



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Thème

Conception d'une structure à base de graphène dopé avec un métal de transition (Ag, Au, Fe) pour un détecteur de gaz toxique. Application au CO et CO₂.

Réalisé par :
CHERIFI Liza

Devant le jury composé de :

M. KHEFFACHE Sedik	MCB	UAMOB	Président
M. ZITOUNE Hachemi	MAA	UAMOB	Rapporteur
M. BOUHDJER Lazhar	MCA	UAMOB	Examineur
M. CHIBANI Moussa	MAA	UAMOB	Examineur

Soutenu le : 12/10/2021



Remerciements

Louange à Dieu le tout puissant qui m'a aidé à poursuivre mes études supérieures et qui m'a offert la santé et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon encadreur M. **Hachemi Zitoune** d'avoir accepté de diriger et suivre ce travail et je le remercie infiniment pour ses conseils, son professionnalisme et ses qualités humaines.

Je remercie vivement les membres du jury , M.**Bouhdjer Lazhar**, M.**Chibani Moussa** et M. **Kheffache Sedik** comme président, d'avoir accepter d'examiner et juger ce travail .

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes chers parents, mes frères (Yahia, Ghilas et Rayan), ma sœur(Dana) et mon mari, qui ont été toujours au près de moi.

Ma dernière pensée va à mes enseignants ayant contribué à ma formation , durant le cycle universitaire, j'estime avoir eu la chance d'apprendre aux cotés de grand hommes qui n'hésitaient pas à offrir leur savoir. Ainssi que mes amis pour leurs soutien et les moments agréables qu'on a partagé ensemble, durant notre cursus .

CH.LIZA



Dedicaces

JE DÉDIE CE TRAVAIL À :

- Les plus chères personnes dans ma vie : mon père et ma mère.
 - Mes chers frères et ma sœur .
 - Mon mari .
 - Toute ma famille.
- Tous les professeurs de l'université de bouira notamment ceux de département physique .
 - Mes amis du groupe physique des matériaux.
- Tous ceux qui m'ont encouragé et aidé de près ou de loin.



CH.LIZA

Introduction générale

La détection des substances chimiques dans l'atmosphère (traces d'explosifs, gaz toxiques,..etc.) constitue un élément important de la surveillance environnementale, la production et la sécurité industrielle. Certaines techniques analytiques, telles que la chromatographie et les techniques spectrométriques permettent la détection de nombreux polluants à l'état de traces dans l'atmosphère. Toutefois, la tendance actuelle étant de pouvoir cartographier le plus précisément possible les teneurs en divers polluants au sein d'une zone géographique donnée, il est nécessaire de pouvoir disposer d'appareillages de mesures facilement transportables ou d'appareillages de mesures situés en de nombreux points de mesure d'une zone géographique. Outre leur très forte sensibilité de détection [1], les appareillages utilisés en laboratoires permettent difficilement de répondre aux besoins de cartographie de polluants chimiques du fait de leur encombrement (appareillages difficilement transportables) [1] et de leur coût. Au regard de ce constat, les capteurs physico-chimiques de gaz constituent une alternative intéressante pour répondre aux besoins actuels d'analyse de polluants dans l'environnement, puisqu'en raison de leur faible encombrement et de leur coût bien inférieur aux techniques déjà existantes [2].

La nanotechnologie, apparue il y a trente ans grâce au développement technologie de manipulation et de caractérisation, ouvrant la voie à la recherche et à la manipulation structurale de niveau atomique. Konstantin Novoslov et Andre Geim se succèdent en 2004 à Isoler et observer une seule couche de graphite appelée graphène, ces propriétés physiques très spécial et a fait l'objet de recherches intensives depuis 2004 [3-4].

À partir du graphène plusieurs modèles ont été proposés dans le but de modifier ces propriétés [2] et d'avoir d'autres matériaux avec des propriétés similaires. On peut citer par exemple le graphène nanoruban (GNR), une couche du graphène avec une épaisseur d'un atome. Plusieurs groupes de recherche affirment avoir réussi à le synthétiser. On peut avoir des informations sur ses propriétés structurales et électroniques en particulier par simulations numériques, dans notre étude on utilise le code de calcul SIESTA [5].

Ce travail comporte quatre chapitres ; le premier chapitre traite quelques généralités sur le graphène et le graphène nanoruban : découverte, structure cristalline, propriétés ainsi que les potentialités d'applications, surtout sur les capteurs de gaz toxiques. Dans le deuxième chapitre, nous avons rappelé le principe de la méthode la théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T). Nous y avons présenté la méthode de calcul. Elle est basée sur des théories dites ab-initio, puis

Introduction générale

on passe à la méthode des pseudopotentiels. La dernière partie sera consacrée au code siesta utilisé dans notre travail. Le troisième chapitre consiste à modéliser les différentes structures de graphène nanoruban - de type armchair avec des bords passivés par l'hydrogène (AGNR)- étudiées.

Afin d'analyser la variation des propriétés de ces différentes structures, on commence à étudier l'AGNR -pristine, puis dopée en métaux de transitions (Fe, Ag, Au) qui vont changer les propriétés de notre matériau (électroniques et structurale). Ensuite, on choisira, en se basant sur ces propriétés, une structure appropriée qui va servir de base au dispositif de détection de petites molécules de gaz. Le dopage avec un seul atome de métal de transition améliorera la sensibilité au mécanisme d'oxydation. Selon les orientations des molécules de gaz, plusieurs structures seront étudiées. Le dernier chapitre fera l'objet d'une étude détaillée sur l'influence de l'adsorption des molécules CO et CO₂ sur les propriétés électroniques de la structure Fe-AGNR passivée avec les atomes hydrogène sur un seul bord. Enfin, on compare les variations de ces propriétés entre les molécules mono et dioxyde de carbone.

Chapitre 1

**« Propriétés des capteurs de gaz à
base de Graphene »**

1.1 Introduction

Dans un monde où tout semble aller plus vite, le graphène semble bien incongru. En effet, il suffit de se pencher sur son histoire pour s'en convaincre. Son existence est théorisée en 1947 ainsi que ses qualités, par le physicien canadien Philip Wallace. Mais il fallut attendre 2004 pour que le matériau soit synthétisé par Andre Geim du département de physique à l'université de Manchester, qui a reçu pour cela avec son collègue Konstantin Novoslov le prix Nobel de physique en 2010.

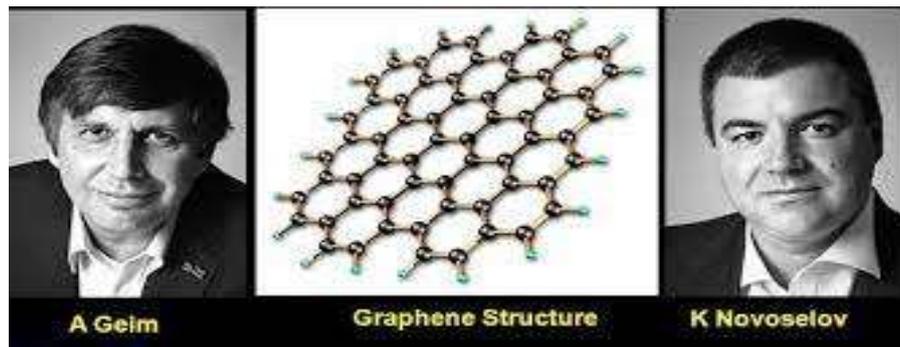


Figure 1. 1 : Les deux physiciens qui ont eu le prix Nobel de physique en 2010 et la structure de graphène (au milieu) [3].

Grace à leur technique d'exfoliation mécanique (dite : « astuce de scotch »). La fabrication de graphène proposée par le groupe de Manchester utilise précisément la propriété de graphite qui nous permet d'écrire avec un crayon : le graphite de la mine consiste en des feuilles de graphène empilées et très faiblement liées entre elles et ces dernières restent alors accrochées à la surface lorsqu'on fait glisser le crayon sur le papier. Dans l'astuce du scotch les deux chercheurs ont remplacé la mine par une fine pastille de graphite et le papier une sorte de scotch replié sur la pastille ; après l'avoir déplié à nouveau, la pastille s'est scindé en deux feuillets plus fins encore, et la répétition de ce procédé leur a permet, non seulement de salir le scotch mais d'obtenir des couches graphitiques d'épaisseur de quelques atomes, voire d'un seule. La dernière exfoliation s'effectue lors du transfert sur un substrat isolant sur lequel est appliqué le scotch sale, car la couche de graphène est plus attirée par le substrat que par les autres couches graphitiques collées au scotch. À la fin la feuille de Graphène est identifiée par microscopie optique sur le substrat [1-3].

Dans ce chapitre, notre but est de bien connaître et comprendre les propriétés des capteurs de gaz toxiques à base de Graphene. Au premier lieu, on commence par des généralités sur le graphène (après avoir donnée une idée sur le carbone qui est l'élément base de la structure de

notre matériau), où on verra la définition, la structure et le réseau cristallin du graphène, en passant à donner quelques propriétés (thermique, optique, électrique et mécanique) de ce matériau.

Au deuxième lieu ; on passe du graphène au graphène nanorubans(GNR) qu'on définira en détail, puis les types de ce dernier où on aura : la structure de type armchair (AGNR) et celle de type zigzag (ZGNR). Ensuite, on donne une petite vision sur les techniques de production des GNRs. On traitera, en fin, l'influence du désordre sur le transport technique dans les GNRs.

Au troisième lieu ; on cite les différentes propriétés qui permettent au GNR d'être utilisé dans divers domaines en déterminant aussi quelques-uns d'eux. On aura le dopage et ses méthodes. Intéressons-nous au dopage des semi-conducteurs avec ses deux types : type N et P. comme on parle de l'influence de dopage sur les propriétés de matériau dopé. Puis on s'intéresse à l'une des applications qui est « les capteurs des gaz toxiques à base de GNR ». Leur définition, les deux types des capteurs : avec et sans contact. On termine par leur performance.

1.2 Le carbone

Le carbone est l'élément chimique de numéro atomique 6 et de symbole C. Le quatrième élément le plus abondant dans notre système solaire, après l'hydrogène, l'hélium et l'oxygène. Ce dernier est l'élément le plus léger du groupe 14 du tableau périodique, de la famille cristallogène du numéro atomique 6, De nombreuses structures basées sur cet élément ont également été synthétisées : diamant, charbon actif, noir de carbone, fibres, nanotubes, fullerènes et graphène [6].

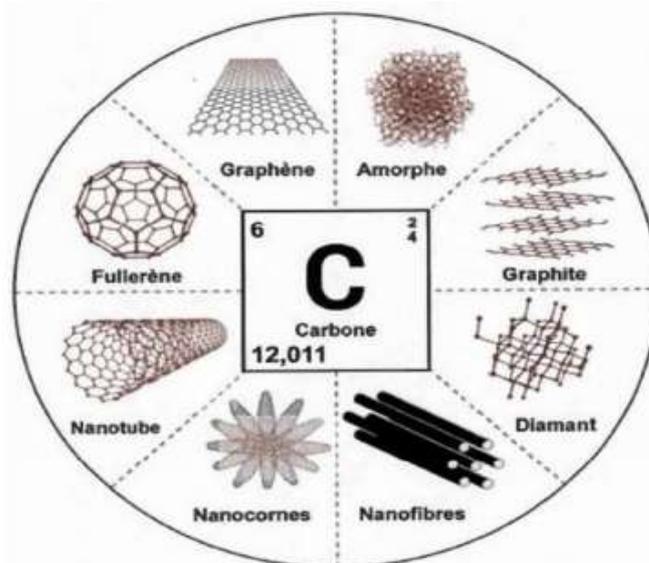


Figure 1.2 : représentation de l'atome de carbone et de ses principales allotropies.

Le matériau miracle qui a changé notre vie !, le matériau de future !, le super matériau qu'on croyait impossible !!. Pour bien comprendre et accepter ces renommassions en passe aux généralités sur le graphène.

1.3 Définition, structure et réseau cristallin du graphène

1.3.1 Définition

Le graphène dans sa définition la plus simple, est une seule feuille atomique isolée de graphite empilée. Un cristal bidimensionnel (2D) d'atomes de carbone repartis régulièrement sur un réseau hexagonal plan en forme de nid d'abeilles. Ce matériau est considéré le plus fin cristal de carbone, dont l'épaisseur n'est que d'un atome.

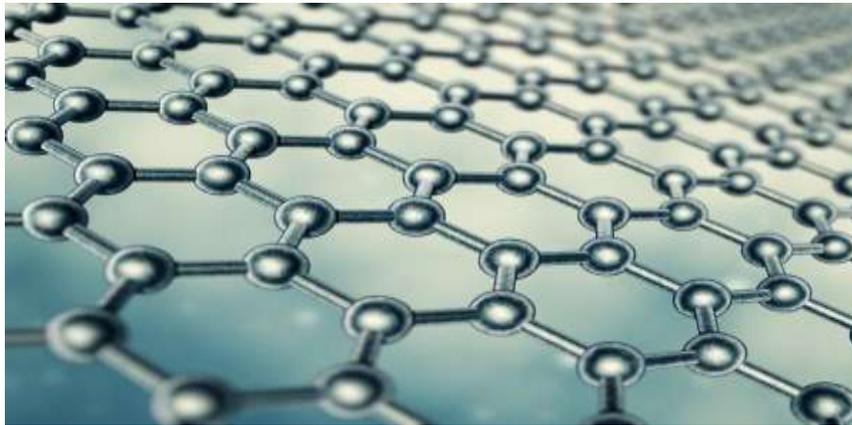


Figure 1. 3 : Forme nid d'abeille de graphène.

Du Point de vue chimique, il s'agit d'une allotropie de carbone et de liens covalents, autrement dit chaque atome de carbone dans le graphène est lié à trois autres atomes de carbones par des liaisons C-C hybrides sp^2 et les quatrièmes électrons de valence dans le reste p-orbital qui est perpendiculaire au plan de graphène. La distance interatomiques est $a = 1.42 \text{ \AA}$. La structure cristallographique du graphène se compose d'une maille élémentaire triangulaire avec deux atomes par maille. La zone grise (figure 1.4) présente la cellule primitive unitaire de graphène avec l'unité réseau vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , ou $\vec{a}_1 = a \sqrt{3} (1, 0)$, $\vec{a}_2 = a \sqrt{3} (1/2, \sqrt{3}/2)$ ou a est le paramètre de maille $\sim 1,42 \text{ \AA}$.

La zone de Brillouin de graphène est présentée dans la figure ci-dessous, et les vecteurs du réseau réciproque sont $\vec{G}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3})$ et $\vec{G}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3})$. Dans l'espace des moments, les positions des coins sont donnés par $\vec{k} = \frac{2\pi}{3a} (1, 1/\sqrt{3})$ et $\vec{k}' = \frac{2\pi}{3a} (1, -1/\sqrt{3})$ [1,7].

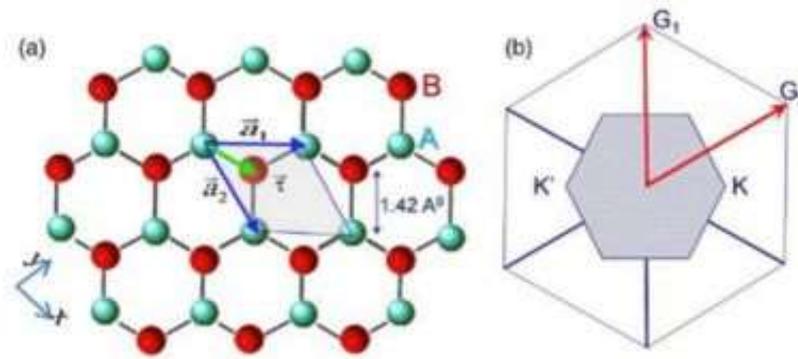


Figure 1.4: Structure de graphène.

(a) La structure de réseau de graphène. Les deux sous-réseaux triangulaires sont indiqués par des couleurs rouges et vertes. La maille élémentaire primitive est représentée par la zone grisée avec l'unité de treillis vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . (b) Zone de Brillouin de graphène. \vec{G}_1 et \vec{G}_2 sont des vecteurs du réseau réciproque [1].

1.3.2 Propriétés de graphène

Le graphène (le matériau magique) a suscité beaucoup d'intérêts depuis sa préparation réussie en 2004, en raison de ses propriétés inhabituelles qui viennent répondre à un certain nombre de défauts présentés dans les autres matériaux, comme les nanotubes, le graphite, tant ses qualités sont nombreuses et prometteuses (extrême solidité, conducteur, léger, imperméabilité aux gaz...). À cette longue liste de propriétés on pourrait bien s'ajouter l'adhésivité. On présente quelques propriétés :

a- propriétés de conduction électrique : le graphène est le meilleur conducteur d'électricité connu à ce jour, ou il peut parfois atteindre les $\mu=200000 \text{ cm}^2\text{v}$ pour des densités électroniques de 2.1011 cm^{-2} (140 fois celle du silicium et le double de celle des nanotubes). Ce résultat prouve la très grande qualité des cristaux graphène [2, 5].

b- propriétés de résistance mécanique : le graphène est incroyablement résistant. Ce matériau est 200 fois plus résistant que l'acier, en plus de ça, il est particulièrement l'élément le plus élastique avec une élasticité égale à 0.5 Téra-pascal (TPa) donc il peut se plier puis se déplier [2, 5].

c- propriétés de transparence optique : les graphites noirs ou argenté deviennent transparents lorsqu'ils sont affinés à l'échelle d'une monocouche de graphène, les films fins de graphite ont une transparence qui décroît linéairement avec la finesse du film α (appelée

constante de structure fine). Pour des couches de graphite de 2 nm, la transmittance est supérieure 95% et reste au-dessus de 70% pour 10 nm. Le graphène est donc un matériau conducteur et transparent, qui pourrait trouver de nombreuses applications dans les domaines nécessitant des électrodes transparentes [2, 5].

d- propriétés thermiques : le graphène à une conductivité thermique exceptionnelle grâce à sa structure cristalline, elle est estimée à 3080 et 5150 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante (dépasse celle de diamant qui est considéré le meilleur conducteur thermique) [5].

1.3.3 Applications de graphène

Les différentes propriétés physiques de graphène font de lui un matériau de choix dans de nombreux domaines. Ses propriétés mécaniques lui permettent avantageusement de remplacer les fibres de carbone dans les matériaux composites utilisés dans les industries automobiles et ironiques. Les feuillets de graphène noyer dans une matrice de résine donne un produit léger et résistant idéale pour les ailes d'avion dans lesquels la réduction du poids égal à la réduction de la dépense d'énergie. On passe aux propriétés électroniques (meilleur conducteur électrique) ce que lui permet d'être utilisé dans les applications optoélectroniques (cellule solaire, photodiode.....). Dans (la figure 1.5) ; les différents domaines d'application de graphène.

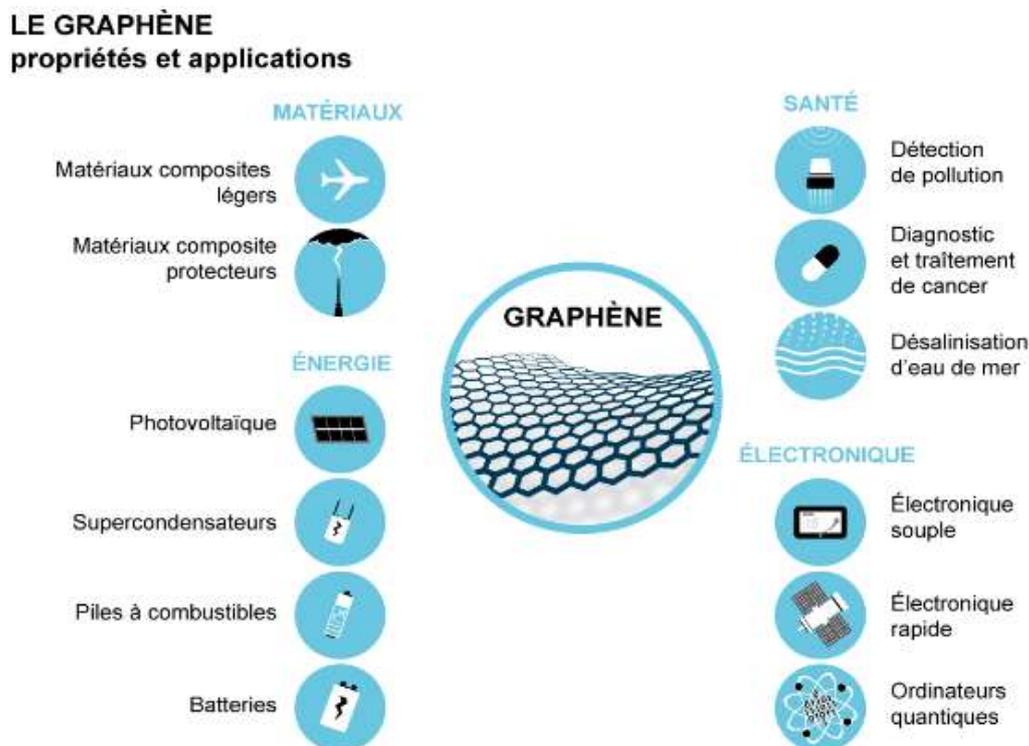


Figure 1.5 : Quelques applications de graphène dans des différents domaines.

