
Physique Quantique

Nanotubes de carbone : les nouveaux "fils" électriques

1 Bandes d'énergie dans un nanofil

Dans cette partie introductive, on considère une structure cristalline unidimensionnelle (un "fil") constitué de N atomes situés aux abscisses $x_n = na$ (figure 1), et on s'intéresse :

- à la structure des niveau d'énergie de ce modèle (bandes d'énergie)
- à la dynamique d'un électron injecté dans le fil et aux propriétés de conduction électrique correspondantes.

Dans un second temps, on étudiera une structure bidimensionnelle enroulée, le "nanotube".

On suppose pour l'instant que l'atome constituant le motif de la structure possède un seul électron (électron de valence). On note $|\chi_{1s}\rangle$ l'orbitale atomique occupée par cet électron, et E_0 le niveau d'énergie correspondant (figure 1).

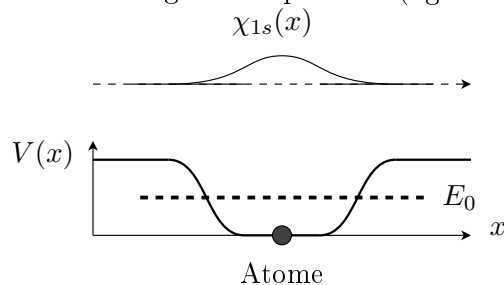


FIG. 1 – Potentiel approximatif $V(x)$ créé par un atome « isolé ». On note E_0 le niveau fondamental correspondant, et $\chi_{1s}(x)$ la fonction d'onde (i.e. l'orbitale atomique "1s") **normée** correspondante.

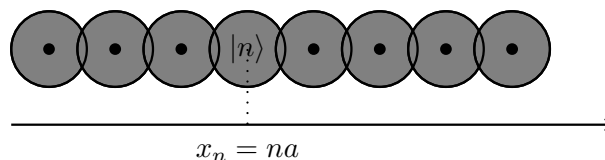


FIG. 2 – Modèle d'un nanofil : les orbitales atomiques "1s" se recouvrent légèrement et assurent ainsi la cohésion du "cristal". La notation $|n\rangle$ dénote l'orbitale 1s du nième atome situé en $x_n = na$.

Chaque atome est placé sur le réseau cristallin à une position $x_n = na$ telle que les orbitales se recouvrent légèrement. Ce recouvrement traduit l'existence d'une liaison covalente entre atomes voisins, liaison qui assure la cohésion du cristal.

Pour simplifier la modélisation du fil, qui est fini, et parce qu'on souhaite éviter de modéliser spécifiquement les effets de bords (on le fera plus tard), on utilise un artifice appelé "conditions aux limites périodiques"¹ (figure 3). Ces conditions aux limites périodiques imposent aux fonctions d'onde des électrons se déplaçant dans le fil une périodicité égale à la longueur du fil $L = Na$: ce résultat sera utilisé un peu plus loin.

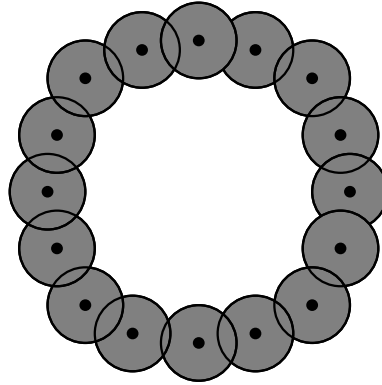


FIG. 3 – Modèle d'un nanofil avec conditions aux limites périodiques : le fil est "rebouclé" sur lui-même, ce qui permet de s'affranchir de traiter les effets de bord.

