

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA -

FACULTÉ DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUÉS



## 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

Etude ab-initio d'une structure de graphène nanoruban dopée  
pour la détection des petites molécules de gaz : application à  
NO et NO<sub>2</sub>.

Réalisé par :

**KAMEL Imane**

**HAMADACHE Célia**

**Devant le jury composé de :**

M<sup>dme</sup> ADALLA

UAMOB

Président

ZITOUNE.H

UAMOB

Rapporteur

BENAMARA.S

UAMOB

Examineur

CHIBANI.M

UAMOB

Examineur

2021/2022



# Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre promoteur M.Hachemi Zitoune pour sa confiance, ses remarques, ses orientations et ses précieux conseils. Ainsi que les membres du jurys M.Chibani Moussa, M.Benamara Salem et M<sup>me</sup> Adalla, comme président, d'avoir accepté d'examiner et juger ce travail.*

*A nos familles qui par leurs prières et leurs encouragements, on a pu surmonter tous les obstacles*

*Nous remercions aussi nos amis pour leurs soutiens et les moments agréables qu'on a partagé ensemble, durant notre cursus.*

*Nous exprimons enfin nos vifs remerciements à tous nos enseignants de département physique.*



# *Dédicace*

*A ma très chère mère*

*Quoi que je fasse ou je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit.*

*Ton affection me couvre, ta brillance me guide et ta présence à mes cotés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

*A mon très cher père*

*Tu a toujours été à mes cotés pour soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.*

*A mes très chers frères Mohamed et mon petit prince Abd Allah et ma sœur ma source de joie Maria.*

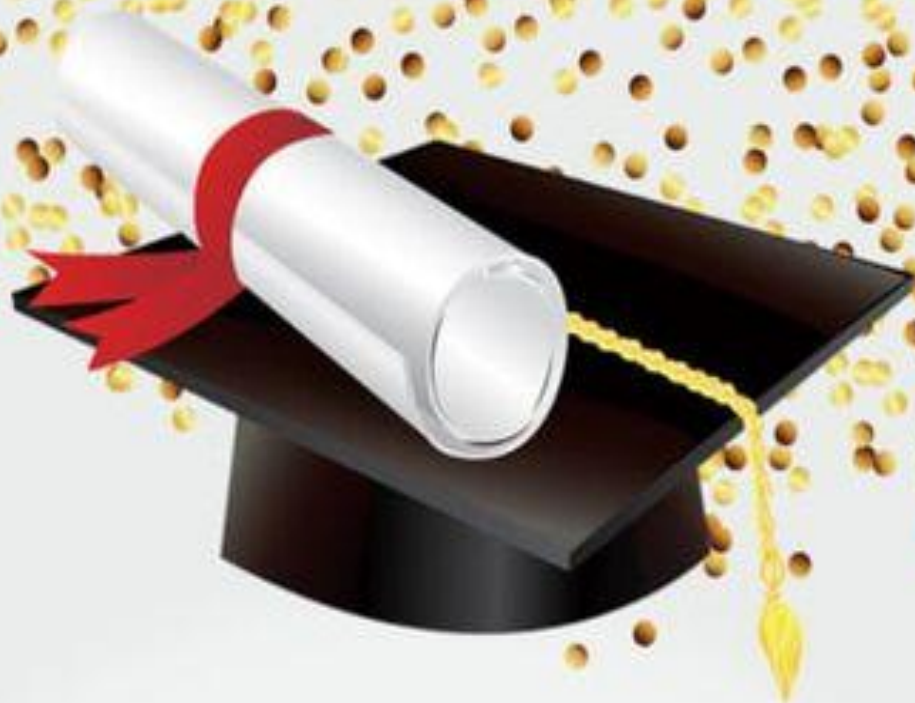
*A mes grands-parents.*

*A ma chère binôme Hamadache Célia et sa petite princesse Mayssa.*

*A tous mes amis du groupe physique des matériaux.*

## *K.IMANE*





*Je dédie ce travail*

*A la mémoire de mon père ; que Dieu l'accueille en son vaste paradis.  
A ma maman qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*A mes sœurs, mon frère et toute ma famille.*

*Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A mon mari*

*Qui m'a toujours encouragé, incité à faire de mon mieux, ton soutien m'a permis  
de réaliser le rêve tant attendu.*

*A ma petite princesse Mayssa*

*Ma raison de vivre, merci de rendre mes journées maussades plus lumineuses.*

*H. Célia*



# SOMMAIRE

- I. Sommaire
- II. Liste de figures
- III. Liste de tableaux

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

Références

## **Chapitre I : « Généralités et propriétés du graphène et du graphène nanoruban »**

I.1 Introduction .....	5
I.2 Le graphène .....	5
I.2.1 Production du graphène .....	6
I.2.2 Propriétés du graphène .....	7
I.2.3 Applications de graphène .....	9
I.2.4 Avantages et inconvénients .....	9
I.3 Graphène nanoruban .....	10
I.3.1 Types de graphène .....	11
I.3.2 Production des GNR <sub>s</sub> .....	12
I.3.3 Propriétés des GNRs .....	12
I.3.4 Dopage dans l'AGNR <sub>s</sub> .....	15
I.4 Conclusion .....	16
Références .....	17

## **Chapitre II : « Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité »**

II.1 Introduction et généralités .....	21
II.1.1 Equation de Schrödinger.....	22
II.1.2 Système à N particules.....	23

II.2 Approximations .....	23
II.2.1 Approximations de Born-Oppenheimer .....	23
II.2.2 Approximation de Hartree .....	24
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock .....	25
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	26
II.3.1 Approche de Thomas et Fermi .....	27
II.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	28
II.3.3 Equations de Kohn et Sham .....	29
II.4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation .....	30
II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA) .....	30
II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	31
II.5 SIESTA .....	32
II.5.1 pseudo-potentiel .....	32
II.5.2 Le code SIESTA .....	34
II.5.3 Exécution de code SIESTA .....	35
II.5.4 Les pseudo-potentiels dans SIESTA .....	36
II.6 Conclusion .....	37
Références bibliographe .....	38
<b>Chapitre III « Modélisation d'une structure de base pour un détecteur de gaz »</b>	
III.1 Introduction .....	42
III.2 Structure AGNR pristine et AGNR dopée par le métal de transition (Fe) .....	42
III.3 Les énergies et la densité d'état .....	42
III.3.1 Les énergies .....	42
III.3.2 La densité d'état (Density Of the Site, DOS) .....	44
III.4 Propriétés électroniques et structurales d'AGNR-pristine .....	45
III.5 Graphène nanoruban dopée avec l'atome Fe .....	46

III.5.1 Propriétés structurales et électronique .....	46
III.5.2 Etude comparative entre l'AGNR pristine et l'AGNR dopé en Fe.	46
III.6 Relaxation du système NO-Fe-AGNR.....	47
III.6 Propriétés structurales et électroniques de NO <sub>2</sub> -Fe-AGNR, après Relaxation .....	52
III.7 Conclusion .....	55
Références bibliographiques .....	56
<b>Chapitre IV</b> « Propriétés du transport électronique de l'adsorption des molécules de gaz NO et NO <sub>2</sub> »	
IV Introduction .....	58
IV.2 Théorie des calculs .....	58
IV.2.1 Formule de Landauer, la conductance et la transmission.....	58
IV.3 Propriétés atomique et structurales .....	59
IV.4 Propriétés électroniques .....	61
IV.5 La transmission électronique pour NO et NO <sub>2</sub> .....	64
IV.6 Conclusion .....	66
Références bibliographiques .....	67
<b>Conclusion générale</b> .....	68

# Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> : Illustration schématique des principales configurations expérimentales pour la production du graphène.....	6
<b>Figure 1.2</b> : structure en nid d'abeille du graphène.....	
<b>Figure 1.3</b> : Relation de dispersion de la bande $\pi$ et $\pi^*$ d'une monocouche de graphène. Le zoom au point K de la zone de Brillouin hexagonale montre une dispersion conique.....	7
<b>Figure 1.4</b> : (a) Structure cristallographique d'un ruban de type "armchair". (b) Structure cristallographique d'un ruban de type zigzag. Les atomes non équivalents de la maille élémentaire sont référencés A et B.....	10
<b>Figure 1.5</b> : représentation schématique des conformations chaise (armchair), zigzag et chiral des nanotubes de carbone (haut) et des nanotubes déroulés dans le plan (bas).....	12
<i>Figure 3. 1: représentation de la DOS et structure de bande d'AGNR sans dopage sur la gauche et présentation moléculaires d'AGNR pristine sur l'adritte.....</i>	45
<i>Figure 3. 2 : A : La DOS et la structure de bande. B : Structure AGNR dopée avec l'atome Fe.....</i>	46
<b>Figure 3.3</b> : structure géométrique de NO avec la structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure NO-Fe-AGNR, pour le 1 <sup>er</sup> cas .....	48
<i>Figure 3.4 : présentation moléculaire, structure de bandes et densité d'états de NO-Fe-AGNR (2<sup>ème</sup> cas) .....</i>	49
<i>Figure 3.5 : présentation géométrique, densité d'état et structure de bande de NO-Fe-AGNR (3<sup>ème</sup> cas) .....</i>	50
<i>Figure 3.6 : structure géométrique de NO avec la structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure NO-Fe-AGNR, (4<sup>ème</sup> cas) .....</i>	51
<i>Figure 3.7 structure géométrique de NO avec la structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure NO2-Fe-AGNR, pour (1<sup>er</sup> cas) .....</i>	52
<i>Figure 3.8 : présentation moléculaire, structure de bandes et densité d'états de NO2-Fe-AGNR (2<sup>ème</sup> cas).....</i>	53
<i>Figure 3.9 : présentation géométrique, densité d'état et structure de bande de NO-Fe-AGNR (3<sup>ème</sup> cas) .....</i>	54
<b>Figure 4. 1</b> : A gauche: représentation moléculaire de NO, adsorbées sur la surface plane du système Fe-AGNR. A droite les orientations moléculaires des molécules de gaz avec les distances atomiques.....	59

**Figure 4.2:** A gauche : représentation moléculaire de  $\text{NO}_2$ , adsorbées sur la surface plane du système Fe-AGNR. A droite les orientations moléculaires des molécules de gaz avec les distances atomiques ..... 60

**Figure 4.3 :** structures de bandes pour AGNR-pristine (pointillés rouges) et Fe-AGNR (lignes bleues). Avec la DOS et PDOS de Fe-AGNR ..... 61

**Figure 4. 4 :** structure de bandes et DOS pour NO-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et NO ..... 62

**Figure 4. 5 :** structure de bandes et DOS pour  $\text{NO}_2$ -Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et  $\text{NO}_2$  ..... 63

**Figure 4. 6 :** conductance électronique en fonction de l'énergie comparative entre AGNR-pristine, Fe-AGNR et Fe-AGNR avec les molécules NO,  $\text{NO}_2$  adsorbées sur l'atome de Fe ..... 64

**Figure 4. 7 :** transmission électronique en fonction de l'énergie comparative entre AGNR-pristine, Fe-AGNR et Fe-AGNR avec les molécules NO,  $\text{NO}_2$  adsorbées sur l'atome de Fe ..... 64

## *Liste des tableaux*

<i>Tableau 3.1 : représentation des énergies d'AGNR-pristine et l'énergie de carbone.....</i>	45
<i>Tableau 3.2 : paramètre de comparaison des distances atomiques entre la structure AGNR-Pristine et Fe-AGNR .....</i>	46
<i>Tableau 3.3 : énergies de Fermi et totales des structures NO-Fe-AGNR pour les quatre orientations possibles de monoxyde d'Azote.....</i>	51
<i>Tableau 3.4 : les énergies totales et de Fermi des structures NO<sub>2</sub>-Fe-AGNR pour les trois orientations de NO<sub>2</sub> .....</i>	54
<i>Tableau 4.1 : tableau des distances interatomique pour AGNR-Fe-NO .....</i>	59
<i>Tableau 4.2 : tableau des distances interatomique pour AGNR-Fe-NO.....</i>	60

# Introduction générale

Le graphène est une couche unique d'atomes de carbone dans un motif en nid d'abeille. Il a attiré de nombreux chercheurs au cours de la dernière décennie, en raison de ses excellentes propriétés électroniques, optiques et mécaniques, etc..... [1] Il présente également de larges perspectives d'application dans le futur [2]. Parfois, les propriétés du graphène doivent être modifiées pour s'adapter à des applications spécifiques. Par exemple, le contrôle du niveau de dopage fournit un excellent moyen d'équilibrer les propriétés électriques et magnétiques du graphène, qui sont essentielles pour le développement de dispositifs logiques à base de graphène. En outre, la capacité de réglage de la conductivité électrique peut être utilisée pour fabriquer un transistor au graphène, indiquant s'il est possible d'intégrer la préparation de graphène dans les processus de production des semi-conducteurs [3].

La découverte du graphène et de ses étonnantes propriétés a pris tout son sens dans communauté scientifique que Novoselov et Geim ont reçu en 2010 le prix Nobel de physique [4]. Depuis lors, de nombreux projets ont été lancés dans différents domaines. Dans la recherche de nouvelles propriétés, le graphène est étudié de différentes manières: bicouche ou multicouche, couche contrainte ou hydrogénée. La découverte des structures électroniques des rubans de graphène est aujourd'hui un sujet de recherche important [5]. La découpe de cette couche nous obtenons un nouveau type de terme nanoruban de graphène (GNR) en forme de armchair et zigzag, qui sont valident pour le dopage c.-à-d. : introduire des emplacements précis des atomes étrangers tel que les atomes d'Azote (dans notre étude) Pour influencer davantage les propriétés électroniques à l'aide des simulations électronique dans notre cas on utilise le code SIESTA.

Notre travail est structuré par quatre chapitres essentiels comme suit :

Dans le premier chapitre, d'abord, on va traiter les généralités du graphène : son production, ses propriétés, ainsi que ses applications, en présentant les avantages et les inconvénients de ce dernier. Ensuite, on va parler en détail les types de graphène en déterminant l'influence de dopage.

Le deuxième chapitre, est constitué de deux parties : premièrement, nous avons exposé les outils théoriques, en commençant par les différentes approximations ainsi que la théorie fondamentale de la densité (DFT). Dans la deuxième partie, on va décrire le concept de pseudo-potentiel et le code SIESTA utilisé dans nos calculs.

Le troisième chapitre, consiste à modéliser les structures de nanoruban de graphène de type armchair passivés aux bords par l'hydrogène (AGNR). On commence d'abord par l'étude de l'AGNR-pristine (sans dopage) puis l'AGNR dopé en substituant par le métal de transition Fe au milieu, qui va modifier les propriétés électroniques et structurales du matériau. On va analyser plusieurs structures, selon les orientations des molécules de gaz et à l'aide de dopage avec un seul atome de métal de transition, afin d'améliorer la sensibilité.

Dans le dernier chapitre, on va faire une étude détaillée concernant l'adsorption des molécules de NO et NO<sub>2</sub> et son influence sur les propriétés électroniques de la structure Fe-AGNR en comparant les variations de ces propriétés entre les deux molécules mono et dioxyde d'Azote.

## Références bibliographiques

[1] Nan Gao and Xiaosheng Fang « Synthesis and Development of Graphene–Inorganic Semiconductor Nanocomposites » Chem. Rev. 2015, 115, 16, 8294–8343. August 3, 2015.

[2] Le Li et al 2020 J. Electrochem. Preparation and Application of Graphene-Based Hybrid Materials through Electrochemical Exfoliation. Rev. Soc. 167 086511. 25 May 2020.

[3] Random walk to graphene. Andre K. Geim. Rev. Mod. Phys. 83, 851 – Published 3 August 2011.

[4] Ch. Deng, « L'influence de l'irradiation sur les propriétés structurelles et transport du Graphène », thèse de doctorat, Université de Paris, 2015.

[5] Fulvio Mazzarute, « Etude théorique des propriétés et thermoélectrique des nanorubans de graphène », thèse de doctorat, Université de paris sud, 2011.

# Chapitre I

Généralités et propriétés du graphène et du graphène  
nanoruban

## I.1 Introduction

Le graphène, monocouche de carbone aux propriétés spécifiques, attire beaucoup d'attention depuis 1947 dans le milieu scientifique et technologique. Son dernier descendant, le nanoruban une étroite lanière de graphène, pourrait bien voler la vedette.

Pour ses propriétés remarquables: électroniques, optiques, thermiques et mécaniques, Ce matériaux attire de plus en plus l'attention particulière de la communauté scientifique. Mentionnons entre autres le caractère optique non linéaire et une raideur inégalée faisant du graphène un des matériaux les plus rigides qui exceptionnellement flexible. Tout son signe inhabituel repose sur sa structure électronique, résultat de l'interaction des électrons sur un réseau hexagonal ; d'ailleurs, c'est peut être en électronique qu'il possède le plus d'intérêt dû à sa structure unique.

Dans ce chapitre nous allons donc présenter, en premier lieu, le graphène en montrant sa structure par des schémas ainsi que des explications qui l'accompagne, et le réseau cristallin du graphène, en passant par donner quelques propriétés (thermique, optique électrique et mécanique) de ce matériau, ses applications et ses avantages et inconvénients.

Au deuxième lieu, on passe du graphène au graphène nonruban (GNR): la structure armchair (AGNR) et celle de type zigzag (ZGNR). Ensuite, on donne un aperçu sur les techniques de production. Après on explore quelques propriétés des GNRS (structurales, électroniques et du transport). Enfin, on étudiera l'influence du dopage avec un matériau de transition de la structure AGNR passivée.