Certaines entreprises préparent pour l'utilisation de graphène afin de réaliser des vêtements ultra résistants [8].

1.4 Graphene nanoruban (GNR)

On appelle les nanorubans de graphène (GNRs) les bandes de graphène obtenus en "découpant" un feuillet de ce dernier selon une direction particulière par différentes méthodes existantes. La largeur de ces bandes est d'ordre du nanomètre à des dizaines de nanomètres.

Les nanorubans sont considérés comme des nanomatériaux quasi-unidimensionnels (1D). La relation de dispersion électronique des rubans de largeur inférieure à 100 nm est dominée par les effets de confinement 1D. La structure de bande dépend aussi fortement de la direction suivant laquelle le feuillet a été découpé, et donc de la configuration des atomes de carbone à ses bords. Les GNRs sont actuellement étudiés pour leurs intéressantes propriétés électriques, optiques, mécaniques, thermiques et quantiques mécaniques [9, 10].

1.4.1 Types de graphène nanoruban

La configuration des atomes de carbone aux bords des GNRs, nous permet d'avoir deux types de ce nanomatériau (Armchair et zigzag).

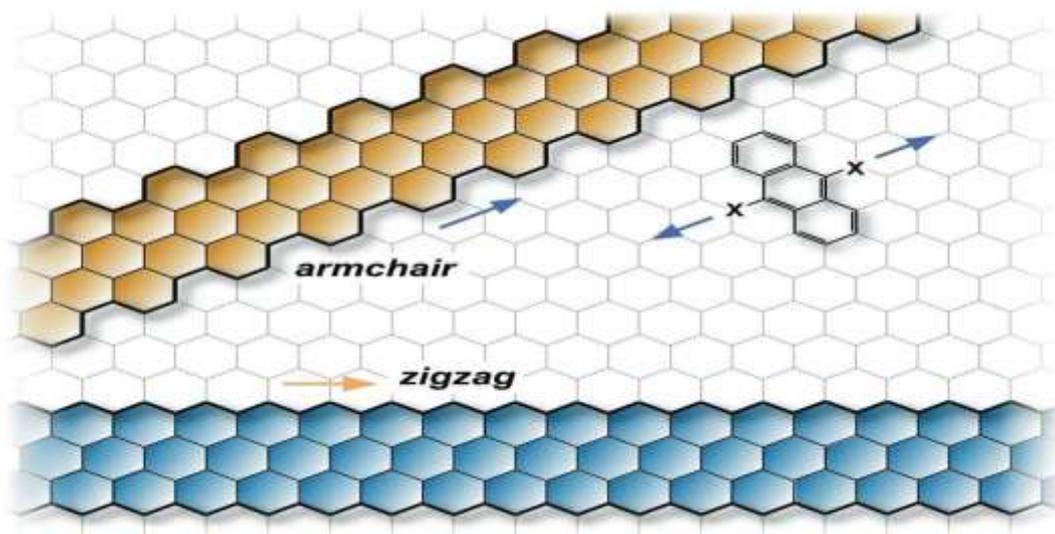


Figure 1.6 : « coupe-type » d'un nanorubans de graphène.

Suivant la direction de l'axe du ruban, les nanorubans de graphène ont un bord en forme de chaise (armchair) ou forme zigzag [11].

1.4.2 Nanorubans de types Armchair et Zigzag

Graphène nanorubans de type zigzag noté « ZGNR », ou les atomes A et B sont retrouvées respectivement sur les bords de cette coupe, il est infini dans une direction et terminé par deux bords de zigzag parallèles le long de la deuxième direction. Au contraire des atomes de bords de nanorubans de type armchair noté « AGNR », où on trouve que les atomes B et infini dans une direction, terminé par deux bords de fauteuil parallèles le long de l'autre direction. Autrement définit l'AGNR à une section transversale de fauteuil, tandis que le ZGNR a une section transversale de zigzag.

De plus, les GNRs sont également étiquetés par le nombre de fauteuils ou de chaînes en zigzag présentes dans le sens de la largeur d'AGNR et ZGNR respectivement. Si N_a est le nombre de chaînes armchair et N_z le nombre de chaînes zigzag. Les trois types de AGNR sont déterminés par :

$$N_a=3p, N_a=3p+1 \text{ où } N_a=3p+2 \text{ avec } (p \text{ est un entier positif}).$$

Les études théoriques basées principalement sur les simples approximations prédites que les GNRs peuvent être métalliques où semi-conducteur ça dépend du type de GNR. Selon les calculs des simples approximations, les GNR à bords en zigzag sont tous métalliques quelle que soit leur largeur et les armchair sont métalliques si $N_a=3p+2$ (où p est un entier positif), autrement sont tous des semi-conducteurs [10].

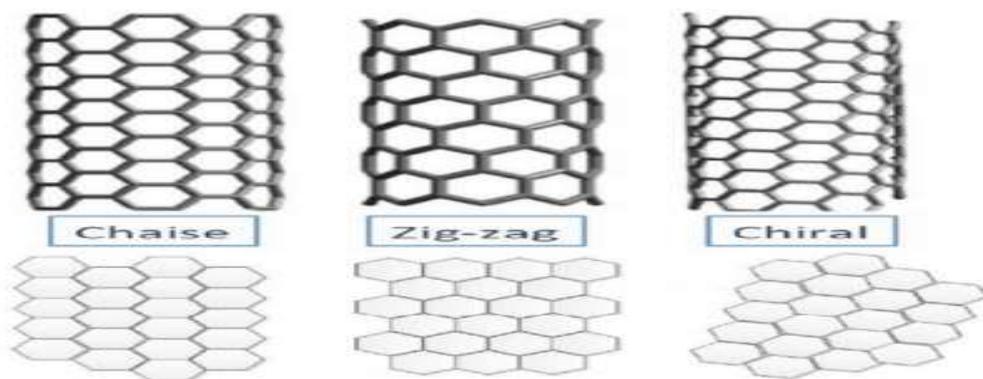


Figure 1.7 : représentation schématique des conformations chaise (armchair), Zigzag et chiral des nanotubes de carbone (haut) et des nanotubes déroulés dans le plan (bas).

Évidemment un mélange des deux types de bord est possible, conduisant à ce qu'on appelle des nanorubans de graphène chiral. Si la feuille de graphène est coupée deux fois en parallèle le long d'une direction définie avec un angle d'orientation α , des bords chiraux sont obtenus. Dans le cas de nanorubans de graphène chiral, les mailles cristallographiques de répétition sont

complexes et contiennent un grand nombre d'atomes et sont donc l'objet de relativement peu d'études théoriques, bien que ces bords soient observés expérimentalement [2].

1.5 Techniques de production des GNRs

Divers techniques ont été développées pour fabriquer les nanorubans de graphène (GNRs). Il s'agit notamment de :

- a- La lithographie
- b- La gravure par faisceau d'électrons
- c- La synthèse chimique
- d- La décompression de nanorubans de carbone pour former des nanorubans de graphène
- e- Des approches ascendantes etc..... [12].

1.6 Transport électronique dans les GNRs

Tant dans les aspects expérimentaux que théoriques, une attention particulière a été accordée à l'étude de l'influence du désordre sur le transport en GNR. Une caractéristique notable de la plupart des expériences de transmission dans le GNRs est le manque de quantification de la conductance, qui est souvent observé dans les systèmes de contact quantique semi-conducteurs traditionnels et les systèmes de contact quantique. Ces caractéristiques de conductance GNR réalistes sont liées aux effets de désordre, tels que le désordre de bord et la non-négociation à court et à long terme [12].

1.7 Propriétés et applications des GNRs

En découpant une feuille de graphène, on obtient le nanorubans qui est de véritable fil électrique de taille nanométrique. La structure atomique des bords de ces rubans dicte directement leurs comportements électriques. Le graphène découpé peut devenir semi-conducteur et donc constitue la partie active dans un transistor. Ce composant est présent dans l'électronique de notre vie quotidienne (micro-ordinateur, téléphone portable).

On peut choisir de ne pas découper le nanoruban, mais seulement de percer une multitude de trous, le graphène devient donc un tamis qui permet par exemple de dessaler l'eau de mer. Les portes de dimensions contrôler laisse passer les molécules d'eau et bloque les espèces chargées comme le chlorure de sodium [13]. On ne peut pas parler des applications des GNRs sans parler des capteurs de gaz toxique à base de graphène nanorubans dont lesquels on verra dans les titres suivants.

1.8 Dopage dans les GNRs

1.8.1 Définition de dopage

C'est le fait d'intégrer ou d'ajouter des atomes étrangers (impuretés) dans un matériau « pur », afin de changer ses propriétés électrique, magnétique, structurale, mécanique, optique et thermique. Mais, dans la plupart des cas, le dopage sert à apporter des modifications dans les propriétés pour une meilleure utilisation.

Dans le cas du graphène nanorubans, le dopage dans un semi-conducteur est le fait d'insérer des atomes dans son réseau et de briser son système fonctionnel. Les GNRs dopé par des atomes donneurs ou accepteurs permettent un transfert de charges. Donc changement portable du comportement de ce matériau.

Cela peut être déterminé par la densité d'état des orbitales du GNR ; soit la plus haute orbitale ou la plus basse orbitale de la molécule dopante, ainsi que le niveau de fermi. Les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut-être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés (le type auquel on s'intéresse).

Le dopage dans ce cas peut être fort ou faible, selon la quantité des impuretés qui sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du semi-conducteur.

1.8.2 type de dopage

a- Dopage de type N : le plus riche en électrons, il contient cinq électrons de valences sur l'orbitale atomique. Ce type consiste à insérer des atomes accepteurs d'électrons pour obtenir une faible densité d'électrons libres. De charge positive et un excès de trous. Pour un semi-conducteur de type n, c'est le fait de remplacer un atome original de réseau par un atome étranger de valence supérieur.

b- Dopage de type P : le moins riche en électrons, il n'a que trois électrons de valence occupant les orbitales atomiques 2s et 2p ; en laissant une case vacante. Donc il provoque un excès de trous dans la structure de GNR et un manque d'électron dans la bande de conduction.

Dans les semi-conducteurs type p, c'est le fait de remplacer l'atome de réseau par un atome étranger de valence inférieur.

1.8.3 Méthode de dopage

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer le dopage d'un matériau ; on cite :

- le dopage par diffusion ;
- le dopage par implantation ionique ;
- le dopage par transmutation nucléaire ;
- le dopage par technique laser.

Tout dopage sert à modifier l'équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

1.9 Capteurs de gaz à base des GNRs

1.9.1 Définition d'un capteur

Le capteur est un élément important de la chaîne de collecte dans le système fonctionnel. Ce sont les premiers composants rencontrés dans la chaîne de mesure.

Les capteurs en générales sont des dispositifs qui reçoivent des stimuli. Cette mesure peut être physique (lumière, pression, chaleur...) ou chimique (gaz, liquide, acide...) d'un processus ou d'une installation et les convertissent en quantités mesurables et utilisables (signaux électriques).

1.9.2 Types des capteurs de gaz

On peut classer les capteurs en deux grandes catégories: avec et sans contact. Pour bien choisir le type de détection, il faut connaître l'objet à détecter et son environnement.

- ❖ **Capteurs de gaz avec contact** : ce genre de capteurs détecte les molécules d'un certain gaz, seulement lors d'un contact physique avec la couche sensible de capteur. Ou bien la distance entre eux est d'ordre de liaisons atomiques. L'avantage de cette détection est la fiabilité des contacts, la sécurité de fonctionnement et la simplicité de la mise en œuvre.
- ❖ **Capteurs sans contact** : les molécules de gaz sont justes à proximité du capteur. La distance séparant le détecteur et le gaz est supérieure à la distance des liaisons interatomiques.

1.9.3 Capteurs de gaz à base de GNR

Les différents matériaux utilisables pour les capteurs de gaz sont remarquables. De nombreux systèmes utilisent des oxydes métalliques SnO₂, TiO₂, ZnO, MgO... pour détecter une certaine quantité de gaz. L'inconvénient de ces matériaux est qu'ils ont une faible sélectivité et peuvent fonctionner à des températures élevées (> 200 °C), ce qui peut entraîner des problèmes d'autonomie, par exemple pour les capteurs portables. La catégorie de matériaux de plus en plus explorée pour les capteurs chimiques est les matériaux contenant des nanomatériaux [14]. Dans le domaine de la détection des gaz, les capteurs physico-chimiques sont les plus utilisés.

Leur principe repose sur l'interaction de matériaux sensibles avec le gaz à détecter. Grâce au système de mesure adapté, les matériaux à base GNRs dispose des propriétés physiques (conductance, fluorescence, transmittance...) détectables quantitativement. Par rapport à d'autres types de capteurs, ces capteurs présentent plusieurs avantages : faible encombrement, faible consommation d'énergie et faible coût. Le schéma de principe de la structure d'un capteur est illustré à la figure ci dessous [14].

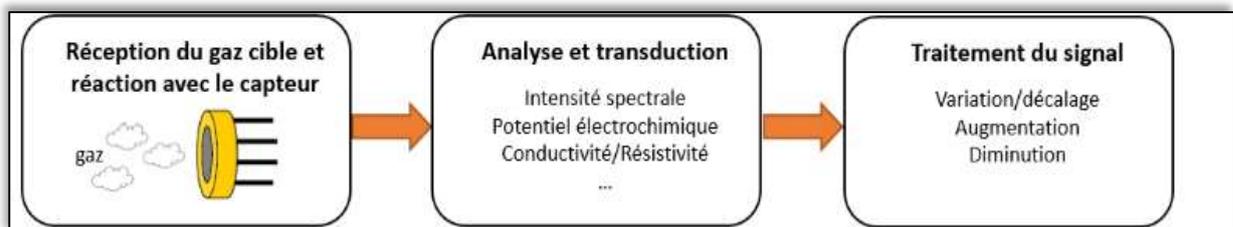


Figure 1.8 : schéma de principe de la structure d'un capteur chimique.

1.9.4 Performance des capteurs de gaz

Idéalement, un capteur de gaz doit donner deux informations nécessaires pour caractériser un composé : la nature et la concentration du composé. Comme pour tout instrument, il existe généralement plusieurs critères qui peuvent être pris en compte pour définir les performances du capteur. Dans le domaine des capteurs chimiques, ces normes sont généralement expliquées par les règles dites « 3S », à savoir : sensibilité, sélectivité et stabilité [15].

- **Sensibilité** : La première qualité que nous recherchons dans un capteur est sa sensibilité au gaz. La sensibilité relie le changement du signal du capteur à la concentration du composé cible. Cependant, dans le domaine des capteurs chimiques, d'autres paramètres sont parfois utilisés pour refléter la sensibilité du capteur. Pour une concentration de gaz donnée, elle est définie par la variation relative ou fractionnaire de la conductance (ou de la résistance).
- **Sélectivité** : est la capacité du capteur à répondre à un gaz précis en présence d'autres gaz interférents. C'est le paramètre à prendre en compte lors du développement du capteur.
- **Stabilité** : elle est liée au problème de dérive temporelle qui est détectées par l'évolution de la réponse (amplitude, forme) d'un gaz donné. Ces dérives peuvent avoir diverses raisons, telles que des changements dans les conditions environnementales, des changements dans les conditions de surface du capteur ou l'instabilité de la surface. Nous définissons deux types de dérive : la dérive à court terme (fidélité) et la dérive à moyen/long terme (vieillessement de la couche sensible) [15].

On ajoute à ces paramètres, ceux qui consiste la caractérisation des capteurs de gaz (chimique) à base GNR :

- Limite de détection : La concentration minimale détectable du gaz cible qui répond trois fois plus que le bruit du signal.
- Temps de réponse: Temps nécessaire pour atteindre 90 % de la réponse en régime permanent après contact avec le gaz à mesurer.
- Temps de recouvrement : Le temps nécessaire au signal pour revenir à la valeur de base après évacuation du gaz.
- Réversibilité: la capacité d'un capteur pour retourner à l'état initiale.

- Consommation: c'est la puissance électrique absorbée par le capteur en fonctionnement.
- Répétabilité: c'est l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesures successifs d'une même grandeur effectuée avec la même méthode, par le même observateur, avec les mêmes instruments de mesure et quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures.
- Reproductibilité: c'est la capacité du capteur de répondre dans les mêmes conditions quel que soit le nombre de mesure set le temps entre les mesures [15].

1.10 Conclusion

La stabilité à long terme, la sensibilité et la sélectivité des capteurs ; à base de graphène, à l'état solide, présentent des caractéristiques attrayantes pour les applications, à température ambiante. Pour que le détecteur soit utilisable et fiables, celui-ci doit être mené d'un système de mesure qui précise la nature et concentration du gaz. Donc, le choix d'une structure de base, à base de graphène nanoruban passivée et dopée avec un métal de transition, nous permettra de modifier les propriétés structurale et électronique de telle manière à avoir un système de mesure qui piègera les petites molécules de gaz.

CHAPITRE 2

« Formalisme théorique de la fonctionnelle de la densité et le code de calcul SIESTA ».

2.1 Introduction

Les différentes propriétés physiques et chimiques d'une matière dans ses divers états (atomique, liquide ou solide) et leurs compréhensions peut être décrite par le comportement de ses composants "Electron et noyau" et leur interaction. L'interaction entre un grand nombre d'électrons produit les propriétés d'un solide. Calcul de la structure électronique Les molécules et les solides sont un sujet qui a émergé au siècle dernier. Elle l'a eu Grâce aux progrès de l'informatique, l'évolution des 40 dernières années est fulgurante Et l'amélioration de la puissance de calcul des ordinateurs. Utilisé pour calculer les attributs Electronique, structure et machinerie...etc. des systèmes les plus complexes en utilisant les méthodes ab-initiaux qui sont devenues aujourd'hui un outil de base. Ces derniers modèles ont Comme base de la mécanique quantique, plus précisément l'équation de Schrödinger Plusieurs particules en interaction, et parce que le nombre de particules est généralement très grand, Une solution exacte à ce type de problèmes reste inexistante, et même si une telle solution existait sa mise en pratique resterait impossible. Ce constat a permis l'émergence de formalismes d'approximations, qui rendent possible un traitement analytique, ou numérique, du problème. Un de ces schémas est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ce chapitre on va aborder premièrement, l'enchaînement chronologique des différentes approches visant à réduire la complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger en introduisant des approximations justifiées physiquement. La deuxième partie consiste à présenter le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité et la méthode des pseudopotentiels. La dernière partie sera consacrée au code siesta utiliser dans nos calculs.

2.2 L'équation à plusieurs corps

Pour décrire les propriétés d'un système quantique à N_n noyaux et N_e électrons, il faut résoudre la fonction d'onde qui le caractérise. Dans le cas non relativiste afin d'obtenir les quantités intéressantes comme l'énergie E ou la fonction d'onde ψ , fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps établie par Erwin Schrödinger en 1925[16], elle s'écrit comme suit :

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.1)$$

Où : H est l'Hamiltonien non relativiste, non magnétique, définit de la manière suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \quad (2.2)$$

Tels que :

$$T_e : -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \text{ est l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n : -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \nabla_a^2 \text{ est l'énergie cinétique des atomes.}$$

$$V_{ee} : \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ est le potentiel d'interaction électron-électron.}$$

$$V_{ne} : -\sum_{i=1}^{N_n} \sum_{a=1}^{N_e} \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \text{ est le potentiel d'interaction noyau-électron.}$$

$$V_{nn} : \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b > a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \text{ est le potentiel d'interaction noyau-noyau.}$$

Donc on aura l'Hamiltonien suivant :

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \nabla_a^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{a=1}^{N_e} \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b > a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \right] \quad (2.3)$$

Où M , m , \vec{r}_i et \vec{R}_A représentent respectivement la masse du noyau, la masse de l'électron, les vecteurs positions des électrons du système et de chacun de ses noyaux.

Les approches ab initio introduisent la forme de base de l'Hamiltonien. Puisque la résolution de l'équation de Schrödinger est un processus extrêmement compliqué, il est inévitable d'utiliser quelques approximations qui ne changent pas la nature initiale du processus. Par conséquent, la définition de la méthode des "premiers principes" n'est pas sans approximations, mais elles n'impliquent pas de paramètres physiques ajustables.