On considère comme base des états du fil la base constituée des orbitales atomiques des atomes "isolés" :

$$\mathcal{B} = \{|0\rangle, \dots, |i\rangle, \dots, |N-1\rangle\}$$

avec par définition $|n\rangle = \chi_{1s}(x - na)$. On exprimera donc les états stationnaires du fil comme combinaison linéaire de ces orbitales. La base \mathcal{B} ne constitue pas en toute rigueur une base orthonormée, car les orbitales (toutes identiques) se recouvrent. Pour autant, le recouvrement étant faible, on commet une faible erreur en la supposant orthonormée.

1.1 Bandes d'énergie

Dans la base précédente \mathcal{B} , la matrice hamiltonienne H gouvernant la dynamique de l'électron est définie par les éléments de matrice $H_{i,j} = \langle i | H | j \rangle$ suivants :

$$\begin{aligned} H_{n,n} &= E_0, \quad H_{n,n\pm 1} = A, \quad \text{pour } n \neq 0 \\ H_{i,j} &= 0 \quad \text{sinon} \end{aligned}$$

Le terme A provient directement du recouvrement des orbitales : formellement, il s'écrit

$$A = \langle n | U_n | n+1 \rangle = \langle n | U_{n+1} | n+1 \rangle = \int \chi^*(x - na) U(x - na) \chi(x - (n+1)a) dx$$

où U_n est le potentiel électrostatique en $1/r$ (répulsif car entre charges de même signe) créé par le n ème atome. L'intégrale s'appelle "intégrale d'échange", et nous allons

¹Anglais : Periodic Boundary Conditions.

voir qu'elle correspond de fait à un échange d'électron entre deux atomes voisins. En tout état de cause, si le recouvrement est nul, $A = 0$; au contraire, un recouvrement et/ou un potentiel importants donneront un A élevé...

Q1. Représenter matriciellement H pour un fil contenant $N = 5$ atomes. Attention aux conditions aux limites! Pourquoi n'est-il pas envisageable, pour calculer les niveaux d'énergie, de diagonaliser directement H dans le cas général (N quelconque)?

Q2. Pour des orbitales "s", quel est le signe de A ? (se reporter au poly pour l'expression des orbitales 1s, 2s...). On ne demande pas de calculer explicitement A ! Même question si on avait des orbitales p_x (i.e., dont l'axe de symétrie de révolution est l'axe du fil). Tant que vous y êtes, faites un schéma similaire à la figure 2, mais avec des orbitales p_x , en indiquant les régions où l'orbitale est négative ou positive.

On note $|\Phi\rangle_k$ un état stationnaire de l'électron dans le fil, associé au k ème niveau d'énergie $E(k)$. Attention, ce n'est pas (a priori) la même fonction d'onde qu'un état stationnaire d'un électron dans un atome isolé, car dans certaines conditions (cf. plus bas), cet état stationnaire peut être délocalisé sur l'ensemble du fil! On pose $|\Phi\rangle_k = \sum_n c_n |n\rangle$. k est pour l'instant un indice permettant d'étiqueter les états stationnaires du fil, rien de plus (pour l'instant).

Q3. Que représente le nombre $|c_n|^2$?

Q4. Ecrire l'équation aux valeurs propres de H , puis en déduire les équations aux différences finies dont les coefficients c_n sont solutions. Pour démarrer, considérez par exemple le cas $N = 5$, puis tentez de généraliser à N (et n) quelconques.

Q5. Montrer que la solution c_n des équations précédentes peut s'écrire e^{ikx_n} (i.e., en toute généralité, on a $c_n \propto \alpha^n$, où α est différent pour chaque valeur de k , mais pour des raisons qui apparaîtront évidentes plus loin, on préfère poser $\alpha = e^{ika}$).

Q6. Déterminer l'énergie $E(k)$ en fonction de k et tracer sur un diagramme, pour $A > 0$ et pour $A < 0$. Quelle est la largeur de la bande d'énergie?

Q7. Montrer que les conditions aux limites périodiques imposent à k de ne prendre que des valeurs discrètes.