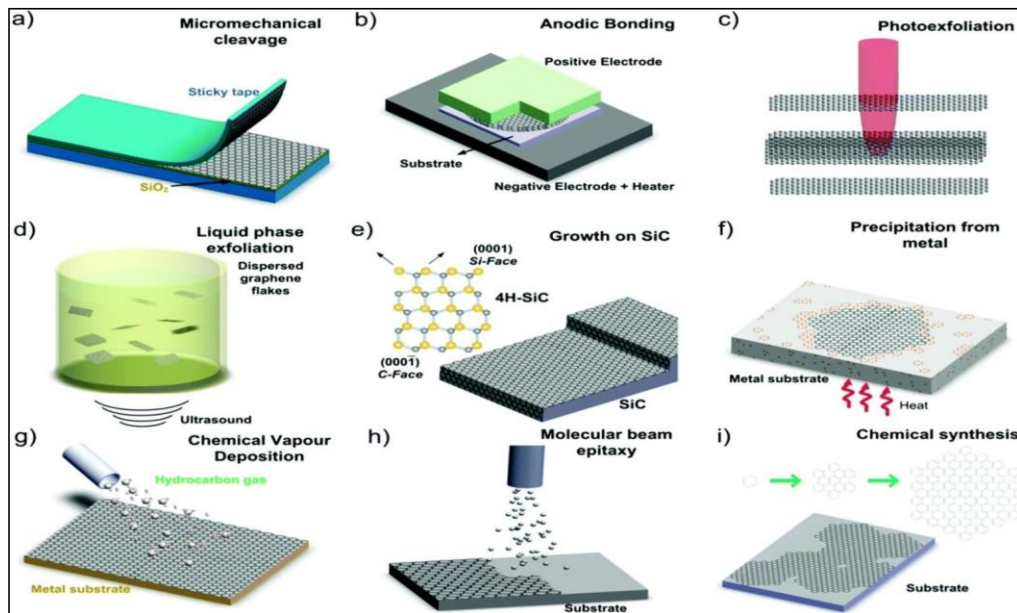
## I.2 Le graphène

Le graphène est un matériau composé d'une seule couche d'atomes de carbone. Il s'agit de la version en deux dimension du graphite, que l'on trouvé par exemple dans les mines de crayons. Il a été découvert en 2004 par André Gein et Konstantin Novoselov [1], ce qui leur a valu un prix Nobel en 2010. Le graphène, plan d'atomes de carbone agencés au nid d'abeilles, à été le premier cristal à deux dimensions à être isolé et étudié. [2]

La croissance pour ce matériau est grandissement tant ses propriétés électroniques et mécanique sont intéressantes. En plus, le graphène est le matériau ayant la plus grande mobilité électrique. Il est également très flexible exceptionnellement solide est un excellent conducteur thermique [3].

Le passage de laboratoire à l'industrie repose sur la possibilité de produire du graphène à grande échelle et à un cout raisonnable.

### I.2.1 Production du graphène



**Figure 1.1 :** Illustration schématique des principales configurations expérimentales pour la production du graphène. [4]

Il existe plusieurs méthodes de produire du graphène. Jusqu'à aujourd'hui elles ne permettaient pas d'en obtenir rapidement en grande quantité et à frais raisonnables [3]. Voici quelques méthodes de production les plus utilisées:

- **Par exfoliation :** Dépôt de cristal de graphite sur un ruban adhésif que l'on plie et déplie jusqu'à arracher une seule couche d'atomes.

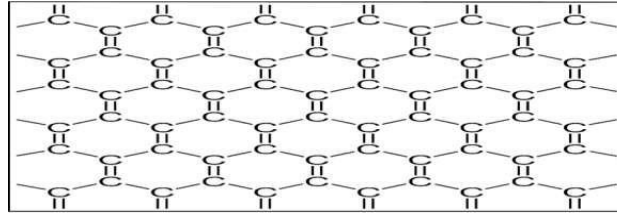
- **Chimique :** Des chercheurs ont obtenu du graphène par hasard en effectuant une détonation dans une chaîne remplie de gaz acétylène et d'oxygène.

- **Par épitaxie :** On utilise une galette de silicium que l'on chauffe à plus de 1000°C. Les atomes de silicium s'évaporent et seuls restent les atomes de carbone qui se réorganisent en fines couches de graphène.

- **Par dépôt chimique en phase vapeurs :** la décomposition d'un gaz carboné à très haute température produit des atomes de carbone qui se sont sur un support de cuivre de nickel et forment du graphène.

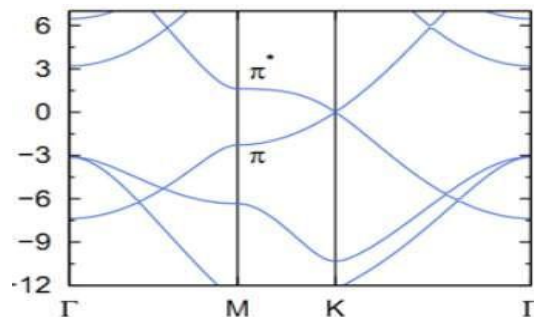
## I.2.2 Propriétés du graphène

### a- propriétés structurales et électronique



**Figure 1.2:** structure en nid d'abeille du graphène [5]

Le graphène est un matériau bidimensionnel cristallin, il est réalisé en carbone disposé sur une structure en nid d'abeille fabriqués à partir d'hexagones, on peut aussi le considérer comme un composé des cycles benzéniques (mais sans atomes d'hydrogène), les atomes de carbone d'où le graphène est constitué sont séparées par une distance  $d = 1,42 \text{ \AA}$  [6]. Le graphène est un semi-métal à gap nul, ses orbitales P devenu conjuguées à travers le plan, ainsi que ces électrons sont libres de se déplacer partout dans le plan orbitale délocalisé. Le graphène est constitué des deux sous-réseaux atomiques, ses deux paramètres de sa maille primitive sont [7] :  $a = b = 2,46 \text{ \AA}$  les bandes  $\pi^*$  et  $\pi$  se touchent au niveau de Fermi  $K$  et  $K'$  de la première zone de Brillouin suivie d'une dispersion autour de  $K$  et  $K'$ . Le graphène est connu par une propriété très attirante qu'il possède des électrons au niveau de Fermi dont la masse est nulle (le seul système qui a des fermions de masse nulle, ce qui présente un intérêt sur la physique fondamentale), ainsi que l'effet Hall quantique à température ambiante, ce matériau géant est caractérisé par une mobilité électronique ( $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{S}^{-1}$ ). Ça nous montre que ce type est préférable pour l'électronique à haute fréquence. Concernant la vitesse de déplacement des électrons sur le graphène est de  $1000 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ . [3]



**Figure 1.3 :** Relation de dispersion de la bande  $\pi$  et  $\pi^*$  d'une monocouche de graphène. Le zoom au point K de la zone de Brillouin hexagonale montre une dispersion conique.[8]

## b- propriétés optiques

Une monocouche de graphène possède, expérimentalement une transmittance de 97.7% dans le domaine visible, soit une opacité de 2.3%. Théoriquement, la transmittance optique T est totalement en accord avec le résultat expérimental, elle est définie par l'équation suivante :

$$T = \left(1 + \frac{1}{2\pi\alpha}\right)^{-2} = 97\%$$

Où  $\alpha$  la constante de structure fine

$$\alpha = 2\pi e^2 / hc = 1/137$$

$e^2$  est e la charge électronique, c la vitesse de la lumière et h la constante de Planck. [9]

Les propriétés optiques du graphène sont plus fascinantes que les propriétés électroniques des quelles elles découlent. D'une part, la physique du système fait en sorte que l'absorption de la lumière sur une large gamme d'énergie peut être décrite en termes de constantes fondamentales. Des mesures ont montré que le graphène atténue la lumière visible d'environ 2.3%, c'est une diminution substantielle pour une seule couche atomique de matériau. [10]

## c- propriétés mécanique

La première mesure sur les propriétés mécaniques a été publiée en 2008. Le graphène a présenté un grand intérêt en raison de ces propriétés électroniques, mais il est aussi très remarquable en ce qui concerne ses propriétés mécaniques, ces propriétés découlent des liaisons covalentes qui sont formées entre les atomes de carbone, Les propriétés de résistance mécanique parlent d'une force de rupture de l'ordre de  $40 \text{ nm}^{-1}$ , le graphène a une excellente stabilité, ce matériau est 200 fois plus résistant que l'acier.

En plus de sa résistance mécanique, il a la particularité d'être le matériau le plus élastique avec une élasticité égale à 0.5 (Tpa), donc il peut être plié puis déplié. [10]

## d- Les propriétés thermiques

Le graphène est connu comme un cristal bidimensionnel, il est doté d'une conductivité

thermique qui dépasse celle du diamant. L'absence des interactions avec les autres couches fait augmenter la conductivité thermique à  $5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , Récemment une étude a montré qu'une monocouche de graphène exfoliée sur du silicium peut maintenir une conductivité thermique supérieure à celle de cuivre, c'est est le meilleur conducteur thermique connu à ce moment. On peut cependant prévoir que les propriétés thermiques remarquables du graphène permettront de mieux contrôler et mieux optimiser les flux thermiques. [10]

### **I.2.3 Applications de graphène**

Dans cette partie, nous ne ferons pas un état exhaustif des différents domaines d'application. Certainement, le graphène a de vastes virtualités d'applications telles que le domaine de l'électronique du stockage d'énergie et des matériaux composite..

### **I.2.4 Avantages et inconvénients**

#### **I.2.4.1 Avantages**

Le graphène est connu par ses propriétés inhabituelles et introuvables dans d'autres matériaux (propriétés de conduction électrique, propriétés de résistance mécanique (200 fois résistant que l'acier et 6 fois plus légères), propriétés de transparence optique, propriétés thermique (dépasse celle de diamant). Ces avantages qui on fait prendre conscience du potentiel extraordinaire du graphène c'est pour cela plusieurs recherche scientifique s'intéresses sur son développement.

#### **I.2.4.2 Inconvénients**

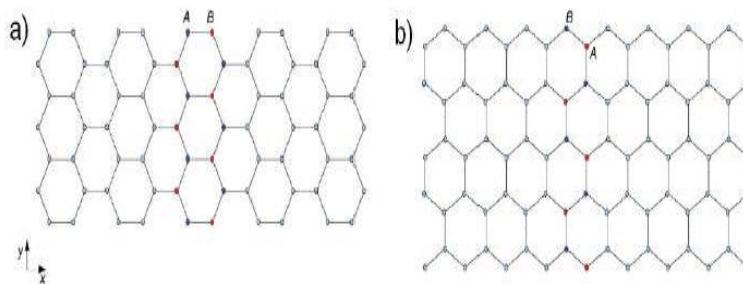
Malgré ses nombreuses propriétés étonnantes, le graphène a des inconvénients : Il n'est pas un semi conducteur, mais c'est un semi métal. Cette absence de gap rend difficile la conception des transistors à effet de champs qui présente des rapports  $I_{\text{on}} / I_{\text{off}}$  [3]. Mais, pour y remédier, le dopage est nécessaire.

### **I.3 Graphène nanoruban (GNR)**

Le graphène présente des propriétés électronique uniques et joue un rôle décisif dans le domaine de l'industrie électronique ; son spectre à gap fermé le rend inadéquat à l'application directe comme semi-conducteur.

En raison de la difficulté à générer une bande interdite dans le graphène 2D. En fait, le feuillet de graphène n'est pas un plan infini, mais est limité par des bords. Pour contourner ce problème il faut concevoir des nanorubans de graphène (GNR). Dans ce cas, un gap s'ouvre en fonction de la largeur et de la configuration géométrique des bords.

Les nanorubans de graphène sont obtenus en "découpant" un feuillet de graphène selon une direction particulière. De nombreuses méthodes existent pour effectuer cette opération. La relation de dispersion électronique des rubans de largeur inférieure à  $100\text{nm}$  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. Il existe deux types de configurations de bords ; « armchair » et « zigzag ». ces deux configurations résultent d'une différence de  $30^\circ$  de l'axe de découpe du plan de graphène. Voir la figure 1.4.



**Figure 1.4:** (a) Structure cristallographique d'un ruban de type "armchair". (b) Structure cristallographique d'un ruban de type zigzag. Les atomes non équivalents de la maille élémentaire sont référencés A et B. [10]

### I.3.1 Types de graphène

#### I.3.1.1 Graphène de type « armchair »

Les nanorubans de type armchair noté « AGNR » ont des atomes B et A 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. [11]

#### I.3.1.2 Graphène de type « zigzag »

Les nanorubans de type zigzag (ZGNR) diffèrent de ceux de types "armchair" (AGNR) de part la configuration atomique des bords. En effet comme on peut le voir sur la figure 1.5 tous les atomes

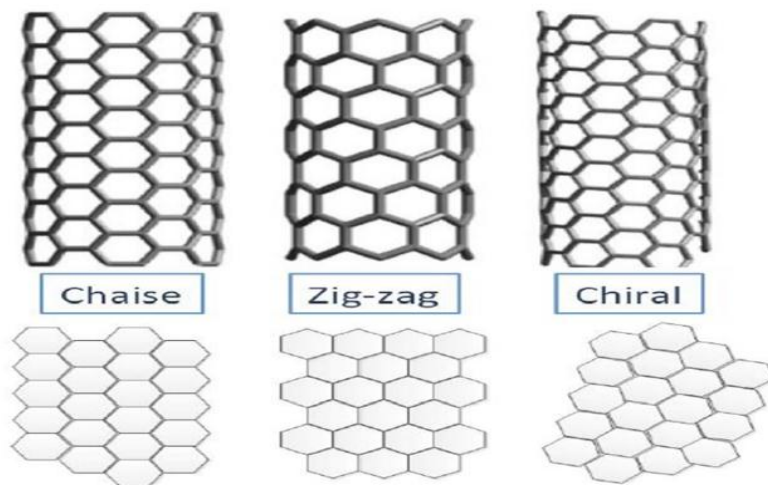
composant le bord supérieur (inférieur) sont du même type B (A). Cette particularité induit une différence fondamentale des conditions de bords. [11]

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 chaîne zigzag. Les trois types de AGNR sont déterminés par :

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

Les études théoriques basées principalement sur les simples approximations prédisent que les GNRs peuvent être métalliques ou semi-conducteur ça dépend du type GNR. Selon les calculs des simples approximations, les GNR à bords 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-conducteur. [12]

Évidemment un mélange des deux types de bords est possible, conduisant à ce qu'on appelle des nanorubans de graphène chiral. Si la feuille est coupée deux fois en parallèle le long d'une direction définie avec un angle d'orientation  $\alpha$ , 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.



**Figure I.5:** représentation schématique des conformations chaise (armchair), zigzag et chiral des nanotubes de carbone (haut) et des nanotubes déroulés dans le plan (bas). [13]

### I.3.2 Production des GNRs

Il existe beaucoup de technique de fabrication du (GNRs). Il s'agit notamment de :

- a- La lithographie
- b- La gravure par faisceau d'électron
- c- La synthèse chimique
- d- La décompression de nanorubans de carbone pour former des nanorubans de graphène
- e- Des approches ascendantes etc.... [14]

### I.3.3 Propriétés des GNRs

#### 1.3.3.1 Propriétés structurales

La structure cristallographique d'un nanoruban de type 'armchair' est constituée, comme celle du graphène, des deux sous réseaux d'atomes A et B. la cellule unité transversale suivant l'axe x permet de reconstituer l'ensemble du nanoruban quelque soit sa longueur. Utilisant cette invariance on choisit la base des ondes planes suivant la direction x. [11]

La structure obtenue pour les nanorubans ZGNR est de largeur différente cela dû à la configuration atomique des bords ; les atomes composant le bord sont de même type.

#### 1.3.3.2 Propriétés électroniques

Les atomes de carbone présentent trois liaisons de valence  $\sigma$  hybridées  $sp^2$  dans le plan de graphène. Les orbitales libres  $p_z$ , contenant le dernier électron de valence et perpendiculaire à ce plan vont s'hybrider avec les plus proches voisins, pour former des liaisons  $\pi$  liantes et  $\pi^*$  anti-liantes. Les propriétés électroniques du graphène, du moins à basse énergie, découlent de ces liaisons. La structure de bande électronique du graphène peut être calculée de manière simple en utilisant la méthode dite des liaisons fortes [15].

Malgré la bonne description donné par le modèle des liaisons fortes limitées aux premiers voisins des propriétés électronique du graphène 2D, quelque caractéristique particulière liées principalement aux effets de la configuration des bords nanoruban , ne peuvent être décrites par ce modèle. En effet, la

distorsion qui affecte la longueur des liaisons carbone-carbone sur les bords de l'échantillon et les effets dus aux interactions avec les atomes voisins d'ordre supérieur modifient les propriétés électroniques des nanoruban de type « armchair ». Des termes supplémentaires doivent être pris en compte dans le modèle des liaisons fortes pour s'accorder aux simulations ab-initio. [16]

Les nanorubans « armchair » possèdent un gap d'énergie inversement proportionnel à leur largeur et la dégénérescence de vallée est levée par les conditions de bords. [17]

Dans le cas de ZGNR, la fonction d'onde des états électronique implique les deux sous-réseaux, en utilisant la méthode des liaisons fortes limités aux premiers voisins.

Les rubans de type « zigzag » sont métalliques, la bande de valence et la bande de conduction sont en contact pour  $K=\pi$  et quelque soit la valeur de N.

De plus que ces bandes deviennent de plus en plus plates avec l'augmentation de la largeur de ruban.

La paire de sous bande est quasi plate dans la région de vecteur d'onde  $2\pi/3 \leq |K| \leq \pi$  et leur énergie est nulle. Si on regarde la distribution de la densité de charge pour différents vecteurs d'onde. Ces états de dispersion quasi nulle sont des états localisés près des bords de l'échantillon. [18]

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à un nanoruban, le confinement magnétique prend progressivement le pas sur le confinement électrique. A champ intense la formation de niveaux de Landau identiques à ceux présents dans le graphène se produit en centre de zone. Par contre, proche des bords, l'influence du confinement électrique se fait toujours sentir avec la formation d'états de bords très dispersifs. [17]

### I.3.3 Propriétés du transport

L'étude du transport est un sujet très étendu et complexe. Cette dernière est divisée en deux parties ; la première c'est les nanorubans ballistique ou parfait c'est-à-dire sans désordre (le transport entre les deux contacts est ballistique). Un nanoruban semi-conducteur de type « armchair » ne possède à énergie nulle aucune sous bande conductrice, sa conductance est donc nulle. A mesure que le niveau de Fermi s'éloigne de l'énergie zéro, de nouvelles bandes sont impliquées dans le transport. La conductance augmente à chaque fois qu'une bande supplémentaire est impliquée dans le processus de conduction. A énergie nulle un nanoruban de type « zigzag » possède deux sous bandes non dispersives. Si la valeur de niveau est modifiée de façon infinitésimale une des bandes est perdue et la

conductance diminue. Ce phénomène nécessite un contrôle très fin de l'énergie de fermi. Quand le niveau de fermi s'éloigne de zéro de nouvelles bandes sont impliquées dans le processus de conduction exactement comme le cas « armchair ».

La deuxième partie c'est les nanoruban désordonné. Trois types de désordres seront évoqués :

Désordre ponctuel (modélisant par exemple des molécules non chargées). Puis viendra ensuite l'étude d'un désordre propre aux nanorubans. [17]

### **Désordre de courte portée :**

Ce désordre est introduit comme une fluctuation aléatoire de l'énergie d'un site atomique dans l'Hamiltonien liaisons fortes. [19]

Pour un désordre faible ; il apparait que la conductance de type « armchair ».