Comme il a été mentionné au-dessus, l'équation d'onde contenant ce Hamiltonien ne peut pas être résolue analytiquement pour un système comportant plus de deux corps. Et même numériquement il est impossible de résoudre cette équation avec une précision raisonnable. Dans la partie suivante nous allons décrire les approximations fondamentales utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

2.3 Les approximations

2.3.1 Approximations de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelé aussi l'approximation adiabatique, a été élaboré en 1927 [17]. C'est la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger, elle consiste à séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Justifier par le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (la masse d'un proton ou un neutron est d'environ 1836 fois aussi grande que la masse de l'électron). Cette différence de masse fait que la vitesse de déplacement des électrons est beaucoup plus grande que celle des noyaux de sorte qu'ils suivent quasi-instantanément ces derniers. Le mouvement électronique peut être découplé du mouvement nucléaire. Autrement dit ; les noyaux apparaissent immobiles aux électrons. Du coup ; leurs énergies cinétiques sont nulles et l'interaction entre les noyaux devient constante. La fonction d'onde totale du système s'écrit comme le produit des deux fonctions d'ondes (électronique et nucléaire) :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

Donc on aura l'Hamiltonien suivant :

$$H = H_e + H_n \quad (2.5)$$

H_e et H_n désignent l'Hamiltonien électronique et nucléaire respectivement.

$$\text{Où: } H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{a=1}^{N_e} \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

$$\text{Ou bien : } H_e = \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

Où : h_i est l'Hamiltonien mono électronique.

En suite l'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.8)$$

Cette approximation réduit le degré de complexité, ce pendant la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps, d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre électivement cette équation.

2.3.2 Approximation de Hartree

Comme l'équation (2.8) est un problème à N_e corps (à cause du terme d'interaction électron-électron), elle ne peut pas être résolue exactement (sauf pour les cas avec un seul électron). En 1928 ; Douglas Hartree a introduit cette approximation pour réduire le problème à celui d'une seule particule. L'idée de base consiste à considérer que les électrons sont indépendants. C'est-à-dire ; chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons [18]. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonale entre elles :

$$\psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (2.9)$$

Ou bien :

$$\psi(\{r_1, \dots, r_{N_e}\}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2.10)$$

Avec : ϕ_i la fonction d'onde mono électronique.

Le principal inconvénient de cette approximation, c'est qu'elle permet seulement de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons. Mais la fonction d'onde totale obtenue, n'est cependant pas complète. Car elle ne tient pas compte du principe de Pauli ni l'indiscernabilité des électrons. Cette méthode traite les électrons comme des particules discernables et néglige complètement la corrélation électronique et les effets d'échange [19].

2.3.3 Approximation de Hartree–Fock

En 1930 [20] ; après avoir montré que la méthode de Hartree néglige un terme important (le terme d'échange dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale) et dans le but de corriger ce défaut, Fock a remplacé le produit de Hartree par la fonction d'onde donnée par le déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\vec{r}, \vec{\sigma})$, qui satisfait la condition antisymétrique et permet l'introduction d'effets d'échanges d'électrons.

$$\psi(\{r_1, \dots, r_N\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \dots & \phi_N(r_1) \\ \vdots & & & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \dots & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Ou : (\vec{r}) et $(\vec{\sigma})$, sont les variables d'espace et de spin, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Représente la constante de normalisation de cette fonction d'onde. Et $\phi_i(j)$: désigne le $i^{ème}$ spin orbitale mono électronique et (j) indique la coordonnée spatiale.

La fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation impaire de deux électrons, en accord avec le principe d'exclusion de Pauli.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.12)$$

$V_x(\vec{r})$ représente le potentiel non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur $\phi_i(\vec{r})$.

$$V_x(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int dr' \frac{\phi_i(\vec{r})\phi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (2.13)$$

L'approximation de Hartree-Fock est classée parmi les approximations du champ auto-cohérent. C'est-à-dire cette approximation contient un système d'équations intégrales couplées et ne peuvent être résolus que d'une manière auto-cohérente. Cette méthode se base sur l'injection d'un jeu de spin-orbitales d'essai $\phi_1, \phi_2, \phi_3 \dots \dots \phi_{N_e}$ dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous conduit à un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons la même opération jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus à une précision près [21-22].

2.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater

Le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution des équations de Hartree-Fock compliquées.

Pour franchir cet obstacle, Slater a proposé un potentiel d'échange V_x pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\vec{r})$ [21,23], sous la forme suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.14)$$

Avec : α paramètre sans dimension.

La forme simple et locale de ce potentiel permet d'avoir des résultats acceptables de point de vue qualitatif mais pas toujours correctes de point de vue quantitatif, ceci bien sûr pour un calcul effectué dans un système physique réel. Cette méthode est aussi connue sous le nom de méthode X_α insuffisante et incomplète car elle ignore les corrélations électroniques [21].

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Du point de vue historique, Vers la fin des années vingt (1927), la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi. Mais ce n'est qu'au milieu des années soixante que Hohenberg et Kohn d'une part [24] et Kohn et Sham d'autre part [25] ont permis d'avoir la forme théorique sur laquelle repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui. Cette dernière énonce que l'énergie d'un système peut être exprimé par la densité électronique qui représente le nombre d'électrons par unité de volume dans un état donné, notée $\rho(\vec{r})$. Ce qui permet d'utiliser cette densité à la place de la fonction d'onde pour calculer l'énergie [26].

$$E = E(\rho(r)) \quad (2.15)$$

- L'expression de la densité électronique est la base de la DFT. Dans le cas d'un système comprenant N électrons décrit par la fonction d'onde ψ , la probabilité de trouver un électron libellée 1 dans la portion d'espace délimitée par x et dx est donnée par :

$$\rho(x_1)dx_1 = N \int \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 dx_N \quad (2.16)$$

Avec x la coordonnée de spin orbite, $\rho(x_1)$ la fonction de la densité associée à la densité [11].

Mathématiquement, c'est une fonction très simple, elle est toujours positive et son intégration sur σ_1 permet de définir la densité électronique :

$$\rho(r_1) = \int \rho(x_1) d\sigma_1 \quad (2.17)$$

- Quelques propriétés de la densité électronique :
 - ❖ Simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger (la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps, en un problème mono-corps avec la densité électronique comme variable).
 - ❖ S'annule à l'infini, son intégration sur (r_1) permet d'avoir le nombre d'électrons, respectivement : $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0$ et $\int \rho(r_1) = N$.
 - ❖ Expérimentalement, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction X neutronique, contrairement à la fonction d'onde.

La DFT se propose donc d'exprimer les propriétés électroniques des systèmes à partir de leur densité par le biais d'une fonctionnelle [19].

2.4.1 Approche de Thomas et Fermi

L'approximation de Thomas et Fermi indique qu'un système de densité électronique (non uniforme et varie lentement dans l'espace) est subdivisé en petites boites de volume élémentaire(d^3r), ainsi que chaque électron, de la boite, a un comportement identique à celui d'un gaz homogène. La théorie de Thomas et Fermi est une théorie de la DFT du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées en fonction de la densité électronique, comme suit :

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int dr \rho^{\frac{5}{3}}(r) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.18)$$

- Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, de densité $\rho(r)$.
- Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique($\rho(r)$) dans un potentiel électronique externe V_{ext} .
- Le dernier est associé à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

La théorie de Thomas et Fermi ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. Mais ils ont pu établir les bases nécessaires pour la formulation des théorèmes d'Hohenberg et Kohn, qui sont les piliers de la DFT [21].

2.4.2 Les théorèmes d'Hohenberg-Kohn

En 1964, il est arrivé le moment de poser les fondements de la DFT. Hohenberg et Kohn ont exprimé ces fondements pour la première fois à la base de leurs théorèmes consistants la description de potentiel externe V_{ext} , et à travers lui l'énergie totale comme fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$ [27-29]. Les deux théorèmes sont :

1-Théorème d'existence : pour chaque système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ déterminé de manière unique, à une constante près, par la densité à l'état fondamentale $\rho_0(r)$. L'hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur V_{ext} , qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux [11]. La fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E(\rho) = \underbrace{T(\rho) + V_{ee}(\rho)}_{F_{HK}} + V_{ext}(\rho) \quad (2.19)$$

Où :

$-T(\rho)$: la fonctionnelle d'énergie cinétique

$-V_{ee}(\rho)$: le potentiel d'interaction qui représente l'interaction entre électrons- électrons.

$-V_{ext}(\rho)$: Le potentiel externe qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle FHK, indépendante du potentiel extérieur.

$$E(\rho) = F_{HK} + \int \rho(r_1) V_{ext}(r_1) dr_1 \quad (2.20)$$

- Corollaire 1 : au temps que l'hamiltonien de système est complètement déterminé, Les fonctions d'ondes à N-corps sont retrouvées à partir de la densité à l'état fondamentale. L'unicité de la densité électronique implique l'unicité de l'énergie totale. Autrement ; deux potentiels extérieurs différents ne peuvent pas conduire à la même densité à l'état fondamentale.

La question qui se pose ici est : comment pouvons-nous être sur qu'une telle densité est vraiment la densité de l'Etat fondamental que nous recherchons ? La réponse à cette question est donnée par le 2ème théorème de Hohenberg-Kohn appelé théorème variationnel.

2-Théorème variationnel : l'application du principe variationnel à l'énergie totale $E(\rho)$ du système avec la densité électronique $\rho(r)$ comme variable variationnelle conduit au second théorème de Hohenberg et Kohn.

La fonctionnelle de l'énergie totale $E(\rho)$ de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

$$Ev_{ext} = [\rho(r)] - F_{HK} [\rho(r)] \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (2.21)$$

- Corollaire : La fonctionnelle $[\rho]$ seule est suffisante pour déterminer l'énergie et la densité à l'état fondamental. il a été établi que certaines propriétés à l'équilibre thermique, comme la chaleur spécifique, peuvent être déterminées directement par la fonctionnelle de l'énergie. Il est à noter que la fonctionnelle ne détermine que les propriétés à l'état fondamental et ne donne aucune indication quant aux états excités. Ainsi que Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas l'expression de la fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$. Ce qui ne permet pas de résoudre l'équation fondamentale de la DFT [30].

2.4.3 Approche de Kohn et Sham

Dans le but de déterminer la fonctionnelle $F[\rho(r)]$. En 1965, Kohn et Sham mettent en place une méthode pratique pour réaliser les calculs d'une manière approchée [29]. Elle consiste que la densité à l'état fondamental d'un système en interaction est égale à celle d'un système non interagissant. A condition qu'à l'état fondamental, la densité des deux systèmes est la même. Après le système de départ sera remplacé par un système fictif, de particules indépendantes plongées dans un potentiel, pour lequel on obtient la densité associée. On écrit la densité de Kohn Sham en fonction de N fonctions d'ondes des particules libres décrite par le système comme suit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{EX}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (2.22)$$

La densité de Kohn et Sham est :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N (\rho_i(r))^2(r) \quad (2.23)$$

Ou, T_{KS} : L'énergie cinétique

$$E_H: \text{L'énergie e Hartree tel que: } E_H(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

$E_{EX}(\rho)$: C'est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange et corrélation.

$$E_{EX}(\rho) = \frac{\partial E_x(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.24)$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche Kohn et Sham est :

$$[-\nabla_i^2 + V_{eff}(r)]|\phi_i(r) \rangle = \varepsilon_i |\phi_i(r) \rangle \quad (2.25)$$

Les équations de Kohn et Sham généralisées aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisés (up, down), s'écrivent sous la forme suivante:

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}] \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.26)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

Avec : $\rho^{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$ sont respectivement les densités des électrons de spin up et de spin down.

Cette méthode conduit à des résolutions exactes de problème à N électrons en interaction. Si la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$ ou la fonctionnelle d'échange et corrélation $E_{ext}[\rho(\vec{r})]$ sont connues. Une tâche impossible jusqu'à maintenant et des approximations s'imposent pour l'approcher [22].

2.5 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Dans les expressions de Kohn et Sham, le seul inconnu est le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\rho)$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Donc il est nécessaire de mettre une expression pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'expression exacte. D'où le recours aux différentes approximations [19].

2.5.1 L'approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approche LDA (Local Density Approximation), proposée dans le document original de Kohn et Sham en 1965 [33]. Elle est considérée la plus simple approximation. Où ils ont établi que la plupart des solides peuvent être considéré étant dans la limite de gaz d'électrons homogène pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position (considéré comme constante). L'énergie d'échange et corrélation E_{XC}^{LDA} est donnée comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2.28)$$

Où ϵ_{XC} est la densité d'énergie d'échange -corrélation (Energie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$.

Il existe d'autres expressions du potentiel d'échange et corrélation d'un gaz d'électrons homogène, qui peuvent être utilisées en LDA et LSDA. Les plus fréquentes sont les paramétrisations de Ceperlyet Alder [31] ainsi que les paramétrisations de Perdewet Zunger [32].

L'approximation LDA est très utilisée. Car Dans sa forme la plus simple, la LDA arrive à décrire de manière précise la quasi-totalité des éléments du tableau périodique. Toutefois, elle a tendance à surestimer les distances interatomiques dans les solides, et à sous-estimer les bands gap en énergie dans le cas des semi-conducteurs et des isolants.

2.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une amélioration était censée pour la LDA [11]. c'est d'inclure une fonctionnelle de la norme du gradient de la densité $|\nabla_n|$ ainsi que la densité dans la formulation de E_{XC} . Nous obtenons alors une approximation à gradient généralisé (GGA), où la fonctionnelle d'échange-corrélation est définie comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) dr \quad (2.29)$$

On introduit le facteur d'amélioration. Où est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale [21].

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA et la plus utilisée est celles de Perdew [33]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite [19].

2.6 Pseudopotentiels

La méthode du pseudopotentiel (PP) est basée sur le fait que la plupart des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valences (les électrons de la couche externe). Les électrons du cœur localisés près du noyau ne participent pas aux liaisons chimiques et ne déterminent pas les propriétés physiques des matériaux, contrairement aux électrons de valence qui sont généralement responsables de toutes les propriétés mesurables, à savoir, la formation des liaisons, les propriétés magnétiques, électroniques et structurelles. Aussi ; c'est une méthode d'approximation qui permet de développer une fonction d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes [34].

Cette théorie de pseudopotentiel dite aussi de « cœur gelé » consiste à remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds, les calculs tous électrons deviennent de plus en plus coûteux, que ce soit en temps ou machines. L'idée introduite par Fermi en 1934 [35] est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur qui présentent des fortes oscillations. L'utilisation de l'approche des pseudopotentiels permet de contourner ce problème en réduisant la dimension de la base d'ondes planes requise dans les calculs puisqu'elle ne traite explicitement que les électrons de valence [19].

2.6.1 Construction d'un pseudopotentiel

Un PP est construit de sorte à reproduire le comportement du potentiel exact au-delà d'un certain rayon de coupure r_c (voir figure 2.1) qui correspond au rayon de cœur. De manière similaire les pseudo-fonctions d'onde se superposent aux fonctions d'onde réelles, au-delà de r_c . La région qui présente beaucoup d'oscillations, dues au fort potentiel, est alors négligée. Cette approximation permet de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire la fonction d'onde [36].

Les principaux pseudopotentiels utilisés sont :

- 1- Les pseudopotentiels à norme conservée introduit par Hamann et al [37].
- 2- Les pseudopotentiels Ultra -doux introduit par Vanderbilt [38].
- 3- Les pseudopotentiels Dual-space Gaussien introduit par Goedecker et al [39-40].

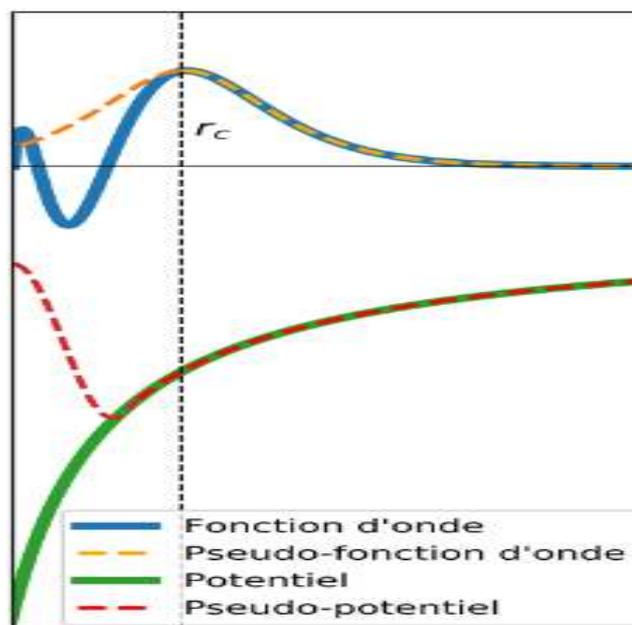


Figure2.1 : Représentation schématique de la construction du pseudo fonction d'onde et le Pseudopotentiel

a- Pseudopotentiel à norme conservée (NCP)

Proposé par Hamann [37] dans les années 1970, Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels ab initio. Il est basé sur quatre critères sont :

1-Les valeurs propres tout-électron (AE) et les pseudo-valeurs propres s'accordent pour une la configuration électronique de référence.

$$\begin{aligned} \hat{H}|\psi^{AE}\rangle - \epsilon|\psi^{AE}\rangle \\ \hat{H} + \hat{V}|\psi^{PP}\rangle - \epsilon|\psi^{PP}\rangle \end{aligned} \quad (2.30)$$

2-Les fonctions d'onde tout-électron (AE) et les pseudo-fonctions d'onde (PS) s'accordent au-delà d'un certain rayon r_c .

$$\psi^{AE}(r) = \psi^{PP} \quad \text{Pour } r \geq r_c \quad (2.31)$$

3 -Les carrés de la vraie norme et de la pseudo-norme intégrées de 0 à R pour tout $R < r_c$ sont égaux.

$$\int_0^R |\psi^{AE}|^2 r^2 dr = \int_0^R |\psi^{PP}|^2 r^2 dr \quad (2.32)$$

4- Les dérivées par rapport à l'énergie des dérivées logarithmiques des fonctions d'onde tout-électron et des pseudo-fonctions d'onde s'accordent pour tout $R < r_c$.

$$\left[(r\psi^{AE}(r))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \psi^{AE}(r) \right]_R - \left[(r\psi^{PP}(r))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \psi^{PP}(r) \right]_R \quad (2.33)$$

Les deux principales propriétés qu'un PP cherche à satisfaire sont :

- La précision et la transférabilité, qui sont typiquement liés à un petit rayon de coupure r_c . Le pseudo doit reproduire autant que possible le vrai potentiel autour de la région de cœur.

- Les pseudo-fonctions d'onde doivent être aussi lisses que possible. Un large rayon de coupure r_c et des potentiels doux permettent de réduire le nombre de fonctions de base nécessaires pour reproduire la fonction d'onde [36].

Vu que notre but est de minimiser toujours le temps de calcul, on utilise des potentiels les moins durs possibles c'est à dire nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence.

Les pseudopotentiels à norme conservée obéissent au mieux à cette exigence et ils sont bien adaptés à l'étude des matériaux de transition (ce qui explique leur utilisation dans ce thème).

b-Pseudopotentiel ultra-doux ou ultra-soft (USPP)

Les pseudopotentiels ultras doux introduits par Vanderbilt en 1990 [38] ne respectent pas la conservation des normes, dans lesquelles les pseudos fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lissés dans la région du cœur. C'est pourquoi ceux-ci sont qualifiés USPP (Super Soft Pseudo Potentiel), mais leur permettent d'être le plus lisse possible à l'intérieur. Pour tenir compte de ce dernier point, la contrainte de conservation de la norme est abandonnée. Par rapport à ceux dont les normes sont conservées, leurs principaux avantages sont une vitesse de convergence plus rapide et moins d'ondes planes, donc également très faible énergie de coupure.

Cette résolution permet de choisir un rayon plus grand que le rayon utilisé pour le pseudopotentiel avec une norme conservée. Ces fonctions d'onde ne permettent pas de restituer la pleine charge du système. Il faut augmenter la densité électronique autour de l'atome pour restituer la partie manquante. Ces fonctions sont appelées fonctions augmentées et se situent strictement dans la région du cœur. Par conséquent, la densité électronique est composée d'une partie non localisée qui nécessite peu d'ondes planes, et en augmentant la fonction, s'y ajoute la contribution à la localisation et à l'expansion d'un grand nombre d'ondes planes [36].

Par rapport au pseudopotentiel à norme conservée, le pseudopotentiel ultra doux a une précision et une fonction d'onde améliorées, mais cette méthode augmente la complexité du problème et le temps de calcul.

2.7 Aperçu sur le code SIESTA

Pour bien connaître et comprendre les propriétés physiques et chimiques des matériaux on est obligé de faire des calculs et des simulations numériques, ce qui est indispensable à faire. Donc ; dans notre travail nous avons choisi d'utilisée le code de calcul ab-initio « Siesta » (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousand of Atoms) élaboré et développé par Soler et Alen 2002. C'est un code gratuit téléchargeable, la version la plus récente est siesta 4.1-b3 [41-43].

2.7.1 Le code SIESTA

C'est un ensemble de programmes informatiques écrits en deux langages, C⁺ et fortran. Un code de calcul ab initio de structure électronique et de simulation de dynamique moléculaire pour l'étude des solides ou des molécules. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

Les principales caractéristiques du code sont [41,42]

- Il utilise les pseudopotentiels à norme conservée
- La base utilisée constituée d'orbitale atomique numérisée.
- Il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur les grilles de l'espace réel pour calculer le potentiel de Hartree et les potentiels d'échange-corrélation.
- Il peut être compilé pour une exécution en série ou en parallèle dans un ordinateur ayant des capacités de calcul suffisantes.