Q8. Montrer que $|\Phi\rangle_k$ et $|\Phi\rangle_{k'}$ correspondent à une seule et même fonction d'onde si $k - k'$ est un multiple de $2\pi/a$. Montrer qu'il en est de même pour $E(k)$, et en déduire qu'on peut limiter le diagramme d'énergie à une seule "période" (appelée "première zone de Brillouin") contenant tous les états physiques, et que l'on déterminera. Combien d'états électroniques sont susceptibles d'être peuplés dans cette zone? (ne pas oublier le spin)

Q9. Déterminer la densité d'état $D(E)$ définie comme le nombre d'états stationnaires d'énergie E donnée.

Q10. Ecrire explicitement $|\Phi\rangle_k$ sur la base \mathcal{B} (penser à **normer!**), et tracer l'allure de son module et de sa partie réelle pour quelques valeurs de k (par exemple : $k = 0$, $k = \pi/L$, $k = 2\pi/L$).

Il apparaît donc que ces états stationnaires sont délocalisés sur l'ensemble du fil, ce qui, nous allons le voir, assure que le fil est conducteur.

Q11. Que peut-on dire si k est un nombre imaginaire pur ? un nombre complexe de la forme $k = a + ib$? Que vaut l'énergie correspondante ? Dans ce cas, les conditions aux limites périodiques sont-elles toujours respectées ? (nous verrons que de tels états peuvent exister dans un fil "réel" sans conditions aux limites périodiques).

1.2 Dynamique d'un état électronique

On considère un état initial de l'électron décrit par l'état stationnaire $|\psi(t=0)\rangle = |\Phi\rangle_k$. Cet état correspond donc à un électron dont l'énergie est parfaitement déterminée (ce qui, en pratique, est rarement le cas, soit dit en passant).

Q12. Dédurre de l'équation de Schrödinger, l'expression de $|\psi(t)\rangle$ pour $t > 0$. Indiquer la vitesse de phase de cette onde.

On considère maintenant un paquet d'onde d'état initial $|\psi(t=0)\rangle = \sum_k d_k |\Phi\rangle_k$, où $d_k \neq 0$ pour k appartenant à un « petit » intervalle centré autour d'un k_0 donné. On s'autorise ainsi une petite fluctuation sur l'énergie de l'électron.

Q13. Exprimer la probabilité de présence $\mathcal{P}(x_n)$ de l'électron sur l'atome n . A quelle vitesse de groupe se propage cette onde de probabilité ? Existe-t-il une vitesse maximale dans le fil ? Si oui, laquelle ?

On aborde maintenant la notion de masse effective d'un électron dans le fil.

Q14. Effectuer un développement limité au second ordre de $E(k)$ au voisinage de l'extrémum situé en $k = 0$ (minimum ou maximum selon le signe de A).

Q15. Montrer que $E(k)$ représente, dans cette approximation, l'énergie d'un électron libre affecté d'une masse effective m^* dont on précisera l'expression. Quel est le signe de cette masse effective ? Commentaire...

1.3 Remplissage des états électroniques à l'équilibre (fil non-connecté)

Jusqu'ici, nous avons étudié le système comme s'il ne contenait qu'un seul électron. En réalité, plusieurs électrons peuvent se trouver dans le fil : la question se pose donc de savoir comment nous allons "peupler" les états stationnaires avec ces électrons. Dans une approche thermostatistique, ce "peuplement" est régi, lorsque les électrons peuvent être considérés comme indépendants (i.e., n'interagissent pas), par la distribution de Fermi-Dirac. La fonction de Fermi-Dirac

$$f(k) = \frac{2}{1 + e^{(E(k) - E_F)/kT}}$$

indique quelle est le taux statistique d'occupation d'un état $|\Phi\rangle_k$. E_F représente le niveau de Fermi (appelé également "potentiel chimique"), k est la constante de Boltzmann, et T la température.

Q16. Tracer l'allure de $f(E)$ pour $T = 0$ et pour $T > 0$ (tracer pour deux températures T_1 et $T_2 > T_1$).