La conductance des deux types de ruban est fortement affectée avec une forte décroissance de la valeur de conductance quelle que soit l'énergie ; lorsque le désordre devient trop fort la configuration des bords n'a pas d'influence sur la conductance. [17]

### **Désordre de longue portée :**

La présence de ce type de désordre entraine un mélange entre les différentes sous bandes, qui affecte fortement la quantification de la conductance. Les bandes de hautes énergies sont plus affectées par ce phénomène car la probabilité de rétro diffusion augmente avec l'indice de la bande. La conductance à forte énergie est approximativement égale à celle due aux deux premières sous bandes. Un désordre de longue portée ne peut pas être responsable de la rétro-diffusion, la conduction dans la première bande est donc conservée. [17]

### **Désordre de bords :**

Les nanoruban sont soumis à l'imperfection de leurs bords. La régularité des bords d'un nanoruban est très difficile à contrôler expérimentalement et les méthodes de fabrication actuelle ne peuvent pas empêcher l'apparition d'une rugosité. À l'aide de la microscopie à effet tunnel [20] ou de microscopie atomique. [21] On définit la création d'un défaut de bords comme la suppression d'une paire C-C aux bords de l'échantillon. La concentration de défaut de 10% suffit de détruire le comportement ballistique de la conductance. Pour les nanorubans de type « zigzag », le régime de conduction est moins affecté, la présence des états peu dispersifs localisés sur les bords induit une forte augmentation de la densité

d'états. La conductance résultante de ces états est donc peu sensible aux défauts de bords. [17]

### **I.3.4 Dopage dans les GNRs**

#### **I.3.4.1 Définition de dopage**

Le dopage c'est le fait d'ajouter des impuretés en petite ou en grande quantité à une substance pur à fin d'améliorer ses performances et son entraînement.

#### **Dopage du graphène :**

Comme exposé précédemment, le graphène possède des propriétés remarquables. Plusieurs d'entre elles sont agaçantes dans le cadre d'application technologiques, mais il est nécessaire de pouvoir les modifier selon les besoins particuliers de chaque applications.

Dans certains cas, l'absence de gap électronique du graphène s'avère un problème. Pour y pallier, il est nécessaire de procéder à la fonctionnalisation du matériau, c'est-à-dire à l'ajout d'atomes ou de molécules à la structure de base a fin de changer certains propriétés. Ce processus est également appelé dopage. Son but peut être, par exemple, d'ouvrir une bande d'énergie interdite au niveau de fermi tout en gardant le plus possible la structure originale, ou de changer la valeur du niveau de fermi. Dans ce dernier cas, nous pouvons retrouver du dopage du type p, qui diminue le nombre d'électron, ou de type n qui augmente le nombre d'électron. [22]

Il est important de noter que la fonctionnalisation est un processus induisant des défauts dans la structure de base de graphène. Les atomes dopants agissent comme des centres de diffusion pour les porteurs de charge des orbitales  $\pi$ . En augmentant les interactions avec le réseau atomique, ils réduisent leur libre parcours moyen et, de même coup, leur mobilité [23]. Au final, certaines propriétés intéressantes du graphène sont amenuisées, parfois jusqu'à disparition, par un dopage trop dense ou modifiant la structure atomique hexagonale. [24]

#### **I.3.4.2 Méthode de dopage:**

Il existe déjà plusieurs techniques de dopage pour le graphène tel que :

- la méthode la plus simple est l'application d'un champ électrique par des électrodes aux extrémités d'un échantillon du graphène.
- Dopage post-synthèse.

- Dopage durant la synthèse.
- Dopage par plasma.

Chaque technique de dopage du graphène possède des avantages et des inconvénients, mais d'après cela il est possible de l'obtenir dopé en trou ou en électrons selon le besoin.

### **I.3.5 Passivation**

On considérant que les bords du ruban sont passivés par les atomes de l'hydrogène. On peut déjà anticiper que sous l'effet du confinement latérale le spectre des niveaux électroniques va se diviser en un spectre de sous bande 1D. [10] la maille correspondant à AGNR contient 120 atomes de l'hydrogène dopé en substituant un atome de Carbone par un atome quelconque. [25]

### **I.4 Conclusion :**

L'étude théorique sur le graphène et les nanorubans montre qu'ils possèdent des propriétés électroniques et optiques, mécaniques et thermiques différentes et cela dû sans aucun doute a sa structure géométrique. Ses propriétés physique sont liées étroitement à sa géométrie et sa taille, ce qui le rend n très bon candidats pour des applications technologique de pointe dans divers domaine. Par ailleurs, le bas-de-ligne remarquable dans le formalisme théorique et les moyens de calculs permettent aussi de lever le voile sur une avalanche de propriétés ignorées jusqu'alors.

Dans ce chapitre, nous avons présenté plusieurs résultats liés aux nanorubans qui montrent que ce domaine est très apparu.

Les nanorubans du graphène possèdent des propriétés semi-conductrices qui peuvent être une alternative technologique grâce à ses propriétés exceptionnelles.

Le dopage modifie par l'ajout de molécules ou d'atomes à la structure de base de graphène certaines propriétés selon le besoins de chaque application.

---

## Références bibliographique

---

- [1] B. Lalmi, h. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet and B. Aufray. Appl. PHYS. Lett, 2010, 97, 223109.
- [2] M. Olivier Duigo,. « Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses morphologique et structurale » thèse de doctorat, de l'université paris-Sachay, préparée au NIMBECEA-CNRS UMR 3685.
- [3] Hamchaoui Riadh. Lasmi Anis, « Etude ab-initio des propriétés électroniques et optiques du silicium et silicone », Master académique, Université A. Mira Béjaia. 2019/2020.
- [4] Zakaria Boussaboum, « synthèse et caractérisation de nano composites d'argiles et de graphène formés à partir de précurseurs organiques », école de technologie supérieure, université du QUEBEC, 2016.
- [5] Q.Zeng, H.Wang, W.Fu, Y. Gong, W.Zhou, I.M.Ajayoun, J.lou, Z.Liu, Band engineering for novel two-dimensional atomic layers, small 11(2015) 1868-1884.
- [6] G.B. Liu, D. xiao, Y. Yoo, x. Xu, w.Yao, Electronic structures and theoretical modelling of two dimensional group-VIB transition Metal dichalcogenides, chem. Soc. Rev. 44(2015).
- [7] M. Ch howalla. H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, k, Loh, H. Zhang, The chemistry of twodimensional layered transition metal chichalcogenide nano sheets, Nat. Chem. 5(2013) 263-275.
- [8] M. Bernardi, M. Palumbo, J.C. Grossmop, extraordinary sunlight adsorption and one monometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials, Nano lett.13 (2013) 3664-3670.
- [9] Ouazar Razika, Lahmoum Sylia, « le graphène et ses applications en électronique », Master Académique, Université Mouloud Maameri de TIZI-OUZOU, 2017/2018.
- [10] Baghdadi Farida, « Etude de graphène et de GrFeT », Mémoire de fin d'étude de Master, Université MOULOU MAMMERI 2015/2016.

- [11] Alessandro Cresti, Norbert Nemec, Blanca Biel, Gabriel Niebler, Francois Triozon, Gianaurelio Cuniberti et Stephan Roche. Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials. *Nano Research*, vol. 1, pages 361-394, 2008.
- [12] *Journal of Nanoscience and Nanoengineering* Vol.1, N°2, 2015, pp.66-73.
- [13] Huaixiu Zheng, Z. F.Wang, Tao Luo, Q. W. Shi et Jie Chen. Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Rev.B*, vol. 75, no. 16, page 165414, Apr 2007.
- [14] Hugo BARÈS, thèse de doctorat, fonctionnalisation chimique du graphène vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique , Université de BORDEAUX, 2015.
- [15] *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).
- [16] P. R. Wallace. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pages 622\_634, May 1947.
- [17] D. Gunlycke et C. T. White. Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips. *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 11, page 115116, Mar 2008.
- [18] 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.
- [19] Mitsutaka Fujita, Katsunori Wakabayashi, Kyoko Nakada et Koichi Kusakabe. Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 65, no. 7, pages 1920-1923, 1996.
- [20] Aurélien Iherbier, Blanco Biel, Yaun Michel Niquet et stephan Roche. Transport length scales in Disordered Graphenne-Based Materials= strong localization Regimes and Dimendionality Effects. *Phy. Rev. Lett.*
- [21] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada et Hiroshi Fukuyama. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges. *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 8, page 085421, Feb 2006.

- [22] S. Banerjee, M. Sardar, N. Gayathri, A. K. Tyagi et Baldev Raj. Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces containing ribbons and edges. *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 7, page 075418, Aug 2005.
- [23] B.Guo, L. Fang, B. Zhang, and J. Gang. Graphene doping :A Review. *Insciences Journal*, pages 80-89, April 2011.
- [24] A. Lherbier, x. Blease, Y.-M. Niquet, F. Triozon, and S. Roche. Charge Transport in chemically Doped 2d Graphene. *Physical Review letters*, 101(3), July 2008.
- [25] R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez, T. Hoyashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A.L. Elias, R. CMZ-silva, H.R. Gutiérrez, Y.A. kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.-C. Charlier, M. Pon, and M. Terrones. Nitrogen-Doped Graphene : Beyond single substitution and Enhanced molecular sensing. *Scientific Reports*, 2, Augst 2012.

# Chapitre III

**Fondements de la théorie de la fonctionnelle  
de la densité et le Code SIESTA**

## II.1 Introduction

Au début du XXI<sup>ème</sup> siècle, les physiciens ont découvert que les lois de la mécanique classique ne permettaient pas de définir le comportement de petites particules comme les électrons, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont régis par les lois de la mécanique quantique qui permettront de calculer et prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés tirent leur origine du comportement des électrons présents dans tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques.

Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique comme les calculs numériques *ab-initio* qui sont des techniques pour déterminer la structure électronique de groupements atomiques. La structure électronique est fondamentale car elle détermine l'ensemble des propriétés d'un groupement d'atomes, particulièrement l'énergie de son état fondamental. Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, le calcul *ab-initio* moyennant les paramètres atomiques comme données. L'objectif principal recherché en physique du solide comprend le système composé de  $N$  électrons et de  $N$  noyaux. Dans le cas le plus fort, cela nécessitera résolution simultanée d'un grand nombre de calculs différents. Comme la DFT (Density Functional Theory) a évolué en raison du développement du formalisme théorique de calcul à l'aide des approximations plus précises et plus puissantes avec jusqu'à quelques milliards travail par seconde, ajoute à cet étonnant développement de techniques expérimentales de test à la pointe de la technologie qui permettent de tester des cas à une échelle d'électron.

Aujourd'hui, on est en mesure, à l'aide des super-calculateurs de traiter des dizaines d'atomes et mêmes des centaines voire un millier d'atomes dans les années prochaines en utilisant des approximations et des codes sur des machines reliées en parallèles.

Dans ce chapitre, nous aborderons les différentes approches qui permettent de réduire la complexité de la solution de l'équation de Schrödinger en présentant des estimations appropriées physiquement. En suite contient nous présentons la Théorie de la fonctionnelle de densité. En dernier, sera consacrée à la méthode de pseudo-potentiel et le code *siesta*, programme utilisé dans nos calculs.

## II.2 Equation de Schrödinger

En théorie quantique, un système constitué d'un ensemble de particules est décrit par une fonction d'onde  $\psi$  qui satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1]

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale pour les physiciens théoriciens. Il permet de trouver l'énergie totale et la fonction d'onde liées à l'état de repos d'un système.

Les propriétés physiques des matériaux sont liées au comportement des électrons qui les composent. Une description théorique rigoureuse de tout système microscopique est basée sur la résolution de cette équation [1].

$$H\psi(r_i, R_I) = E\psi(r_i, R_I) \quad (\text{II.1})$$

Où

H : opérateur Hamiltonien du système, dont les valeurs propres

E : les valeurs de l'observable énergie total

$r_i$  et  $R_I$  : sont respectivement les positions dans l'espaces des électrons et des noyaux

$$H\psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,j} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} e^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{ZZe^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \psi = E\psi \quad (\text{II.2})$$

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des **N** électrons (représenté par  $i$ ) et des **A** noyaux atomiques (indexés  $I$ ). Les trois autres termes représentent les différences de potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Elle peut s'écrire de manière générale sous la forme suivant :

$$H = T_n + V(n-n) + T_e + V(e-e) + V(e-n) \quad (\text{II.3})$$

$T_n$  : énergie cinétique des noyaux.

$T_e$  : énergie cinétique des électrons.

$V_{e-n}$  : potentiel d'interaction électron-noyau.

$V_{e-e}$  : potentiel d'interaction électron-électron.

$V_{n-n}$  : potentiel d'interaction noyau-noyau.

Le potentiel  $V_{e-e}$  varie suivant la loi  $(1/r_{ij})$  très compliqué à résoudre analytiquement voire impossible, ce qui implique que les coordonnées des différents électrons ne peuvent pas

être séparés, ce problème est connu sous le nom « problème à N corps » n'a pas de solution analytique [2].

### II.3 Système à N particules

Les interactions nucléaires d'un système électronique permettent de déterminer les propriétés physiques et chimiques, qui sont rarement décrits avec précision en raison de la complexité présentée par ces systèmes dits à plusieurs corps et multiparticules. Ces propriétés sont déterminées et calculées par la structure électronique [3].

La fonction d'onde du système comporte un nombre important de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) : [4]

$$H\psi(\{R\}, \{r_i\}) = E\psi(\{R_i\}, \{r_i\}) \quad (\text{II.4})$$

Où

E : l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre  $\Psi$ .

$R_i$  et  $r_i$  : rayons des noyaux et électrons, respectivement.

On peut trouver une solution approchée de cette équation en introduisant plusieurs approximations (Born-Oppenheimer, ...).

## II.2 Approximations

### II.2.1 Approximations de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [4] ont proposé de simplifier l'analyse de l'équation (II.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux en raison de leur masse beaucoup plus faible (environ 1836 fois celle des protons). Ainsi, les électrons répondent presque immédiatement aux changements de position du noyau. Cette approximation est dite adiabatique :

La fonction du système s'écrit comme le produit de deux fonctions d'onde :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.5})$$

Où  $\psi_n(\vec{R})$  et  $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$  sont les fonctions d'ondes électroniques et nucléaires

Alors l'Hamiltonien du système s'écrit comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_n \quad (\text{II.6})$$

$H_e$  et  $H_n$  désignent respectivement l'Hamiltonien électronique et nucléaire. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{a=1}^{N_e} \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Ou bien : } H_e = \sum_i^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.8})$$

Où :  $h_i$  est l'Hamiltonien mono électronique.

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

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais reste encore insuffisante de raison pour l'interaction électron – électron et due effectif essentiel d'électrons. D'autres approximations furent proposées par d'autres chercheurs de comprendre celle pour Hartree et Hartree-Fock afin de dépeindre les électrons d'interaction dans le cadre de la théorie du champ moyen

## II.2.2 Approximation de Hartree

En 1927, Hartree propose une formule permettant de chiffrer incontinent des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées pour les écrivant sur la structure de produits pour fonctions d'ondes mono électronique. Cette approximation, dite de champ moyen, permet de ramener le souci d'interaction à N-corps de tel d'un électron indépendant se changeant dans un champ moyen produit dans le reste incontinent des électrons. Mathématiquement, on parle de séparation des variables électroniques [5].

Dans ce cas, la fonction d'onde électronique du système est alors le produit directe des fonctions d'ondes mono électronique  $\phi_i(r_i)$  :

$$\psi(\{r_1, \dots, r_{N_e}\}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

Le résultat donné par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité. En effet, les électrons sont des particules identiques indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli [6]. De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons.

### II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [7] proposa une nouvelle approximation en gardant l'Hamiltonien constant et montrer, que les équations de Hartree négligent un terme très important. C'est le terme d'échange dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par construction sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques  $\phi_i(\vec{r}, \vec{\sigma})$

$$\psi(\{r_1, \dots, r_N\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & & & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Où  $(\vec{r})$  et  $(\vec{\sigma})$ , sont les variables d'espace et de spin.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : La constante de normalisation

Ecrite sous cette nouvelle forme, 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 :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

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

$$V_x(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int dr' \frac{\phi_i(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}') \quad (\text{II.13})$$

Où chaque fonction d'onde  $\Psi_i$  est appelée le spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatiale et l'autre est une fonction de spin (up ou down).

Dans l'approximation de Hartree-Fock, l'interaction électronique est considérée comme un champ moyen. Les méthodes basées sur les équations de Hartree-Fock ne tiennent pas compte de l'importance des effets de corrélations électroniques. À l'aide de déterminant de Slater, cette approximation de Hartree-Fock s'avère beaucoup mieux fonctionner. Enfin, nous trouvons la solution exacte pour les calculs de l'équation de Schrödinger. Cependant, le nombre d'électrons pose toujours des problèmes de comptage. D'autre part, il y a la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est basée sur la définition de l'ensemble du système afin de créer une meilleure solution pour ce type de problème poly-électronique. Cette idée sera expliquée plus en détail dans le paragraphe suivant.

### II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur le postulat proposé en 1927 par Thomas [8] et Fermi [9] selon lequel les structures électroniques peuvent être définies en termes de fonctionnelles de la densité électronique. En 1928, Dirac [10] a introduit le nom d'échange prédit par Hartree mais aucune considération de communication électronique n'a finalement été ajoutée par Wigner. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 pour que les contributions de Hohenberg et Kohn [11] établissent une démarche théorique sur laquelle repose l'approche actuelle.

Cette théorie consiste à remplacer le problème à corps multiples par un problème à un seul corps dans un domaine réels prenant en compte toutes les interactions dans le système en exposant son énergie en fonction de sa densité.

Elle est basée sur les deux théorèmes suivants :

**Théorème 1** : Le potentiel externe est uniquement déterminé, à un constant près par la densité des particules dans l'état fondamental [Varchon François. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium PhD thèse, l'université de bordeaux, 2008]

L'énergie totale  $E$  d'un gaz d'électrons soumis à un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E[V_{\text{ext}}(r)] = E[\rho] \quad (\text{II.14})$$

**Théorème 2** : Pour tout potentiel externe  $V_{\text{ext}}$ , il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité de particules  $\rho$ . La valeur qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental. La densité qui lui est associée

est la densité exacte  $\rho_0(r)$  de l'état fondamental. [12,13]

$$E(\rho_0) = E_{\min}(\rho) \quad (\text{II.15})$$

Où  $E(\rho)$  : l'énergie de l'état fondamental et  $E(\rho_0)$  est l'énergie de l'état fondamental.

Le principe ainsi développé dans cette méthode implique l'utilisation de la densité électronique comme fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree Fock.