Les informations obtenues de ce code

- La densité d'état totale et densité projeté sur les orbitales atomiques de valences ;
- L'énergie totale du système avec les contributions des différents termes ;
- Les forces qui s'exercent sur les atomes ;
- La densité électronique ;
- Un calcul de la structure de bandes ;

2.7.2 Exécution de code siesta

Pour exécuter un calcul avec SIESTA, trois fichiers sont indispensables, à savoir :

1. Le fichier d'entrée avec l'extension <<fdf>> qui contient les informations relatives au travail de simulation (types d'atomes, coordonnées des atomes, symétries...etc.
2. Le pseudopotentiel sous forme d'un fichier non formaté avec une extension de type <<psf>> ou <<vps>>.
3. L'exécutable du programme siesta obtenu après la compilation du code siesta 3.0 source.

A la fin de l'exécution du programme SEISTA, un ensemble de fichiers sont créés dans le même répertoire et contiennent des informations diverses. Le fichier de sortie généré contient les résultats du calcul, comme la structure relaxée,

magnétisme, énergie totale ...etc. la structure de bandes, les densités d'état et les densités de charges dans sont données dans des fichiers indépendants qu'on peut exploiter grâce à des utilitaires disponibles dans les différentes versions de siesta.

Durant l'exécution du calcul, le code SIESTA cherche à trouver la position d'énergie minimale pour laquelle les propriétés physiques seront déterminées après convergence des calculs (cycles auto-cohérents et relaxation de la géométrie [11]).

2.8 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié en détail certains aspects de la DFT et de la théorie quantique, et la méthode de calcul de la structure électronique est basée sur ces aspects. La théorie fonctionnelle de la densité est l'une des méthodes les plus célèbres et les plus réussies de la matière quantique. Il fournit une technique puissante pour comprendre les différentes propriétés de l'état fondamental des électrons en interaction. Il permet également le calcul de la structure de bande de la structure atomique et de l'énergie de liaison de la molécule, ainsi que la détermination des propriétés magnétiques et électroniques du matériau. DFT a également expliqué avec succès les propriétés magnétiques et électroniques des métaux de transition et de leurs alliages.

Chapitre 3

**« Conception d'une structure à base
d'AGNR pour un détecteur de gaz
toxiques (CO, CO₂) »**

3.1 Introduction

Le graphène nanoruban est un matériau de base avec des propriétés structurales et électriques étonnantes. En tant que tel, il offre de nouvelles possibilités pour la recherche fondamentale et pour une utilisation dans un large éventail d'applications dans des domaines différents. Les prédictions basées sur les propriétés que possède le graphène nanoruban ont ouvert plusieurs voies d'applications potentielles notamment dans le domaine de la conception des capteurs de gaz toxiques (CO,CO₂) La nanotechnologie offre de nombreuses opportunités pour le développement de détecteurs de gaz de nouvelle génération avec des performances de améliorées, telles qu'une sensibilité ultra-élevée, une spécificité élevée, une réponse et une récupération rapides, une faible consommation d'énergie, un fonctionnement et une utilisation à température ambiante à de très faibles concentrations. Bonne réversibilité de la nouvelle nanostructure en tant qu'élément capteurs [45].

Dans le contexte de futures générations de réseaux de capteurs, l'amélioration des propriétés structurales, électroniques sont parmi les principales caractéristiques des capteurs de gaz toxiques à améliorer. Pour atteindre ce but, le dopage par substitution au milieu, avec les métaux de transitions (Fe, Ag, Au) du nanoruban type armchair(AGNR) passivé sur les bords avec les atomes d'hydrogène peut être une solution [46 -47]. En utilisant ces nouvelles nanostructures comme éléments de détection va permettre aussi de développer les performances des capteurs améliorées telles qu'une ultra-haute sensibilité à des concentrations extrêmement faibles, une spécificité élevée, une réponse et une récupération rapides, une faible consommation d'énergie, un fonctionnement à température ambiante et une bonne réversibilité. Les dopants notés (Fe, Ag, Au) vont changer les propriétés de notre matériau en créant un désordre électronique et en affectant ainsi les propriétés du transport [48].

Le but de ce chapitre est de choisir une structure de base qui va servir au dispositif de détection de molécules de gaz toxiques, bien sûr en se basant sur les propriétés annoncées au-dessus.

3.2 Structure AGNR pristine et AGNR dopée en métaux de transition (Ag, Au et Fe)

Dans cette étude ; un calcul ab-initial était effectué en utilisant le code de calcul SIESTA. Sur une structure de graphène nanoruban de type armchair (AGNR) d'une supercellule de 120 atomes, 104 atomes de carbone passivées par 16 atomes d'hydrogènes sur les bords dans le but de réduire la structure a une dimension, dopée par substitution avec trois matériaux de

transition, Ag, Au et Fe. La surface de ladite structure est de $259,73 \text{ (Å)}^2$, de dimension $16,7 \text{ Å} \times 15,6 \text{ Å}$.

Dans notre travail, nous utiliserons l'Approximation de Gradient Généralisé (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), car cette méthode donne des résultats corrects pour les métaux de transition et une meilleure description et transport des propriétés électroniques. Pour la cellule unitaire d'origine du graphène, deux atomes de carbone sont placés sur un nid d'abeilles bidimensionnel avec une structure hexagonale. Nous considérons que les directions x et y sont parallèles et que la direction z est perpendiculaire au plan du graphène. La zone de Brillouin est échantillonnée en k points avec une grille de $1 \times 16 \times 1$ comme centre, et l'énergie cinétique tronquée est fixée à 400 Ry, ce qui est considéré comme suffisant pour l'expansion de l'onde plane.

Ainsi, afin de pouvoir sélectionner la structure de base du dispositif, différentes caractéristiques ont été modélisées et comparées en fonction des propriétés des dopants. La structure dopée à un seul atome semble stable et prometteuse.

3.1.1 Énergie de formation, énergie d'adsorption, l'énergie thermique, énergie de Fermi et énergie de gap

Dans le but d'étudier les stabilités des structures, on doit calculer et évaluer les différentes énergies de liaison de formation qui sont définies comme suit:

3.1.1.1 Énergie de formation

C'est l'énergie de dopage ou l'énergie à laquelle les atomes de carbone sont remplacés par des atomes de matériaux de transition. Évidemment, plus l'énergie d'entraînement est faible, plus le système est stable. Calculer comme suit :

$$E_{\text{form}} = E_{\text{dopant-AGNR}} - (E_{\text{AGNR}} + E_{\text{dopant}} - E_{\text{C}}) \quad (3.1)$$

Où

E_{form} est : énergie de formation;

$E_{\text{Fe-AGNR}}$: énergie du AGNR avec le dopant ;

E_{Fe} : énergie de l'atome de Fer isolé;

E_{C} : énergie de l'atome de carbone isolé ;

3.1.1.2 Énergie d'adsorption

C'est l'énergie de liaison des molécules adsorbées avec le système de base Fe-AGNR. Plus cette énergie est importante plus le système est susceptible à détecter les molécules de gaz.

$$E_{ad} = E_{gaz-Fe-AGNR} - (E_{Fe-AGNR} + E_{gaz}) \quad (3.2)$$

Où

E_{ab} : énergie d'absorption;

E_{gaz} : énergie de la molécule de gaz ;

E_{AGNR} : énergie du AGNR-préistine ;

3.1.1.3 Énergie d'agitation thermique

Pour que la structure soit stable, il faut que son énergie de stabilité soit supérieure à l'énergie de l'agitation cinétique microscopique des atomes et des molécules, elle dépend de la température. Elle est définie par:

$$E_{Thermique} = N \frac{f}{2} K_B T \quad (3.3)$$

Où

N : Nombre de particule du système.

f : Nombre de degrés de liberté de chaque particule.

$K_B = 8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K: Constante de Boltzmann.

T : Température.

D'après la formule (3.3), l'énergie d'agitation d'une particule à trois degrés de liberté, à la température ambiante (300 K), est de 38.77 MeV. C'est la température limite pour garantir la stabilité d'une structure.

3.1.1.4 Energie de Fermi

C'est le plus haut niveau d'énergie occupé par les fermions à température 0 k.

3.1.1.5 Energie de gap

Lorsque l'on considère ces bandes de valence et de conduction, le terme gap apparaît dans le contexte de la physique des semi-conducteurs. Il existe un écart énergétique entre ces deux bandes d'énergie dans lequel les porteurs de charge ne peuvent se trouver, c'est une bande interdite. L'intervalle d'énergie entre les deux bandes d'énergie est appelé gap.

3.3 Propriétés électroniques et structurales d'AGNR

3.3.1 L'AGNR pristine

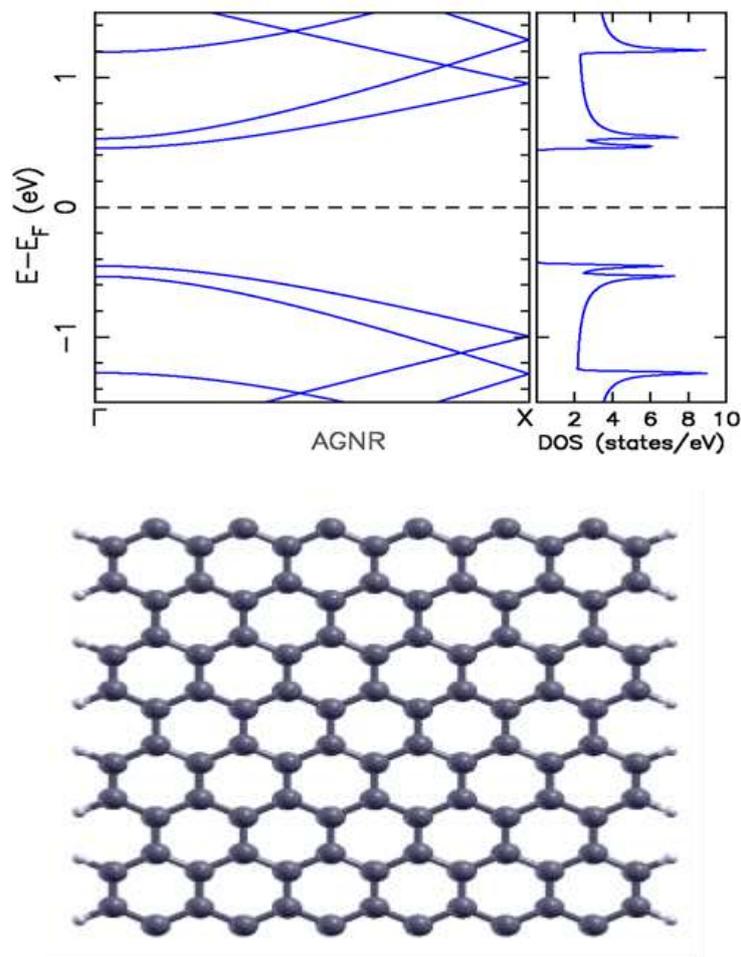


Figure 3.1 : sur la gauche de la figure « Densité d'état et structure de bande d'AGNR-pristine ». Sur la droite la structure d'AGNR pristine (parfait).

De la figure (3.1) on marque la densité d'état (DOS) d'une structure à base de graphène nanoruban « pristine », sans dopage, passivée sur les bords avec des atomes d'hydrogène (suivant la direction des x) , Afin d'avoir des changements dans la structure, les électrons ou les caractéristiques de transport de la structure dopée, les mêmes paramètres sont utilisés pour étudier la sensibilité du dispositif à la détection de petites molécules de gaz à travers les métaux de transition. En fait, il existe des différences considérables entre les différents cas.

La structure est non magnétique et l'énergie de gap AGNR est estimée à 0,91 eV. Après relaxation, la structure d'origine ne représente aucune déformation visible.

Énergie totale de la structure AGNR- <i>pristine</i>	-16447,83453 eV
Energie E_C	-145, 754317 eV.

Tableau 3.1 : Les énergies d'AGNR passivée.

Les distances interatomiques dans la structure d'AGNR *pristine*, passivée avec des atomes d'hydrogènes :

Atomes	Distance
C—C	1.42 Å°
C—H	1.10 Å°

Tableau 3.2 : Les distances interatomiques dans l'AGNR *pristine*.

On continue notre comparaison en étudiant la structure d'AGNR dopée avec les atomes : Ag, Au, Fe. Pour pouvoir choisir la structure ayant des propriétés améliorées.

3.3.2 L'AGNR dopé

3.3.2.1 Dopage avec l'atome d'Ag

a- propriétés structurales

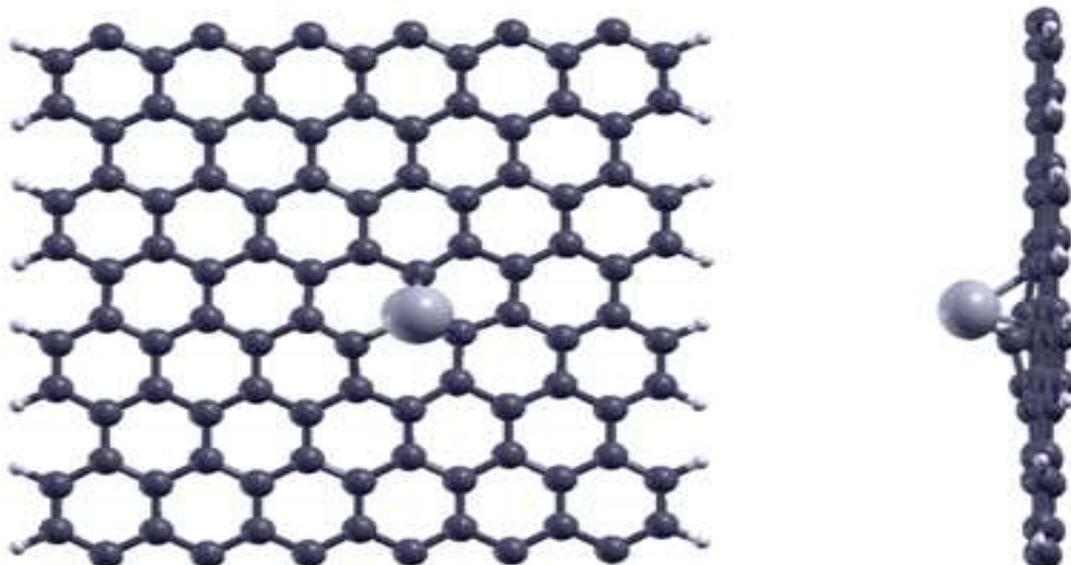


Figure 3.2 : Structure AGNR dopée avec l'atome Ag.

D'après la figure (3.2) ; on constate que l'atome d'argent sort du plan de système AGNR, vu à ses dimensions importantes par rapport à celle de carbone (l'atome originale). Ainsi que la structure AGNR dopée en Ag avec 47 électrons, par substitution marque une légère déformation (la constante de réseau est choisie 2.46Å égale à la valeur expérimentale).

Les distances interatomiques sont :

Atomes	Distance
C—C	1.42 Å
C—H	1.10 Å
Ag—C	1.45 Å et 2.35 Å

Tableau3.3 : les distances interatomiques dans l'AGNR dopé en Ag.

b- Propriétés électroniques

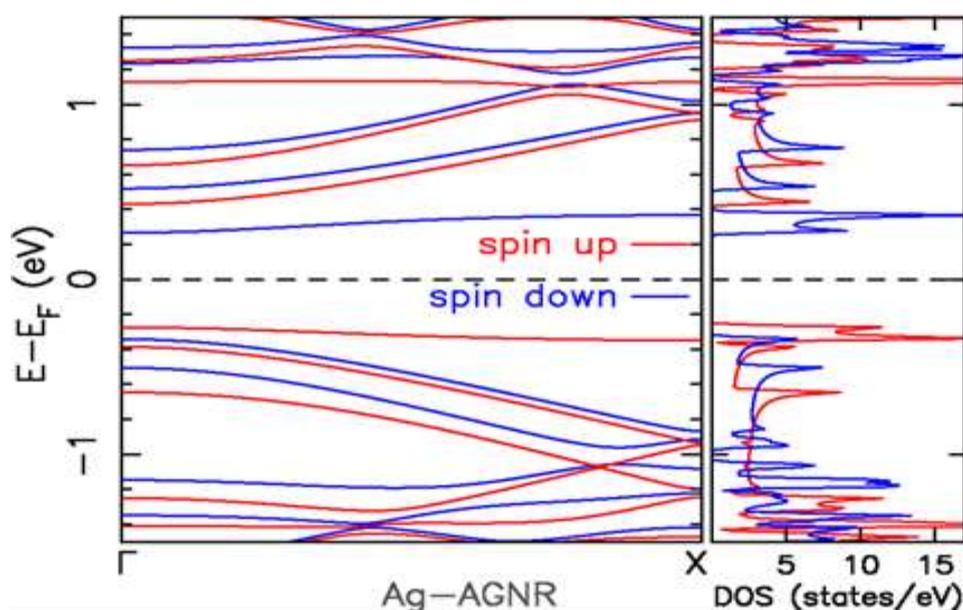


Figure 3.3 : Densité d'état et structure de bande d'AGNR dopé en Ag.

Selon la courbe de structure de bande d'énergie, sur le côté gauche de la figure 3.3, lorsque l'énergie de gap est de $0,6 \text{ eV}$, Ag-AGNR se comporte comme un semi-conducteur. La différence de charge visible sur la courbe DOS (côté droit de la figure 3.3) peut être un facteur favorable pour le transfert de charge entre électrode et donc des caractéristiques de transfert considérables.

$E_{(Ag-AGNR)}$	-17315, 684684 eV
E_{Ag}	-8925,3 eV
$E_f = E_{Ag-AGNR} - (E_{AGNR} + E_{Ag} - E_C)$	7911, 7 eV

Tableau 3.4 : Les énergies d'AGNR dopé en Ag.

3.3.2 .2 Dopage avec l'atome Au

a- propriétés structurales

La figure (3.4) montre la structure d'AGNR dopée en Au avec 79 électrons, par substitution au milieu. Passivée avec les atomes d'hydrogène. On voit que l'atome d'or sort du plan d'AGNR à cause de son rayon atomique supérieur à celui de carbone ainsi que la structure d'AGNR n'est pas modifiée, elle est restée presque plane.

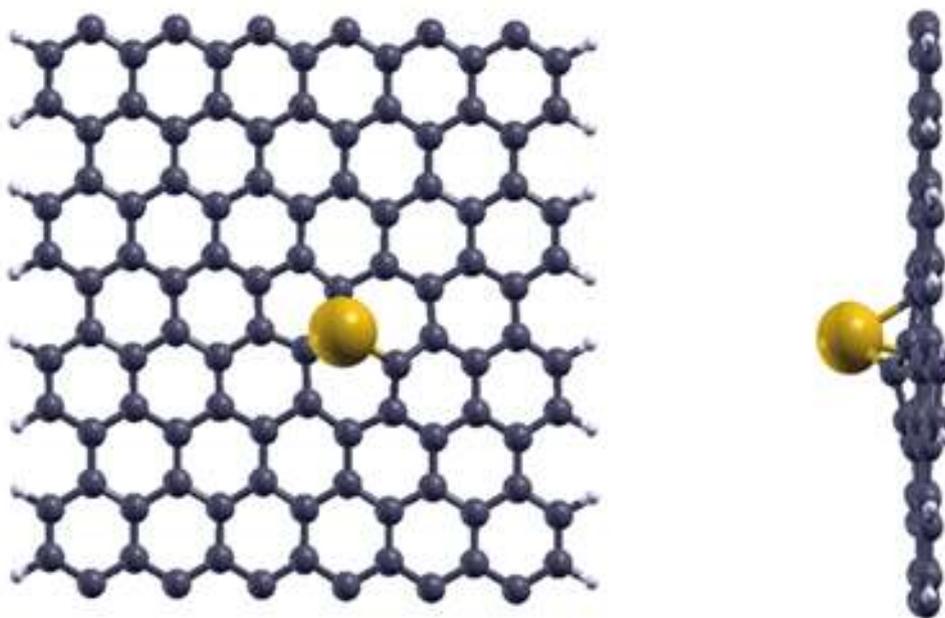


Figure 3.4 : structure d'AGNR dopée avec l'atome d'or (Au).

