruban n'a aucune influence sur le transfert de charge. La charge totale transférée du GNR vers le métal telle que calculée par l'analyse de population de Löwdin (3,1 électrons) est exactement la même peu importe la taille du ruban. Ceci porte à croire que le transfert de charge est un phénomène local. Ainsi, les résultats obtenus pour des rubans finis semblent vraisemblablement applicables pour des rubans beaucoup plus longs.

De plus, comme le montre la figure 4.14(a) on observe toujours la même décroissance abrupte de la charge à la droite de l'électrode. Par contre, pour les rubans les plus courts, la charge résiduelle par atome de carbone ne s'annule pas tout à fait à l'extrémité du ruban. Néanmoins, la charge étant négligeable excepté à proximité du contact, ceci n'a pas d'effet notable sur le transfert de charge total. Les charges présentes à longue distance ont pour seul effet de modifier légèrement la grandeur du moment dipolaire, qui varie de 13,2 à 14,5 D

entre les GNR7x12 et 7x36.

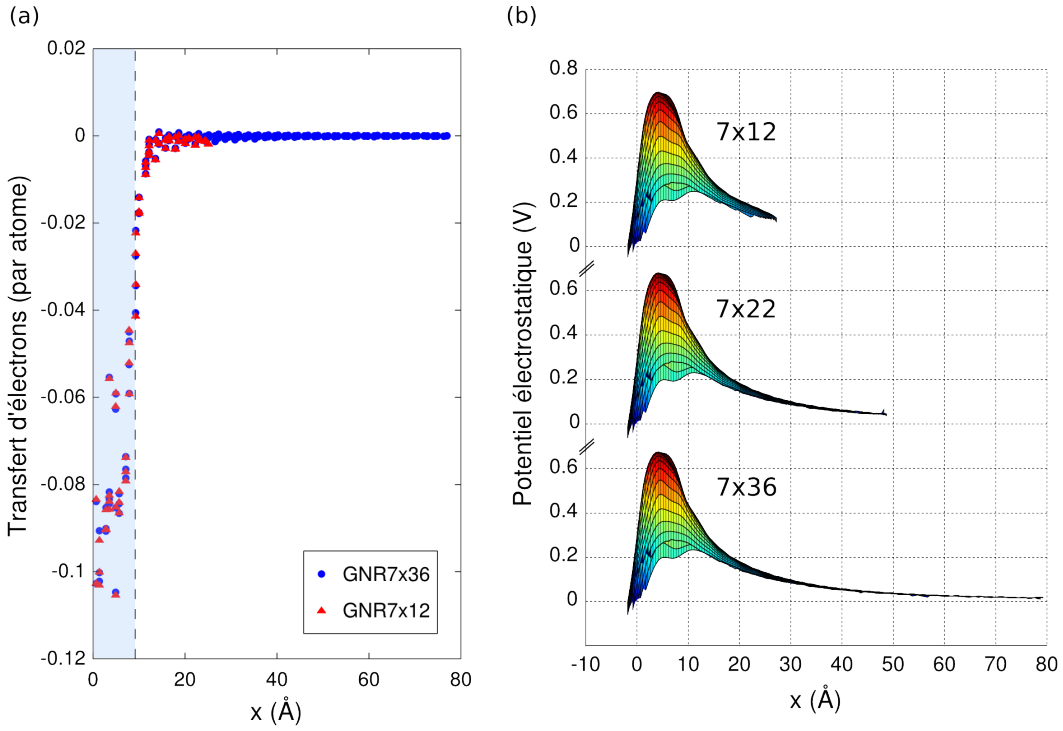

FIGURE 4.14 (a) Transfert d'électrons par atome de carbone pour les GNR7x12 et 7x36 avec un contact de Pd. (b) Profil de potentiel des GNR7x12, 7x22 et 7x36 avec un contact de Pd.

Quant à lui, le profil de potentiel est très similaire d'un ruban à l'autre (voir figure 4.14(b)). La seule différence notable est que la courbe apparaît tronquée pour les rubans les plus courts comparés au plus longs, pour lesquels le potentiel converge vers zéro à l'extrémité du ruban, comme on pouvait s'y attendre. Cet effet se fait aussi sentir dans le diagramme de bande des GNR. On voit bien à la figure 4.15 pour le GNR7x26 que la courbure des bandes est encore une fois dictée par le potentiel évalué aux positions atomiques (courbes rouges). Hormis les déviations observées à l'extrémité du ruban et expliquées à la section 4.1.3, l'énergie des bandes semble stable au-delà de $x \approx 30$ Å, l'effet du dipôle ne se faisant plus sentir à cette distance.

On s'intéresse maintenant à la longueur de pénétration des MIGS. Selon l'équation 2.4, $\lambda_{min} \propto E_g^{-1}$ pour une énergie au milieu du gap. Encore une fois, la structure de bandes complexe des GNR fait en sorte que les valeurs ne suivent pas exactement la relation 2.4 (courbe rouge sur la figure 4.16). Néanmoins, la figure 4.16 montre bel et bien que λ_{min} décroît lorsque la largeur du gap augmente ou autrement dit que le ruban raccourcit. De plus, les résultats suivent malgré tout une loi inverse qui permet de prédire le comportement

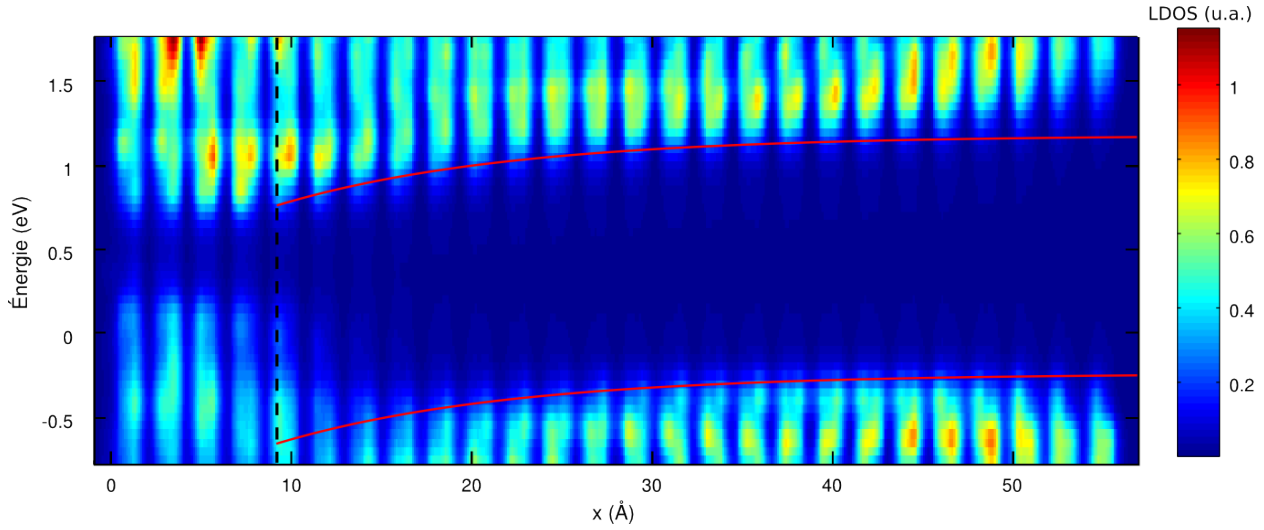

FIGURE 4.15 LDOS en fonction de x et de l'énergie pour le GNR7x26 avec un contact de Pd. La ligne hachurée verticale représente la limite du contact (situé à gauche). Les courbes rouges représentent le potentiel dans le ruban.

des GNR7xN :

$$\lambda_{min}[\text{nm}] = \frac{0,077}{E_g[\text{eV}] - 1,54} + 2,3 \tag{4.5}$$

Au niveau de Fermi, la réduction du gap avec l'allongement du GNR aurait pu laisser croire à une plus forte pénétration des MIGS. Toutefois, celle-ci ne semble pas affectée par la longueur du ruban alors qu'elle se maintient entre 2,6 et 2,8 Å. Ceci est possible puisque l'effet de la réduction du gap est compensé par la faible augmentation du travail de sortie du GNR, qui fixe la position du niveau de Fermi plus près du milieu du gap, là où λ est minimal. En effet, il faut également tenir compte de la position du niveau de Fermi qui est principalement déterminée par la différence de travail de sortie entre le métal et celui du GNR, plus faible. Une augmentation du travail de sortie du GNR tend donc à ramener le système vers l'équilibre.

En résumé, la longueur du ruban a peu d'influence sur son interaction avec un métal outre le fait qu'augmenter la longueur nous permette d'observer la convergence du profil de potentiel induit par le dipôle d'interface. La diminution du gap au fur et à mesure que l'on allonge le ruban se fait surtout sentir dans la longueur de pénétration des MIGS au milieu du gap.

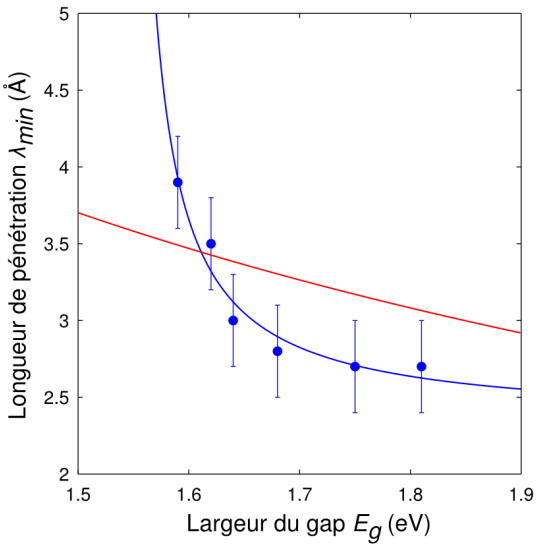

FIGURE 4.16 Longueur de pénétration des MIGS au milieu du gap pour les GNR7xN avec un contact de Pd. Courbe rouge : résultat théorique donnée par l'équation 2.4. Courbe bleue : régression donnée par l'équation 4.5.

4.2.2 Effet de la largeur

On peut procéder aux mêmes analyses, mais en variant cette fois la largeur des GNR. La figure 4.17(a) montre les oscillations du gap d'un ruban armchair isolé de longueur fixe ($N = 18$), mais de largeur variable. Le travail de sortie, défini comme l'énergie du niveau de Fermi placé un milieu du gap, est illustré à la figure 4.17(b). Tel que prédit par la théorie des rubans infiniment longs, le gap est assez large pour $M = 6$, 7 et 9, dont la DOS prend l'allure de la figure 4.1(d). Le gap est toutefois beaucoup plus petit pour $M = 8$ et 11 puisqu'alors $M = 3n + 2$. La densité d'états correspondant à cette famille de GNR apparait à la figure 4.18(a). Vu leur faible gap, ces rubans soulèvent peu d'intérêt pour le genre d'applications qui nous intéressent ici.