Q17. A quelle condition peut-on considérer les électrons comme indépendants (réponse qualitative attendue, faisant référence à la notion d'écrantage ; se documenter le cas échéant).

Q18. Tant que le fil n'est pas connecté à des contacts extérieur (situation d'équilibre thermodynamique), combien d'électrons sont présents dans le système ?

Q19. En déduire, à $T = 0$, la position du niveau de Fermi E_F et le tracer dans le diagramme d'énergie.

Q20. La bande d'énergie est-elle partiellement ou complètement remplie ?

Le courant électrique dans le fil de longueur L s'écrit formellement :

$$I = \sum_k \frac{q}{L} v_g(k)$$

où $v_g(k)$ est la vitesse de groupe pour un paquet d'onde de vecteurs d'onde centrés autour de k , vitesse calculée précédemment.

Q21. Montrer qu'à l'équilibre, le courant électrique total est nul par symétrie (cf. figure 4 (a)).

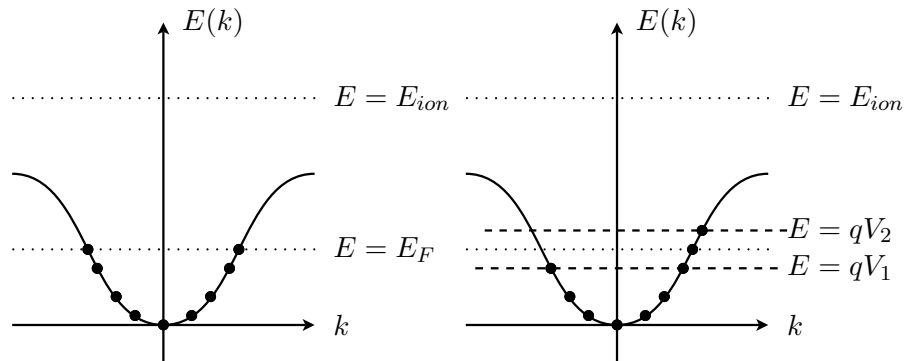


FIG. 4 – Occupation des niveaux d'énergie : (a) en l'absence de polarisation du fil ; (b) avec une d.d.p. $V_2 - V_1$ appliquée au fil.

Lorsque le fil est soumis à une d.d.p. $V_2 - V_1$, l'occupation des niveaux devient asymétrique : dans ces conditions, le courant net dans le fil n'est plus nul. Nous allons montrer que la conductance du fil est alors quantifiée.

Q22. Indiquer dans quel intervalle de l'axe E les contributions des vitesses électroniques $v_g(k)$ ne se compensent pas par symétrie.

Dans la suite, on approximera \sum_k par $\frac{L}{2\pi} \int dk$ (k étant un multiple de $2\pi/L$, cette approximation est valide si L est suffisamment grand) ;

Q23. En remplaçant $v_g(k)$ par son expression en fonction de $E(k)$ et k calculée à la partie précédente, exprimer le courant I comme une intégrale sur E , en précisant bien les bornes d'intégration. En déduire simplement la relation entre I et $V_2 - V_1$, puis la conductance du fil (appelée "quantum de conductance"). Faire l'application numérique.

Q24. Comment expliquer (qualitativement) qu'un fil de taille "macroscopique" puisse posséder, au contraire d'un nanofil, une conductance beaucoup plus élevée ?

1.4 Nanotubes de carbone : métal ou semiconducteur ?

A la surface d'un nanotube, les atomes de Carbone forment un réseau périodique bidimensionnel de maille cristalline hexagonale (\vec{a}_1, \vec{a}_2), avec un motif constitué de deux atomes de Carbone A et B, cf. Fig. 5 : le réseau est généré par translation de ce motif d'un vecteur $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$, n_1 et n_2 étant deux nombres entiers quelconques.