Les distances interatomiques sont :

Atomes	Distance
C—C	1.42 Å°
C—H	1.10 Å°
Au —C	2.4 Å°

Tableau 3.5 : les distances interatomiques dans l'AGNR dopé en Au.

b- propriétés électroniques

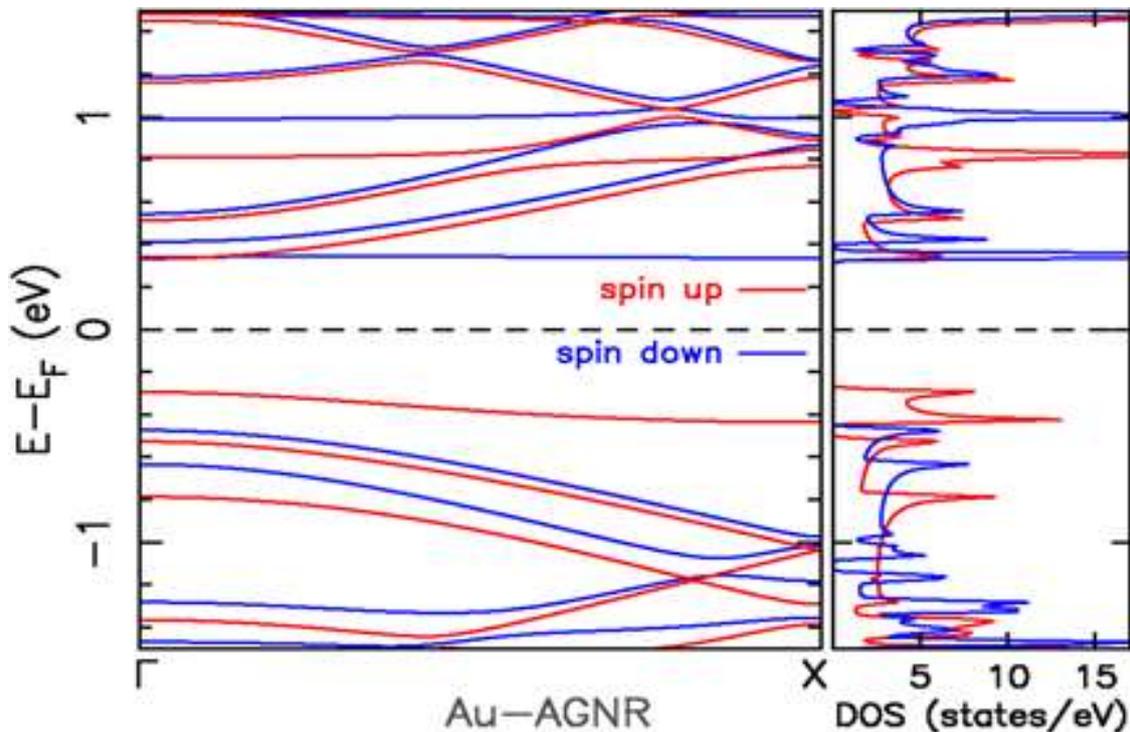


Figure 3.5 : Densité d'état et structure de bande de AGNR dopé avec l'atome Au.

La figure 3.5 représente la densité d'état (DOS) d'AGNR dopé en Or et passivé dans les bords avec les atomes d'hydrogènes (le graphe à droite) et sa structure de bande (le graphe à gauche) où on constate des résultats comme celles d'Ag-AGNR, implique que ce système se comporte comme un semi-conducteur. Les deux spins montrent une différence de charge qui peut être un facteur favorable au transfert de charges entre les électrodes donc des propriétés de transport importantes. Avec les énergies suivantes.

$E_{Au-AGNR}$	-17315,684684 eV
E_{Au}	-1178,1452 eV
$E_g (Au)$	0,62 eV
$E_f = E_{Au-AGNR} - (E_{AGNR} + E_{Au} - E_C)$	456,049363 eV

Tableau 3.6 : Les énergies d'AGNR dopé en Au.

3.3.2.3 Dopage avec l'atome Fe

a- Propriétés structurales

On refait le même travail pour l'atome de Fe avec 26 atomes.

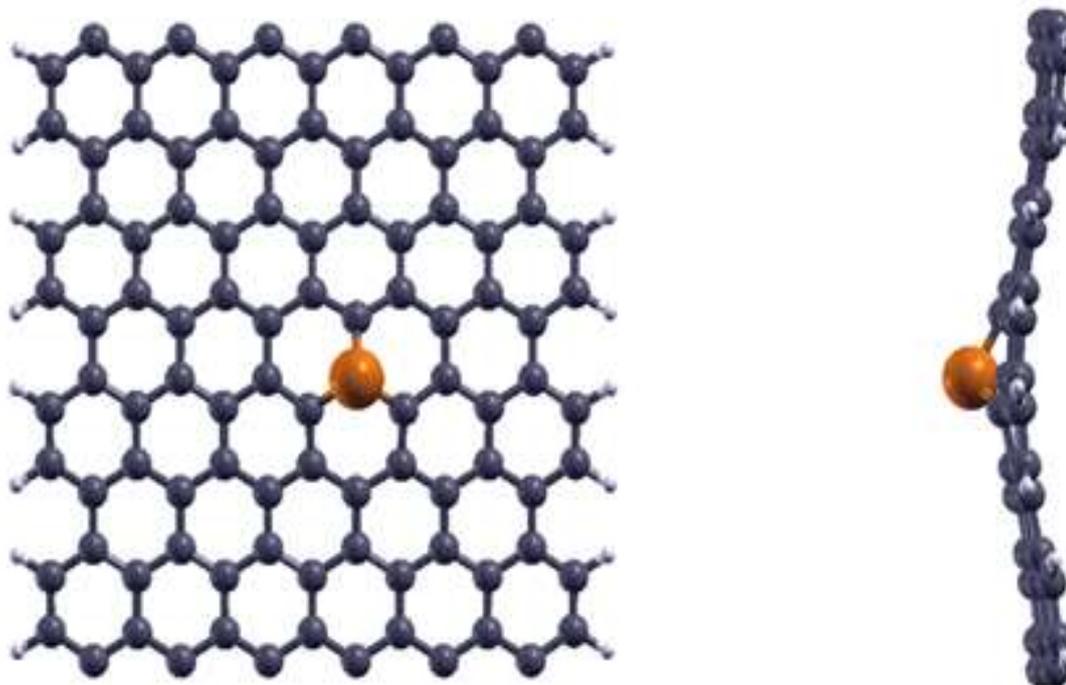


Figure 3. 6 : Structure AGNR dopée par substitution avec l'atome Fe.

La structure d'AGNR dopée en Fer, par substitution, au milieu, positionnée de manière symétrique par rapport aux atomes voisins de carbone. Est montrée dans la figure (3.6), où on voit que l'atome de Fer est situé au-dessus de plan de système et marque une déformation du plan. Autrement dit une ondulation légère due aux dimensions importantes de l'atome dopant (Fe). Les forces sont valorisées : $0.02\text{ev}/\text{A}^\circ$.

Sachant que les distances interatomiques sont :

Atomes	Distance
C—C	1.42 A°
C—H	1.10 A°
C—Fe	1.78 A°

Tableau 3.7 : les distances interatomiques dans la structure Fe-AGNR.

b- Propriétés électroniques

La figure suivante représente la densité d'état(DOS) et la structure de bande de Fe-AGNR.

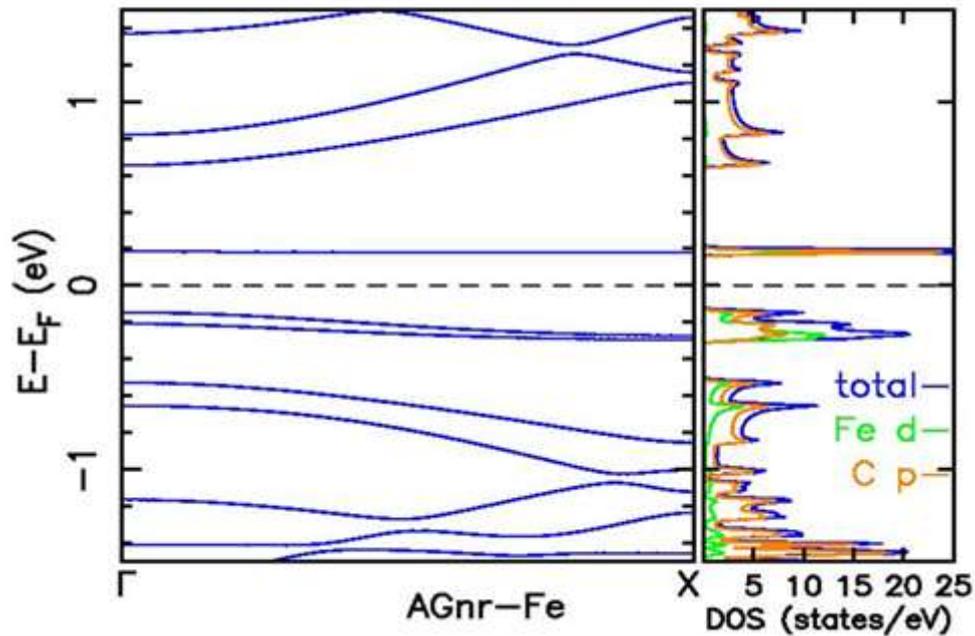


Figure 3.7 : Structure de bandes et densité d'état d'AGNR dopé en Fe.

Le graphe de DOS à droite de la figure précédente montre que la structure Fe-AGNR se comporte comme un semi-conducteur [47] à cause des effets de spin up et de spin down sur la bande d'énergie. Ce que peut être un facteur positif pour le transfert de charges entre les électrodes. A noter aussi que la (DOS) est composés principalement d'états de type d résultant de l'hybridation entre les orbitales 3d de Fe et les orbitales sp de carbone.

La structure de bande (à gauche de la figure 3.8) montre les niveaux d non liés sont complètement remplies et apparaissent approximativement à 0,13 eV en dessous de l'énergie de Fermi (E_f) et les niveaux inoccupés sont supérieurs à 0,2 eV. Les cinq orbitales sont sensiblement occupées de la même manière. On observe aussi qu'il y a un transfert de charge, d'environ $0,33 e^-$, des orbitales d et 4s de l'atome Fe au orbitales 2s et 2p de l'atome de carbone, conduisant à une forte liaison.

$E_g(Fe)$	0,35 eV
$E_f = E_{Fe-AGNR} - (E_{AGNR} + E_{Fe} - E_C)$	6,74 eV

Tableau 3.8: Les énergies d'AGNR dopé en Fe.

3.3.3 Comparaison entre le system AGNR pristine et AGNR dopé en métaux de transition (Ag, Au, Fe)

La comparaison est dédiée aux paramètres dans le tableau suivant :

Le système	distances interatomiques (Å)		Energie Totale (eV)	Energie de gap (eV)
AGNR (pristine)	C—C	1,42	-16447,834530	0,91
Au-AGNR	C—Au	1,45-2,3	-17315,684684	0,6
Fe-AGNR	C—Fe	1,77	-17064,582032	0,35
Ag-AGNR	C—Ag	1,85	-17259,841125	0,62

Tableau 3.9 : paramètres de comparaison entre la structure AGNR-Pristine et AGNR avec chaqu'un des trois dopants.

3.3.4 Résultats

Après l'étude qu'on fait, on a constaté que parmi les structures étudiées, celle de Fe-AGNR est la plus stable et la plus sensible à l'attachement des molécules CO, CO₂, NO, et NO₂ [49]. Donc on a choisi cette dernière comme base de construction du dispositif de détection des gaz toxiques CO, CO₂. En plus de la stabilité et la sensibilité de système choisi ; on a des raisons aussi importantes a cité. Telles que :

- Les effets de dopage sur les propriétés structurales et électroniques de la structure (amélioration).
- Le cout abordable de Fer, contrairement à l'or et l'argent.
- La disponibilité de matériau dopant.
- Les résultats expérimentaux sont satisfaisants.

3.4 La structure Fe-AGNR après l'adsorption des molécules des gaz toxiques CO et CO₂

3.4.1 Relaxation du système CO-Fe-AGNR

La figure au-dessous représente les positions structurales relaxées du système AGNR dopé en Fe adsorbant la molécule de monoxyde de carbone (CO-Fe-AGNR). On a modélisé les quatre positions possibles dans la figure suivante :

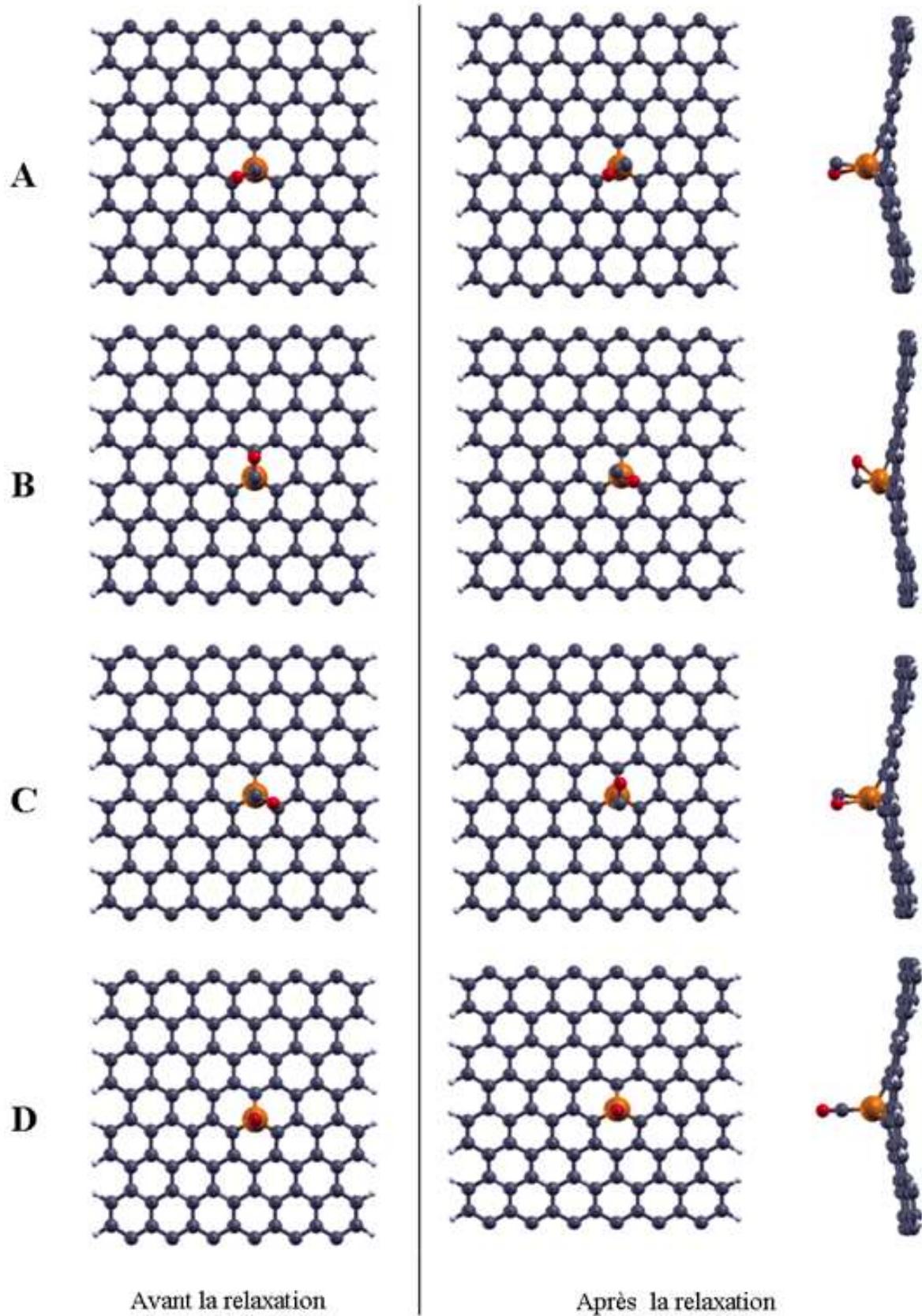


Figure 3.8 : Représentation géométrique des différentes positions de l'adsorption de la molécule CO avant et après la relaxation structurale.

Les distances interatomiques dans la structure Co-Fe-AGNR avec les différentes positions sont présentées dans le tableau suivant :

Atomes	Distances interatomiques
C—C	1,42 Å°
C—H	1,10 Å°
C—O	1,16 Å°
C—Fe	1,76 Å°
Fe—O	2,10 Å°

Tableau 3.10 : les distances interatomiques dans le Co-Fe-AGNR.

Afin de pouvoir déterminer et choisir la structure CO-Fe-AGNR la plus stable, en passe à l'état électronique de chaque une des structures présentées au-dessus.

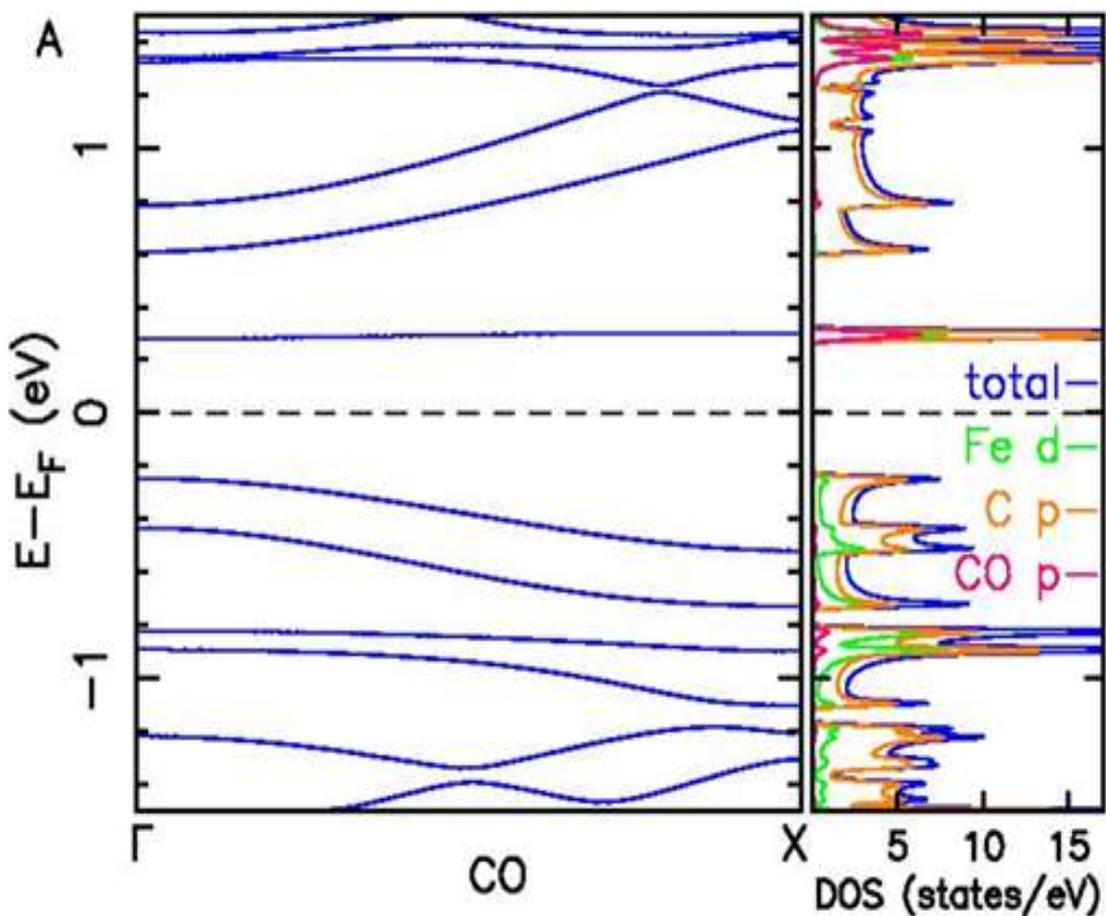


Figure 3.9 : Densité d'état et structure de bande de Co-Fe-AGNR (position A).

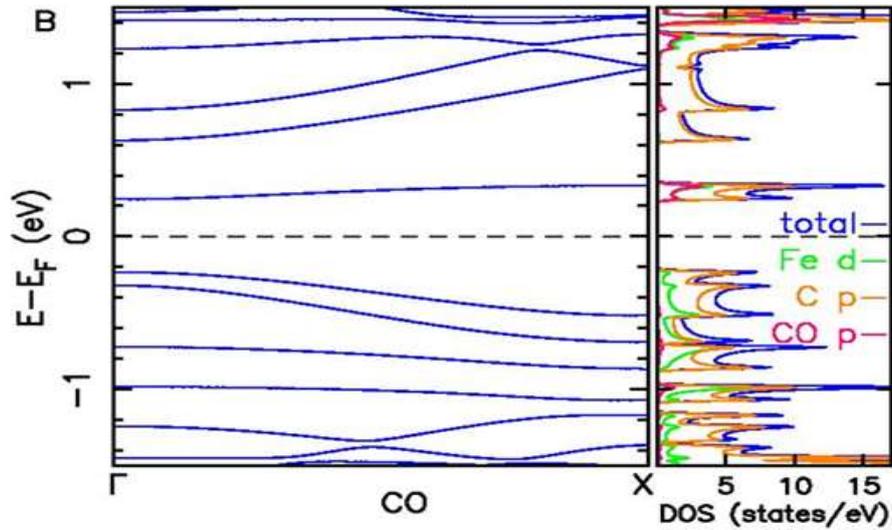


Figure 3.10 : Densité d'état et structure de bande de Co-Fe-AGNR (position B).