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique est venue des travaux de Thomas et Fermi qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur

### II.3.1 Approche de Thomas et Fermi

Selon l'approche de Thomas [14] et Fermi [15], le système de la densité électronique diffère en taille et varie lentement dans l'espace, séparé par des petites boites de volume élémentaire  $d^3r$ . Dans chaque boite, les électrons ont le même comportement que le gaz équivalent de densité constante  $\rho(r)$  et sans interaction dans un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  donné par l'équation suivante :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.16})$$

La théorie de Thomas et Fermi, est une théorie de la fonctionnelle de la densité du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées en fonction de la densité électronique.

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d\vec{r} \rho^{\frac{5}{3}}(r) + \int d\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.17})$$

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 électrostatique externe  $V_{\text{ext}}$ . Le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron

La théorie de Thomas et Fermi ne tient pas compte des effets d'échange et de corrélation. Cependant elle a le mérite d'avoir apporté une idée originale qui donnera en 1964, naissance à une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité

### II.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn sont les fondements de la DFT : Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe un lien entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  qui permet premièrement de la représenter comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, c'est-à-dire [16] :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.18})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et définit le terme qui lui est donnée. Cela diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental est minimale pour la densité d'état fondamental  $\rho_0$  par rapport à toutes les densités qui conduit au nombre correct d'électrons. [11]

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.19})$$

$\rho_0$  : La densité de l'état fondamental.

Cette deuxième théorie équivaut à un principe de réduction qui peut être utilisé pour déterminer la densité fondamentale. Si la forme de la fonctionnelle énergie est connue, la densité peut être déterminée à l'aide d'un deuxième théorème. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E_{\text{Vext}}[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}} + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad (\text{II.20})$$

$$E_{\text{Vext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.21})$$

Le fonctionnel  $F_{HK}[\rho]$  est universel pour n'importe quel système d'électrons.

Mais Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F_{HK}$  .

### II.3.3 Equations de Kohn et Sham

La seule solution pour la densité de l'état fondamental, est de trouver un moyen de calculer. En 1965, Kohn et Sham[Kohn-Sham-1965], ont réussi à faire ce calcul de manière approchée, leur idée était de changer le système de particules réelles(en interaction), par un système équivalent à particules indépendantes, à la condition qu'à l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité, après le système de départ sera remplacé par un système fictive, de particules indépendantes immergées dans un potentiel, pour lequel on obtient la densité associée. La densité de Kohn Sham est répertoriée comme la fonction des N particules libres définit par un système comme suit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{EX}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (\text{II.22})$$

La densité de Kohn et Sham s'écrit :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N (\rho_i(r))^2(r) \quad (\text{II.23})$$

$T_{KS}$ : l'énergie cinétique et,  $E_H(\rho)$ : l'énergie e Hartree tel que :

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.24})$$

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

$$E_{EX}[\rho(r)] = \frac{\partial E_x[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.25})$$

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] | \phi_i(r) \rangle = \epsilon_i | \phi_i(r) \rangle \quad (\text{II.26})$$

Conformément aux équations de Kohn et Sham, La fonctionnelle d'échange et corrélation devrait prendre en compte de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Déterminer la fonctionnelle de manière exacte est équivalent a trouver la solution exacte du problème a N corps, un travail impossible jusqu'à présent et des approximations sont nécessaires pour s'en approcher [2].

## II.4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le fait que la DFT ne fournisse aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation présentée pour sa détermination devrait s'appliquer à différents systèmes. [16]

Les effets de l'interaction entre les électrons se répartissent en trois catégories :

### 1. Effet d'échange

Egalement appelée corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock [7] est une considération naturelle, en raison de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde  $\phi$ .

### 2. La corrélation de coulomb

C'est à la cause de la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet a été négligé dans la théorie de Hartree-Fock.

### 3. La correction de self-interaction

Le troisième effet est dû au fait que les fonctions d'onde électroniques sont formées par des particules indépendantes. Il s'agit de la correction de self-interaction, qui doit conduire à un calcul précis du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham [11] fixe le nom d'échange-corrélation de prendre en charge, avant tout, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est similaire à celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations qui sont LDA et GGA.

#### II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement

employées. Elle a d'abord été proposée par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi [1].

L'approximation de la densité local ou LDA considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement les variabilités de la densité autour de ce point  $r$ . par conséquent, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(r)$  [17]. L'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}^{LDA}[\rho]$  s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho) dr \quad (\text{II.27})$$

$\epsilon_{XC}$  : est le potentiel d'échange-corrélation pour un électron d'un gaz homogène de densité  $\rho(r)$ .

Plusieurs paramètres fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées, les plus élaborées sont celles de Wigner(19), Vosko, Wilk et Nusair [19] (VWN) Perdew et Zunger [20] en utilisant les équations quantiques variables Monte-Carlo par Ceperley et Alder [21] sur le gaz d'électrons.

De nombreuses statistiques tiennent compte de la polarisation de spin, et l'approximation locale s'appelle dans ce cas LSDA. L'approximation de la densité locale sont appropriées dans deux cas limités où la densité électronique change légèrement et lorsque la densité est très élevée [22].

#### II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [23-24] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité  $\rho(r)$  alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale  $\rho(r)$  et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.28})$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [25-26] et Perdew, Burke et Ernzerhof [27-28]. Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles.

## II.5 SIESTA

### II.5.1 Pseudo-potentiel

Les pseudo-potentiels ont été fortement développés pour les solides dans les années 1940 par Herring [30] dans le but de réduire le temps de comptage. [30-31]

L'idée de base de la méthode des pseudo-potentiels est de trouver les états de valence d'un système (atomes, molécules, cristaux) sans utiliser les calculs de l'état du cœur qui ne sont pas nécessaire pour décrire les propriétés physiques [32]. En d'autres termes, ce processus consiste à diviser les électrons en deux catégories :

Les électrons du noyau situés 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 structures mesurables, c'est-à-dire la structure des liaisons, les propriétés magnétiques, électroniques et structurelles.

Avec cela, la théorie des pseudo-potentiels également connue sous le nom de cœur gelé été introduite en combinant le système (noyau + électron de cœur) en un pseudo-potentiel effectif. [2]

#### II.5.1.1 Les caractéristiques d'un pseudo-potentiel

Les pseudo-potentiels ont les caractéristiques suivantes :

1. Les valeurs propres hamiltoniennes construites par le pseudo-potentiel doivent être Identique aux valeurs propres de l'Hamiltonien "tout électron" (pour L'énergie de valence).

2. En dehors de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde coïncident.

Ces pseudo-fonctions (des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure)

(figure 2.1) possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmique) que les fonctions d'ondes réelles. [33]

### II.5.1.2 Construction de pseudo-potentiel

L'approximation pseudo-potentielle remplace l'interaction des électrons de cœurs et le potentiel fort de coulomb par un pseudo-potentiel plus faible qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions [34]

La méthode qui permet dégénérée un pseudo-potentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de quelques catégories de pseudo-potentiels.

Il existe trois grandes catégories de pseudo-potentiels :

- Pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamann et al. [35].
- Pseudo-potentiels “ultra-doux” introduits par Vanderbilt [36].
- Pseudo-potentiels “ dual-espace gaussien” introduits par Goedecker et al. [37.38].

#### a. Pseudo-potentiel à norme conservée

La méthode de pseudo-potentiel à norme conservée a été développée par Hamann et Schluter et Chiang [39] et éditée par Bachelet et al [40]. Ils sont associés à une famille de pseudo-fonctions d'onde normalisées.

Un pseudo-potentiel à norme conservée [41] est un potentiel doux car il nécessite peu d'ondes planes. Ce potentiel est transférable et généré pour une configuration atomique donnée, et peut être utilisé pour d'autres configurations de manière précise. Pour cela, on utilise le concept de conservation de norme.

Afin d'obtenir un pseudo potentiel à norme conservée le plus efficace possible, le pseudo fonction d'onde doit répondre à une liste de critères précises.

1. Egalité des pseudos valeurs propres (PS) et réelles (AE) pour une configuration donnée

$$\epsilon_{n,l}^{AE} = \epsilon_{n,l}^{ps} \quad (\text{II.29})$$

2. Les pseudos fonctions d'onde réelles sont égaux au delà du rayon de coupure  $r_c$

$$R_{n,l}^{AE}(r) = R_{n,l}^{ps}(r) \quad \text{Pour } r > r_c \quad (\text{II.30})$$

3. Les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (Conservation de la norme)

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II.31})$$

4. Transférabilité : si on construit un pseudo potentiel pour un environnement donné des électrons de valence qui peut être l'ion libre, l'atome libre, le métal solide ou liquide à une température donnée etc. on voudrait bien que la même contribution soit plus ou moins correcte pour un tout autre environnement (solide à une autre température, surface, interface).

#### **b. Pseudo-potentiel ultra doux (USPP)**

Il est très difficile de créer des pseudo-potentiels à norme conservée pour les éléments des premières rangées de la classification périodique parce que les orbitales de valence de ces éléments sont généralement très localisées.

C'est pourquoi les pseudo-potentiels ultra doux sont qualifiés et autorisés à être lisses à l'intérieur de  $r_c$  [42]

Le plus grand avantage des pseudo-potentiels ultra-doux (USPP) est leur convergence très rapidement en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour faire un calcul très petit. Malgré cet avantage, les pseudos potentiels doux présentent un inconvénient qui vient surtout de la difficulté à les générer. Et dans certains cas, les pseudo-potentiels ainsi générés n'assurent pas une bonne transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique. Par rapport aux pseudo-potentiels à norme conservée, le pseudo-potentiel ultra-doux offert des améliorations significatives concernant la précision et la fluidité des fonctions d'ondes.

Donc, Le pseudo potentiel ultra –doux donne de bons résultats pour la plupart des métaux de transition non magnétiques. Cette méthode permet d'obtenir un rayon de coupure plus faible que celui obtenue avec un pseudo-potentiel à norme conservée.

### **II.5.2 Le code SIESTA**

Afin de comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques des matériaux, des calculs et des simulations numériques doivent être réalisées en utilisant un certain nombre de méthodes et de codes de calcul afin de permettre documenter ces propriétés, faciliter le calcul et obtenir une meilleure précision basée sur la DFT.

Parmi tous ces codes, le code « siesta » (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of atoms) a été finalisé en 1995 par E. Artacho, P. ordejon, D. Sanchez Portal et J. M. Soler [43, 44, 45, 46].

**a. Le programme siesta :** est un logiciel ab-initio de calcul des structures électroniques; en particulier dans l'imitation des propriétés physiques et chimiques des matériaux écrits en

deux langages, C<sup>+</sup> et gfortran. Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### **b. Les caractéristiques de siesta**

Ce code est caractérisé par :

- L'utilisation des deux fonctionnelles, LDA (la densité locale) et GGA (le gradient généralisé)
- Il remplace les électrons de cœur par un pseudo-potentiel à norme conservé.
- L'utilisation des conditions aux limites périodiques.
- Afin de calculer le potentiel de Hartree et les potentiels d'échange-corrélation, il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur une grille de l'espace réel
- La méthode standard des valeurs propres rend la mémoire et le temps nécessaires pour les calculs proportionnels au nombre d'atomes (le changement de la taille du système).

### **c. informations fournit par le code**

Généralement, ce code permet d'obtenir :

- Moments magnétiques.
- L'énergie totale et partielle du système avec la contribution des différents termes.
- Les forces qui s'exercent sur les atomes.
- Le moment dipolaire.
- La densité électronique.
- La structure de bande.
- La relaxation géométrique pour obtenir des structures plus basse en cellule fixe ou variable.

## **II.5.3 Exécution de code siesta**

Le code SIESTA contient des exemples d'application. Parmi ces exemples on trouve un nombre de fichiers typiques d'extension ; flexible data format « .fdf ».

Pour crée un fichier d'entrée pour n'importe quelle simulation, on utilise ce type de fichier « .fdf » qui présente une certaine base spéciale. Pour exécuter le code SEISTA une autre donnée est nécessaire c'est bien le pseudo-potentiel, qui est donné sous forme d'un fichier d'extension « .vps » ou « .psf » de type ASCII. Ces derniers types donnent des mêmes résultats car ils sont égaux, seulement le fichier ASCII est transportable et plus lisible. A la fin

de l'exécution du programme SEISTA, on trouve un ensemble de fichiers dans son dossier d'exécution tels que :

- ❖ Le fichier « Out.fdf » contient toutes les informations du système utilisées dès le début.
- ❖ « espece.ion » contient l'information complète de toutes les espèces présentes dans le système.
- ❖ « systeme.XV » contient les positions et les vitesses.
- ❖ « systeme.STRUCT\_OUT » contient les vecteurs et les positions finaux de la cellule dans le format cristallographique.
- ❖ « systeme.DM » contient la matrice densité qui permet de redémarrer le calcul.
- ❖ « systeme.ANI » comprend toutes les coordonnées des atomes lorsqu'ils se déplacent.
- ❖ « systeme.Fa » contient les forces atomiques.
- ❖ « systeme.EIG » comprend les valeurs propres de l'hamiltonien de Kohn-Sham.
- ❖ « systeme.out » c'est le fichier de sortie standard (contient tous les résultats).

Le mot « système » est le sujet de calcul, et le nom que l'on choisit pour le système atomique ou moléculaire. Chaque système est composé par un ou plusieurs espèces atomiques, qui sont disposées selon une géométrie de notre choix. Lors du calcul, le code SIESTA cherche à déterminer la position d'énergie minimale pour laquelle les propriétés physiques seront déterminées, par le changement des positions des espèces atomiques.

#### **II.5.4 Les pseudo-potentiels dans le code SIESTA**

On doit introduire un pseudo-potentiel atomique pour chaque espèce atomique défini dans le fichier d'entrée (systeme.fdf), sous forme d'un fichier « extention.vps » ou « extention.psf » de type ASCII.

Ces pseudo-potentiels sont lus au début de l'exécution et leurs fichiers portent obligatoirement les mêmes noms prédéfinis dans les fichiers d'entrées.

A l'aide de répertoire siesta/Pseudo/atom du package de Siesta, qui se trouve dans le programme ATOM, on peut générer les pseudo-potentiels, à condition de les tester avant de les utiliser.

## II.6 Conclusion

Dans ce second chapitre, on a évoqué un aperçu théorique sur le problème et les différentes approximations utilisées dans le but de simplifier son traitement. On a présenté aussi la DFT qui permet de comprendre les différentes propriétés des électrons en interactions. On a également donné une brève description du code de calcul SIESTA qu'on va l'utiliser pour réaliser notre travail.

## Références bibliographique

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361-489 (1926).
- [2] 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.
- [3] Bibi Hamida, « Etude par la méthode ab-initio des propriétés magnétiques des agrégats de Fer et de phosphore  $Fe_nP(n = 1 - 10)$  », Mémoire de fin d'étude Master, université de Bouira, 2018.
- [4] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [5] D.R Hartree Proc. Combridgephiles : Soc24,89-426(1928)
- [6] W. Pauli, Phys. Rev. 58, 719 (1940)
- [7] V. Z. Fock, Phys. Rev. 61, 126 (1930).
- [9] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1928)
- [10] E. Z. Fermi, Phys. Rev. 48, 73 (1928).
- [11] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London A117 (1928)
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A140, 1133(1965).
- [13] S. Banerjee, M. Sardar, N. Gayathri, A. K. Tyagi et Baldev Raj. Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces containing ribbons and edges. Phys. Rev. B, vol. 72, no. 7, page 075418, Aug 2005
- [14] Barone, V.; Hod, O.; Scuseria, G. E. "Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons", NANO-LETTERS, Vol. 6, No. 12 2748-2754 (2006).
- [15] Kahal Larbi « Etude des propriétés électroniques des matériaux Ferramagnétiques », Thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf Oran, 2011.
- [16] Hamri Aicha « Etude de l'interaction magnétique dans les composés heusler à base des métaux de transition et des terres rares par des calculs de premier principe », Thèse de doctorat, Université Sidi Bel Abbas, 2015.

- [17] « Etude par la DFT des propriétés structurales électroniques et élastiques de l'oxyde  $H_0M_nO_3$  », Mémoire de fin d'étude de Master, Université Med Kheider, Biskra, 2019.
- [18] E.P.Wigner. Trans. Faraday Soc,34,678 (1938)
- [19] S.H.Vosko,L.Wilk, and M.Nusair.Can.J.Phy, 58, 1200, (1980)
- [20] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Phys. Rev. B, 23, 5048, 1981.
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45,566–569, Aug 1980
- [22] Zeudmi Sahraoui Djamila «Etude Quanto-Chimique : Corrélation structure – réactivité de l'acétate de cholestéryle en phase condensée », Thèse de doctorat, Université d'Oran, 2008
- [23] J.P. Perdew, P. John, « Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole », Phys. Rev. Lett. 55 (1985), 1665–1668.
- [24] J.P. Perdew, —Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward, Physica B 172 (1991), 1-6.
- [25] J.P. Perdew , J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, —Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys. Rev. B 46 (1992), 6671- 6687
- [26] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. —Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys. Rev. B 48 (1993) 4978-4978.
- [27] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, —Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996), 3865-3868.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. —Erratum: Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 78 (1997), 1396-1397. [23] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, —Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner  $I$ , Phys. Rev. B. 44 (3) (1991), 943-954.
- [29] C. Herring. A new method for calculating wave function in crystals. Phys. rev. 57, 1163-1177 (1940).
- [30] J.P. Perdew and A. Zunger, « Self-interaction correction to densityfunctional approximation for many-electron systems », Phys. Rev. B, vol 23, (1981), p. 5048-5079.

- [31] Hamadouche Amira « Propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des composés nanométriques », Mémoire de fin d'étude Master, univ-Mohamed El Bachir Elibrahimi-Borj Bou Arreridj, 2021.
- [32] Merzouk Romaissa, Titou Rawiya « Propriétés structurales et élastiques de LiMgN, LiMgP et LiMgAs » Université Oum El Bouaghi, 2019
- [33] S.H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis », *Can. J. Phys.*, vol. 58, (1980) p. 1200-1211.
- [34] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, M. C. Payne, "Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials", *Phys. Rev. B*, 54, 16317-16320 (1996).
- [35] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [36] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [37] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter. *phys. rev. B* 54, 1703 (1996).
- [38] C. Hatwigsen, S. Goedecker and J. Hutter. *Phys. Rev. B* 58, 3641 (1998).
- [40] G. Bachelet, D. Hamann, and M.Schluter, *Phys.Rev.B*28,4199(1982)
- [41] D. R. Hamman, M. Schülter and C. Chiang, *Phys. Rev.* 59, 208 (1929).
- [42] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*41, 7892(1990)
- [44] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B*53, R 10441 (1996).
- [45] P. Ordejon, D. A. Drabold, R. M. Martin and M. P. Grumbach, *Phys. Rev. B* 51, 1456 (1995).
- [46] P. Ordejon, *Comp. Mat Science* 12, 157 (1998).
- [47] D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum chem.* 65. 453 (1997).