Lorsque $M = 10$, la séparation HOMO-LUMO ne vaut que 0,02 eV. Comme on peut le voir à la figure 4.18(b), le gap est dans ce cas essentiellement nul étant donné la présence d'une large densité d'états autour du niveau de Fermi. Il s'agit en fait d'états de bord localisés sur les bordures zigzag comme c'est la cas pour la HOMO représentée dans l'encadré de la figure 4.18(b). En effet, la taille finie des GNR implique également que les rubans armchair disposent maintenant aussi de bordures zigzag à leurs extrémités. Ces états de bord au niveau de Fermi persistent pour des rubans aussi longs que 7,5 nm malgré le grand rapport d'aspect

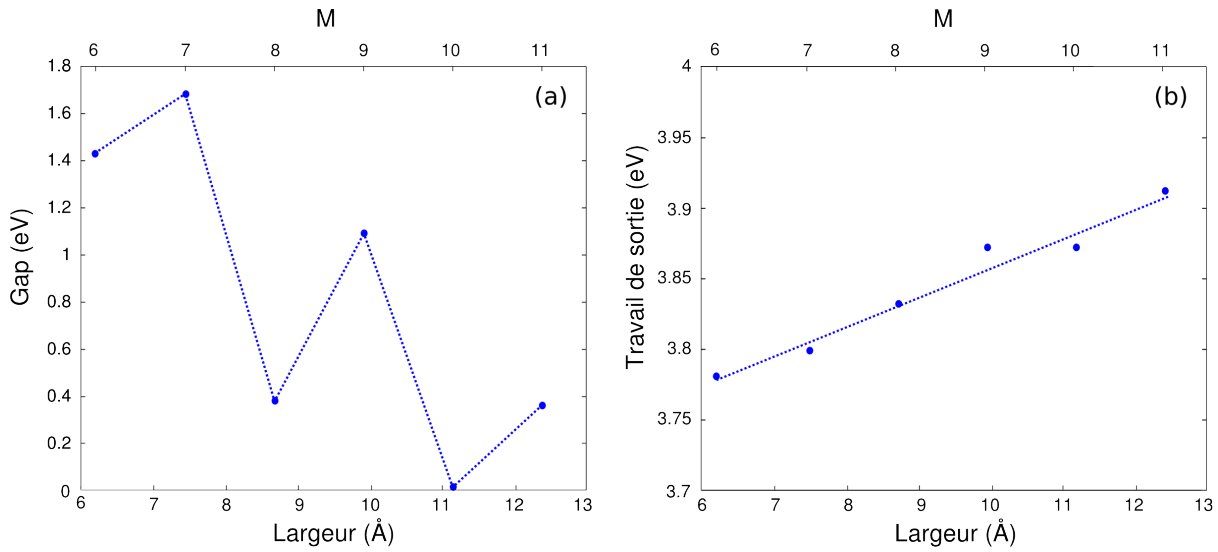

FIGURE 4.17 Évolution (a) du gap et (b) du travail de sortie des GNRMx18 en fonction de leur largeur.

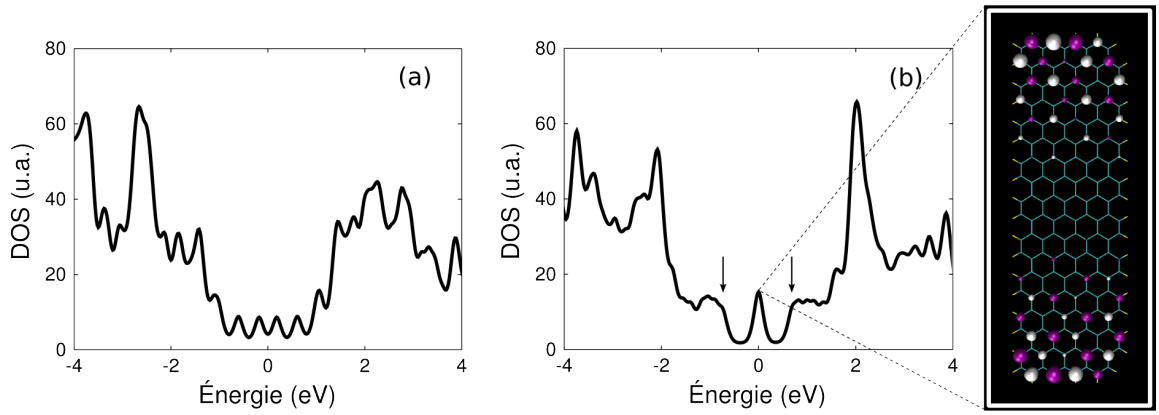

FIGURE 4.18 DOS (a) d'un GNR11x18 et (b) d'un GNR10x18. Encadré : HOMO du GNR10x18. Isosurface : 0,05 $Å^{-3/2}$.

longueur/largeur.

Ainsi, pour $M > 9$ et $M \neq 3m + 2$, les bordures zigzag, bien que plus courtes que leurs analogues armchair, l'emportent sur ces dernières. On remarque toutefois que les états de bords apparaissent à l'intérieur de ce qui semble être le gap attendu pour un ruban armchair (délimité par des flèches sur la figure 4.18(b)). Ainsi, on peut s'attendre à ce qu'ils aient peu d'effet sur le transport électronique, du moins pour des rubans suffisamment longs, étant donné la forte localisation de ces états. Par contre, pour de courts rubans comme ceux qui nous intéressent, la conduction à travers les états de bord, dont la pénétration est du même

ordre de grandeur que les MIGS mais la densité bien plus importante, risque de devenir dominante bien avant celle causée par les MIGS.

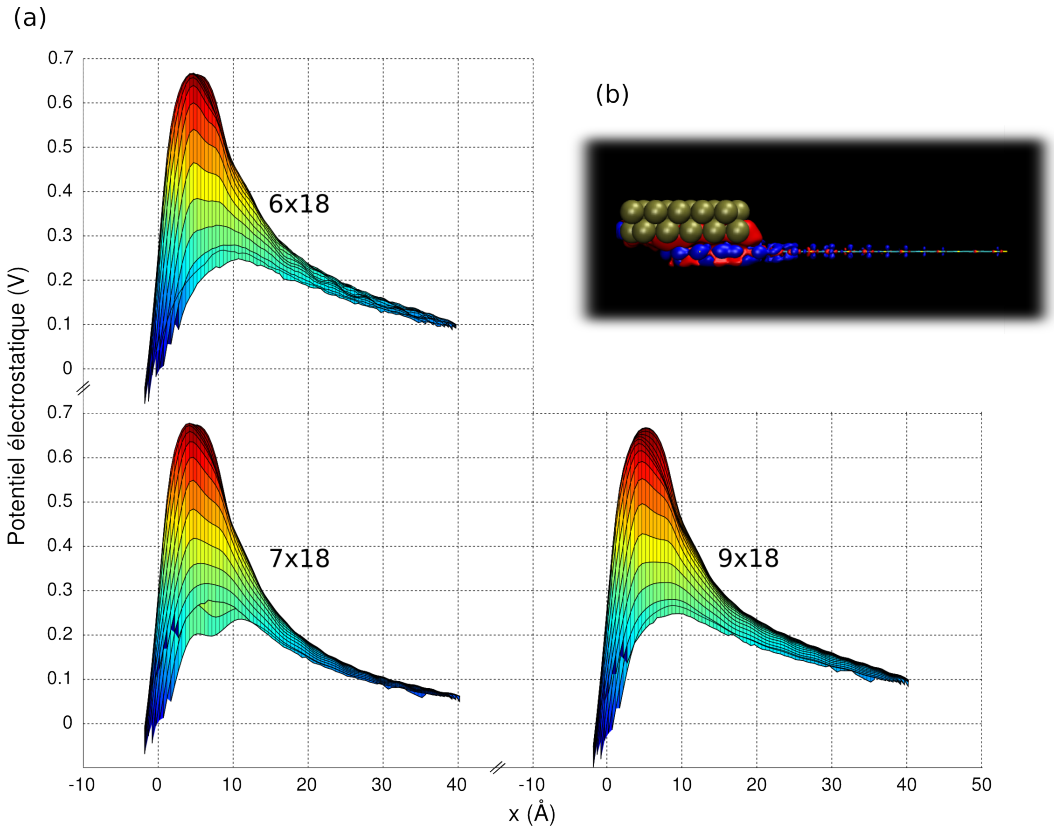

FIGURE 4.19 (a) Profil de potentiel des GNR6x18, 7x18 et 9x18 avec un contact de Pd. (b) Densité électronique différentielle du GNR9x18 avec un contact de Pd.

Avant de s'attarder sur ce point, commençons par comparer les GNR6x18, 7x18 et 9x18, soit ceux ayant le plus de potentiel pour des applications en électronique du fait de leur large gap. En calculant le potentiel sous le ruban (figure 4.19(a)), on remarque que même si l'allure et l'amplitude du dipôle demeure sensiblement la même, le potentiel chute moins drastiquement dans le GNR pour les rubans de largeur $M = 6$ et 9. La densité différentielle illustrée à la figure 4.19(b) pour le GNR9x18 – similaire pour le GNR6x18 – permet d'expliquer cette constatation. En comparaison avec la distribution de charge dans le GNR7x18 (figure 4.2(c)), ces deux rubans montrent une plus forte pénétration de la charge. Effectivement, le gap étant plus petit, on peut s'attendre à ce que les MIGS pénètrent plus loin dans le canal, comme on le montrera plus loin. Ceci a pour effet d'engendrer un potentiel variant plus lentement dans l'espace.