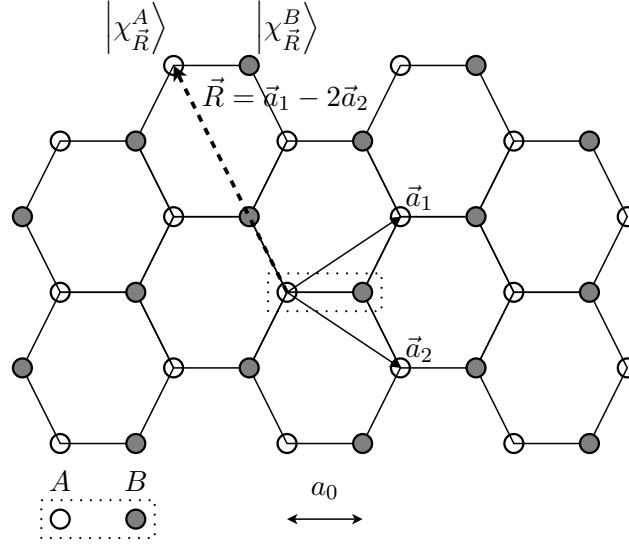


FIG. 5 – Structure cristalline de la surface d'un nanotube de carbone : les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 permettent de générer l'ensemble des noeuds du réseau par translation du motif élémentaire (constitué des deux atomes de Carbone A et B) d'un vecteur $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$, n_1 et n_2 étant deux nombres entiers quelconques. Les atomes de type "A" sont indiqués en blanc (ils sont situés sur les noeuds), ceux de type "B" en gris (ils sont situés à \vec{a}_0 des noeuds).

On considère que seules les orbitales p_z des atomes de Carbone se recouvrent de manière significative, et que les éléments de matrice entre atomes "plus proches voisins" valent tous $-t$, $t > 0$. En notant $|\chi_{\vec{R}}^{A/B}\rangle = \chi(\vec{r} - \vec{R})$ l'orbitale p_z de l'atome A ou B situé au noeud \vec{R} du réseau, on a donc :

$$\langle \chi_{\vec{R}}^{A/B} | H | \chi_{\vec{R}'}^{A/B} \rangle = -t$$

si $|\chi_{\vec{R}}^{A/B}\rangle$ et $|\chi_{\vec{R}'}^{A/B}\rangle$ sont connectés par une liaison de valence sur le réseau, 0 sinon. Par exemple, on a :

$$\langle \chi_{\vec{R}}^A | H | \chi_{\vec{R}}^B \rangle = \langle \chi_{\vec{R}}^A | H | \chi_{\vec{R}-\vec{a}_1}^B \rangle = -t$$

Q25. Faire une liste des autres éléments de matrice non-nuls.

Le calcul des niveaux d'énergie consiste comme toujours à résoudre l'équation $H |\phi_k\rangle = E(k) |\phi_k\rangle$, où

$$|\phi_k\rangle = \sum_{\vec{R}} c_{\vec{R}}^A |\chi_{\vec{R}}^A\rangle + c_{\vec{R}}^B |\chi_{\vec{R}}^B\rangle$$

la somme portant sur tous les noeuds \vec{R} du réseau. La représentation matricielle de H étant désormais peut commode en raison de la dimension 2 du problème, on "projette" directement l'équation précédente sur chaque orbitale, à savoir :

$$\langle \chi_{\vec{R}'}^A | H | \phi_k \rangle = E(k) \langle \chi_{\vec{R}'}^A | \phi_k \rangle$$

et

$$\langle \chi_{\vec{R}'}^B | H | \phi_k \rangle = E(k) \langle \chi_{\vec{R}'}^B | \phi_k \rangle$$

Q26. Remplacer $|\phi_k\rangle$ par son développement sur la base des orbitales dans les deux équations ci-dessus, et en déduire un système de deux équations liant les coefficients $c_{\vec{R}}^A$ et $c_{\vec{R}}^B$ pour des points \vec{R} voisins sur le réseau.