# Chapitre III

**Etude de la sensibilité d'un détecteur de gaz aux  
molécules NO et NO<sub>2</sub>**

### III.1 Introduction

Le graphène a un potentiel important dans les applications technologiques les plus avancées, lorsqu'il est dopé avec des métaux de transition. Il est considéré comme un bon candidat pour la détection des molécules de gaz comme CO, NO et NO<sub>2</sub> car il possède une bonne mobilité électronique et une stabilité très élevée, avec une consommation énergétique réduite [1]. Pour atteindre cet objectif, on peut s'appuyer sur le dopage, avec le métal de transition (Fe) (que nous utiliserons dans notre étude), d'un type nanoruban AGNR passivé sur les bords avec des atomes d'hydrogène, de sorte qu'il crée un désordre électronique et à partir de là, il affecte les propriétés de transport électronique [2].

Le but de ce chapitre est de pouvoir sélectionner la structure de base des molécules qui sera utilisée pour le détecteur de particules de NO, et NO<sub>2</sub>, en fonction des propriétés déclarées ci-dessus.

### III.2 Structure AGNR pristine et AGNR dopée par le métal de transition (Fe)

Dans notre étude, le calcul ab-initio est effectué sur la base de code de calcul SIESTA, de cellule de 120 atomes sur une structure de graphène nanoruban de type armchair (AGNR). Cette nouvelle cellule est composée de 104 atomes de carbones passivée par 16 atomes d'hydrogènes sur les bords afin de convertir la structure en une dimension. Celle-ci est dopée en substituant avec un atome Fe où la surface de la structure modifiée est 260 (Å<sup>2</sup>).

Dans ce travail, on va utiliser l'Approximation de Gradient Généralisé (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), où cette méthode donne des résultats corrects pour le métal de transition en plus d'une meilleure description de propriétés électroniques.

A partir de là, afin de déterminer la structure de base de dispositif, les différents caractéristiques doivent être modélisés et comparés aux caractéristiques de dopant. La structure dopée à un seul atome semble stable et prometteuse.

### III.3 Les énergies et la densité d'état

#### III.3.1 Les énergies

Pour connaître la stabilité des structures, il faut calculer et évaluer les différentes énergies de liaison de formation ainsi décrites :

- a) Energie de formation : c'est l'énergie par laquelle les atomes de matériaux de transition remplacent les atomes de carbone. On l'appelle aussi l'énergie de dopage, de toute évidence, plus la stabilité du système est élevée, plus l'énergie d'entraînement est faible. Comptez comme suit :

$$E_{\text{form}} = E_{\text{dopant-AGNR}} - (E_{\text{AGNR}} + E_{\text{dopant}} - E_{\text{C}}) \quad (\text{III.1})$$

$E_{\text{form}}$  est : énergie de formation;

$E_{\text{Fe-AGNR}}$  : énergie du AGNR avec le dopant (Fe dans notre étude);

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

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

- b) Energie d'adsorption : c'est qu'on appelle l'énergie de liaison des molécules adsorbées dans le système de base Fe-AGNR. Cette énergie contrôle la probabilité que le système détecte des molécules de gaz. Plus l'énergie est élevée, plus celle-ci est élevée.

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{gaz-Fe-AGNR}} - (E_{\text{Fe-AGNR}} + E_{\text{gaz}}) \quad (\text{III.2})$$

$E_{\text{ad}}$  : énergie d'adsorption;

$E_{\text{gaz}}$  : énergie de la molécule de gaz ;

$E_{\text{AGNR}}$  : énergie du AGNR-pristine ;

- c) L'énergie d'agitation thermique : le principe de l'énergie d'agitation thermique fonctionne pour maintenir la stabilité de la structure de sorte que l'énergie de l'agitation cinétique microscopique des atomes et molécules doit être inférieure à leur énergie de stabilité et cela se fait en fonction de la température. Elle expliquant par cette équation:

$$E_{\text{Thermique}} = N \frac{f}{2} K_B T \quad (\text{III.3})$$

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.

A partir de la formule (3.3), l'énergie d'agitation d'une particule à trois degrés de liberté, à la température ambiante, est de 38.8 MeV. C'est la température limite pour garantir la stabilité d'une structure.

- d) Energie de Fermi : C'est le plus haut niveau d'énergie occupé par les fermions à température 0 k.
- e) Energie de gap : le terme gap est clarifié dans le contexte de la physique des semi-conducteurs par rapport aux bandes de valence et de conduction. Il existe une différence d'énergie entre ces deux à cause l'absence des porteurs de charge. C'est une bande interdite. L'intervalle d'énergie entre deux bandes d'énergie est appelé gap.

### III.3.2 La densité d'état (Density Of the Site, DOS) :

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes pour la détermination de la nature et de la formation des liaisons dans la structure, cette démarche nous permettra de connaître la répartition et l'occupation des états électroniques du métal par rapport au niveau de fermi.

La densité d'état donné par :

$$D(\varepsilon) = \sum_i \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \approx \sum_i \sum_k w(k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad \text{(III.4)}$$

$\delta$  : La fonction de Dirac ;

$\varepsilon_i$  : Les valeurs propres de l'équation de Khon-Sham ;

La densité d'état calculé soit par la méthode de tétraède, soit par la méthode des points spéciaux qui sont basés sur la somme de tous les états occupés dans la zone de Brillouin.

Dans notre calcul, nous avons utilisé la méthode des points spéciaux, avec 104 points spéciaux dans la première zone de Brillouin.

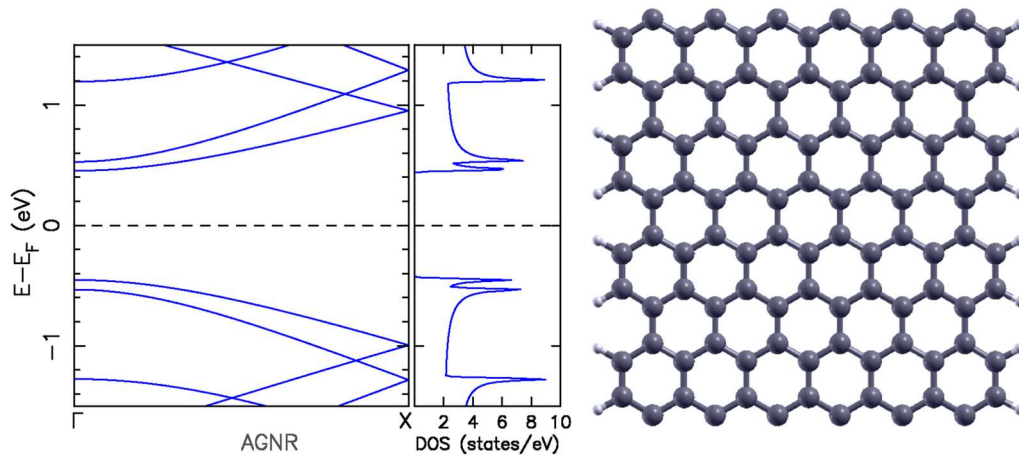
La densité d'état projeté est calculée à partir de l'expression suivante :

$$D(\varepsilon) = \sum_i | \langle \Psi_i | \phi_p \rangle |^2 \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_i(k)) \quad (3.5)$$

$\varepsilon_i$  et  $\Psi_i$  les valeurs propres et les fonctions d'ondes dans l'équation Khon et Sham.

$\phi_p$  La fonction d'onde atomique.

### III.4 Propriétés électroniques et structurales d'AGNR-pristine:



**Figure 3. 1:** représentation de la DOS et structure de bande d'AGNR sans dopage sur la gauche et présentation moléculaires d'AGNR pristine sur l'adroite.

Énergie totale de la structure AGNR-pristine	-16447,83 eV
Energie E <sub>c</sub>	-145, 75 eV.

**Tableau 3.1 :** des énergies d'AGNR-pristine et l'énergie de carbone.

La figure 3.1 représente la structure de bande et la densité d'état de graphène nanoruban sans dopage avec la passivation des bords avec des atomes de H. Le nanoruban de graphène de type armchair est considéré ici comme un comportement semi-conducteur avec une énergie de gap environ 0,91 ev.

### III.5 Graphène nanoruban dopée avec l'atome Fe

#### III.5.1 Propriétés structurales et électronique

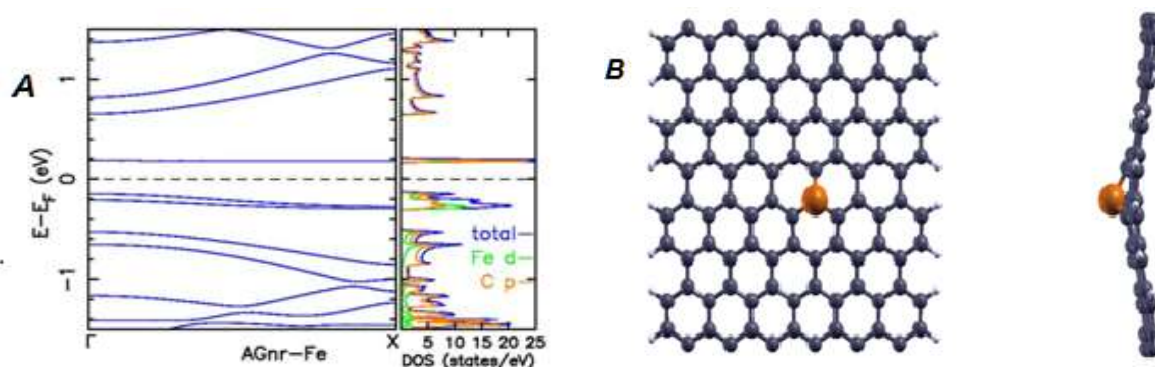


Figure 3. 2 : A : La DOS et la structure de bande. B : Structure AGNR dopée avec l'atome Fe

Les distances interatomiques estimées par le programme SIESTA sont :

$$C-C=1.42 \text{ \AA} ; C-H=1.10 \text{ \AA} ; C-Fe=1.78 \text{ \AA}$$

La figure (3.2) représente les propriétés structurales et électroniques de la structure d'AGNR dopée. On constate que l'atome de Fer a provoqué une légère ondulation sur la structure qui est due aux grandes dimensions de l'atome de Fe représentée par une distorsion sur le plan. Le résultat déjà trouvé dans la référence 3.

La structure de Fe-AGNR a un comportement de type semi-conducteur. Nous remarquons que la nouvelle structure dopée a acquis les propriétés magnétique c.-à-d le moment magnétique est non nul. Sur la figure, on remarque que la contribution de l'atome de fer au niveau de la bande de valence est très visible. Par contre au niveau de la bande de conduction la contribution est nulle, avec un écart de gap énergétique direct de 0,36 eV.

#### III.5.2 Etude comparative entre l'AGNR pristine et l'AGNR dopé en Fe :

Le système	distances interatomiques (Å)	
AGNR (pristine)	C—C	1,42
Fe-AGNR	C—Fe	1,77

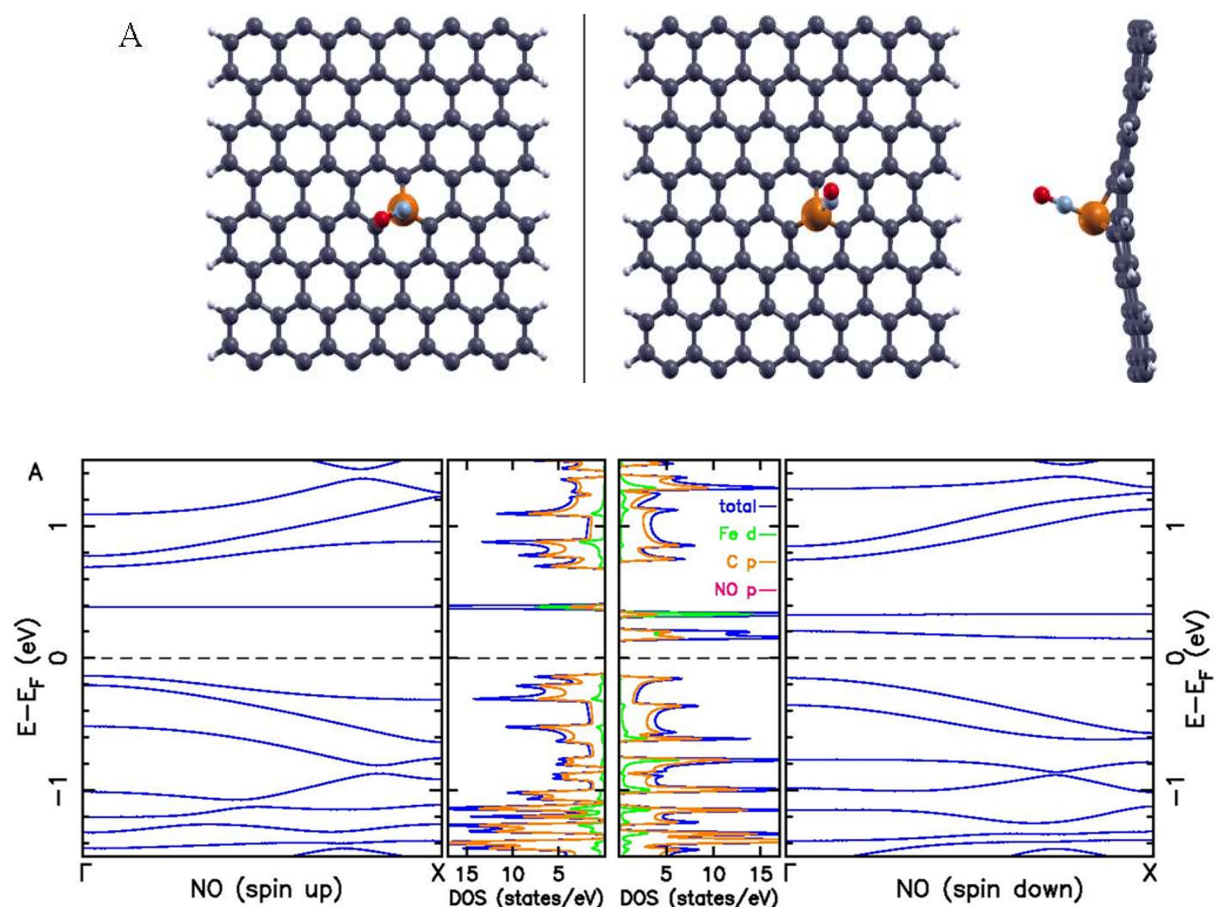
Tableau 3.2 : paramètre de comparaison des distances atomiques entre la structure AGNR-Pristine et Fe-AGNR

On remarque que l'énergie de gap de AGNR avant le dopage est de 0,92eV est plus grande que celle, Fe-AGNR ainsi que ses énergies totales. Ce qui nous informe que l'atome de Fe a influencé la structure de bande, elle a créé une instabilité électronique entre les bandes de valence et conduction. On constate que les atomes de carbone contribuent sur les deux bandes. Et cela est expliqué par le nombre important d'atomes.

### III.6 Relaxation du système NO-Fe-AGNR :

Pour représenter les positions structurales relaxées du système AGNR dopé en Fe adsorbant la molécule de monoxyde d'Azote (NO-Fe-AGNR), ainsi que les densités d'états et structures de bandes afin de pouvoir déterminer et choisir la structure NO-Fe-AGNR la plus stable, alors on a modélisé les 4 positions possibles dans les figures ci-dessus

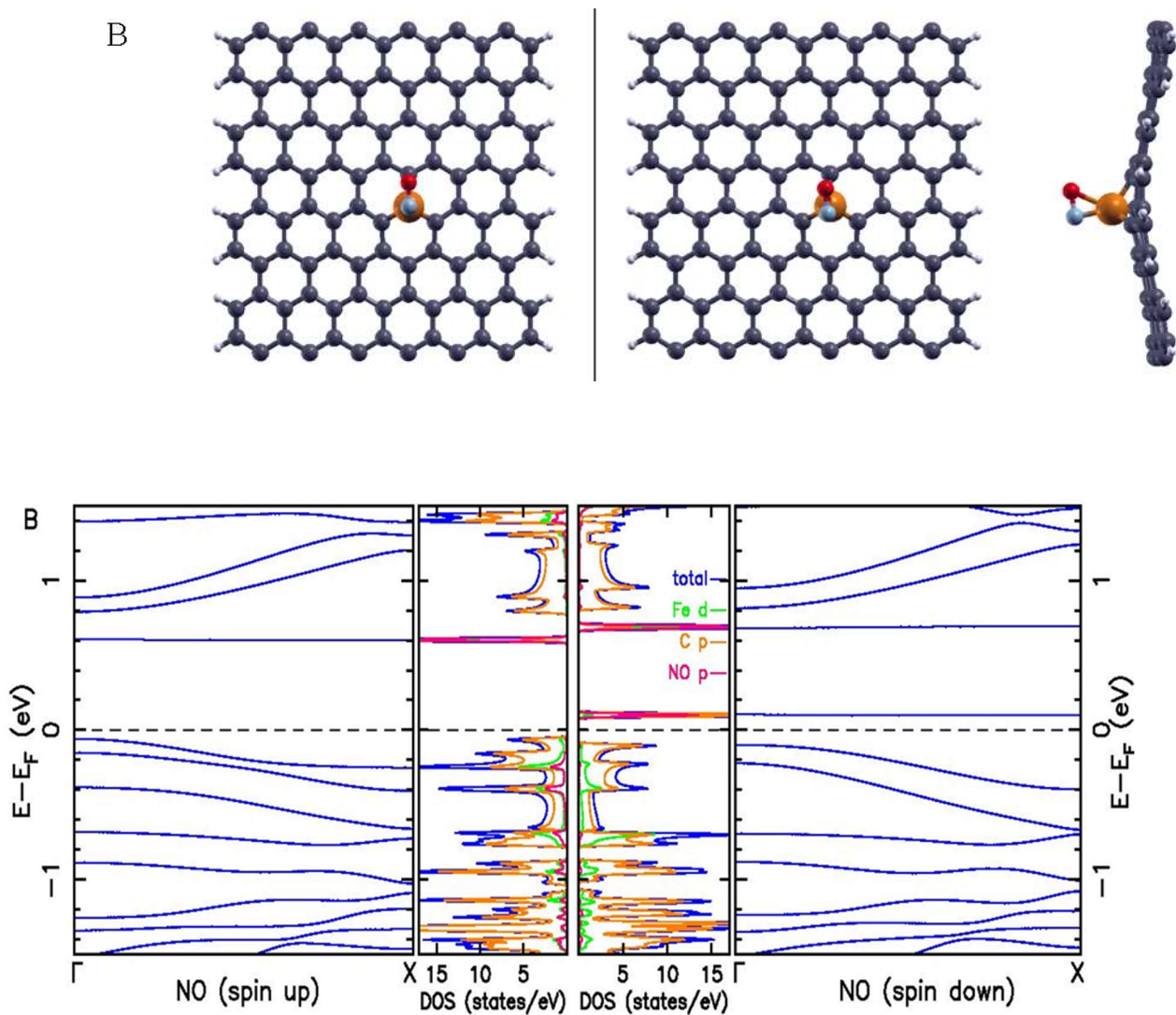
a) Premier cas :



**Figure 3.3 :** structure géométrique de NO avec la structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure NO-Fe-AGNR, pour le 1<sup>er</sup> cas.