Les oscillations du gap des GNR de largeur variables se font aussi sentir dans la longueur

de pénétration des MIGS. Le tableau 4.2 résume les valeurs de λ calculées pour les trois rubans semi-conducteurs, au milieu du gap et également au niveau de Fermi. Celles-ci sont intimement liées à la largeur du gap. Comme on peut le voir, au milieu du gap, plus ce dernier est étroit plus les MIGS pénètrent profondément dans le GNR, en accord avec la théorie. On remarque toutefois que les valeurs calculées ne suivent pas la tendance observée à la figure 4.16 pour les GNR7xN selon laquelle λ_{min} diverge pour un gap approchant 1,54 eV. Ceci n'est pas surprenant puisque rappelons-le, la relation de dispersion des MIGS dépend de la structure de bandes complexe du semi-conducteur. Or, celle-ci varie grandement avec la largeur du ruban, mais beaucoup moins avec la longueur. En effet, pour la famille des GNR7xN de largeur fixe, on peut s'attendre à ce que la structure électronique soit sensiblement la même d'un ruban à l'autre, l'allongement des rubans ne permettant que de converger vers le cas d'un ruban infini. Par contre, les GNR de largeur variable étudiés ici n'appartiennent pas à la même famille et ne peuvent donc pas être comparés directement entre eux.

Tableau 4.2 Largeur du gap et longueur de pénétration des MIGS au milieu du gap et au niveau de Fermi dans les GNR6x18, 7x18 et 9x18 avec un contact de Pd.

GNR	E_g (eV)	λ_{min} (Å)	λ_{E_F} (Å)
6x18	1,43	4,8	5,5
7x18	1,68	2,8	2,8
9x18	1,09	5,6	6,7

Au niveau de Fermi, en plus de la largeur du gap, il faut normalement aussi tenir compte de l'alignement des bandes avec le métal qui dépend du travail de sortie, qui ne varie que très peu d'un ruban à l'autre, et de la valeur du dipôle à l'interface, elle aussi constante. En première approximation, on peut donc dire que la position du niveau de Fermi par rapport au milieu du gap ne dépend que très peu de la largeur du ruban, du moins pour les GNR semi-conducteurs. Ainsi, les fluctuations de λ_{E_F} s'expliquent uniquement par la largeur du gap. On remarque d'ailleurs que pour le GNR9x18, les MIGS sont particulièrement invasifs au niveau de Fermi ($\lambda = 6,7$ Å) tel qu'illustré à la figure 4.20. Ceci démontre encore une fois que les MIGS doivent être pris en compte avec précaution lors de la fabrication de dispositifs puisqu'une augmentation de seulement 33% de la largeur fait plus que doubler la longueur de pénétration des MIGS, qui se font dans ce cas sentir jusqu'à 2 nm de la jonction.

Ces résultats sont en contradiction avec les calculs du type liaisons fortes de Golizadeh-Mojarad et Datta qui prédisent que la longueur de pénétration des MIGS est égale à la moitié de la largeur du ruban [71]. Bien que tous deux soient du même ordre de grandeur,

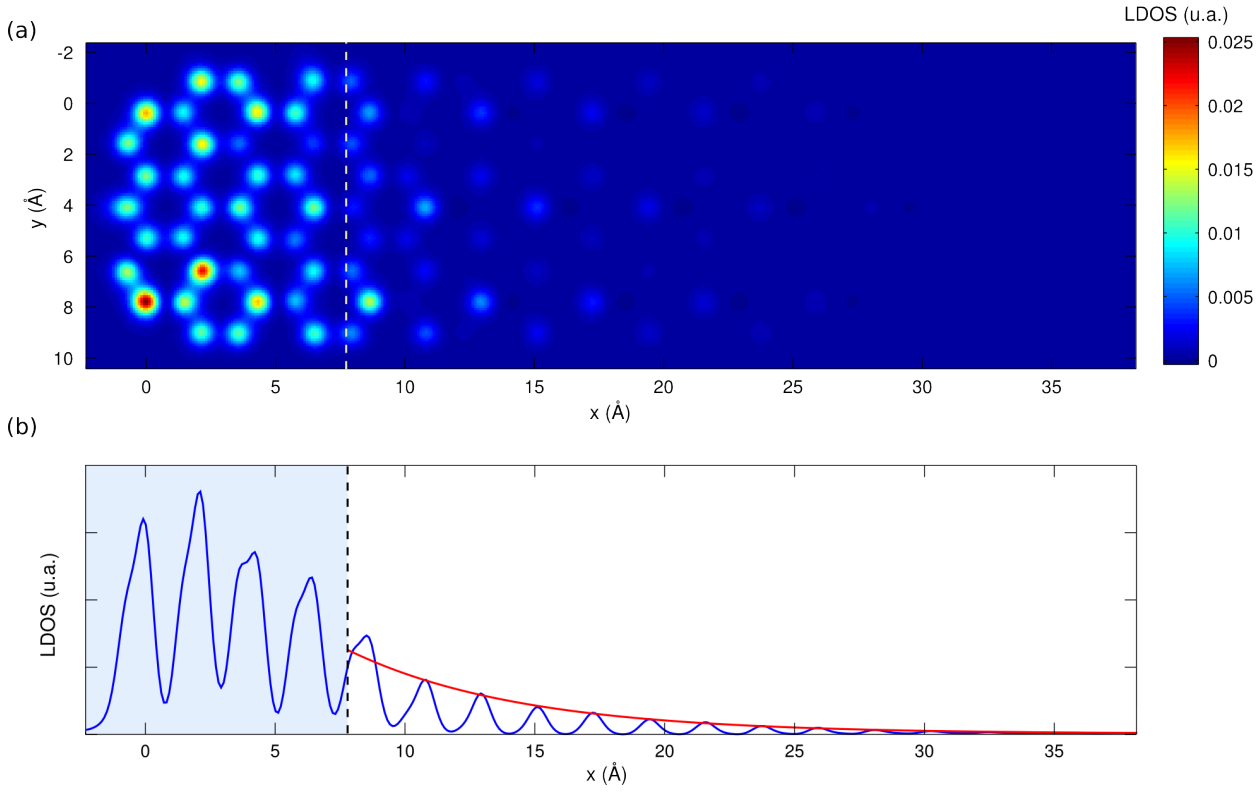

FIGURE 4.20 (a) LDOS du GNR9x18 avec un contact de Pd à l'énergie de Fermi et (b) intégrée sur la largeur du ruban.

les calculs DFT présentés ici permettent plutôt de montrer que la portée des MIGS dépend principalement de la largeur du gap. Or, celle-ci ne varie pas linéairement avec la largeur du GNR. Au contraire, on observe des oscillations marquées qui sont dues à la fois à la longueur finie des GNR (comme pour le GNR10x18) et à la division des rubans armchair en trois classes distinctes. Ces effets de bord ne semblent pas avoir été pris en considération par Golizadeh-Mojarad et Datta. Néanmoins, dans la limite des rubans infinis, à l'intérieur d'une même famille de rubans ($M = 3n$, $3n+1$ ou $3n+2$), le gap est inversement proportionnel à la largeur. Dans ce cas seulement, on peut s'attendre à ce que λ suive la largeur du ruban.

On se penche maintenant sur le cas particulier du GNR10x18. Comme le montre la figure 4.21(a), la métallicité du GNR fait en sorte que le niveau de Fermi est fixé au milieu du « gap » – en référence au limites des bandes de valence et de conduction du ruban infini. Il se retrouve donc dans les états de bord puisqu'ayant une forte densité d'états, ceux-ci peuvent absorber une grande partie de la charge transférée. Dans le « gap » de part et d'autre de ces états, l'hybridation est très importante, faisant apparaître une densité d'états non négligeable.

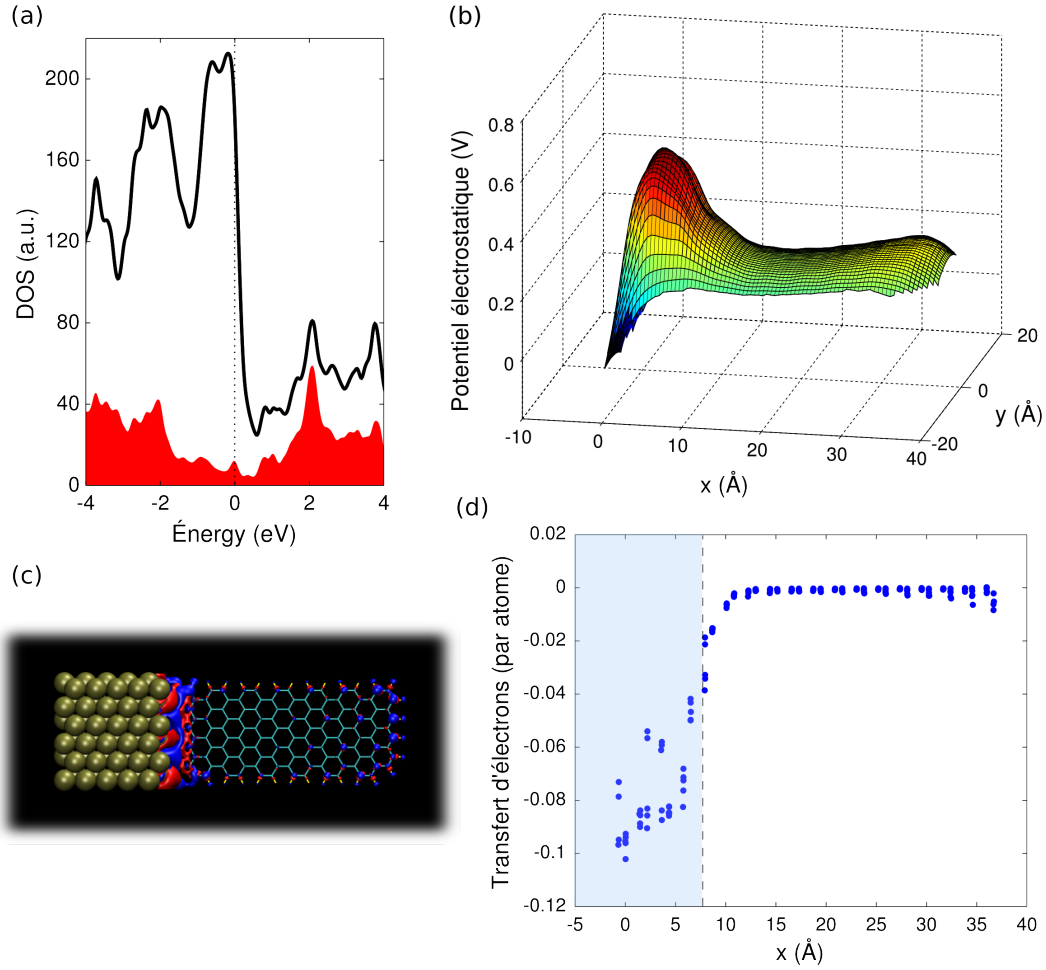

FIGURE 4.21 (a) DOS et PDOS sur les atomes de carbone (en rouge), (b) profil de potentiel, (c) densité électronique différentielle et (d) transfert d'électrons par atome de carbone du GNR10x18 avec un contact de Pd.