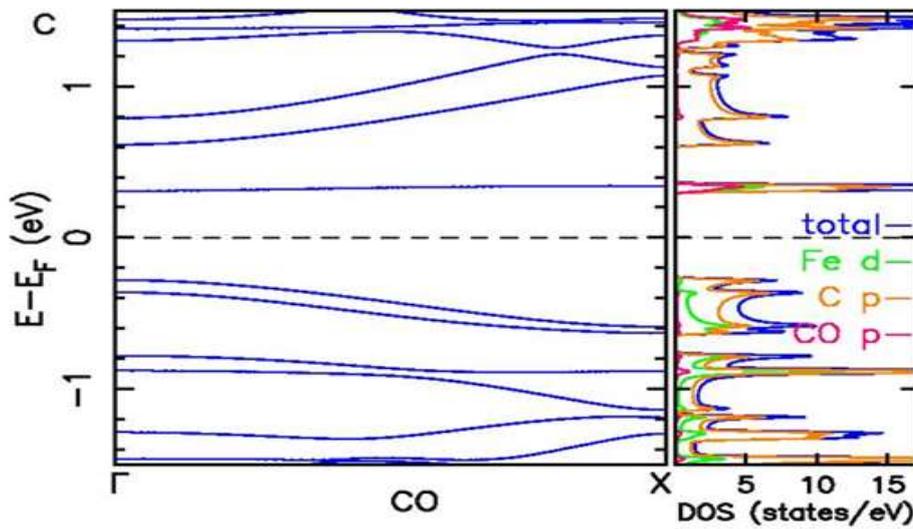


Figure 3.11 : Densité d'état et structure de bande de Co-Fe-AGNR (position C).

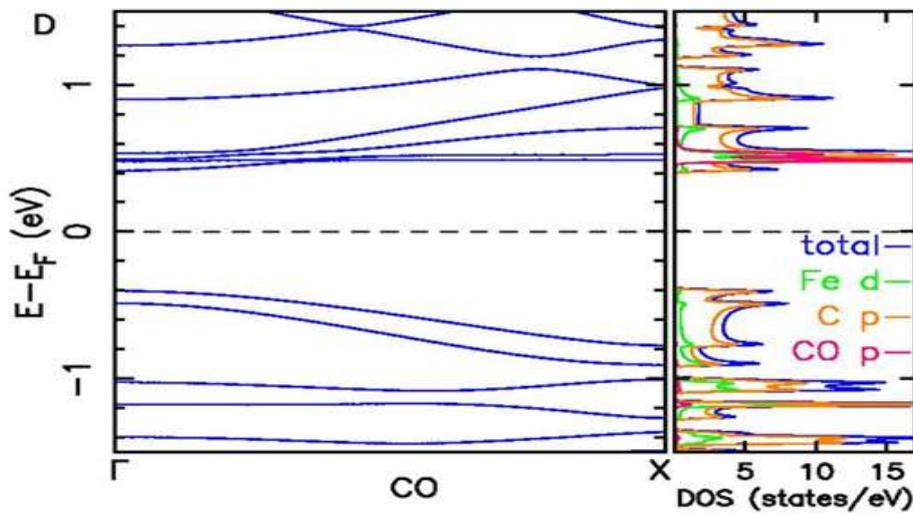


Figure 3.12 : la densité d'état et structure de bande de Co-Fe-AGNR (position D).

D'après les structures de bandes, le comportement après adsorption de la molécule du monoxyde de carbone est semi-conducteur. On remarque aussi que le système reste non polarisé, pour tous les cas des figures précédentes.

La contribution du dopage est apparue seulement dans la zone de valence, sauf pour le cas de figure 3.13. Par contre, pour les atomes de carbone, l'influence sur la densité d'état est importante au niveau des deux zones : valence et conduction. Ceci est dû au nombre très réduit de défauts et au nombre important des atomes de C.

On constate également qu'après le phénomène l'adsorption, le gap énergétique s'ouvre. Pour les trois premiers cas, l'apparition de cet état d'impureté dans la bande interdite dissocie les bandes de valence et de conduction. Ces bandes spécifiques qui apparaissent ne correspondent pas aux bandes natives de la structure de base Fe-AGNR. Donc, leur contribution au phénomène de transport peut être minimale ou inexistante.

Le tableau suivant montre les énergies du système :

Orientation de CO	Énergie Totale (eV)	Énergie de Fermi (eV)	Energie de gap (eV)
A	- 17654, 143	- 3, 552	0, 55
B	- 17654, 123	- 3, 572	0, 5
C	- 17654, 169	- 3, 564	0, 6
D	- 17654, 822	- 3, 401	0, 8

Tableau 3.11 : Energies totale, de Fermi et de gap énergétique, après la relaxation structurale, des structures CO-Fe-AGNR selon les orientations moléculaires des atomes de monoxyde de carbone.

Les énergies totales des systèmes atomiques après relaxation sont très proches, sauf pour le cas D, qui est légèrement plus basse.

Aussi pour le cas D, où la molécule est orientée verticalement, le gap énergétique est de 0,8 eV, après l'adsorption contre 0,91 eV avant. Mais l'état d'impureté s'est décalé plus haut. La densité d'état de la molécule de gaz se concentre autour de l'atome de Fe. Une hybridation liée aux structures de bande et à la densité d'état s'est formée au tour du défaut au-dessus de niveau de Fermi. Étant la structure est stable et en se basant sur toutes ses propriétés.

On observe aussi des bandes presque non dispersées au bas de la bande de conduction. Pour ces bandes, le poids le plus significatif dans la DOS provient de la molécule de CO et aussi une

importante contribution de l'orbitale d de l'atome de Fe : elles correspondent réellement aux 3 bandes d'impuretés observées dans la structure Fe-AGNR, qui sont décalés à une énergie plus élevée dans la BC, lorsque la molécule de CO est adsorbée. Le cas D peut avoir une contribution au phénomène de transport dans le cadre du formalisme Landau, qu'on va explorer dans le chapitre 4.

3.4.2 Relaxation du système CO₂-Fe-AGNR

On refait la même étude pour un système Fe-AGNR avec une molécule de dioxyde de carbone (CO₂) adsorbée sur l'atome de Fer. Dans la figure suivante (3.14) on a modélisé les trois positions structurales relaxées du système CO₂-Fe-AGNR. Le tableau ci-dessous présente les distances interatomiques dans le système qu'on étudie.

Les atomes	Les distances interatomiques
C—C	1,42 Å
C—H	1,10 Å
C—O	1,16 Å
C—Fe	1,76 Å
Fe—O ₁ et Fe—O ₂	2,10 Å

Tableau 3.12 : Distances interatomiques dans le CO₂-Fe-AGNR.

À marquer : pas de liaison directe entre l'atome de Fe et celles de O (dans les deux cas étudiés).

Comme le cas précédent, on passe aux propriétés électroniques pour définir la structure la plus stable. Dans la figure (3.14) on verra les structures de bandes et la densité d'état pour chaque position.

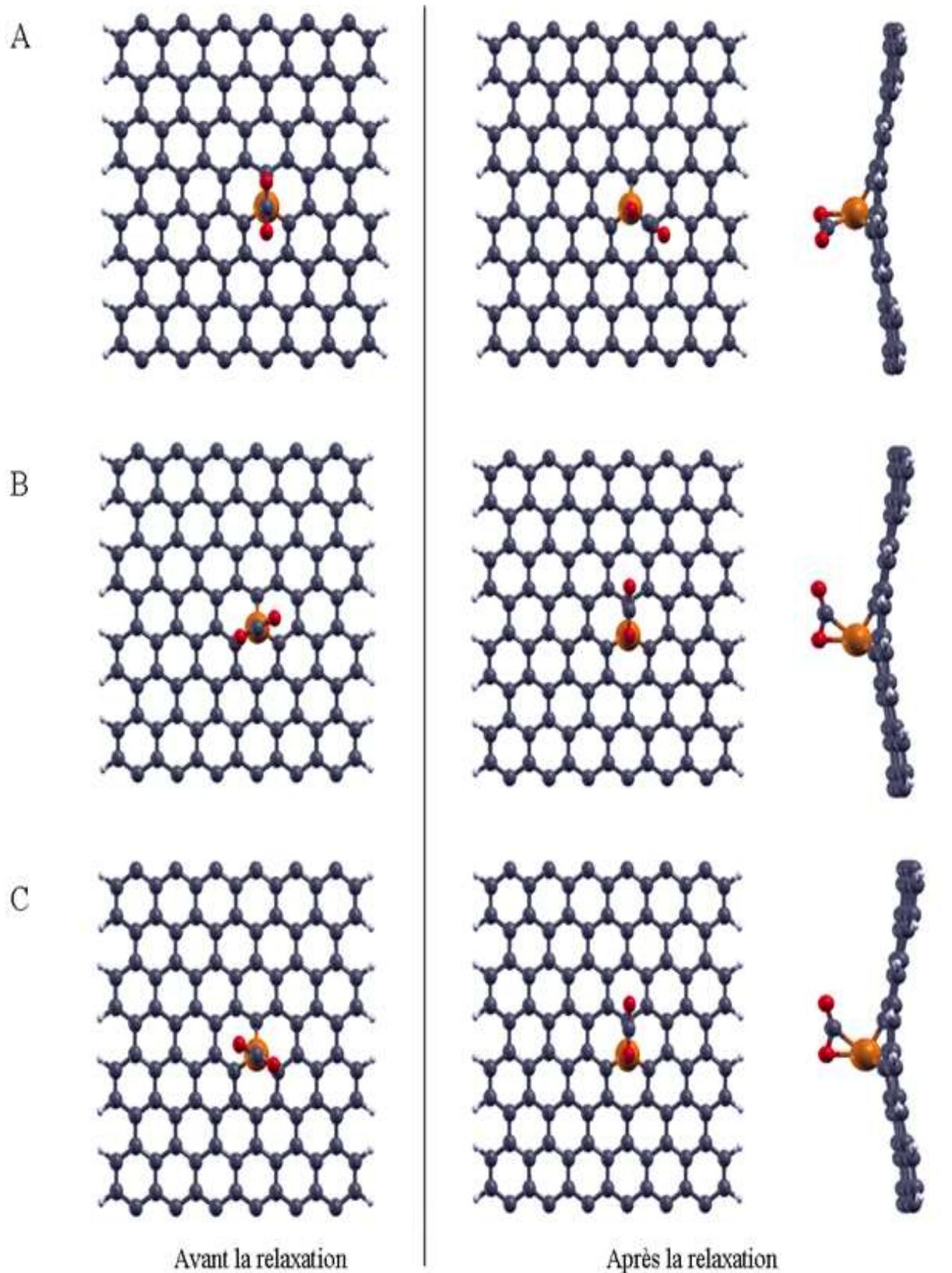


Figure 3. 13 : les différentes positions d'orientation moléculaires de CO₂ avant et après la relaxation structurale.

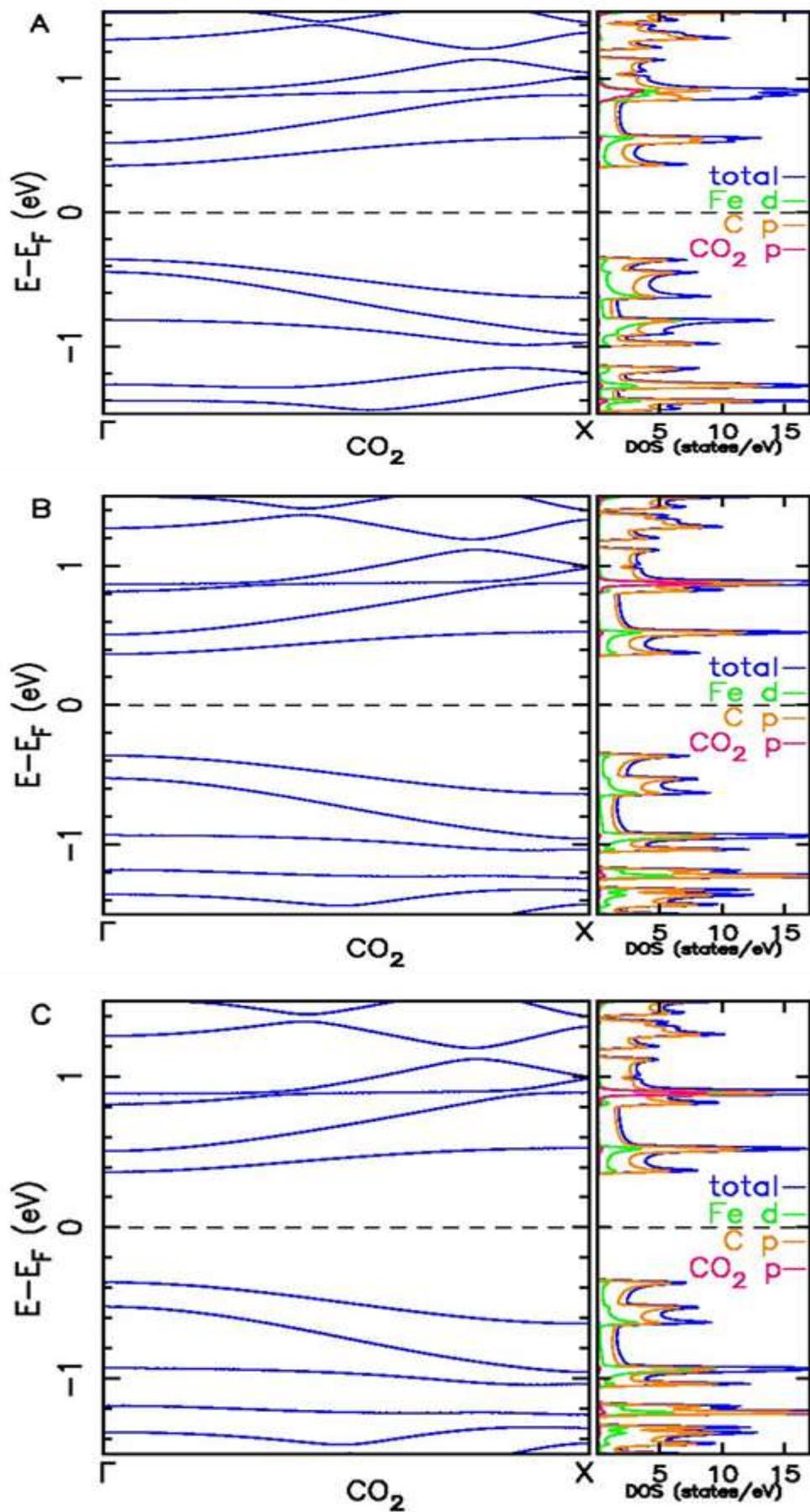


Figure 3.14 : structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure CO₂-Fe-AGNR.

Le système CO₂-Fe-AGNR n'est pas polarisé. Après relaxation, la molécule de CO₂ des structures B et C convergent vers la même position. On constate que même les structures de bande et la densité d'état sont identiques.

Pour finaliser le choix on passe au tableau des énergies.

Orientation de CO ₂	Energie totale (eV)	Energie de Fermi (eV)	Energie de gap (eV)
A	-18089,727	-3,470	0,65
B	-18089,725	-3,477	0,7
C	-18089,690	-3,487	0,7

Tableau 3.13 : Energies totale, énergie de Fermi et gap énergétique, après relaxation structurale, des systèmes CO₂-Fe-AGNR selon les orientations molécules des atomes de dioxyde de carbone.

L'énergie de gap est presque de 0,7 eV pour tous les cas. Mais avec son énergie totale la plus basse, la structure B représente la structure la plus stable.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié et analysé la structure et les propriétés électroniques du système capable de détecter de petites molécules de gaz toxiques. Nous avons étudié précisément les effets du dopage, en utilisant des métaux de transition, et une structure en nanorubans en forme de fauteuil (armchair) avec des bords passivés en hydrogène. Après dopage, le système Fe-AGNR reste non polarisé. Aussi après l'adsorption des molécules de CO et de CO₂ il n'y a pas de polarisation. On constate que l'adsorption de molécules de gaz toxiques telles que CO, CO₂ sur Fe est plus stable que sur l'AGNR d'origine [49].

Chapitre 4

**« Propriétés du transport
électronique de l'adsorption des
molécules de gaz CO et CO₂ »**

4.1 Introduction

Parmi les métaux de transition, l'atome de Fe a attiré une grande attention [50]. En effet, il a été montré que les nanorubans de graphène sont plus sensibles à l'adsorption de la molécule de CO₂, quand ils sont dopés avec Fe, en substitution plutôt qu'en adsorption [51]. Cela rend définitivement le dopage en Fe de graphène un bon candidat pour la conception d'un capteur de gaz, comparé à d'autres matériaux [52].

Dans cette partie, on va étudier les effets de l'adsorption des molécules de gaz CO, CO₂ sur une structure plane à base de graphène. Des structures optimisées, densité d'état (DOS), densité d'état projetée (PDOS) sont présentées pour les différents cas de figures. Afin de confirmer les analyses, on tracera également les courbes de la densité d'état locale (LDOS). Pour étudier le transport électronique du Graphène Nanoruban de type Armchair, dopé, par substitution, avec un seul atome de Fe (Fe-AGNRs), lors de l'adsorption d'une molécule de gaz, on explore les phénomènes de transmission et de conductance. Dans cette étude, on a utilisé la DFT dans la combinaison avec le formalisme de la fonction de Green non-équilibrée [53-54]. Les structures considérées consistent à fabriquer deux électrodes car ce type de structures combine la grande mobilité des dispositifs d'électrodes en graphène [55].

Une étude détaillée est aussi effectuée, sur l'influence de l'adsorption des molécules de gaz, sur les propriétés électroniques de la structure Fe-AGNR, passivée avec les atomes hydrogène sur un seul bord. Ensuite, on a comparé les variations de ces propriétés entre les molécules mono et dioxyde de carbone. La conductance est calculée en utilisant le formalisme de Landauer qui donne la conductance du système en relation directe avec les électrodes et le coefficient de transmission électronique. Les résultats trouvés seront utiles pour concevoir un capteur de gaz, à base de graphène, le plus sensible possible aux molécules CO et CO₂.

4.2 Données théorique du calcul

Les résultats présentés dans ce travail sont basés sur les premiers principes de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la technique ab initio avec le programme de calcul SIESTA [56]. Tous les calculs sont effectués dans l'approximation de gradient généralisée (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof [57]. On a utilisé le pseudopotentiel relativiste non conservateur de norme proposée par Trouillier-Martin [58] et une base à double polarisation zêta (DZP) pour tous les types d'atomes.

L'énergie de coupure de la grille en espace réel utilisée pour la densité électronique (et ainsi de suite pour les potentiels de Hartree et de l'échange-corrélation) est de 400 Ry. C'est convenable à atteindre un seuil de force de 10^{-2} eV / Å pour les relaxations atomiques. Une zone de Brillouin échantillonnée avec un point k centré de la grille $1 \times 16 \times 1$ est utilisée pour les calculs.

4.2.1 Construction des électrodes

Avant de simuler les propriétés du transport du système, on doit construire des électrodes. Pour concevoir ces dernières, on prolonge le dispositif, de façon périodique, de deux cellules, une à gauche et l'autre à droite. Cela nous permet, d'un côté, de diminuer les ondulations. Et de l'autre côté, pour pouvoir construire ces électrodes sur les deux cotés sans que celles-ci influencent le dopant et l'absorption des molécules de gaz. Ensuite, on relaxe la nouvelle structure de 300 atomes.

Néanmoins, la construction des électrodes doit respecter une seule condition : le rayon de coupure doit être inférieur au largeur de l'électrode. Dans notre cas, nous prenons une seule rangée de cellule et nous étudions la transmission électronique en fonction de l'énergie ainsi que la densité d'état du système.

4.2.2 Formule de Landauer

Nous présentons les notions du formalisme de Landauer qui est à la base de l'étude du transport électronique, pour lequel les grandeurs pertinentes sont la conductance électrique et la transmission électronique. Le principe de Landauer consiste à décrire la conductance d'un système comme un coefficient de la transmission. Pour cela, on doit modéliser le dispositif qui permet de mesurer la conductance d'un circuit quantique.

Dans le cas du transport des électrons à des basses tensions, par rapport à l'énergie de Fermi, on peut considérer l'hypothèse que la probabilité de transmission est indépendante de l'énergie. Dans la limite des basses températures, les intégrales peuvent être calculées aisément. Dans la géométrie de Landauer, un conducteur est relié à deux électrodes avec un canal de conduction unique. Dans ces conditions, et à basse température, la conductance du système s'écrit sous la forme suivante:

$$G = \frac{2e^2}{h} T \quad (4.1)$$

Cette relation est connue sous le nom de Formule de Landauer [59].

Un quantum de conductance $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ peut ainsi être isolé. Cette relation peut être généralisée à plusieurs électrodes de conduction.

La formule de Landauer donne une interprétation physique simple de la conductance comme un coefficient de transmission, à travers une barrière de potentiel. Pour une transmission totale de la barrière c.à.d. $T = 1$, la conductance est une quantité universelle, qui s'exprime comme le rapport de deux constantes universelles : la charge d'électron, e , et de la constante de Planck, h .