Q27. Résoudre ce système d'équations en posant, comme pour le nanofil, $c_{\vec{R}}^A = c_0^A e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ et $c_{\vec{R}}^B = c_0^B e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$. Montrer que ces deux ensembles de coefficients sont non-trivialement nuls si et seulement si $E(\vec{k})$ satisfait une relation que l'on explicitera.

On obtient, contrairement au nanofil, **deux** bandes d'énergie : la bande supérieure est appelée *bande de conduction*, la bande inférieure est la *bande de valence*.

Q28. Déterminer l'ensemble des vecteurs \vec{k} correspondant aux minima et maxima de $E(\vec{k})$. Représenter le réseau ainsi généré sur un plan.

Pour un nanotube contenant N atomes, il y a (comme pour un nanofil) $2N$ états accessibles en tout (N dans chaque bande), le facteur 2 provenant du spin.

Q29. En déduire la position du niveau de Fermi à $T = 0$, chaque atome libérant un électron. Indiquer sur le réseau précédent où se trouvent les points tels que $E = E_F$.

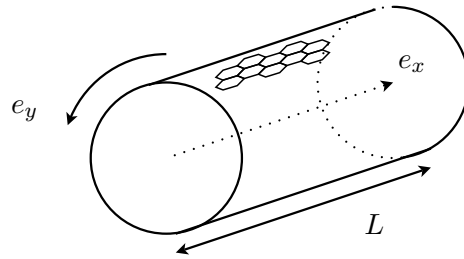


FIG. 6 – Structure "enroulée" d'un nanotube de carbone de longueur L et de diamètre D . L'enroulement représenté correspond à un nanotube de type "zigzag", car les atomes sur les bords du tubes forment un structure en zigzag.

La structure enroulée d'un nanotube impose des conditions aux limites périodiques "physiques" selon la direction de l'enroulement : si on note \vec{c} le vecteur "circonférence" tel que les points \vec{R} et $\vec{R} + \vec{c}$ sont en correspondance sur la surface du tube, alors $\vec{k} \cdot \vec{c} = 2m\pi, m \in \mathbb{Z}$. Ces conditions imposent que $\vec{k} \cdot \vec{c} = 2m\pi, m \in \mathbb{Z}$.

Les nanotubes de type "zigzag" sont tels que $\vec{c} = p(\vec{a}_1 - \vec{a}_2), p \in \mathbb{N}$, i.e., l'enroulement a lieu selon la direction e_y .

Q30. En déduire la condition de quantification de k_y .

On suppose le tube suffisamment long ($L \gg D$) pour qu'on puisse considérer que k_x est une variable continue. Les vecteurs \vec{k} permis définissent donc des droites horizontales. Chaque valeur de k_y définit alors une sous-bande d'énergie unidimensionnelle (i.e., analogue à un nanofil).

Q31. Pour $p = 5$, tracer ces droites sur le réseau, puis tracer sur un même graphe $E(k_x)$ pour les sous-bandes les plus proches d'un minimum de la bande de conduction (en choisir un parmi les différents minima). Même question pour $p = 6$. Quelle différence qualitative existe entre ces deux situations ?

Q32. A quelle condition sur p existe-t-il des états accessibles situés à $E = E_F$?

Dans le cas où cette condition n'est pas satisfaite, il existe un gap E_g entre les sous-bandes de valence et de conduction, et le nanotube est alors semiconducteur.

Q33. Calculer E_g pour quelques valeurs de p (faire l'application numérique). Comparer avec $E_g = 1.12 eV$ pour le Silicium.

Q34. Quelle est la longueur d'onde maximum d'une radiation susceptible d'exciter un électron d'une sous-bande de valence vers une sous-bande de conduction ? Tracer en fonction de p .

Q35. Déterminer la masse effective des électrons au voisinage d'un minimum en fonction de p , lorsque le matériau est semiconducteur. Commenter.