Le profil de potentiel dans le GNR10x18 illustré à la figure 4.21(b) se distingue lui aussi des figures observées jusqu'à maintenant. Le même sommet est toujours présent sous le contact. Par contre, on observe un second maximum, moins intense, à l'extrémité libre du ruban qui peut s'expliquer par la distribution de charge illustrée aux figures 4.21(c) et (d). L'extrémité libre du ruban porte des charges positives qui disparaissent vers le centre du GNR. Étrangement, il semble y avoir résonnance entre les deux bouts du GNR. En fait, il s'agit de la signature des effets de bord situés au niveau de Fermi. Lorsque le ruban est mis en contact avec le métal, l'occupation des niveaux autour de l'énergie de Fermi change de manière à permettre l'alignement des niveaux de Fermi. Il s'en suit une perte de charge dans les états de bords localisés aux deux extrémités. Advenant le cas où le GNR serait placé

entre deux contacts, un à chaque extrémité, on pourrait s'attendre à retrouver un profil de potentiel symétrique. En effet, le transfert de charge immédiatement sous le contact étant beaucoup plus grand que les charges observées ici à l'extrémité libre du ruban (moins de 0,01 électron par atome), le potentiel induit par celui-ci dominerait largement.

Il est intéressant de comparer les GNRMx18 du point de vue de la charge totale transférée au métal. La figure 4.22 montre qu'elle est approximativement proportionnelle à la largeur du ruban. On aurait pu s'y attendre puisque le nombre d'atomes de carbone situés immédiatement sous le contact est directement relié à la largeur. D'ailleurs, l'analyse des charges de Löwdin confirme que la charge nette des atomes de carbone situés sous le contact n'est pas affectée par l'élargissement du ruban. Dans tous les cas, elle est comprise entre -0,05 et -0,11 électron par atome. Fait intéressant, le GNR10x18 suit la même tendance que les autres rubans malgré sa structure électronique affectée par les effets de bord. En extrapolant les résultats de la figure 4.22, on peut donc prédire le transfert de charge Q attendu pour tout GNR de largeur M par la relation $Q \approx 0,36(M+2)e$. Rappelons que le transfert de charge ne dépend pas de la longueur du ruban.

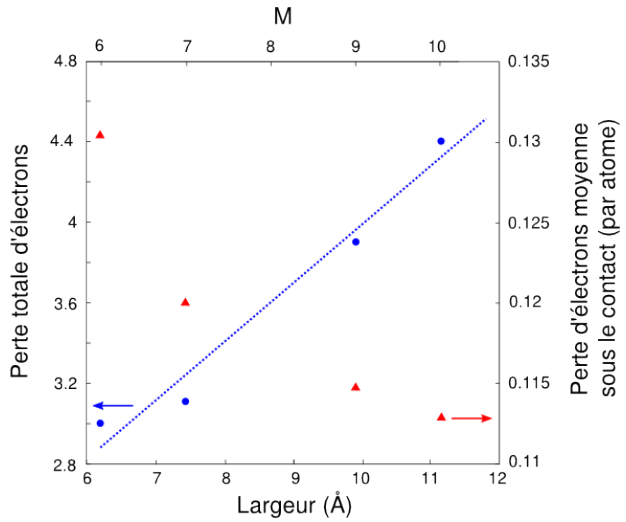

FIGURE 4.22 Transfert de charge total (bleu) et moyen par atome sous le contact (rouge) des GNRMx18 avec un contact de Pd exprimé en nombre d'électrons perdus par le ruban.

En divisant la charge totale transférée par le nombre d'atomes situés immédiatement sous le contact, on obtient des valeurs entre 0,11 et 0,13 électron/atome. Le faible écart observé d'un ruban à l'autre confirme que le transfert de charge est avant tout proportionnel à la largeur du GNR. On observe néanmoins à la figure 4.22 que le nombre d'électrons perdus en moyenne par atome décroît lorsque la largeur du ruban augmente. Cet effet est directement

lié à l'augmentation, quoique très faible, du travail de sortie des rubans isolés observée à la figure 4.17(b). Ceci a pour effet de réduire la différence de travail de sortie avec le métal, ce qui contribue à diminuer le transfert de charge nécessaire pour équilibrer les niveaux de Fermi.

Bref, les calculs présentés ici montrent l'importance de tenir compte de la dimensionnalité finie des GNR pour représenter adéquatement les effets de bord qui jouent un rôle primordial dans la structure électronique des rubans. Ceux-ci peuvent être amenés à participer à l'interaction métal-GNR. De plus, la largeur du gap, qui montre de fortes variations d'un ruban à l'autre, influence grandement la longueur de pénétration des MIGS. Seul le transfert de charge varie de façon monotone avec la largeur des rubans. Notons que les mêmes tendances ont pu être observées en variant la largeur d'un GNR en contact avec une électrode d'or.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

5.1 Synthèse des travaux

L'interaction électronique entre les GNR et les électrodes d'or, de palladium et de titane tourne autour de quatre grands axes qui sont tous interdépendants : le caractère de la liaison, le transfert de charge, les effets électrostatiques et les états de gap induits. Par exemple, c'est le transfert de charge qui est à l'origine du profil de potentiel dans la jonction alors que c'est ce dernier qui fixe le niveau de Fermi commun et donc l'occupation des niveaux électroniques tels que les MIGS, qui contribuent eux-mêmes à la densité électronique et donc au transfert de charge de manière à fermer la boucle. De plus, le type de liaison, qui peut ou non engendrer de l'hybridation, influence aussi l'intensité des MIGS de même que la distribution de charge. Revenons maintenant plus en détails sur chacune de ces interactions.

Premièrement, tel que discuté, la force de la liaison avec le contact croît lorsqu'on passe de l'or au palladium puis au titane, passant progressivement de la physisorption à la chimisorption. À l'inverse, la distance de séparation entre le GNR et l'électrode diminue. La chimisorption se caractérise par l'hybridation entre les orbitales du métal et celles du graphène. Elle est donc d'autant plus importante que l'est la densité d'états du métal au niveau de Fermi, qui prend de l'ampleur dans le cas des métaux comme le titane dont la couche d est incomplète. L'hybridation fait apparaître des états dans le gap du GNR qui donnent lieu à des MIGS particulièrement intenses.

Deuxièmement, au moment d'aborder le transfert de charge, il est important de distinguer les trois types de transfert discutés : 1) celui à courte portée sous le contact ; 2) celui à plus longue portée dans le canal au-delà du contact et 3) le dopage usuel à température non nulle. Dans le premier cas, qui est aussi la contribution dominante au transfert total, on calcule une charge totale positive dans le GNR pour les trois métaux, proportionnelle à la largeur du ruban. Le transfert de charge dépend à la fois de la position du niveau de Fermi du métal par rapport aux bandes du GNR et de l'hybridation. Celle-ci étant moins importante avec l'or et le palladium, le transfert d'électrons vers ces métaux à large travail de sortie se fait naturellement. Par contre, la forte hybridation avec le titane dénature le ruban de sorte que celui-ci subit une perte d'électrons malgré le niveau de Fermi du titane supérieur à celui

du GNR. Pour ce qui est du second type de transfert de charge, sa forme évanescente sur une distance de l'ordre du nanomètre résulte de l'occupation des MIGS déterminée par la position du niveau de Fermi par rapport au point de neutralité de charge. La pénétration de la charge, positive pour les trois métaux, dépend donc des mêmes facteurs que celle des MIGS eux-mêmes. Enfin, le dopage à température non nulle n'a pu être pris en compte. Par contre, la position du niveau de Fermi par rapport au milieu du gap du GNR laisse présager un dopage de type p avec les contacts d'or et de palladium et l'inverse pour le contact de titane en accord avec son travail de sortie plus faible.

Troisièmement, cette redistribution de la charge est à l'origine d'un profil de potentiel tout aussi complexe se développant dans la jonction. Pour l'or et le palladium, il prend la forme d'une barrière de potentiel décroissant lentement dans le canal sur plusieurs nanomètres. Ce dipôle de dimension considérable fait figure d'exception alors que la jonction avec un semi-conducteur massif est plutôt marquée par une marche de potentiel abrupte. Seule la dimensionnalité réduite de GNR permet d'expliquer ce phénomène. Pour cette même raison, le potentiel doit être interprété avec prudence puisqu'il varie dans toutes les directions de l'espace. Si l'on revient au cas du titane, on observe un potentiel pratiquement nul dans le canal, le transfert de charge bidirectionnel permettant d'écranter efficacement les fluctuations de la charge. L'évaluation du profil de potentiel est critique puisque c'est sa valeur dans le plan du ruban qui dicte la courbure des bandes de valence et de conduction. Du point de vue microscopique, celle-ci n'est en fait que le résultat du glissement des orbitales frontières sous l'effet du champ électrique présent dans la jonction.

Quatrièmement, des états de gap induits évanescents dans le GNR s'avèrent présents avec chacun des trois métaux, bien que ceux induits par le contact de titane soient les plus intenses. La longueur de pénétration vaut quelques Ångströms de sorte que les MIGS s'étendent sur une longueur d'environ 1 à 2 nm dans le canal. En accord avec la théorie, la longueur de pénétration dépend de l'énergie des MIGS dans le gap. Elle est principalement déterminée par l'écart en énergie par rapport aux bandes de valence et de conduction. Elle dépend donc fortement de la largeur du gap qui lui-même varie en fonction des dimensions du ruban. Par exemple, augmenter la longueur du ruban rapetisse le gap et les MIGS près du milieu du gap s'en ressentent par une pénétration accrue. Le gap varie plus chaotiquement avec la largeur du ruban notamment dû à sa taille finie, mais les MIGS observent toujours la même tendance. Tous ces résultats permettent de tirer des conclusions plus générales, par exemple la taille minimale réalisable pour un dispositif à base de GNR, qui on l'espère, pourront dans

le futur servir de guide dans la fabrication de ces composants.

5.2 Apport scientifique de la recherche

L'apport des méthodes numériques théoriques est souvent négligé bien qu'elles permettent bien souvent d'en apprendre beaucoup sur un système pour un coût minimal. Ainsi, ce projet laisse entrevoir des retombées positives tant du point de vue de la conception de dispositifs électroniques que de l'avancement des connaissances. La méthode utilisée se distingue des travaux antérieurs par le haut niveau de précision de la théorie de la fonctionnelle de la densité et par la taille finie des systèmes étudiés. Ce dernier point s'avère nécessaire pour représenter une réalité qui tend incontestablement vers la miniaturisation des dispositifs électroniques. En effet, il a été montré que la taille finie de certains rubans de largeur supérieure à 10 Å altère complètement leur structure électronique à cause de la présence d'états de bord.