D'après la structure de bandes donnée dans la figure au-dessus, on observe une différence de valeur des énergies de gap pour le spin up et spin down, la première est de 0,55 eV et l'autre de 0,4 eV. Sur la structure de densité d'état présentée, on ne constate aucune contribution de l'atome de monoxyde d'Azote sur les deux bandes : conduction et valences. L'influence de la molécule NO est nulle pour les deux bandes et les deux spins. On constate également qu'il y a apparition d'un état propre non dispersif.

b) 2<sup>ème</sup> cas :

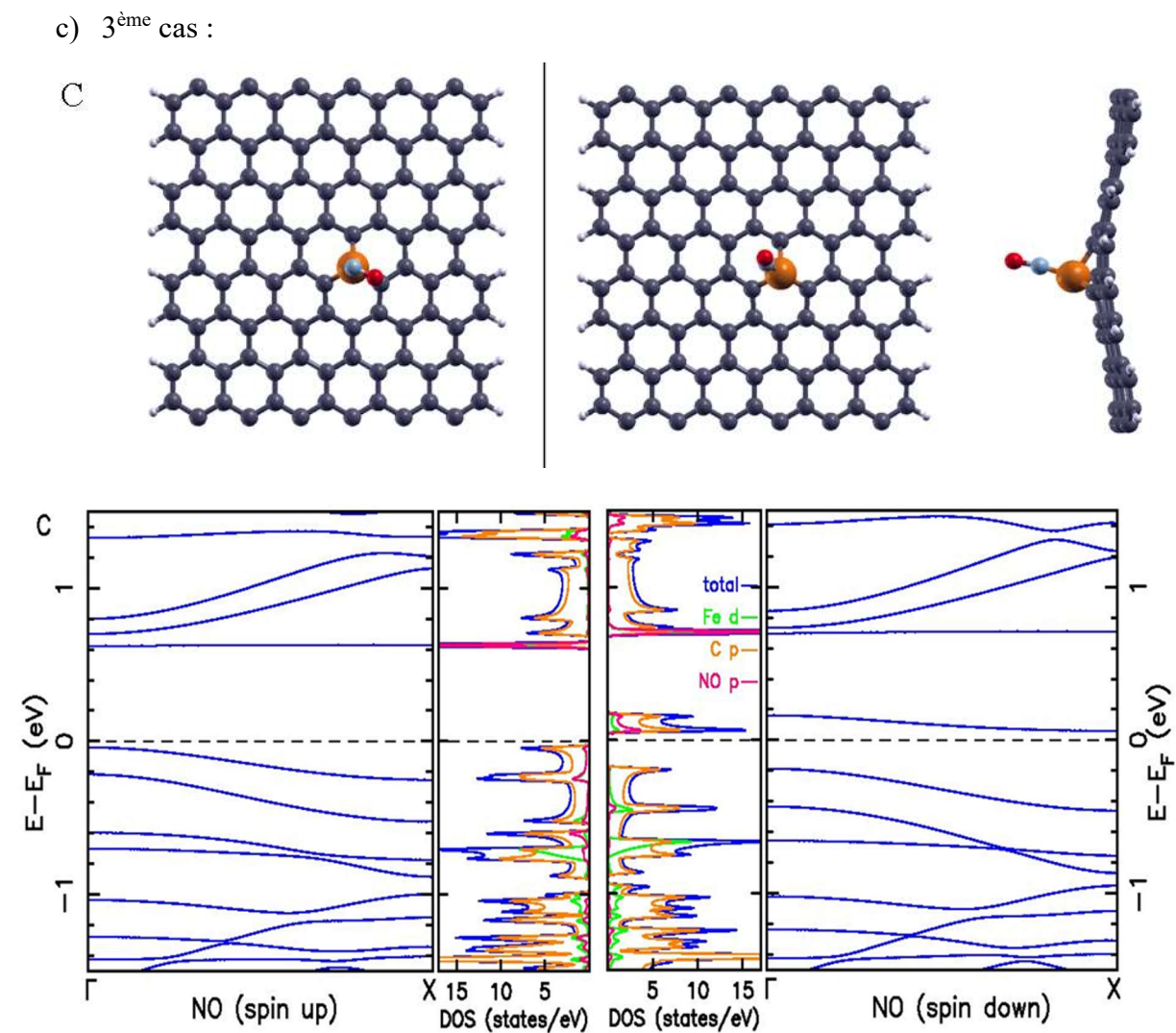


**Figure 3.4 :** présentation moléculaire, structure de bandes et densité d'états de NO-Fe-AGNR (2<sup>ème</sup> cas)

Dans ce cas, les atomes de NO donnent une contribution dans les deux bandes (BC et BV) sur les deux spins. Plus précisément, elles contribuent fortement dans les bandes de conduction, par contre dans les bandes de valences, le NO apparait légèrement pour le premier spin et

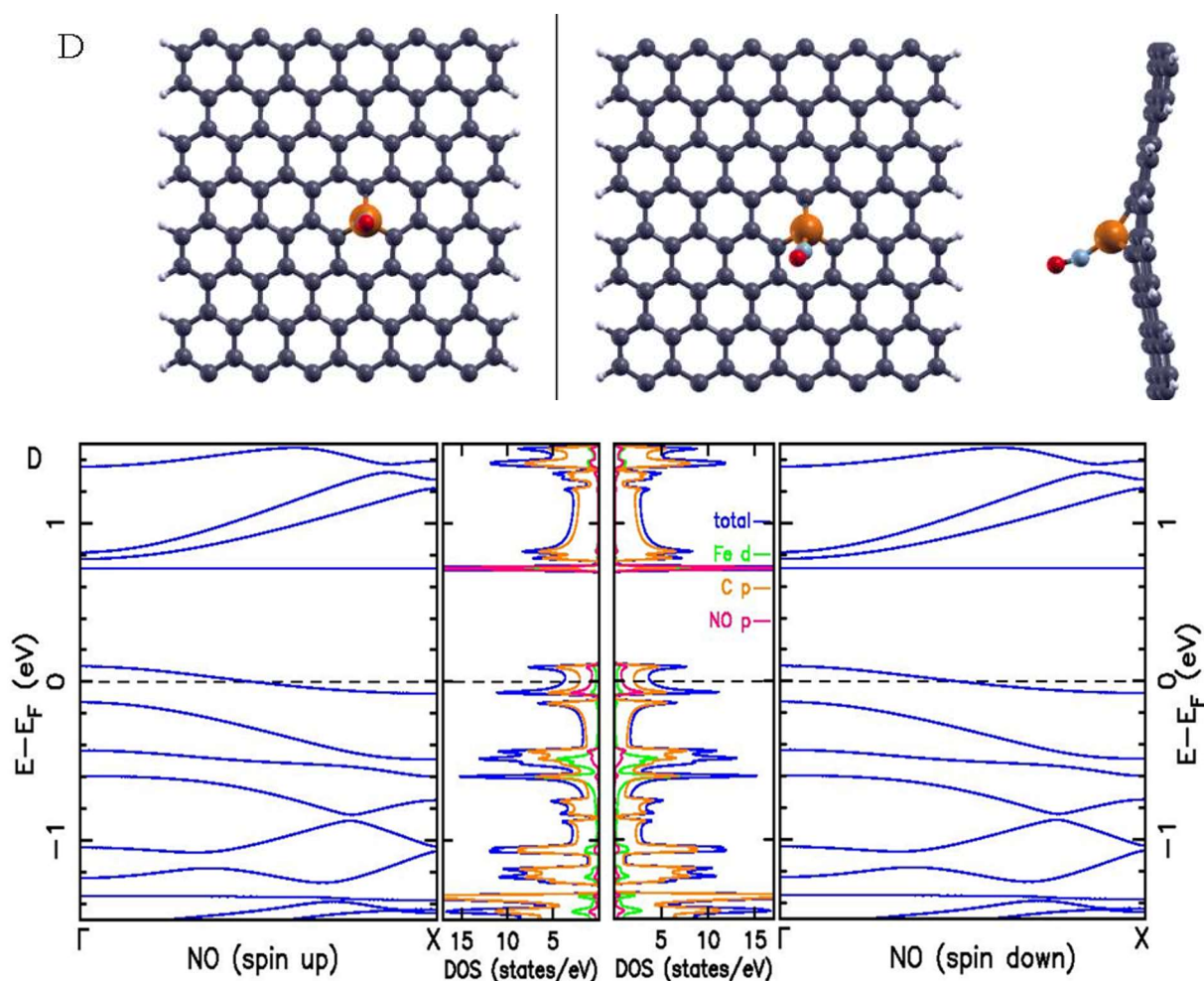
presque nulle dans le deuxième en créant une dispersion sur les bandes au-dessus et en-dessus de niveau de Fermi avec des valeurs de 0,8 eV et 0,05 eV respectivement.

L'énergie de gap dans le spin up est de 0,61 eV plus grande que celle de 2<sup>ème</sup> spin avec une différence de 0,36 eV.



**Figure 3.5 :** présentation géométrique, densité d'état et structure de bande de NO-Fe-AGNR (3<sup>ème</sup> cas)

- Les énergies de gap pour les deux spins montré dans cette figure sont respectivement : 0,62eV et 0,34eV.
- Une petite contribution des molécules de monoxyde d'Azote sur les bandes de valences (en comparant à la conduction sur les bandes de contribution).

d) 4<sup>ème</sup> cas :

**Figure 3.6 :** structure géométrique de NO avec la structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure NO-Fe-AGNR, (4<sup>ème</sup> cas)

Sur la figure (3.6), on remarque que la bande coupe le niveau de Fermi pour les deux spins, le comportement est métallique. La contribution de l'atome de fer est toujours inexistante au fond de la bande de conduction. Par contre l'influence des atomes de carbone est importante pour les BV et BC.

Après adsorption, de la molécule de NO, l'influence est minimale pour les deux bandes.

Orientation de la molécule	Energies totales	Energie de Fermi
NO		
1 <sup>ère</sup> cas(A)	- 177688,198698eV	-3,706eV
2 <sup>ème</sup> cas(B)	- 177688,507067eV	-3,739eV
3 <sup>ème</sup> cas (C)	- 177688,548299eV	-3,671eV
4 <sup>ème</sup> cas (D)	- 177688, 465706eV	-3,705eV

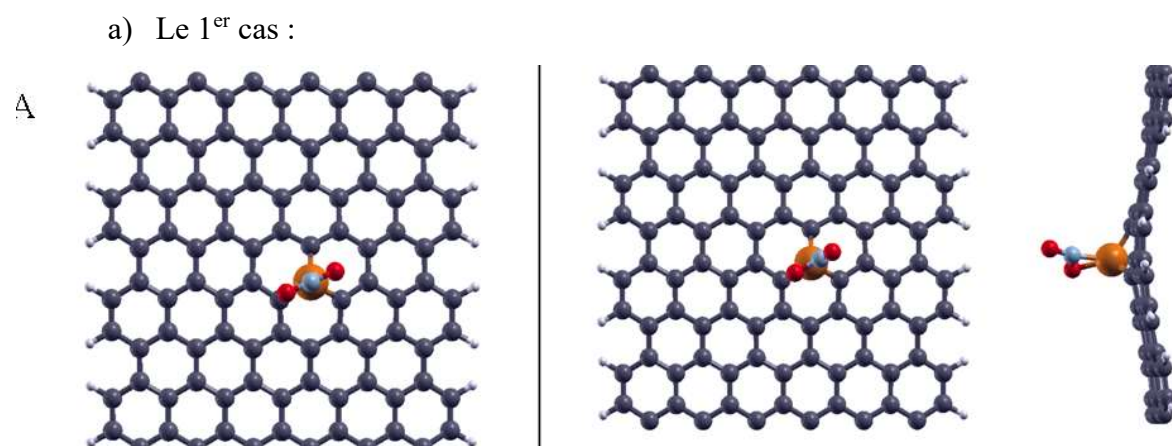
*Tableau 3.3 : énergies de Fermi et totales des structures NO-Fe-AGNR pour les quatre orientations possibles de monoxyde d'Azote.*

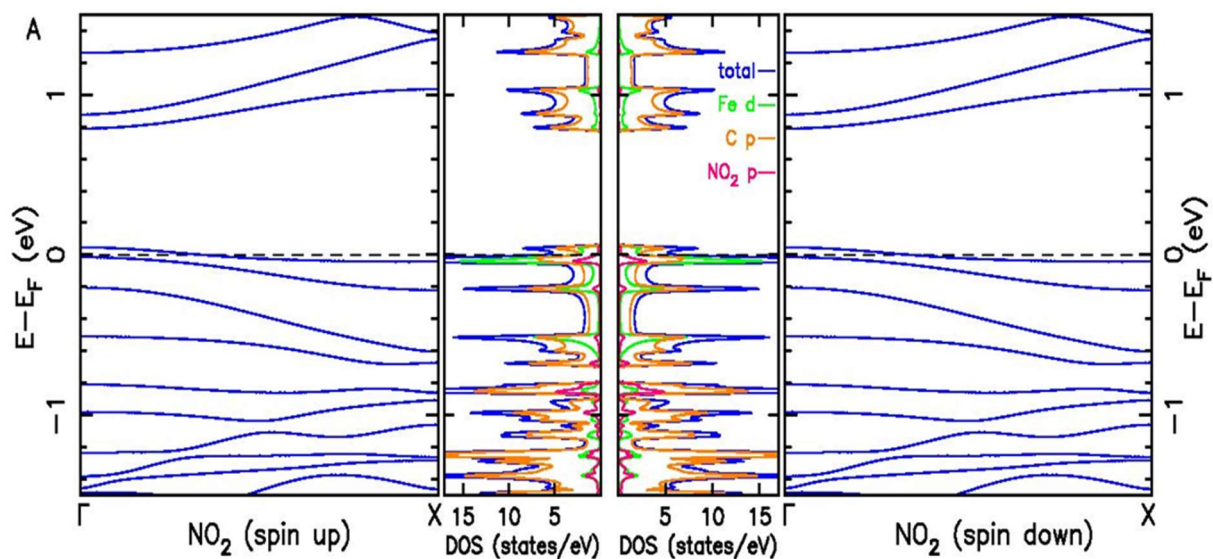
Les molécules de monoxyde d'Azote contribuent dans les deux bandes sauf dans le cas A. Concernant les énergies, on remarque que les énergies sont très proches sauf pour l'énergie de l'état A qui est légèrement plus haute.

En comparant les énergies totales pour les quatre orientations, on détermine que l'énergie de 3<sup>ème</sup> est la plus basse énergie, ce qui implique que le cas N° 3 est le plus stable.

### III.6 Propriétés structurales et électroniques de NO<sub>2</sub>-Fe-AGNR, après relaxation :

On refait la même étude pour le système Fe-AGNR avec une molécule de dioxyde d'Azote (NO<sub>2</sub>) adsorbée sur l'atome de Fer :

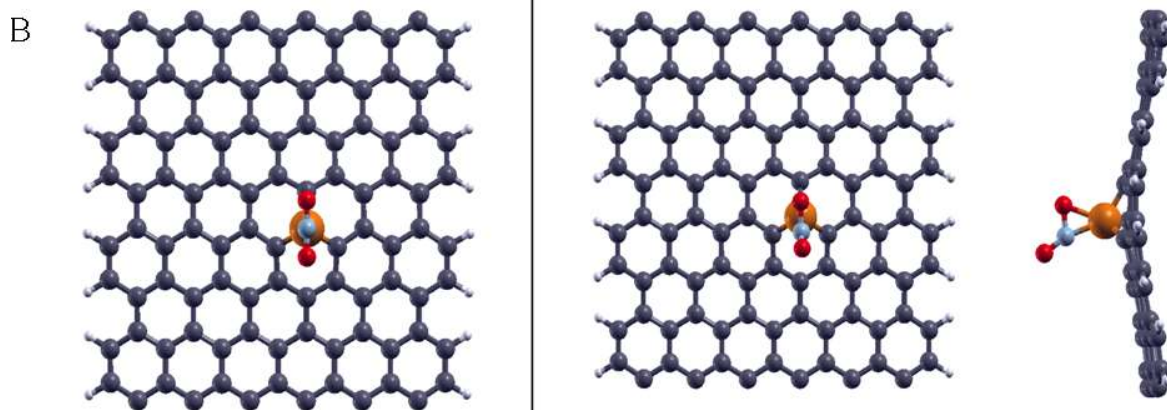


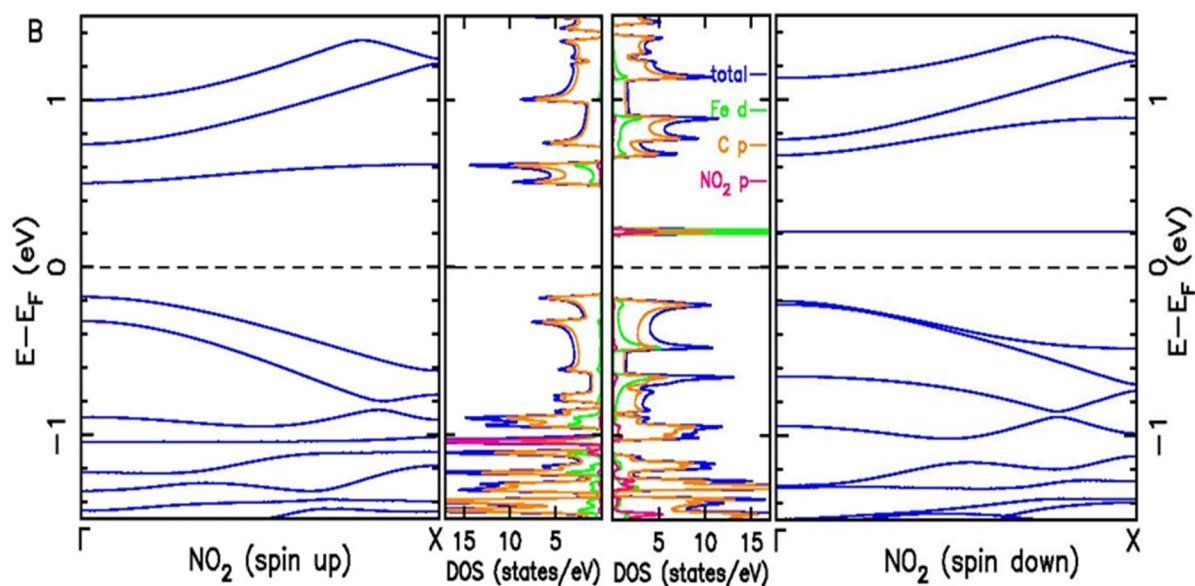


**Figure 3.7** structure géométrique de NO avec la structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure NO<sub>2</sub>-Fe-AGNR, pour (1<sup>er</sup> cas)