4.3 Propriétés atomiques et structurales

Les structures stables du Fe-AGNR avec les différentes molécules adsorbées sont données par la Figure (4. 1). La structure bidimensionnelle du graphène nanorubans présentent de légères ondulations lorsqu'un atome de carbone est substitué par un atome de fer. Ces déformations du plan du graphène peuvent être attribuées au grand rayon atomique de l'atome de fer qui dépasse le plan formé par les atomes de carbone et déforme ainsi sa surface, sur une longue distance. Les grandes dimensions de Fe a réduit les distances interatomiques avec les atomes de carbone les plus proches, ce qui rend les liaisons fortes et pousse ainsi l'atome de fer hors du plan de la structure, tirant avec lui toute la structure et la déformer. Par contre, les molécules de gaz adsorbées sur l'atome de Fe n'affectent pas cette ondulation lorsqu'elles sont adsorbées et la structure atomique reste presque la même.

La structure de base correspond à une cellule de graphène nanoruban, composée de 120 atomes, passivées avec de l'hydrogène. Cette structure est dopée, au milieu, par substitution d'un atome de carbone par celui de Fe. Il a été constaté que l'adsorption de molécules de gaz toxiques comme CO, CO₂ est plus stable sur Fe plutôt que sur AGNR-pristine [60- 61]. Les structures de Fe-AGNR avec les molécules adsorbées sont présentées sur la figure 4.1.

La distance moyenne entre Fe et les atomes de carbone les plus proches d'AGNR est de 1,80 Å et la distance entre les atomes de Fe et le plan du graphène est de 1,68 Å comme on l'a trouvé dans Référence 22. L'énergie de formation du Fe-AGNR obtenue est 6,74 eV. Cette valeur, proche de 7,5 eV déjà trouvée, est en bon accord avec l'étude précédente déjà publiée [61].

Comme il est décrit dans la section suivante, l'atome de Fe en substitution modifie les propriétés électroniques et il s'est avéré plus sensible à l'adsorption des molécules de gaz [55, 62-64].

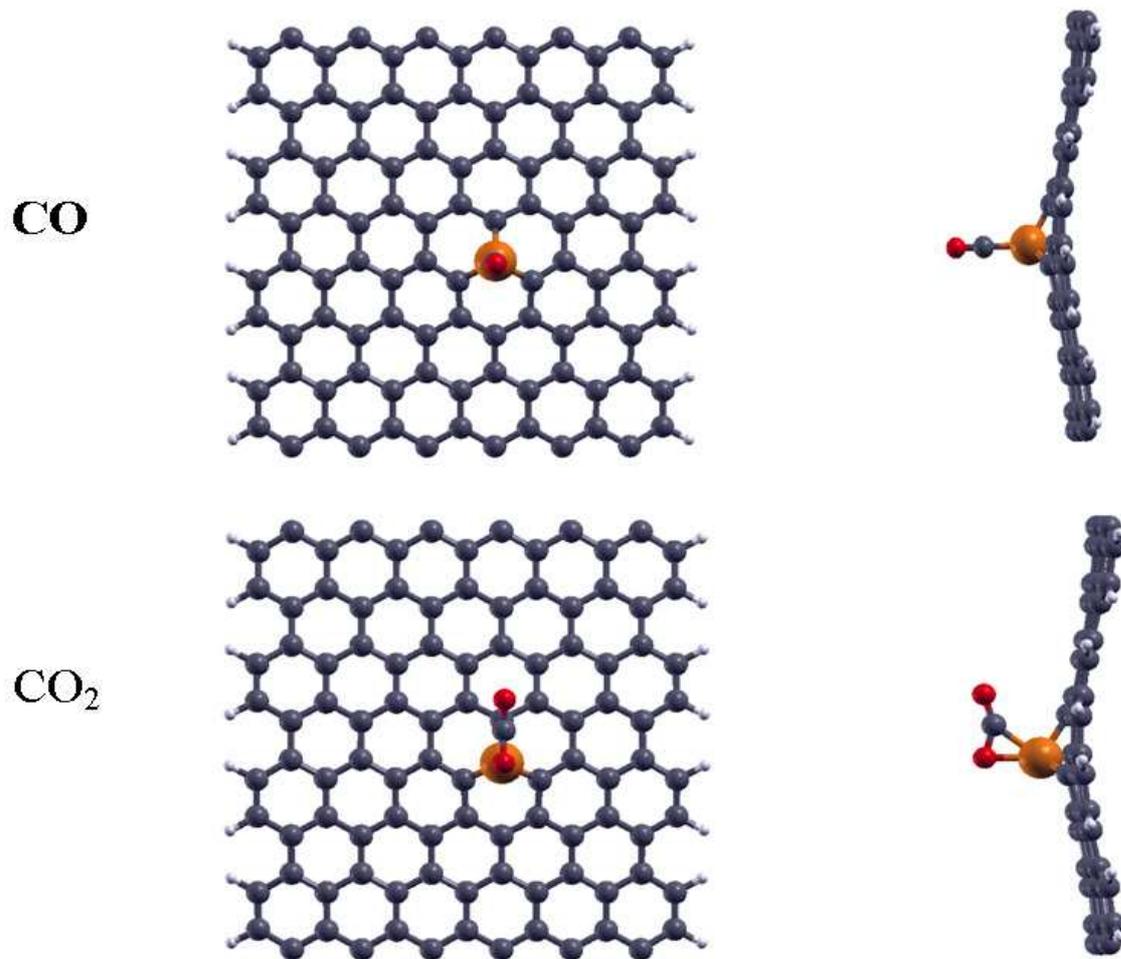


Figure 4. 1 : Représentation moléculaire des molécules de gaz CO, CO₂, adsorbées sur la surface plane du système Fe-AGNR.

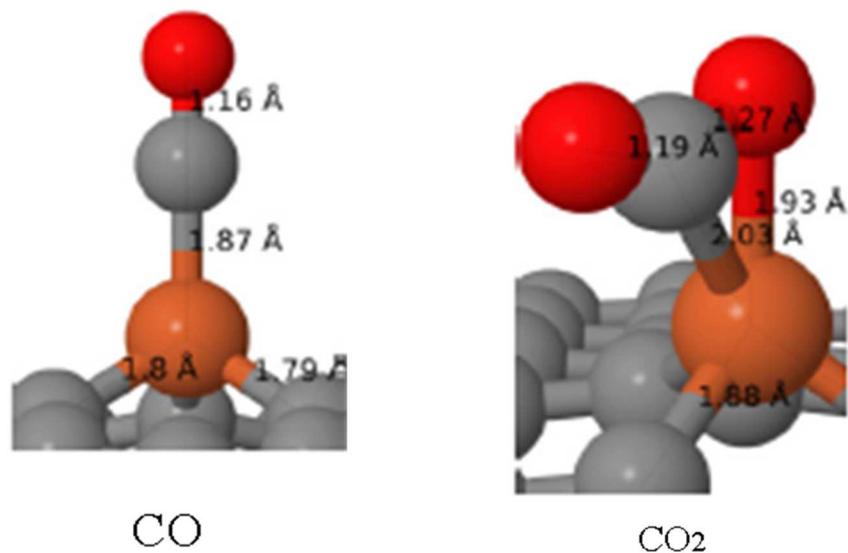


Figure 4.2: Représentation des orientations moléculaires des molécules de gaz avec les distances atomiques. (Préciser les atomes avec couleurs)

Sur la figure 4.2, on représente les longueurs des liaisons interatomiques des molécules CO, CO₂, posées sur l'atome de Fe. Les dimensions totales par rapport au plan du graphène sont : $x = 35 \text{ \AA}$, $y = 17,04 \text{ \AA}$ et $z = 25 \text{ \AA}$

4.4 Propriétés électroniques

Les énergies d'adsorption (calculées avec l'équation 3.2) pour les quatre molécules de gaz CO, CO₂, sont respectivement : -2,4 eV, -1,3 eV. La valeur trouvée pour CO₂ est conforme à -1,0 eV mesurée dans la Réf. 61. Comparativement à l'adsorption directe sur graphène (sans dopant), on constate qu'elle est plus stable lorsque les molécules sont adsorbées au sommet de l'atome de Fe. En effet, dans la Réf. 37, ils ont trouvé les énergies l'adsorption suivantes : $E_{ad}(\text{CO}) = 1,34 \text{ eV}$, $E_{ad}(\text{CO}_2) = -0,31 \text{ eV}$. Une observation similaire a été faite pour le formaldéhyde sur graphène dopé Fe [63]. L'énergie de formation de l'atome de fer est de 6,74 eV, la structure de Fe-AGNR reste stable est sensible à la détection des molécules de gaz citées précédemment.

Voici un tableau résumant les énergies totales, d'adsorption, l'énergie de Fermi ainsi que la polarisation de spin des différentes molécules de gaz étudiées :

Molécules	CO-Fe-AGNR	CO ₂ -Fe-AGNR
E_{adsorption} (eV)	-2,39625	-1,31084
E_{totale} (eV)	-17654,822	-18089,727
E_{Fermi} (eV)	-3.401	-3.470
Polarisation de spin	Non	Non

Tableau 4.1 : Energies et polarisation de spin des systèmes Gaz-Fe-AGNR

La figure 4.3 présente la structure de bandes, la densité d'états (DOS) et la densité d'états projetée (PDOS) d'AGNR-pristine (sans défaut) et de Fe-AGNR. La PDOS est donnée pour les orbitales prédominantes, c'est-à-dire, les orbitales d de l'atome de fer et les orbitales p de carbone. Pour Fe-AGNR, nous n'observons aucune polarisation de spin contrairement à d'autres dopants déjà étudiés comme Ag [47] ou Au [43]. Le nanoruban de graphène de type armchair, considéré dans notre travail, a un comportement semi-conducteur avec un écart de gap énergétique d'environ 0,91 eV. Lorsqu'un atome de carbone est remplacé par un atome de

Fe, la bande interdite chute à 0,36 eV. Cependant, cet écart énergétique est dû à l'apparition de 3 bandes à faible dispersion juste en dessous et au-dessus du niveau de Fermi.

Ces bandes peuvent être considérées comme des bandes d'impuretés, c'est-à-dire des bandes induites par le dopant étant donné que la PDOS des orbitales d de Fe présente clairement un poids prédominant. Cela suggère une localisation des états propres correspondants. Il convient de noter que ces bandes ne sont pas impliquées dans le transport et ne conduisent pas à des canaux de conduction lorsqu'on considère un atome de Fe isolé dans le Formalisme de Landauer.

Pour la structure de Fe-AGNR, les bandes au-dessus des bandes d'impuretés, dans la partie conduction, sont uniquement dus aux atomes de carbone, l'apport de l'atome Fe dans la PDOS et la DOS est négligeable, vu qu'il n'y a un seul atome de Fe. Ces bandes sont équivalentes aux bandes natives d'AGNR.

Dans la région de Valence, le même comportement est observé pour les bandes inférieures à l'énergie - 0,4 eV, qui sont équivalentes à celles observées pour AGNR-pristine. Cependant, un poids significatif de l'atome de Fe apparaît dans la PDOS comme dans la DOS. Ceci est lié à une grande hybridation entre l'atome de Fe et les atomes de carbone voisins, avec une liaison forte, impliquant les orbitales 3d et 4s de Fe et les orbitales 2s et 2p des atomes de carbones [52, 65].

Les figures (4.4) et (4.5) représentent respectivement les structures de bande, la DOS et la PDOS du système Fe-AGNR avec les molécules CO ou CO₂ adsorbées sur l'atome de Fe. Plus précisément, la PDOS correspond à la projection sur les orbitales d de l'atome Fe, la projection sur les orbitales p des atomes C et la projection de la molécule de CO ou CO₂.

Pour la molécule mono-oxyde de carbone, CO, on observe des bandes presque non dispersées au bas de la bande de conduction. Pour ces bandes, le poids le plus significatif dans la DOS provient de la molécule de CO et aussi une importante contribution de l'orbitale d de l'atome de Fe. Elles correspondent réellement aux trois bandes d'impuretés observées sur les courbes de la structure de Fe-AGNR, dans Figure (4.2), qui sont décalés à une énergie plus élevée dans la CB, lorsque la molécule de CO est adsorbée.

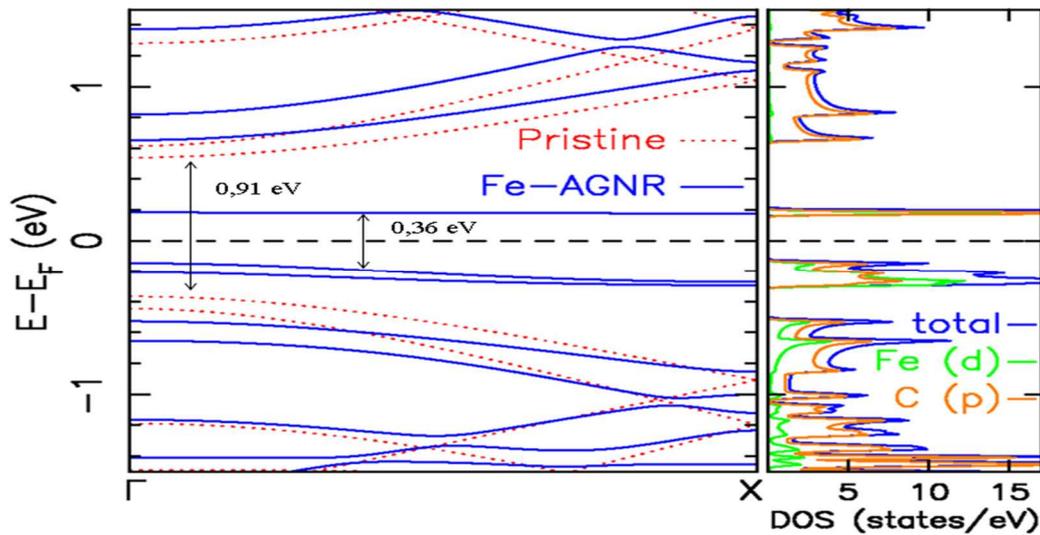


Figure 4. 3 : à gauche : structures de bandes pour AGNR-pristine (pointillés rouges) et Fe-AGNR (lignes bleues). A droite : DOS et PDOS de Fe-AGNR. La PDOS est donnée a l'orbitale d de l'atome Fe et l'orbitale p de C.

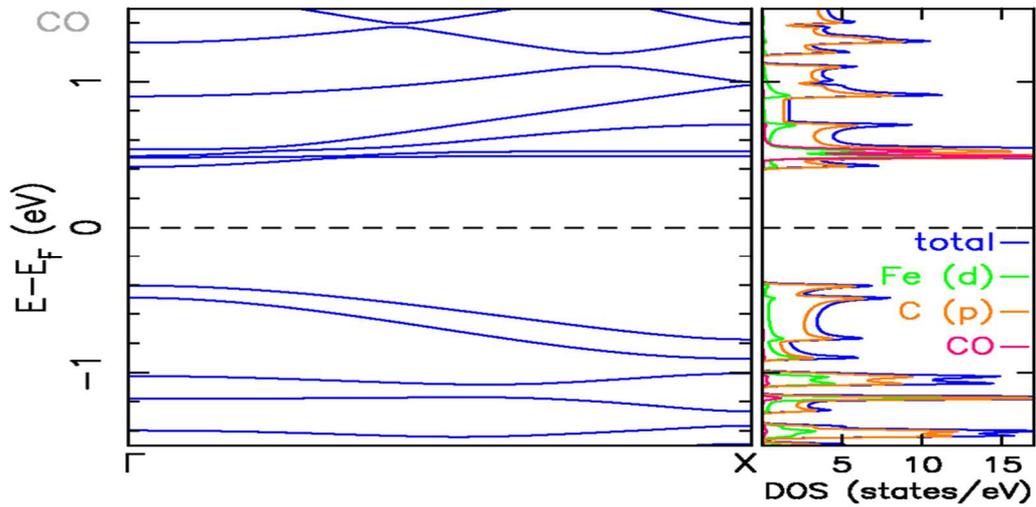


Figure 4. 4 : structure de bandes et DOS pour CO-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et CO

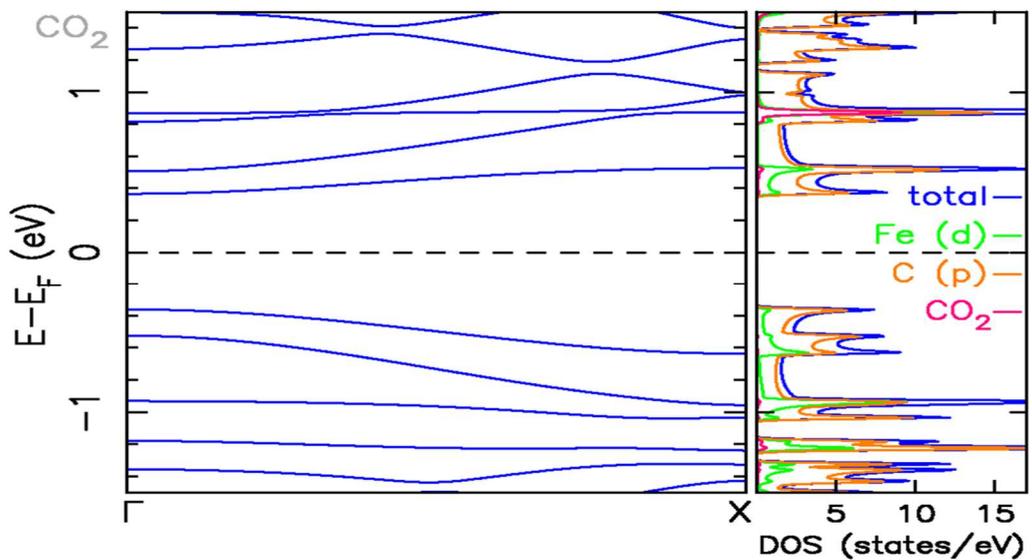


Figure 4. 5 : structure de bandes et DOS pour CO₂-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et CO₂

Pour la molécule CO₂, représentée par figure (4.5), on observe également une bande avec un poids significatif dans la PDOS de l'atome de Fe dans la région de conduction. Contrairement au cas de la molécule de CO, cette bande n'implique pas la molécule de CO₂. La bande d'impureté impliquant la molécule est observée à une énergie plus élevée dans la CB. Le sommet du VB n'est presque pas affecté par les molécules et il n'y a pas de bande d'impureté. Le poids de l'atome de Fe dans la PDOS et la DOS est un peu moins important par rapport au cas du système Fe-AGNR, c.-à-d. sans molécules de gaz.

4.5 Propriétés du transport électronique

La cellule de 300 atomes de la figure (4.6) représente la supercellule utilisée pour calculer les propriétés de transport.

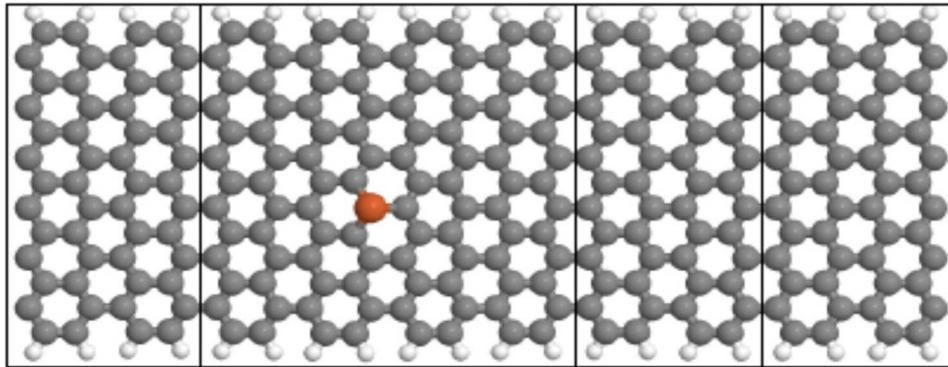


Figure 4.6 : Représentation moléculaire de la cellule Fe-AGNR utilisée pour le calcul de transport.

Dans cette partie, la motivation principale pour le système Fe-AGNR considéré, pour la détection de gaz toxiques, est lié au fait que les variations des propriétés électroniques et du transport sont améliorées lorsque les molécules sont adsorbées sur le sommet de l'atome de Fe, par rapport à adsorption directe sur les atomes de carbones [60-62, 64]. Le désordre créé par le dopage avec l'atome de Fe est plus significatif après que les molécules de gaz soient adsorbées. Les courbes de transmission et de conductance confirment le comportement.

Les propriétés du transport sont obtenues en utilisant le formalisme de Landauer combiné avec les calculs SIESTA. Dans le régime de réponse linéaire, la conductance électrique peut s'écrire:

$$G = \frac{-2e^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) \left(\frac{df}{dE} \right) dE \quad (4.1)$$

Avec : $G_0 = \frac{2e^2}{\hbar}$

Où, e : l'amplitude de la charge électronique, h : la constante de Planck, f : la distribution de Fermi et $T(E)$: la transmission dépendant de l'énergie. Dans cette expression, la constante G_0 représente le quantum de conductance.