Ce mémoire rapporte la première observation directe de MIGS dans les GNR à l'aide d'une méthode *ab initio*. En réponse au but initialement fixé, la longueur minimale de fonctionnement d'un dispositif formé de deux contacts peut ainsi être approximée à quelques nanomètres en-dessous de quoi on risque d'observer une dégradation des performances en commutation à cause de la conduction à travers les MIGS. Par-dessus tout, les calculs effectués permettent de mieux comprendre que la largeur du gap est l'élément dominant qui détermine l'étendue des MIGS. Il s'agit donc d'un bon indicateur à utiliser pendant la conception pour évaluer facilement si les MIGS risquent de poser problème. Une équation simple a d'ailleurs été proposée pour estimer la longueur de pénétration des MIGS pour les rubans de la famille 7xN. De manière générale, la structure électronique et le gap des GNR dépendent fortement de leur largeur. Les résultats présentés réitèrent ainsi à quel point il s'avère nécessaire d'avoir recours à une méthode de fabrication offrant un contrôle très précis. Heureusement, l'auto-assemblage de monomètres précurseurs constitue une percée importante dans ce domaine et trace la voie à suivre [11].

Trois métaux ont été comparés dans ce travail au terme duquel le titane se positionne comme étant le plus prometteur pour former des électrodes sur les GNR. D'une part, l'hybridation forte avec le GNR permet d'obtenir des contacts adhérant bien au graphène d'un point de vue expérimental. Par contre, cette même hybridation donne lieu à une plus grande densité de MIGS et il est donc particulièrement important dans ce cas de respecter la longueur minimale du canal imposée. De plus, les particularités du transfert de charge entre

le contact et le métal font en sorte que la barrière de potentiel à l'interface est réduite de manière à favoriser l'injection de charges.

Bien que les calculs aient été effectués à température nulle, il est possible de prédire le comportement des jonctions métal-GNR à plus haute température en notant la position du niveau de Fermi commun. Ainsi, par un choix judicieux du métal, il est possible d'obtenir un dopage autant de type p que n, ce qui laisse envisager la possibilité de concevoir des dispositifs tirant parti de ce dopage induit par le métal. Par exemple, on peut imaginer fabriquer une diode p-i-n en utilisant des électrodes hétéro-métalliques.

Bien qu'obtenus à température nulle, la majorité des résultats présentés demeurent valides à température ambiante. Par exemple, la théorie sur les MIGS ne dépend pas de la température. De plus, le transfert de charge observé demeure essentiel pour équilibrer les niveaux de Fermi à l'interface ; la principale différence étant qu'à température non nulle une contribution due aux charges d'espace dans le canal s'ajoute. Celle-ci s'étend toutefois sur une distance beaucoup plus grande, environ un ordre de grandeur plus grande que dans le cas des charges associées aux MIGS. Les charges d'espace tendent à ramener le niveau de Fermi au centre du gap lorsque l'on s'éloigne du contact et induisent par conséquent une courbure des bandes de valence et de conduction supplémentaire. On peut ainsi dire que ceci ajoute une nouvelle contribution au profil de potentiel qui se superpose au dipôle déjà observé. Étant donné la plus longue portée des charges d'espace, on peut s'attendre à ce que le potentiel près de la jonction prenne la forme calculée dans ce mémoire et que la courbure due aux charges d'espace domine à plus longue distance, comme c'est le cas avec un semi-conducteur massif.

5.3 Perspectives

Des fluctuations de charge rappelant les oscillations de Friedel ont été observées à la surface du contact de titane dû à des effets de taille inhérents aux calculs. La portée de ce phénomène mériterait d'être étudiée à l'aide de calculs DFT employant des conditions périodiques qui permettraient d'éliminer les effets de taille pour mieux simuler une électrode semi-infinie.

Pour en apprendre plus sur le comportement d'un GNR dans un disposifif, l'effet des MIGS sur le transport électronique pourrait dans un premier temps être approfondi à l'aide de calculs avec deux contacts employant le formalisme des fonctions de Green pour gérer le problème de continuité aux frontières. Cette approche permet de traiter adéquatement

le transport balistique et peut être combinée à la DFT pour conserver un haut niveau de précision dans la description de l'interface. On pourrait s'attendre à ce que la conductance augmente rapidement si l'on diminue les dimensions du système en deçà de la limite imposée par les MIGS. Ceci permettrait de confirmer l'effet néfaste des MIGS sur les plus petits dispositifs.

L'étape suivante serait la modélisation d'un transistor à effet de champ complet, lequel est généralement constitué du canal formé d'un GNR, de deux électrodes (source et drain) en plus du substrat, d'un diélectrique et d'un contact de grille. Un tel système est trop large pour les calculs DFT ; la théorie des liaisons fortes est dans ce cas plus appropriée. Les résultats des calculs DFT présentés ici pourraient toutefois être utilisés lors de la paramétrisation de manière à conserver un haut niveau de précision. Un autre moyen d'assurer la qualité des résultats est de résoudre itérativement, un peu à la manière des calculs *ab initio*, les équations de transport en même temps que l'équation de Poisson pour obtenir la bonne distribution de charge dans le dispositif.

Finalement, il serait aussi intéressant d'étudier l'interaction des GNR avec des métaux ferromagnétiques comme le fer ou le nickel à l'aide de calculs tenant compte des effets de spin, négligés jusqu'à présent. En effet, les bordures zigzag des GNR sont reconnues pour présenter des propriétés magnétiques qui laissent entrevoir des applications possibles telles que des dispositifs spintroniques. Encore une fois, des contacts métalliques s'avèrent indispensables et l'interface nécessite d'être optimisée pour favoriser l'injection de spins.

RÉFÉRENCES

[1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva et A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.

[2] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim et H. L. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Communications*, vol. 146, no. 9-10, pp. 351–355, 2008.

[3] F. Schwierz, "Graphene transistors," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 7, pp. 487–496, 2010.

[4] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang et H. Dai, "Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 5, pp. 321–325, 2010.

[5] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee et H. Dai, "Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors," *Science*, vol. 319, no. 5867, pp. 1229–1232, 2008.

[6] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang et P. Kim, "Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 20, p. 206805, 2007.

[7] X. Wang et H. Dai, "Etching and narrowing of graphene from the edges," *Nature Chemistry*, vol. 2, no. 8, pp. 661–665, 2010.

[8] L. Jiao, L. Xie et H. Dai, "Densely Aligned Graphene Nanoribbons at ∼35 nm Pitch," *Nano Research*, vol. 5, no. 4, pp. 292–296, 2012.

[9] Z. Pan, N. Liu, L. Fu et Z. Liu, "Wrinkle Engineering : A New Approach to Massive Graphene Nanoribbon Arrays," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 44, pp. 17578–17581, 2011.

[10] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov et H. Dai, "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes," *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 877–880, 2009.

[11] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen et R. Fasel, "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 466, no. 7305, pp. 470–473, 2010.

[12] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo et H. Dai, "Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 20, p. 206803, 2008.

[13] Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks et P. Avouris, "Graphene nano-ribbon electronics," *Physica E*, vol. 40, no. 2, pp. 228–232, 2007.

[14] W. S. Hwang, K. Tahy, X. Li, H. G. Xing, A. C. Seabaugh, C. Y. Sung et D. Jena, "Transport properties of graphene nanoribbon transistors on chemical-vapor-deposition grown wafer-scale graphene," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 20, p. 203107, 2012.

[15] L. Liao, J. Bai, R. Cheng, Y.-C. Lin, S. Jiang, Y. Huang et X. Duan, "Top-Gated Graphene Nanoribbon Transistors with Ultrathin High-k Dielectrics," *Nano Letters*, vol. 10, no. 5, pp. 1917–1921, 2010.

[16] X. Liang et S. Wi, "Transport Characteristics of Multichannel Transistors Made from Densely Aligned Sub-10 nm Half-Pitch Graphene Nanoribbons," *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 9700–9710, 2012.

[17] B. Obradovic, R. Kotlyar, F. Heinz, P. Matagne, T. Rakshit, M. D. Giles, M. A. Stettler et D. E. Nikonov, "Analysis of graphene nanoribbons as a channel material for field-effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 14, p. 142102, 2006.

[18] M. Bresciani, A. Paussa, P. Palestri, D. Esseni et L. Selmi, "Low-Field Mobility and High-Field Drift Velocity in Graphene Nanoribbons and Graphene Bilayers," dans *2010 IEEE International Electron Devices Meeting*, (San Francisco, CA), pp. 724–727, IEEE, Déc. 2010.

[19] T. Mueller, F. Xia, M. Freitag, J. Tsang et P. Avouris, "Role of contacts in graphene transistors : A scanning photocurrent study," *Physical Review B*, vol. 79, no. 24, p. 245430, 2009.

[20] E. J. H. Lee, K. Balasubramanian, R. T. Weitz, M. Burghard et K. Kern, "Contact and edge effects in graphene devices," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 8, pp. 486–490, 2008.

[21] B. Huard, N. Stander, J. A. Sulpizio et D. Goldhaber-Gordon, "Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene," *Physical Review B*, vol. 78, no. 12, p. 121402(R), 2008.

[22] K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita et A. Toriumi, "Metal/Graphene Contact as a Performance Killer of Ultra-High Mobility Graphene - Analysis of Intrinsic Mobility and Contact Resistance," dans *2009 IEEE International Electron Devices Meeting*, (Baltimore, MD), pp. 565–568, IEEE, Déc. 2009.

[23] F. Xia, T. Mueller, R. Golizadeh-Mojarad, M. Freitag, Y.-m. Lin, J. Tsang, V. Perebeinos et P. Avouris, "Photocurrent Imaging and Efficient Photon Detection in a Graphene Transistor," *Nano Letters*, vol. 9, no. 3, pp. 1039–1044, 2009.

[24] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus, "Edge state in graphene ribbons : Nanometer size effect and edge shape dependence," *Physical Review B*, vol. 54, no. 24, pp. 17954–17961, 1996.

[25] N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto et F. Guinea, "Conductance quantization in mesoscopic graphene," *Physical Review B*, vol. 73, no. 19, p. 195411, 2006.

[26] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki et M. Sigrist, "Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons," *Physical Review B*, vol. 59, no. 12, pp. 8271–8282, 1999.