- Une contribution légère des molécules de NO<sub>2</sub> que sur les bandes de valences avec une forte dispersion dans cette bande de même manière pour les spins (up et down).
- Les énergies de gap sont égales à 0,05eV.
- Sur la DOS, la contribution de sous orbitale d de Fe est mitigée au niveau de BC. Par contre au niveau de BV, la contribution est très visible proche de niveau de Fermi.
- Le comportement de deux spins est métallique.

b) 2<sup>ème</sup> cas :

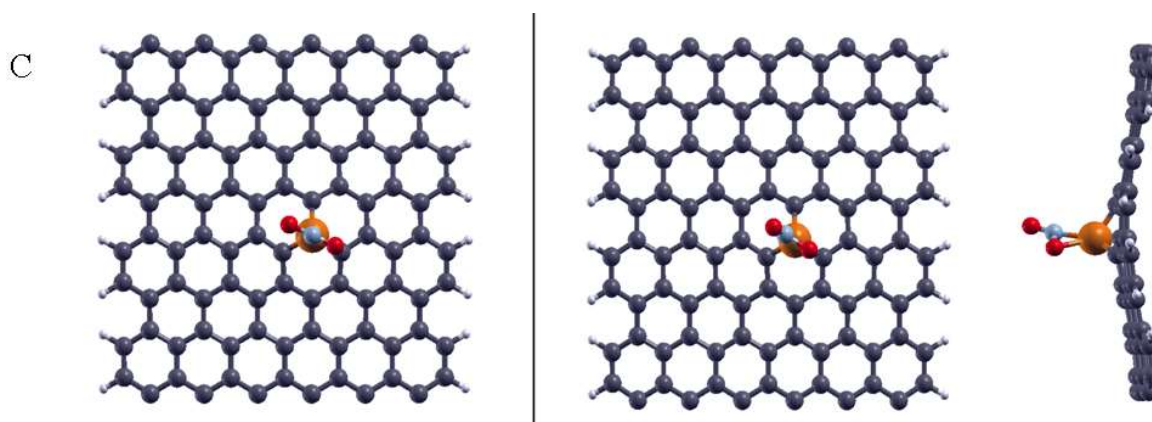


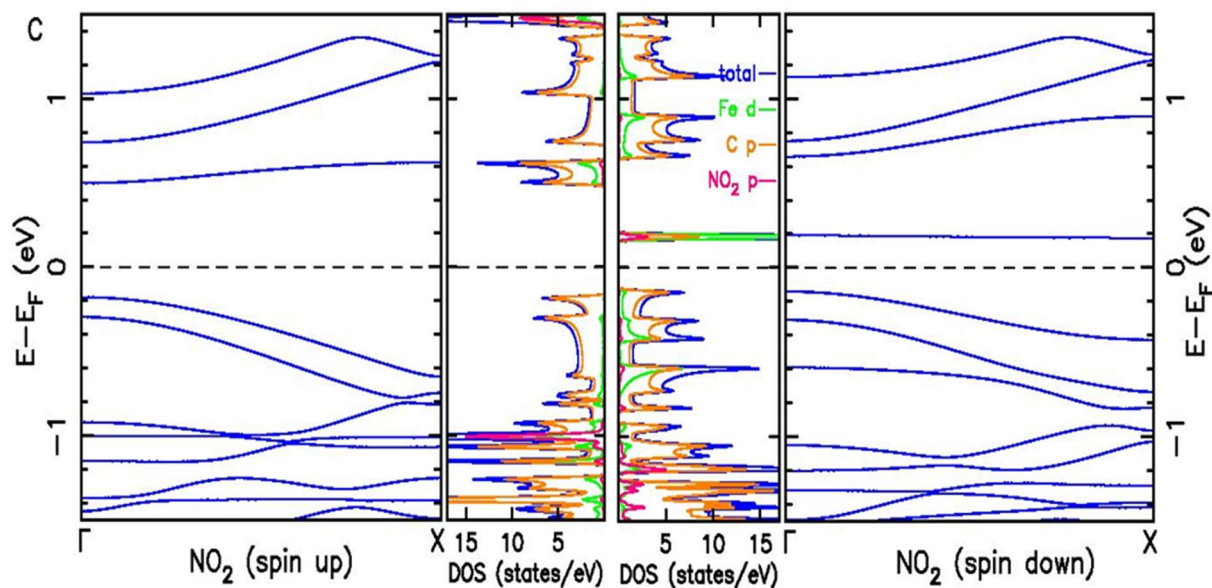


**Figure 3.8** : présentation moléculaire, structure de bandes et densité d'états de NO<sub>2</sub>-Fe-AGNR (2<sup>ème</sup> cas)

Dans la structure présentée dans la figure (3.8), on remarque que NO<sub>2</sub> contribue dans le spin up plus que le spin down, sur la zone de bande de valence. Par contre, sur la bande de conduction, on observe qu'une petite contribution dans le spin down au-dessus de niveau de fermi de 0,2eV (dans le spin up est presque nulle). L'énergie de gap pour le 1<sup>er</sup> spin est de 0,92eV et celle de 2<sup>ème</sup> est de 0,4eV.

c) 3<sup>ème</sup> cas :





**Figure 3.9** : présentation géométrique, densité d'état et structure de bande de NO-Fe-AGNR (3<sup>ème</sup> cas)

*Pour ce cas :*

- Les énergies de gap pour les spins (up et down) sont 0,9 eV et 0,35 eV.
- La contribution des molécules de NO<sub>2</sub> est remarquable pour sur la BV comme sur la bande de conduction.
- La bande d'impureté est toujours présente dans la DOS.
- D'après la structure de bande, le comportement est semi-conducteur.

Voici sur le tableau ci-dessous les énergies totales et les énergies de Fermi pour les trois cas :

Position de NO <sub>2</sub>	Energie (eV)	Energie de Fermi
1 <sup>ère</sup> cas (A)	-18201,824629	-3,894eV
2 <sup>ème</sup> cas (B)	-18202,084787	-3,761eV
3 <sup>ème</sup> cas (C)	-18202,084629	-3,767eV

**Tableau 3.4** : les énergies totales et de Fermi des structures NO<sub>2</sub>-Fe-AGNR pour les trois orientations de NO<sub>2</sub>

Après la relaxation, les structures B et C convergent dans les mêmes positions, alors les structures de bande et les densités sont identiques.

Les énergies de gap pour les deux derniers cas presque de 0,9 eV pour le spin up et environ 0,4eV pour le spin down ainsi que les énergies sont plus proches.

On peut dire alors que les deux derniers états sont les plus stables.

### **III.7 Conclusion :**

On a étudié, dans ce chapitre, les propriétés structurales et les propriétés électroniques de système de capteur des molécules de gaz. Précisément, nous avons analysé les effets de dopage en utilisant le métal de transition (Fe) avec une structure de nanoruban de type armchair (fauteuil) passivées aux bords par de l'hydrogène. Après comparaison, les petites molécules de gaz sont plus stables quand elles sont adsorbées sur l'atome de Fe que sur l'AGNR sans dopage. Et le dispositif Fe-AGNR est un très bon candidat pour être utilisé comme système de base pour un éventuel capteur de gaz (NO, NO<sub>2</sub>) compte tenu de la grande sensibilité des propriétés électroniques à l'adsorption des molécules.

## Références bibliographiques

- [1] Florian Banhart, Jani Kotakoski, and Arkady V.Krasheninnikov structural defects in graphène. ACS Nano, 5, Jan 2011.
- [2] Hachemi Zitoune, Christophe Adessi, Lotfi Benchallal , Madani Samah, Quantum transport properties of gas molecules adsorbed on Fe doped armchair graphene nanoribbons: A first principle study, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 153, June 2021, 109996.
- [3] L.Benchallal, S.Haffad, F.Boubenider, L.Lamiri, H.Zitoune, B.Kahouadji, M.Samah, Ab initio study of iron adatom-vacancies in armchair graphene nanoribbons, Volume 276, Pages 9-13, 2018.

# Chapitre IV

Etude du Phénomène de transport électronique  
après l'adsorption des molécules de NO et NO<sub>2</sub>

## IV.1 Introduction

La sensibilité et la stabilité du système de détection de molécules de gaz sont déterminées par l'analyse des mouvements électronique. Pour cela, une étude sur la transmission ou la conductance électronique permettra d'avoir un aperçu sur la capacité du dispositif à attirer les atomes ou les molécules sur le plan du graphène.

Dans ce travail, on va baser sur les effets de l'adsorption de molécules de gaz NO et NO<sub>2</sub> sur les propriétés électriques et de transport en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour assurer l'étude, des courbes de la densité du cite (DOS) et les structure de bande pour les différents cas.

L'étude les mouvements de charge, on examinera également les phénomènes de transmissions et de conduction du dispositif Fe-AGNR, en adsorbant une molécule de gaz.

## IV.2 Théorie des calculs

Les résultats présentés, dans cette partie, sont basés sur le calcul ab initio en utilisant la DFT, réalisé avec le programme SIESTA [1]. Tous les calculs ont été effectués avec des approximations de gradient généralisé définies par des paramètres de Perdew, Burke et Ernzerhof [2]. Nous avons utilisé le pseudo-potentiel non relativiste qui maintient la norme, proposé par Trouillier et Martin [3] et une base double zéta-polarisée pour toutes les types d'atomes. L'énergie de coupure utilisée est de 400 Ry, combinée à une grille Monkhorst-pack de  $1 \times 16 \times 1$  k-points. Les structures atomiques ont été relaxées avec un seuil de  $10^{-2}$  eV/Å pour les forces.

### IV.2.1 Formule de Landauer, la conductance et la transmission:

Le principe de Landauer consiste à décrire le comportement du système sous la forme d'un coefficient de transmission. Les propriétés de transport sont obtenues en utilisant ce formalisme combiné avec les calculs ab initio. La conductance électrique peut être écrite comme suit :

$$G = \frac{-2e^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) \left( \frac{df}{dE} \right) dE \quad (\text{IV.1})$$

Où

$e$  : l'amplitude de la charge de l'électron ;

$h$  : la constante de Planck ;

$f$  : la distribution de Fermi ;

$T(E)$  : la transmission dépendante de l'énergie ;

La constante  $\frac{-2e^2}{h}$  est le quantum de conductance noté  $G_0$

La transmission est la dérivée de la relation de Fisher-Lee [4]

$$T(E) = Tr[\Gamma_L G^r \Gamma_R G^a] \quad (IV.2)$$

Où

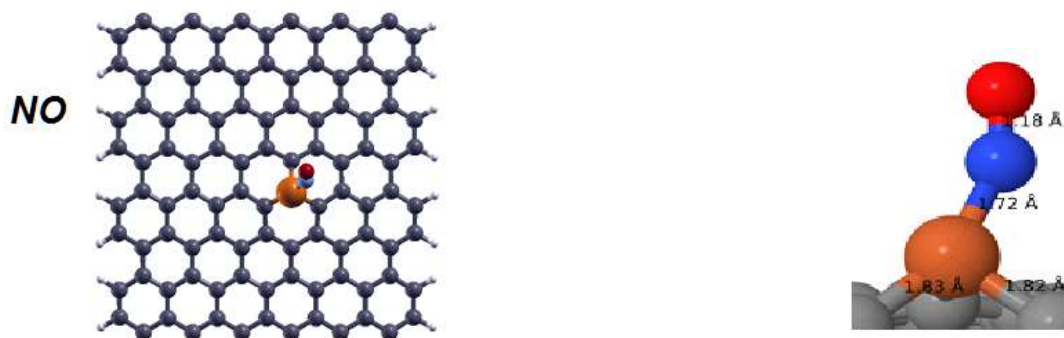
$G^r$  et  $G^a$  : sont respectivement la fonction de Green retardée et avancée,

$\Gamma_L$ : le couplage entre le fil gauche et le dispositif,

$\Gamma_R$  : le couplage entre le fil droit et le dispositif.

### IV.3 Propriétés atomique et structurales :

a) Pour NO :



*Figure IV. 1 : A gauche: représentation moléculaire de NO, adsorbées sur la surface plane du système Fe-AGNR. A droite les orientations moléculaires des molécules de gaz avec les distances atomiques.*

Les distances interatomiques pour NO :

La distance entre l'atome de Fer et le plan centrale du graphène est d'environ 1,68 Å° (pour NO et NO<sub>2</sub>).

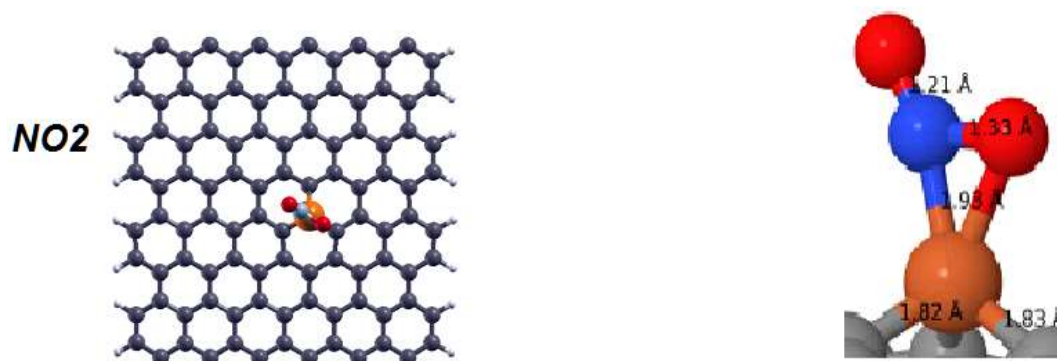
Fe-N les plus proches voisin est environs 1,80Å°.

Les liaisons	Les distances
--------------	---------------

<b>Fe-N</b>	<b>1,72 Å°</b>
<b>N-O</b>	<b>1,18 Å°</b>
<b>Fe-O</b>	<b>2,9 Å°</b>
<b>AGNR-O</b>	<b>4,58 Å°</b>

*Tableau IV.1 : tableau des distances interatomique pour AGNR-Fe-NO*

b) Pour NO<sub>2</sub> :



*Figure IV.2: A gauche : représentation moléculaire de NO<sub>2</sub>, adsorbées sur la surface plane du système Fe-AGNR. A droite les orientations moléculaires des molécules de gaz avec les distances atomiques.*

Les distances interatomiques pour NO<sub>2</sub> :

Les liaisons atomiques	Les distances
<b>Fe-N</b>	<b>1,93 Å°</b>
<b>Fe-O<sub>1</sub></b>	<b>1,93 Å°</b>
<b>N-O<sub>1</sub></b>	<b>1,33 Å°</b>
<b>N-O<sub>2</sub></b>	<b>1,21 Å°</b>
<b>Fe-O<sub>2</sub></b>	<b>3,14 Å°</b>
<b>AGNR-O<sub>1</sub></b>	<b>3,61 Å°</b>
<b>AGNR-O<sub>2</sub></b>	<b>4,82 Å°</b>

*Tableau IV.2 : tableau des distances interatomique pour AGNR-Fe-NO*

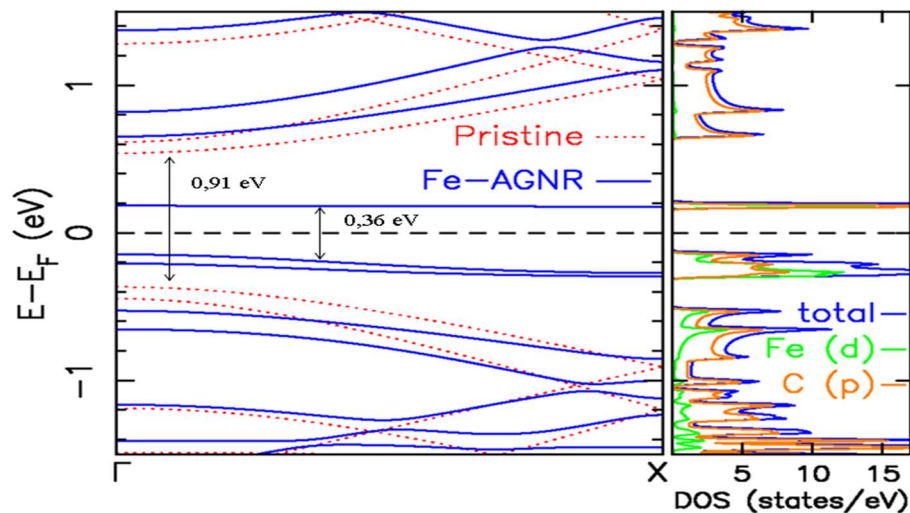
Les structures Fe-AGNR avec les molécules adsorbés NO, NO<sub>2</sub> sont présentées dans les figures (4.1) et (4.2). Le nanoruban de graphène bidimensionnel présente une légère ondulation, pour les deux cas, après le phénomène d'adsorption des molécules de gaz sur l'atome de Fe. Nous représentons aussi les liaisons interatomiques des molécules. Les dimensions de la cellule unitaire sont :  $a = 35 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,04 \text{ \AA}$  et  $c = 25 \text{ \AA}$  dans la direction c

La stabilité de la structure pour les deux molécules préfère se stabilisé dans les positions verticales, évitant ainsi les interactions avec les atomes de carbones.

L'interaction entre l'atome de Nitrogène et les atomes de carbones les plus proches est nulle a cause de la distance interatomique importante.