La transmission est la dérivée de la relation de Fisher-Lee [38] :

$$T(E) = Tr[\Gamma_L G^r \Gamma_R G^a] \quad (4.2)$$

Où :

G^r et G^a : sont respectivement la fonction de Green retardée et avancée,

Γ_L : le couplage entre le fil gauche et le dispositif,

Γ_R : le couplage entre le fil droit et le dispositif.

Dans ce travail, nous considérons une structure AGNR-pristine de 60 atomes et 120 atomes pour la section du dispositif, qui contient le défaut plus la molécule adsorbée.

Les propriétés du transport de Fe-AGNR avec les molécules de gaz (CO, CO₂, NO et NO₂) adsorbées sont données sur la figure (4.7 et 4.8) et Les résultats pour AGNR-pristine et Fe-AGNR sont présentés comme des repères pour quantifier l'influence des molécules de gaz adsorbées, soit sur la bande de valence, soit sur la bande de conduction. L'idée de base, sous-jacente à ce travail, est de déclencher la variation de la conductance électrique avec ou sans les molécules adsorbées. Pour cette raison les dispositifs semi-conducteurs considérés ici devraient être en plus dopés p ou n en utilisant soit un co-dopant, soit au moyen d'un montage à effet de champ [47, 65], afin d'ajuster la concentration de porteurs de charges dans la bande de valence ou la bande de conduction.

La substitution d'un atome de carbone par un atome de fer modifie de manière significative les bandes de valence et de conduction comme indiqué dans la référence [62]. Cependant, l'influence des molécules de gaz comme CO, NO adsorbées sur la structure Fe-AGNR doivent être abordées de manière détaillée. Par rapport au cas du Fe-AGNR, l'adsorption de la molécule de CO₂ modifie la transmission au niveau des deux bandes, valence et conduction. L'amplitude de la transmission pour Fe-AGNR, au niveau de la bande de valence est significative, comparativement à celle de l'AGNR-pristine. Cependant, pour la molécule de CO₂, la transmission est complètement disparue.

Dans la bande de conduction, la situation est inversée : la valeur de la transmission est importante. Pour autant, sans la molécule, la transmission est nulle, et avec la molécule, cela devient significatif. Cela prouve clairement que la structure Fe-AGNR peut jouer un rôle crucial pour la détection des molécules de CO_2 . L'influence de la molécule de CO n'est perceptible que dans la BV. En effet, lors de l'adsorption de la molécule de CO, la transmission reste importante en comparaison avec le système Fe-AGNR. De plus, tout en haut de BV, la transmission est beaucoup plus importante avec ou sans la molécule de CO. Au niveau de la bande de conduction, figure (4.8), la molécule de CO n'a aucune influence et la conductance reste nulle avec ou sans la molécule. L'influence de la molécule de CO est très similaire à la celui observé avec celle de CO_2 .

La conductance est un peu plus grande dans bande de valence, ce qui pourrait être un moyen de différencier les deux molécules. Cependant, ces variations sont pour la plupart attribuées à la conductance, à température ambiante. Pour NO_2 , la variation observée de la conductance est plus petite. Cependant, on observe une différence entre les deux spins qui peut être un paramètre indiquant la présence des molécules NO, en estimant la différence entre les conductances des deux spins.

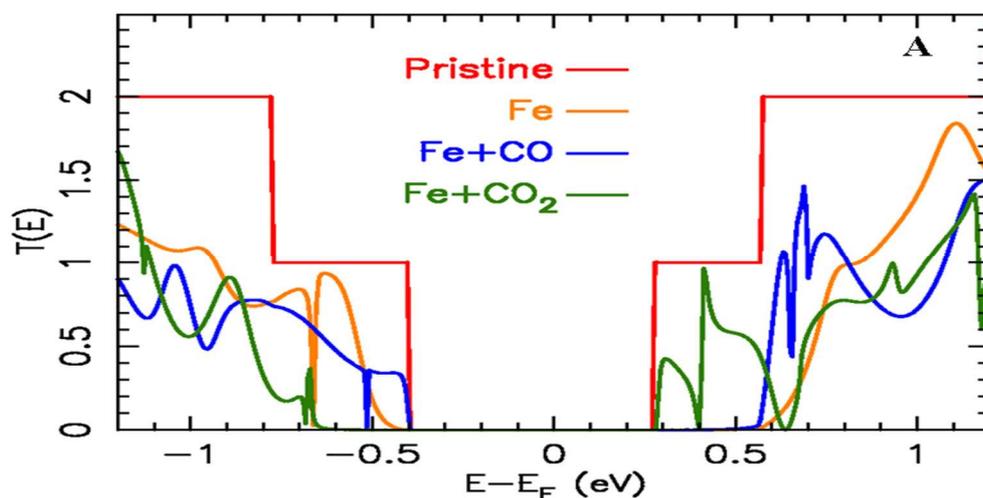


Figure 4. 7 : Transmission électronique en fonction de l'énergie pour AGNR-pristine, Fe-AGNR et Fe-AGNR avec les quatre molécules adsorbées sur l'atome de Fe. A : la transmission pour les molécules CO et CO_2 .

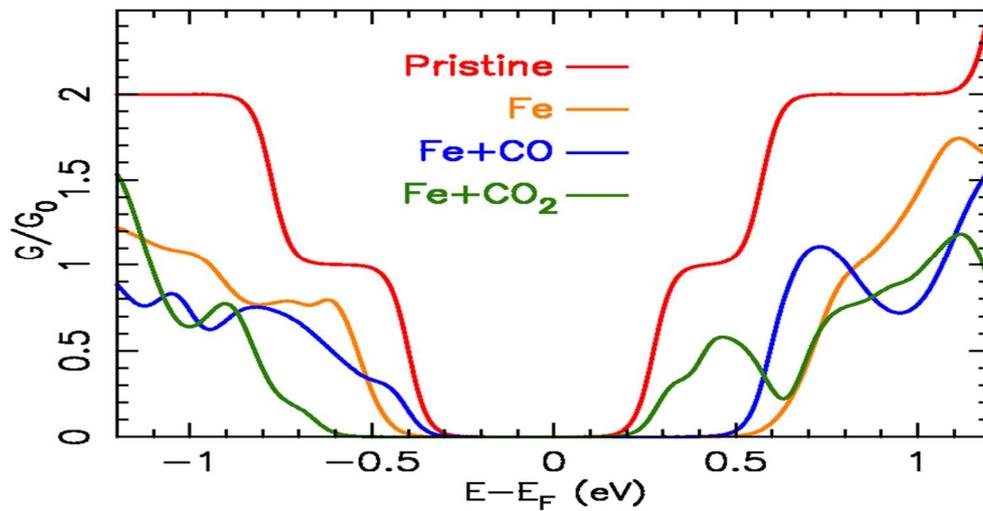


Figure 4. 8 : conductance électrique en fonction de l'énergie pour AGNR-pristine, Fe-AGNR et Fe-AGNR avec les molécules CO, CO₂, adsorbées sur l'atome de Fe. A : la conductance pour les molécules CO et CO₂.

La conductance est donnée comme fraction du quantum G_0 , elle est calculée à la température 300 K. Pour mieux comprendre les propriétés de transport et conforté les analyses déjà données pour les structure de bande et la DOS, on a tracé les courbes de LDOS.

4.6 Conclusion

Les techniques possibles de détection de gaz toxiques à l'aide d'une structure à base de graphène nanoruban, dopée avec Fe, sont présentées et l'influence de l'adsorption des molécules de gaz sur les propriétés électroniques et de transport sont discutées. Le désordre crée par le dopage, avec l'atome de Fe, est plus significatif après que les petites molécules de gaz soient adsorbées. On a observé que Fe-AGNR est un très bon candidat pour la détection de gaz, compte tenu de la grande sensibilité des propriétés électroniques à l'adsorption de ces molécules. Pour les CO₂ et CO, la mesure de la conductance au niveau de la bande de conduction semble une méthode prometteuse pour détecter ces molécules et la mesure de la conductance à la bande de valence pourrait être un bon moyen de différencier les deux molécules en considérant que le monoxyde de carbone conduit à une conductance plus élevée.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales et électroniques d'AGNR-pristine, Fe-AGNR, Au-AGNR et Ag-AGNR en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Une approche des pseudopotentiels est implémentée dans le code SIESTA. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le changement obtenu dans la transmission et la conductance électronique après le phénomène d'adsorption est un indicateur important pour le développement des capteurs de gaz à base des nanorubans de graphène.

Nos résultats obtenus ont montré que :

- ✓ La structure Fe-AGNR est la plus stable et la plus sensible à l'attachement des molécules CO, CO₂.
- ✓ L'influence de dopage par substitution sur les propriétés électroniques de la structure de base est considérable pour les trois métaux de transition, Fe, Ag et Au.
- ✓ Le désordre crée par le dopage avec l'atome de Fe est plus significatif après que les petites molécules de gaz soient adsorbées.
- ✓ L'adsorption des molécules CO et CO₂, change les propriétés des bandes de valence et de conduction.
- ✓ L'adsorption des petites molécules de gaz toxiques (CO, CO₂) est plus stable sur l'atome de Fe plutôt que sur l'AGNR pristine, Au-AGNR et Ag-AGNR.
- ✓ Le CO conduit à une conductance plus élevée que CO₂.

Perspectives

Une étude sur le désordre électronique et le dopage sur les bords peut donner des résultats plus importants.

L'utilisation du graphène et du graphène nanoruban pour d'autres capteurs est également conseillé pour la détection des gradients de température pour contrôler les changements climatique.

Références bibliographiques

- [1] Ch. Deng, « L'influence de l'irradiation sur les propriétés structurales et transport du Graphène », thèse de doctorat, Université de Paris, 2015.
- [2] F. Baghdadi, « Etude de graphène et de GrFET », Mémoire de fin d'étude Master Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2015.
- [3] <https://www.google.com/www.iitbmonash.org%2Fresearch-stories-archives>
- [4] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoslov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphène. Rev. Mod. Phys., 81, 109 JAN–MARS, 2009.
- [5] W. Aggoune, « Etude par simulation numérique des propriétés électroniques du graphène et du silicene » Mémoire de fin d'étude Master, université de A. Mira de Bejaia, 2013.
- [6] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-carbone-3873/>.
- [7] F. Lapointe, « Propriétés optiques dans l'infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène » thèse de doctorat, université de Montréal, 2014.
- [8] <https://tpe366.wordpress.com/appllications/>.
- [9] Poumirol Jean-Mariel, « étude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétique intense », Thèse de doctorat Université de Toulouse, 22 juillet 2011.
- [10] Journal of Nanoscience and Nanoengineering Vol.1, N°2, 2015, pp.66-73..
- [11] Saffer Zohra, « étude avec code siesta des propriétés électroniques des nanorubans de carbone en fonction de la largeur ». Mémoire de fin d'étude de Master université de Bejaia, 2018.
- [12] Physical Review “Effect of zigzag and armchair edges on the electronic transport in single-layer and bilayer graphène nanorubbons with defects” B 88, 125409(2013).
- [13] <https://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/physique-nanorubans-graphene-font-pas-plus-vers-electronique-futur-25447/#>.
- [14] Aymen Abdelghani « Capteur de gaz hyperfréquence à base de nanotubes de carbone imprimé par technologie jet d'encre. » Thèse de doctorat université de Limoges, 2018.
- [15] Boutheina Ghaddab : « Développement d'un capteur de gaz à base de couche hybride dioxyde d'étain/nanotubes de carbone ». Thèse de doctorat Université de Franche-Comté, 2012.
- [16] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049, 1926.
- [17] Born and Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev. 84, 457, 1927.
- [18] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc., 24: 89, 1928.
- [19] R. Missoum, « Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés de Zintl », Univ Ferhat Abbas de Sétif, 2020.

Références bibliographiques

- [20] V. Fock. *Z. Phys.*, 61:126, 1930.
- [21] K. Ladji « Effet d'ajout d'un atome de phosphore sur les propriétés magnétiques et géométriques des petits agrégats de Nickel », Mém. Master, UAMOB, 2019.
- [22] S.BENAMARA, Mém Magister, UMMTO ,2008.
- [23] J.C.Slater, *Phys.Rev.*81, 385, 1930.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864, 1964.
- [25] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133, 1965.
- [26] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 103, 1793, 2003.
- [27] S.Chabbal. Thèse de doctorat, université de Toulouse 2010.
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864, 1964.
- [29] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133, 1965.
- [30] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [31] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [32] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, May 1981.
- [33] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, 8822 (1986).
- [34] C. Escure, Thèse de doctorat, Université Toulouse III, 2010.
- [35] E. Fermi, *Il Nuovo Cimento* 11, 157, 1934.
- [36] M. Omar, Thèse de doctorat, université UMMTO. 7/11/2019.
- [37] D. R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494, 1981.
- [38] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892-7895, 1990.
- [39] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. *Phys. Rev B*. 54. 1703, 1996.
- [40] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. *Phys. Rev. B*, 58:3641, 1998.
- [41] P. Ordejon, E. Artacho and J.M. SOLER, *Phys.Rev.B (Rapid Comm)* 53, 1996, 10441-10443.
- [42] J.M.SOLER, E.Artacho, J.D.Gale, A.Garcia, J.Junquera, P.Ordijon, and D.
- [43] José.M.Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto Garcia, Javier Junquera, Pablo Ordejon and Daniel Sanchez-Portal, the SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys.condens.Matter* 142745-2779,2002.
- [44] Y. Zhang *Nonotechn* 20, 2009, F. Banhart, *ACS Nano* 5. 26 2011, N. Tit, *Appl. Surf. Sci.* 34, 219, 2017

Références bibliographiques

- [45] Florian Banhart, Jani Kotakoski, and Arkady V. Krasheninnikov structural defects in graphène. *ACS Nano*, 5, Jan 2011.
- [46] L. Benchallal, S. Haffad, L. Lamiri, F. Boubnider, H. Zitoune, B. Kahoudji, and M. Samah. Theoretical study of Ag doping induced vacancies defects in armchair graphène. *Physica B: condensed Matter*, 538:150-153, 2018.
- [47] Tang, sensors and actuators B211, 227, 2015, D Durbin, *J PHY ET CHIM C115* 808, 2011.
- [48] Berdiyrov, *AIP advance* 6, 125102, 2016
- [49] A.W. Robertson, B. Montanari, K. He, J. Kim, C.S. Allen, Y.A. Wu, J. Neethling, N. Harrison, A.I. Kirkland, J.H. Warner. Dynamics of single Fe Atoms in Graphène vacancies. *NanoLetters*, 13(4):1468-1475, 2013.
- [50] G.R. Berdiyrov, H. Abdullah, M. Al Ezzi, G.V. Rakhmatul laeva, H. Bahlouli, and N. Tit. CO₂ adsorption on Fe-doped graphène nanorubbons: First principles electronic transport calculations. *AIP Advances*, 6(12):125102, 2016.
- [51] F.W.N. Silva, A.L.M.T Costa, Lei Liu and E B Barros. Intense conductivity suppression by edge defects in zigzag MoS₂ and WSe₂ nanorubbons: a density functional based tight-binding study. *Nanotechnology*, 27(18):185203, 2016.
- [52] S. Golafrooz Shahri, M.R. Roknabadi, N. Shahtamasebi, and M. Behdani. Ab-initio investigation of spin-dependent transport properties in Fe-doped armchair graphyne nanorubbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 420/56-61, 2016.
- [53] Daniel S. Fisher and Patrick A. Lee. Relation between conductivity and transmission matrix. *Phys. Rev. B*, 23:6851-61, 2016. Jun 1981.
- [54] L. Benchallal, S. Haffad, F. Boubenider, L. Lamiri, H. Zitoune, B. Kahouadji, and M. Samah. Ab initio study of iron atom vacancies in armchair graphene nanoribbons. *Solid State Communications*, 276:9 – 13, 2018.
- [55] Miao Zhou, Yun-Hao Lu, Yong-Qing Cai, Chun Zhang, and Yuan-Ping Feng. Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphène: a search for high-performance graphène-based catalysts and gas sensors. *Nanotechnology*, 22(38):385502, Aug 2011.
- [56] G.R. Berdiyrov, H. Abdullah, M. Al Ezzi, G.V. Rakhmatullaeva, H. Bahlouli, and N. Tit. CO₂ adsorption on Fe-doped graphène nanorubbons: First principles electronic transport calculations. *AIP Advances*, 6(12):125102, 2016.
- [57] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto Garcia, Javier Junquera, Pablo Ordéjon, and Daniel Sanchez-portal. The siesta method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys: Condens. Matter*, 14:2745-2779, 2002.
- [58] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev* 1, 223 (1957). 1, 6, 10, 119, 8.
- [59] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865-3868, 1996.

Références bibliographiques

- [60] N.Troullier and José Luis Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43:1993-2006.
- [61] J. Liu, Z.H. Zhang, X.Q. Deng, Z.Q. Fan, and G.P. Tang. Electronic structures and transport properties of armchair graphène nanorubbons by ordered doping. *Organic Electronics*, 18:135- 142, 2015.
- [62] W Othman, M Fahed, S Hatim, A Sherazi, G Berdiyrov, and N Tit. Adsorption of CO₂ on Fe-doped graphène nanoribbons: Investigation of transport properties. *Journal of Physics: Conference Series*, 869:012041, Jul 2017.
- [63] Bing Huang, Zuanyi Li, Zhirong Liu, Gang Zhou, Shaogang Hao, Jian Wu, Bing-Lin Gu, and Wenhui Duan. Adsorption of gas molecules on Graphène nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(35):13442-13446, 2008.
- [64] R. C. Longo, J. Carrete, and L. J. Gallego. Magnetism of substitutional Fe impurities in graphène nanoribbons. *The Journal of Chemical Physics*, 134(2):024704, 2011.

Résumé

La conception et l'amélioration des capteurs de gaz à base de graphène sont devenues une préoccupation de beaucoup de laboratoires. Le dopage des plans du graphène nanoruban (GNR) fait varier de manière importante les propriétés de celui-ci. Le dopage avec des métaux de transition crée un désordre électronique qui permet d'améliorer la transmission électronique, l'atome de Fe a attiré une grande attention. En effet, il a été montré que les nanorubans de graphène sont plus sensibles à l'adsorption de la molécule de CO₂, quand ils sont dopés avec Fe, en substitution plutôt qu'en adsorption. Cela rend définitivement le dopage en Fe de graphène un bon candidat pour la conception d'un capteur de gaz, comparé à d'autres matériaux. L'adsorption des molécules CO et CO₂, change les propriétés des bandes de valence et de conduction. Ainsi que les molécules de gaz toxiques (CO, CO₂) est plus stable sur l'atome de Fe plutôt que sur l'AGNR pristine, Au-AGNR et Ag-AGNR. Mais le CO conduit à une conductance plus élevée que CO₂.

Mots clés : GNR, dopage, métaux de transition, adsorption, capteurs de gaz.

المخلص

أصبح تصميم وتحسين المستشعرات الغاز القائمة على الجرافين مصدر اهتمام للعديد من المختبرات. إن تطعيم سطح الجرافين النانوي يغير بشكل كبير في خصائصه، وتطعيم بالمعادن الانتقالية في الجرافين النانوريبو يؤدي إلى اضطراب إلكتروني مما يحسن الإرسال الإلكتروني. وقد جذبت ذرة الحديد اهتماما كبيرا. في الواقع، لقد ثبت أن الجرافان نانوريبو أكثر حساسية لإمتصاص جزيئ ثاني أكسيد الكربون، عندما يتم تطعيمها بالحديد كبديل بدل من الإمتزاز. هذا بتأكيد يجعل الجرافان المطعم بالحديد مرشحا جيدا لتصميم مستشعر الغاز، مقارنة بالمواد الأخرى. يؤدي إمتصاص جزيئات أحادي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد الكربون إلى تغير خصائص نطاقات التكافؤ والتوصيل. بالإضافة إلى جزيئات الغازات السامة أحادي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد الكربون أكثر إستقرار على ذرة الحديد بدل لكن يؤدي أحادي أكسيد الكربون من Ag-AGNR و Au-AGNR البكر، إلى توصيل أعلى من ثاني أكسيد الكربون

الكلمات المفتاحية: الجرافان نانوريبو , التطعيم, المعادن الإنتقالية, الامتزاز, مستشعرات الغاز

Abstract

The design and improvement of graphene-based gas sensors has become a concern of many laboratories. The doping of the planes of the graphene Nano strip (GNR) significantly varies its properties. Doping with transition metals creates an electronic disorder that improves electronic transmission; the Fe atom has attracted much attention. Indeed, it has been shown that graphene nanoribbons are more sensitive to the adsorption of the CO₂ molecule, when they are doped with Fe, in substitution rather than in adsorption. This definitely makes the Fe doping of graphene a good candidate for the design of a gas sensor, compared to other materials. The adsorption of CO and CO₂ molecules changes the properties of the valence and conduction bands. As well as toxic gas molecules (CO, CO₂) is more stable on the Fe atom rather than on AGNR pristine, Au-AGNR and Ag-AGNR. But CO leads to a higher conductance than CO₂.

Keywords: GNR, doping, transition metals, adsorption, gas sensors.