[27] L. Brey et H. A. Fertig, "Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation," *Physical Review B*, vol. 73, no. 23, p. 235411, 2006.

[28] Y.-W. Son, M. L. Cohen et S. G. Louie, "Energy Gaps in Graphene Nanoribbons," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 21, p. 216803, 2006.

[29] V. Barone, O. Hod et G. E. Scuseria, "Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons," *Nano Letters*, vol. 6, no. 12, pp. 2748–2754, 2006.

[30] L. Yang, C.-H. Park, Y.-W. Son, M. L. Cohen et S. G. Louie, "Quasiparticle Energies and Band Gaps in Graphene Nanoribbons," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 18, p. 186801, 2007.

[31] Y. Miyamoto, K. Nakada et M. Fujita, "First-principles study of edge states of H-terminated graphitic ribbons," *Physical Review B*, vol. 59, no. 15, pp. 9858–9861, 1999.

[32] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada et K. Kusakabe, "Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge," *Journal of the Physical Society Japan*, vol. 65, no. 7, pp. 1920–1923, 1996.

[33] H. Lee, Y.-W. Son, N. Park, S. Han et J. Yu, "Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments : Magnetic tail interactions between the edge-localized states," *Physical Review B*, vol. 72, no. 17, p. 174431, 2005.

[34] J. Kunstmann, C. Özdoğan, A. Quandt et H. Fehske, "Stability of edge states and edge magnetism in graphene nanoribbons," *Physical Review B*, vol. 83, no. 4, p. 045414, 2011.

[35] O. V. Yazyev et M. I. Katsnelson, "Magnetic Correlations at Graphene Edges : Basis for Novel Spintronics Devices," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 4, p. 047209, 2008.

[36] M. Ezawa, "Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons," *Physical Review B*, vol. 73, no. 4, p. 045432, 2006.

[37] O. Hod, J. E. Peralta et G. E. Scuseria, "Edge effects in finite elongated graphene nanoribbons," *Physical Review B*, vol. 76, no. 23, p. 233401, 2007.

[38] P. Shemella, Y. Zhang, M. Mailman, P. M. Ajayan et S. K. Nayak, "Energy gaps in zero-dimensional graphene nanoribbons," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 4, p. 042101, 2007.

[39] O. Hod, V. Barone et G. E. Scuseria, "Half-metallic graphene nanodots : A comprehensive first-principles theoretical study," *Physical Review B*, vol. 77, no. 3, p. 035411, 2008.

[40] Y.-M. Lin, V. Perebeinos, Z. Chen et P. Avouris, "Electrical observation of subband formation in graphene nanoribbons," *Physical Review B*, vol. 78, no. 16, p. 161409(R), 2008.

[41] Z. Klusek, Z. Waqar, E. Denisov, T. Kompaniets, I. Makarenko, A. Titkov et A. Bhatti, "Observations of local electron states on the edges of the circular pits on hydrogen-etched graphite surface by scanning tunneling spectroscopy," *Applied Surface Science*, vol. 161, no. 3-4, pp. 508–514, 2000.

[42] Y. Kobayashi, K.-i. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe et Y. Kaburagi, "Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 71, no. 19, p. 193406, 2005.

[43] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada et H. Fukuyama, "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of graphite edges," *Applied Surface Science*, vol. 241, no. 1-2, pp. 43–48, 2005.

[44] C. Tao, L. Jiao, O. V. Yazyev, Y.-C. Chen, J. Feng, X. Zhang, R. B. Capaz, J. M. Tour, A. Zettl, S. G. Louie, H. Dai et M. F. Crommie, "Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons," *Nature Physics*, vol. 7, no. 8, pp. 616–620, 2011.

[45] V. L. Joseph Joly, M. Kiguchi, S.-J. Hao, K. Takai, T. Enoki, R. Sumii, K. Amemiya, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, A. Botello-Méndez, H. Terrones, M. Terrones et M. Dresselhaus, "Observation of magnetic edge state in graphene nanoribbons," *Physical Review B*, vol. 81, no. 24, p. 245428, 2010.

[46] J. Bardeen, "Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact," *Physical Review*, vol. 71, no. 10, pp. 717–727, 1947.

[47] V. Heine, "Theory of Surface States," *Physical Review*, vol. 138, no. 6A, pp. 1689–1696, 1965.

[48] F. García-Moliner et F. Flores, *Introduction to the theory of solid surfaces*. Cambridge : Cambridge University Press, 1979.

[49] J. A. Appelbaum et D. R. Hamann, "Surface-induced charge disturbances in filled bands," *Physical Review B*, vol. 10, no. 12, pp. 4973–4979, 1974.

[50] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Berlin : Springer-Verlag, 2 ed., 1995.

[51] S. G. Louie et M. L. Cohen, "Electronic structure of a metal-semiconductor interface," *Physical Review B*, vol. 13, no. 6, pp. 2461–2469, 1976.

[52] P. N. First, J. A. Stroscio, R. A. Dragoset, D. T. Pierce et R. J. Celotta, "Metallicity and Gap States in Tunneling to Fe Clusters in GaAs(110)," *Physical Review Letters*, vol. 63, no. 13, pp. 1416–1419, 1989.

[53] J. Tersoff, "Schottky Barrier Heights and the Continuum of Gap States," *Physical Review Letters*, vol. 52, no. 6, pp. 465–468, 1984.

[54] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink et P. J. Kelly, "Doping Graphene with Metal Contacts," *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 2, p. 026803, 2008.

[55] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink et P. J. Kelly, "First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals," *Physical Review B*, vol. 79, no. 19, p. 195425, 2009.

[56] C. Gong, G. Lee, B. Shan, E. M. Vogel, R. M. Wallace et K. Cho, "First-principles study of metal–graphene interfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 12, p. 123711, 2010.

[57] N. Nemec, D. Tománek et G. Cuniberti, "Contact Dependence of Carrier Injection in Carbon Nanotubes : An Ab Initio Study," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 7, p. 076802, 2006.

[58] Y. Matsuda, W.-q. Deng et W. A. Goddard, "Contact Resistance Properties between Nanotubes and Various Metals from Quantum Mechanics," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 29, pp. 11113–11116, 2007.

[59] N. Nemec, D. Tománek et G. Cuniberti, "Modeling extended contacts for nanotube and graphene devices," *Physical Review B*, vol. 77, no. 12, p. 125420, 2008.

[60] Q. J. Wang et J. G. Che, "Origins of Distinctly Different Behaviors of Pd and Pt Contacts on Graphene," *Physical Review Letters*, vol. 103, no. 6, p. 066802, 2009.

[61] K. Pi, K. M. McCreary, W. Bao, W. Han, Y. F. Chiang, Y. Li, S.-W. Tsai, C. N. Lau et R. K. Kawakami, "Electronic doping and scattering by transition metals on graphene," *Physical Review B*, vol. 80, no. 7, p. 075406, 2009.

[62] A. Grüneis et D. V. Vyalikh, "Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface," *Physical Review B*, vol. 77, no. 19, p. 193401, 2008.

[63] Q. Ran, M. Gao, X. Guan, Y. Wang et Z. Yu, "First-principles investigation on bonding formation and electronic structure of metal-graphene contacts," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 10, p. 103511, 2009.

[64] K. Nagashio, T. Moriyama, R. Ifuku, T. Yamashita, T. Nishimura et A. Toriumi, "Is Graphene Contacting with Metal Still Graphene ?," dans *2011 IEEE International Electron Devices Meeting*, vol. 5, (Washington, DC), pp. 27–30, IEEE, Déc. 2011.

[65] J. Maassen, W. Ji et H. Guo, "First principles study of electronic transport through a Cu(111)—graphene junction," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 14, p. 142105, 2010.

[66] S. Barraza-Lopez, M. Vanević, M. Kindermann et M. Y. Chou, "Effects of Metallic Contacts on Electron Transport through Graphene," *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 7, p. 076807, 2010.

[67] K. Stokbro, M. Engelund et A. Blom, "Atomic-scale model for the contact resistance of the nickel-graphene interface," *Physical Review B*, vol. 85, no. 16, p. 165442, 2012.

[68] R. Nouchi et K. Tanigaki, "Charge-density depinning at metal contacts of graphene field-effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 25, p. 253503, 2010.

[69] V. N. Do et P. Dollfus, "Modeling of metal-graphene coupling and its influence on transport properties in graphene at the charge neutrality point," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 22, no. 42, p. 425301, 2010.

[70] J. Park, Y. H. Ahn et C. Ruiz-Vargas, "Imaging of photocurrent generation and collection in single-layer graphene," *Nano Letters*, vol. 9, no. 5, pp. 1742–1746, 2009.

[71] R. Golizadeh-Mojarad et S. Datta, "Effect of contact induced states on minimum conductivity in graphene," *Physical Review B*, vol. 79, no. 8, p. 085410, 2009.

[72] G. Liang, N. Neophytou, M. S. Lundstrom et D. E. Nikonov, "Contact effects in graphene nanoribbon transistors," *Nano Letters*, vol. 8, no. 7, pp. 1819–1824, 2008.

[73] I. Deretzis, G. Fiori, G. Iannaccone et A. La Magna, "Atomistic quantum transport modeling of metal-graphene nanoribbon heterojunctions," *Physical Review B*, vol. 82, no. 16, p. 161413(R), 2010.

[74] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley et C. Dekker, "Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes," *Nature*, vol. 391, no. 6662, pp. 59–62, 1998.

[75] Y. Xue et S. Datta, "Fermi-Level Alignment at Metal-Carbon Nanotube Interfaces : Application to Scanning Tunneling Spectroscopy," *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 23, pp. 4844–4847, 1999.

[76] S. Dag, O. Gülseren, S. Ciraci et T. Yildirim, "Electronic structure of the contact between carbon nanotube and metal electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 15, pp. 3180–3182, 2003.

[77] F. Buonocore, "First-principles investigation of the interaction of gold and palladium with armchair carbon nanotube," *Molecular Simulation*, vol. 36, no. 10, pp. 729–735, 2010.

[78] Y. Xue et M. A. Ratner, "Schottky barriers at metal-finite semiconducting carbon nanotube interfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 12, pp. 2429–2431, 2003.

[79] Y. Xue et M. A. Ratner, "Scaling analysis of electron transport through metal–semiconducting carbon nanotube interfaces : Evolution from the molecular limit to the bulk limit," *Physical Review B*, vol. 70, no. 20, p. 205416, 2004.