#### IV.4 Propriétés électroniques

##### a) Pour AGNR-pristine et Fe-AGNR



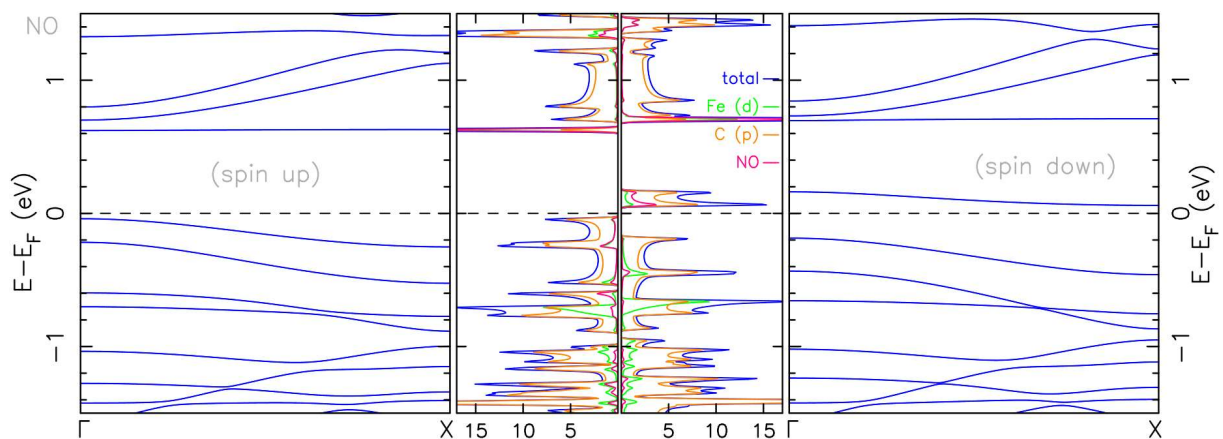
**Figure IV.3 :** structures de bandes pour AGNR-pristine (pointillés rouges) et Fe-AGNR (lignes bleues). Avec la DOS et PDOS de Fe-AGNR.

La figure (4.3) montre la structure de bandes, la densité d'états (DOS) et la densité d'états projetée (PDOS) d'AGNR sans et avec le dopage (Fe-AGNR). La PDOS est donnée pour les orbitales d de l'atome de fer et les orbitales p de carbone. Dans le système Fe-AGNR, nous ne voyons aucune polarisation de spin. Le nanoruban de graphène de type fauteuil (armchair) considérée ici montre le comportement d'un semi-conducteur avec un gap énergétique d'environ 0,91 eV pour AGNR-pristine. Lorsqu'un atome de carbone est remplacé par un atome de Fe, la bande interdite diminué à 0,36 eV. Cependant, cette variation est liée à

l'apparition des 3 bandes de dispersion inférieures 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 de PDOS des orbitales d de Fe créées par l'impureté montre clairement le poids exceptionnel. Ceci suggère la localisation d'états propres correspondants.

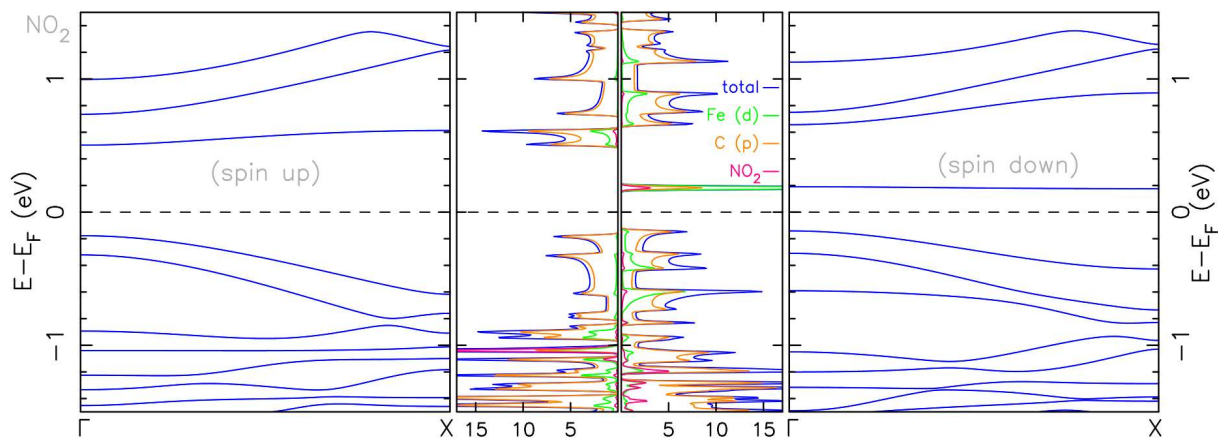
Dans le système Fe-AGNR, les bandes au-dessus des impuretés dans la bande de conduction sont causées par des atomes de carbone car le poids des orbitales Fe dans le DOS est négligeable. Ces bandes sont équivalentes aux bandes natives d'AGNR. Le même comportement est observé dans les bandes inférieures à - 0,4 eV dans la bande de valence (VB) qui est approximativement la même que celles observées dans l'AGNR-pristine. Ceci est lié à une forte hybridation entre l'atome de Fe et le carbone voisin.

### b) Pour NO-Fe-AGNR et NO<sub>2</sub>-Fe-AGNR



**Figure IV. 4 :** structure de bandes et DOS pour NO-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et NO.

La figure (4.4) représente structure de bandes et DOS pour NO-Fe-AGNR et PDOS pour les atomes Fe, C et la molécule NO. Dans ce cas, on observe une bande d'impuretés avec un poids prédominant de PDOS de la molécule dans le DOS au bas du BC pour les deux spins (avec des énergies légèrement différentes). Et nous pouvons remarquer des bandes moins dispersives, une juste au dessus du niveau de Fermi pour le spin down et l'autre en dessous du niveau de Fermi pour le spin up. Ces bandes ne correspondent pas avec les bandes natives d'AGNR. Pour cette raison, nous ne n'attendons aucune contribution de ces bandes au phénomène de transport.

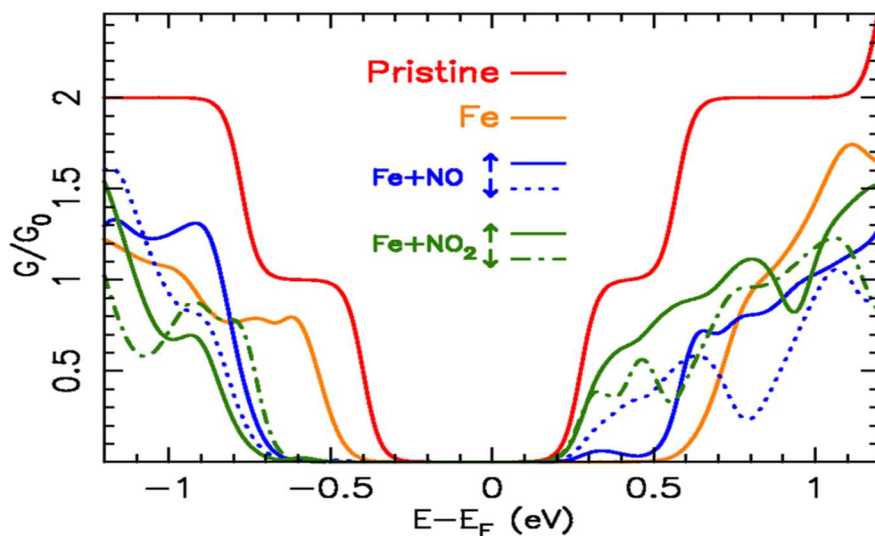
c) Pour NO<sub>2</sub>-Fe-AGNR et NO<sub>2</sub>-Fe-AGNR

**Figure IV. 5 :** structure de bandes et DOS pour NO<sub>2</sub>-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et NO<sub>2</sub>

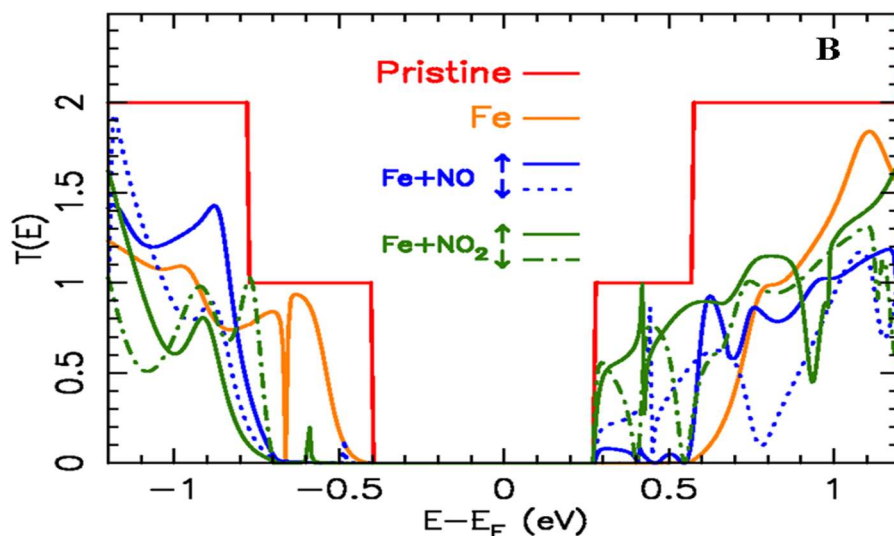
Concernant la molécule de NO<sub>2</sub> représentée dans la figure (4.5), une bande d'impureté isolée est observée pour le spin Dawn avec une contribution du PDOS de l'atome de Fe dans la DOS. Comme mentionné auparavant, ce type de bande, ne peut pas participer au transport. Contrairement au cas précédent (de NO), aucune bande d'impureté au fond du BC n'est observée. La signature de cette bande avec un poids important du PDOS de NO<sub>2</sub>, se retrouve au fond de la BV (en dessous de 1 eV) donc elle ne jouera pas de rôle dans le transport. Il convient de souligner que la polarisation de spin reconnue pour NO et NO<sub>2</sub> est à cause de l'adsorption des molécules car avant le phénomène d'adsorption le système Fe-AGNR ne possède pas une propriété magnétique.

Les énergies d'adsorption (calculées avec l'équation 3.2) pour les molécules de gaz de NO est de -3,1eV, celle de NO<sub>2</sub> est égale à -3,0eV. Des valeurs trouvées dans notre étude sont comparables aux énergies l'adsorption trouvées dans la référence [5]. Les énergies trouvées sont :  $E_{ad}(NO)=-2,29eV$  et  $E_{ad}(NO_2)=-2,70eV$ .

Les structures de bande, la DOS et la PDOS représentées sur les figures (4.4) et (4.5) reçoivent donc les deux spins, on observe bien l'appariation de phénomène de polarisation. Cette polarisation de spin a un effet significatif sur les propriétés électroniques avec une nette différence entre les deux spins.

IV.5 La transmission électronique pour NO et NO<sub>2</sub>


**Figure IV. 6 :** conductance électronique en fonction de l'énergie comparative entre AGNR-pristine, Fe-AGNR et Fe-AGNR avec les molécules NO, NO<sub>2</sub> adsorbées sur l'atome de Fe.



**Figure IV. 7 :** transmission électronique en fonction de l'énergie comparative entre AGNR-pristine, Fe-AGNR et Fe-AGNR avec les molécules NO, NO<sub>2</sub> adsorbées sur l'atome de Fe.

La conductance et la transmission sont des paramètres physique mesurables donc il est important d'analyser ces deux phénomènes pour études les propriétés de transport.

Les propriétés de transport de Fe-AGNR avec des molécules adsorbées (NO et NO<sub>2</sub>) sont données à la Figure (4.7). Les résultats pour l'AGNR-pristine et le Fe-AGNR sont présentés

comme références pour la quantification de l'influence des molécules adsorbées sur les deux bandes (valence et conduction).

Comme déjà mentionné, les molécules NO et NO<sub>2</sub> conduisent à une polarisation de spin et une grande différence est observée sur les propriétés de transport entre les 2 spins. Car dans les deux molécules, une diminution significative de la conduction est observée dans le BV par rapport à Fe-AGNR. Sous la bande de conduction, l'adsorption des deux molécules tend à rétablir la conduction par rapport à Fe-AGNR sachant que NO<sub>2</sub> conduit à une conduction plus importante que NO.

Une détection des molécules de gaz NO<sub>2</sub> à l'aide de cette variation de la conductance au fond de la bande peut se produire.

La différence entre les deux spins pour le NO<sub>2</sub> dans le BC semble être principalement liée à les bandes d'impuretés (qui ont des énergies différentes pour les 2 spins) conduisant à des pics pour réduire la transmission. Cependant, ces variations sont souvent floues en conductance à température ambiante. Pour NO, les variations marquées de la conductance au fond du disjoncteur sont plus faibles. Cependant, on remarque une différence significative entre les 2 spins qui peut permettre de détecter la présence de molécules de NO en mesurant la différence entre la conductance des 2 spins.

## IV.6 Conclusion

Parmi les métaux de transition, Fe attire une grande attention en raison de la capacité d'effectuer le dopage par substitution avec l'atome Fe. De plus, il a été démontré que l'AGNR dopé au Fe montre une sensibilité élevée à la molécule NO.

Dans le présent travail, on a discuté les paramètres de transmission et de la conduction après le phénomène d'adsorption. L'influence de l'adsorption des molécules de gaz sur les propriétés électroniques et de transport est remarquable. Pour les molécules NO et NO<sub>2</sub>, elles conduisent à un système de polarisation de spin qui ouvre de nouvelles idées pour proposer des stratégies de détection de ces molécules. Pour NO, la différence est significative entre la conductance des 2 spins au bas du BC.

La différence entre les deux spins est évidente pour le cas de la molécule de NO<sub>2</sub>, cela implique qu'il est la meilleure option pour mesurer la variation de la conductance au fond du BC.

## Références bibliographiques

- [1] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Phys. Rev B. 54. 1703, 1996.
- [2] G.R. Berdiyrov, H.Abdullah, M.Al Ezzi,G.V.R akhmatullaeva, H.Bahlouli, and N.Tit. CO<sub>2</sub> adsorption on Fe-doped graphène nanorubbons: First principles electronic transport calculations. AIP Advances, 6(12):125102, 2016.
- [3] 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.
- [4] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892-7895, 1990.
- [5] Bing Huang, Zuanyi Li, Zhirong Liu, Gang Zhou, Shaogang Hao, Jian Wu, Bing-Lin Gu, and Wenhui Duan. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor. The Journal of Physical Chemistry C, 112(35):13442–13446, 2008.
- [6] Diego Cortés-Arriagada, Nery Villegas-Escobar, Sebastián Miranda-Rojas, and Alejandro Toro-Labbé. Adsorption/desorption process of formaldehyde onto iron doped graphene: a theoretical exploration from density functional theory calculations. Phys. Chem. Chem. Phys., 19:4179–4189, 2017.
- [7] Z. Gao, Y.Sun, M. Li, W. Yang and X. Ding. Adsorption sensitivity of Fe decorated different graphene supports toward toxic gas molecules (CO and NO). Applied Surface Science, 456:351- 359, 2018.

## Conclusion générale

Le calcul ab-initio sur les structures atomique et électronique d'AGNR-pristine et Fe-AGNR à l'aide de la théorie fondamentale de la densité (DFT), les pseudos-potentiels réalisés est réalisé par le programme SIESTA. Pour l'énergie d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation de gradient généralisé (GGA) de PBE.

D'après les résultats de cette étude, on conclue que :

- ❖ La structure Fe-AGNR est plus stable que l'AGNR-pristine pour l'affection des molécules monoxyde et dioxyde d'Azote.
- ❖ Le dopage par substitution au milieu par la molécule de Fer affecte les propriétés électroniques de la structure.
- ❖ La perturbation causée par le dopage des atomes de Fe est très importante après l'adsorption des petites molécules de gaz.
- ❖ L'adsorption des molécules de NO et NO<sub>2</sub> donne un changement des propriétés dans les deux spins up et down dans les bandes de valences et conduction.
- ❖ L'adsorption présentée dans notre étude est plus stable dans Fe-AGNR que dans l'AGNR-pristine.
- ❖ Les bandes d'impuretés qu'est apparu après l'adsorption ne participent pas au phénomène de transport.
- ❖ La polarisation des deux spins montre une grande différence sur les propriétés de transport entre NO et NO<sub>2</sub>.
- ❖ NO conduit une conduction plus importante que NO<sub>2</sub>.

En fin, l'analyse des paramètres de la conductance et de la transmission confirment la stabilité de la structure et la sensibilité de celui-ci aux petites molécules de gaz NO et NO<sub>2</sub>, ce qui rend le système un bon candidat pour concevoir un capteur de gaz toxiques avec des performances élevées.

## Résumé

Le dopage de nanoruban de graphène avec l'atome de Fer par la méthode de substitution, provoquant une modification significative de ses propriétés, est l'une des méthodes les plus importantes pour la conception des capteurs de gaz. En effet, il a été montré que les Fe-AGNR sont plus sensibles à l'adsorption des molécules de monoxyde et dioxyde d'Azote. Ceci afin d'obtenir la stabilité de ces molécules. L'adsorption des molécules de NO et NO<sub>2</sub> change les propriétés des bandes de conduction et de valence. Ainsi que elle provoque un changement de polarisation par rapport aux deux spins, et cela a conduit à une grande différence dans les propriétés de transport. Finalement, NO conduit une conduction plus importante que NO<sub>2</sub> et cela est dû à la grande différence entre la conduction dans les deux spins au bas de la bande de conduction.

## ملخص

تعتبر عملية تطعيم الجرافين نانوريبون بذرة الحديد بطريقة الاستبدال من أهم الطرق لتصميم مجسات الغاز محدثة تغييرا كبيرا في خصائصه. في الواقع، لقد ثبت أن Fe-AGNRs أكثر حساسية لامتناس جزيئات أول أكسيد النيتروجين وثاني أكسيد النيتروجين. هذا من أجل الحصول على استقرار هذه الجزيئات. يؤدي امتناس جزيئات NO و NO<sub>2</sub> إلى تغيير خصائص نطاقات التوصيل والتكافؤ. بالإضافة إلى أنه يتسبب في تغيير الاستقطاب فيما يتعلق بالدورتين ، وهذا أدى إلى اختلاف كبير في خصائص النقل NO. يؤدي إلى توصيل أكبر من NO<sub>2</sub> ويرجع ذلك إلى الاختلاف الكبير بين التوصيل في الدورتين في الجزء السفلي من شريط التوصيل.

## Abstract

The doping of graphene nanoruban with the iron atom by the substitution method is one of the most important methods for the design of gas sensors, causing a significant modification of its properties. Indeed, it has been shown that Fe-AGNRs are more sensitive to the adsorption of nitrogen monoxide and dioxide molecules. This in order to obtain the stability of these molecules. The adsorption of NO and NO<sub>2</sub> molecules changes the properties of the conduction and valence bands. As well as it causes a polarization change with respect to the two spins, and this led to a large difference in the transport properties. Finally, NO conducts more conduction than NO<sub>2</sub> and this is due to the large difference between the conduction in the two spins at the bottom of the conduction band.