[80] Y. Xue et M. A. Ratner, "Scaling analysis of Schottky barriers at metal-embedded semiconducting carbon nanotube interfaces," *Physical Review B*, vol. 69, no. 16, p. 161402, 2004.

[81] F. Léonard et J. Tersoff, "Role of fermi-level pinning in nanotube schottky diodes," *Physical Review Letters*, vol. 84, no. 20, pp. 4693–4696, 2000.

[82] A. Rochefort, M. Di Ventra et P. Avouris, "Switching behavior of semiconducting carbon nanotubes under an external electric field," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 17, pp. 2521–2523, 2001.

[83] J. Guo, S. Datta et M. Lundstrom, "Towards Multi-Scale Modeling of Carbon Nanotube Transistors," *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, vol. 2, no. 2, pp. 257–276, 2004.

[84] I. Deretzis et A. La Magna, "Bias-driven local density of states alterations and transport in ballistic molecular devices," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 16, p. 164706, 2008.

[85] P. Pomorski, C. Roland et H. Guo, "Quantum transport through short semiconducting nanotubes : A complex band structure analysis," *Physical Review B*, vol. 70, no. 11, p. 115408, 2004.

[86] K. Odbadrakh, P. Pomorski et C. Roland, "Ab initio band bending, metal-induced gap states, and Schottky barriers of a carbon and a boron nitride nanotube device," *Physical Review B*, vol. 73, no. 23, p. 233402, 2006.

[87] Y.-H. Kim et H. S. Kim, "Anomalous length scaling of carbon nanotube-metal contact resistance : An ab initio study," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 21, p. 213113, 2012.

[88] Y.-H. Kim et Y. M. Byun, "Diameter Dependence of Charge Transport across Carbon Nanotube–Metal Contacts from First Principles," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 55, no. 1, pp. 299–303, 2009.

[89] H. Hohenberg et W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. 864–871, 1964.

[90] M. Levy, "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem," *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 76, no. 12, pp. 6062–6065, 1979.

[91] E. H. Lieb, "Density functionals for coulomb systems," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 24, no. 3, pp. 243–277, 1983.

[92] W. Kohn et L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. 1133–1138, 1965.

[93] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis," *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, pp. 1200–1211, 1980.

[94] D. M. Ceperley et B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980.

[95] J. P. Perdew et Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249, 1992.

[96] J. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple.," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.

[97] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988.

[98] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, 1988.

[99] D. J. M. Fassaert et A. Van der Avoird, "LCAO studies of hydrogen chemisorption on nickel : I. Tight-binding calculations for adsorption on periodic surfaces," *Surface Science*, vol. 55, pp. 291–312, 1976.

[100] P.-O. Löwdin, "On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 3, pp. 365–375, 1950.

[101] M. Valiev, E. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. Straatsma, H. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. Windus et W. de Jong, "NWChem : A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations," *Computer Physics Communications*, vol. 181, no. 9, pp. 1477–1489, 2010.

[102] P. J. Hay et W. R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, no. 1, pp. 299–310, 1985.

[103] V. Barone, O. Hod, J. E. Peralta et G. E. Scuseria, "Accurate Prediction of the Electronic Properties of Low-Dimensional Graphene Derivatives Using a Screened Hybrid Density Functional," *Accounts of Chemical Research*, vol. 44, no. 4, pp. 269–279, 2011.

[104] W. Martienssen et H. Warlimont, éd., *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Berlin : Springer, 2005.

[105] Dimitrios A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*. New York : Plenum Press, 1986.

[106] S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, J. Osiecki, A. Zakharov, R. Yakimova, R. Uhrberg et L. Johansson, "Hydrogen intercalation of graphene grown on 6H-SiC(0001)," *Surface Science*, vol. 605, no. 17-18, pp. 1662–1668, 2011.

[107] J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero et B. J. LeRoy, "Scanning tunnelling microscopy and

spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride," *Nature Materials*, vol. 10, no. 4, pp. 282–285, 2011.

[108] N. D. Lang et W. Kohn, "Theory of metal surfaces : charge density and surface energy," *Physical Review B*, vol. 1, no. 12, pp. 4555–4568, 1970.

[109] M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen et K. W. Jacobsen, "Graphene on metals : A van der Waals density functional study," *Physical Review B*, vol. 81, no. 8, p. 081408(R), 2010.

[110] P. Blake, R. Yang, S. V. Morozov, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, A. A. Zhukov, R. R. Nair, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov et A. K. Geim, "Influence of metal contacts and charge inhomogeneity on transport properties of graphene near the neutrality point," *Solid State Communications*, vol. 149, no. 27-28, pp. 1068–1071, 2009.

[111] S. Russo, M. F. Craciun, M. Yamamoto, A. F. Morpurgo et S. Tarucha, "Contact resistance in graphene-based devices," *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 42, no. 4, pp. 677–679, 2010.

[112] F. Léonard et J. Tersoff, "Novel Length Scales in Nanotube Devices," *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 24, pp. 5174–5177, 1999.

ANNEXE A

VALIDATION DU MODÈLE

La méthode utilisée pour construire la jonction contact-nanoruban de même que les paramètres computationnels utilisés ont été expliqué à la § 3.3. Pour s'assurer que cette méthodologie n'entraîne pas d'erreurs d'interprétation, plusieurs calculs ont été effectués en variant divers paramètres. Dans un premier temps, l'effet de la géométrie de l'électrode est étudié pour montrer que la largeur et l'épaisseur des électrodes utilisées dans ce mémoire est suffisante pour assurer une bonne description de l'interaction avec les GNR. Le recouvrement entre l'électrode et le GNR n'a pas non plus d'influence critique sur les résultats. L'utilisation d'une base plus étendue est aussi testée pour confirmer la validité des calculs effectués.

A.1 Géométrie de l'électrode

Les trois géométries testées et illustrées à la figure A.1 (à comparer avec la figure 3.3) sont les suivantes :

(a) Le GNR7x18 avec un contact de palladium 25% plus large et 22% moins long qu'auparavant ;

(b) Le GNR7x18 avec un contact de palladium de mêmes dimensions qu'auparavant mais déplacé de 2,1 Å vers l'intérieur du canal de manière à augmenter le recouvrement avec le ruban ;

(c) Le GNR7x12 avec un contact de palladium formé de trois couches (au lieu de deux) de mêmes dimensions qu'auparavant.

Pour le GNR7x18, les résultats peuvent être comparés à ceux obtenus avec le contact de palladium à la § 4.1 ; pour le GNR7x12 avec ceux correspondants à la § 4.2.1. Notons que dans tous les cas, la géométrie d'adsorption la plus favorable énergétiquement entre le graphène et le métal est respectée.

On observe de légères différences dans la DOS des trois contacts étant donné leurs dimensions différentes. La forme générale de la DOS observée à la figure 3.1(b) demeure néanmoins respectée. Ceci se traduit par de petites variations de la DOS totale des systèmes métal-GNR. Toutefois, la PDOS sur les atomes de carbone demeure en tout point similaire à celle de la

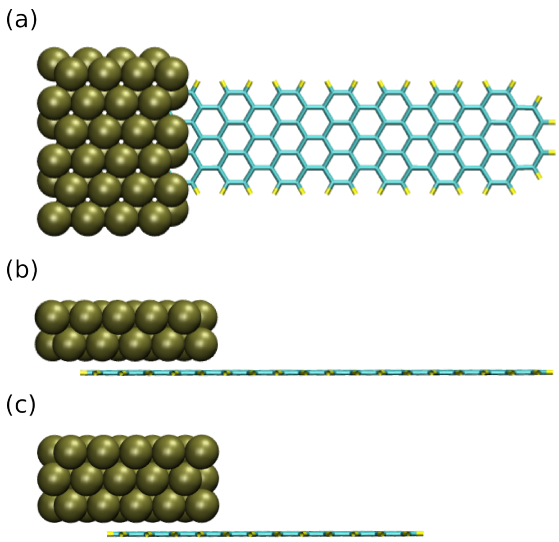

FIGURE A.1 (a) GNR7x18 avec un contact de Pd élargi et raccourci, (b) GNR7x18 avec un plus grand recouvrement avec le contact de Pd et (c) GNR7x12 avec un contact de Pd formé de trois couches atomiques.

figure 4.1(b). Autrement dit, les différentes configurations du contact n'affectent pas la liaison avec le GNR.

Du point de vue du transfert de charge, pour le contact plus large et celui formé de trois couches, la charge totale transférée montre une augmentation de moins de 3% due à l'interaction du GNR avec les atomes métalliques les plus éloignés. Cette correction semble tout à fait négligeable puisque la majorité du transfert de charge se produit entre atomes voisins. Lorsque l'on augmente le recouvrement entre l'électrode et le GNR, le transfert de charge passe de 3,1 à 3,9 électrons. Cette augmentation est directement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone sous l'électrode, soit 26 dans le premier cas contre 33 dans le second. Il semble donc que la charge transférée soit directement liée à la surface du GNR couverte par le métal comme on aurait pu s'y attendre.

Cette augmentation du transfert de charge ne se fait sentir que sous le contact puisque si l'on calcule la population de Löwdin sur chaque atome de carbone, on observe toujours la même décroissance rapide de la charge au-delà du contact. Dans tous les cas, le transfert de charge par atome se situe entre -0,05 et -0,11 électron sous le contact et disparaît en quelques Ångströms dans le canal.

Pour ce qui est du profil de potentiel résultant, aucune modification notable n'est observable pour le contact élargi alors que le maximum du potentiel se déplace d'approximative-

ment 2 Å vers la droite lorsque le recouvrement entre l'électrode et le GNR augmente comme on peut le voir à la figure A.2(a) (à comparer à la figure 4.19). Cette observation concorde avec le fait que la jonction entre la limite du contact et le début du canal est repoussée de la même distance vers l'intérieur du GNR. De plus, le pic de potentiel apparaît élargi, en accord avec la plus grande surface de contact avec le métal. La décroissance du potentiel du côté du GNR demeure toutefois la même.

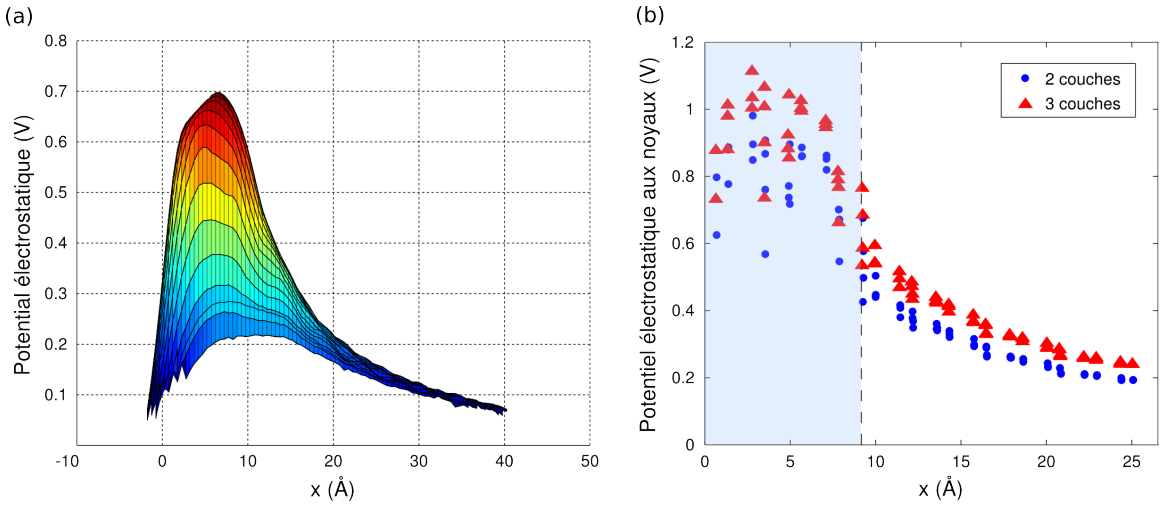

FIGURE A.2 (a) Modification du potentiel électrostatique sous le GNR7x18 après l'ajout d'un contact de Pd déplacé vers l'intérieur du ruban. (b) Modification du potentiel électrostatique évalué aux positions atomiques dans le GNR7x12 après l'ajout d'un contact de Pd formé de 2 ou 3 couches atomiques.

Dans le cas du GNR7x12 avec l'électrode plus épaisse, on remarque à la figure A.2(b) que le potentiel à la jonction métal-ruban grimpe d'environ 0,1 V par rapport au contact ne contenant que deux couches atomiques puis décroît de façon similaire. Cette augmentation est attribuable à l'augmentation du moment dipolaire qui passe de 13,2 à 16,7 D lorsque l'on ajoute une couche d'atomes de palladium supplémentaire. Comme le transfert de charge reste lui inchangé, on en conclu que l'augmentation du dipôle résulte de l'augmentation de la distance effective entre les charges transférées. L'ajout d'une troisième couche dans l'électrode permet aux électrons donnés par le GNR de se répartir sur un plus grand volume. Au global, on retrouve donc des charges négatives non compensées dans la troisième couche, donc plus loin du GNR que précédemment, d'où l'augmentation du dipôle. Ainsi, on pourrait s'attendre à ce qu'avec une électrode semi-infinie, l'amplitude du dipôle soit légèrement plus grande qu'avec les électrodes de taille finie utilisées dans ce mémoire. Néanmoins, cet effet s'estompe rapidement puisque la troisième couche ne porte qu'une charge excédentaire de

0,02 électron contre 2,97 et 0,14 pour la première et la seconde.

La longueur de pénétration MIGS ne dépend pas non plus de la géométrie ni de la position du contact. Pour l'électrode élargie, on trouve $\lambda = 2.7$ Å au niveau de Fermi contre 3,0 Å pour celle translatée alors que la géométrie initiale donnait lieu à une longueur de pénétration de 2,8 Å. Compte tenu de l'erreur estimée à $\pm 0,3$ Å, ces valeurs sont toutes en accord. Pour le GNR7x12, λ vaut 2,7 Å peu importe le nombre de couches dont est constituée l'électrode.

Bref, il semble que la géométrie d'électrode choisie dans ce mémoire soit suffisamment étendue pour représenter adéquatement les subtilités de l'interaction contact-GNR, du moins avec le palladium. Seule la surface du GNR recouverte par le métal influence le transfert de charge. Le déplacement de l'électrode vers le centre du GNR a bien sûr pour effet de déplacer dans la même direction la jonction entre la portion du GNR immédiatement sous l'électrode, ressentant directement l'effet du métal, et celle formant le canal qui n'est sensible qu'aux effets à longue portée comme les MIGS. Notons qu'augmenter l'épaisseur de l'électrode, au prix d'un plus long temps de calcul, permettrait d'apporter une correction d'une fraction de volt sur le dipôle d'interface, qui toutefois n'affecte en rien l'interprétation des résultats.

A.2 Base plus étendue

Toujours dans le but d'évaluer la précision des résultats présentés dans ce mémoire, des calculs dans la base à triple zeta 6-311G* pour les atomes de carbone ont été effectués sur un GNR7x12 avec un contact de palladium, toujours représenté lui par la base LANL2DZ. Considérons d'abord la structure électronique du ruban isolé illustrée à la figure A.3 en comparaison avec celle calculée dans la base plus restreinte 3-21G*. On peut voir que le changement de base affecte très peu la DOS. En augmentant la taille de la base, on note un léger rétrécissement du gap, qui passe de 1,81 à 1,77 eV. Le travail de sortie demeure lui inchangé.

Lorsque l'on ajoute un contact de palladium, aucun effet notable n'est observé dans la DOS du complexe GNR-métal ni dans la PDOS calculée sur les atomes de carbone. La même hybridation autour du niveau de Fermi est toujours présente. La longueur de pénétration des MIGS au niveau de Fermi passe de 2,7 à 2,8 Å dans la base élargie, une augmentation non concluante compte tenu de la marge d'erreur.

Du point de vue du transfert de charge, la charge nette dans le GNR diminue nettement

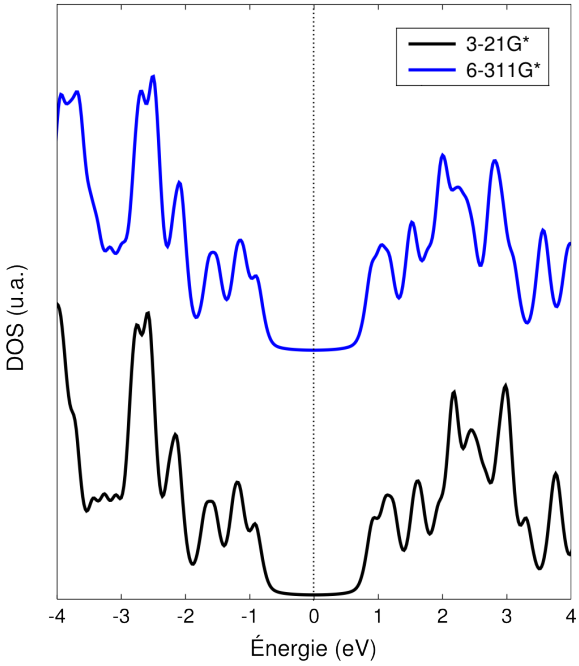

FIGURE A.3 DOS du GNR7x12 calculée avec les bases 3-21G* et 6-311G*.

dans la base 6-311G*. On parle d'une perte de 1,8 électrons au profit du métal contre 3,1 dans la base 3-21G*. C'est principalement sous le métal que l'on observe une diminution de la charge nette par atome (voir figure A.4(a)). La charge est aussi légèrement plus faible dans le canal, mais peu importe la base, le GNR redevient neutre à environ 5 Å du contact.

Cette diminution du transfert de charge se traduit par une légère diminution du potentiel dans le canal comme en témoigne la figure A.4(b). Celui-ci suit toutefois approximativement la même tendance décroissante du côté du ruban. Notons que la diminution du potentiel, de même que celle du moment dipolaire, qui ne diminue que de 2,5%, est beaucoup moins importante que celle du transfert de charge.

Ainsi, à l'exception de la grandeur du transfert de charge, il semble que la base 3-21G* soit suffisante pour décrire les phénomènes électrostatiques présents dans la jonction. Rappelons que l'analyse de population de Löwdin dépend de la base utilisée, ce qui pourrait expliquer le grand écart observé dans les charges partielles. Il s'agit avant tout d'une méthode qualitative qui, pour les deux bases, mène à la même description phénoménologique.

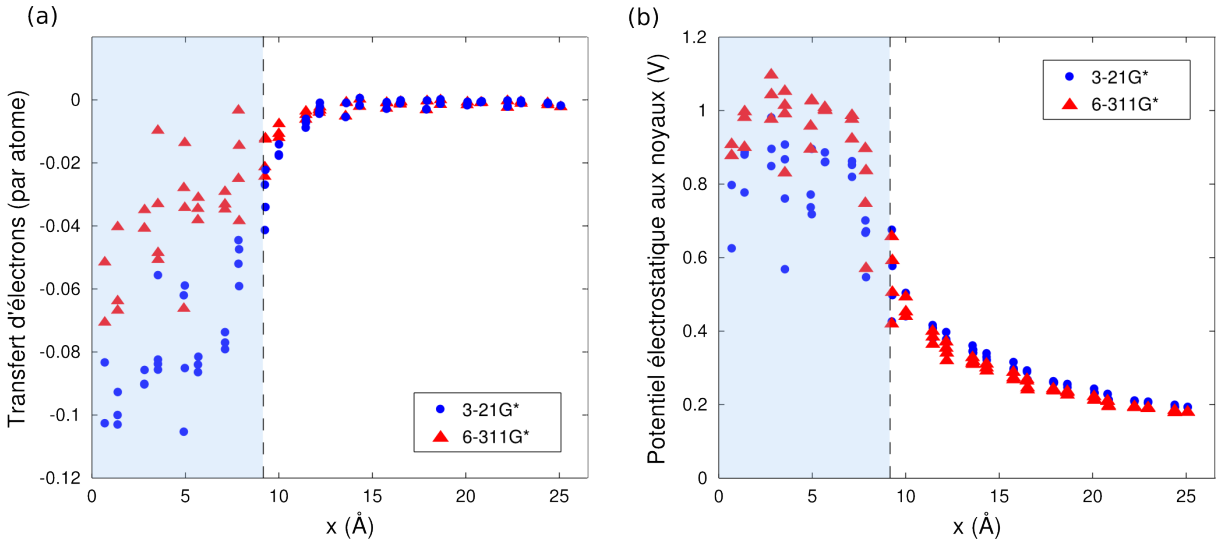

FIGURE A.4 (a) Transfert d'électrons par atome de carbone et (b) modification du potentiel électrostatique aux positions atomiques dans le GNR7x12 avec un contact de Pd, calculés avec les bases 3-21G* et 6-311G*.