



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BOUIRA



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

*MEMOIRE PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER EN PHYSIQUE*

Spécialité : Physique des matériaux.

THEME

**Effet de dopage sur une structure à base du graphène
passivée: Graphène nanoruban**

- *Présenté par : HAMI Wissam.*

LABBACI Nasrine.

La Soutenance a lieu le 21/06/2023

Devant le jury:

Président:	Mr. DJ. ZERIGUI	M.C.B	Univ. Bouira.
Rapporteur:	Mr. H. ZITOUNE	M.C.B.	Univ. Bouira.
Examineurs:	Mr. S. BENAMARA	M.C.B.	Univ. Bouira.
	Mr. M. CHIBANI	M.A.A.	Univ. Bouira.

ANNEE UNIVERSITAIRE 2022/2023.



Remerciement

Nous tenons à remercier le bon dieu de nous avoir accordé la santé, le courage, et la volonté nécessaire pour arriver au terme de ce travail, et nous avoir éclairé la voie de savoir.

Notre remerciement les plus cordiaux s'adressent en premier lieu à Monsieur **HACHEMI ZITOUNE** de nous avoir encadré et pour la grande patience avec laquelle il a suivi ce travail qui n'aurait pas été possible sans sa précieuse aide ainsi sa compréhension et sa gentillesse durant le long de notre mémoire et surtout ces qualités humaines remarquables.

Nous voudrions aussi exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur **SALEM BENAMARA** pour son précieux soutien et ses conseils et suggestions. Cet important Monsieur mérite toute notre respect.

Nous tenons à remercier également Monsieur **MOUSSA CHIBANI** d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Je remercie Monsieur **DJAMEL ZERIRGUI**, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Les sentiments les plus profondes s'adressent à notre famille pour leurs soutiens et leurs encouragements tout au long de nos études. PÈRE et MÈRE nous voulons vous remercier pour tous votre soutien et l'amour que vous nous portez depuis notre enfance, et on souhaite que leur bénédiction nous accompagner toujours.

Merci d'être toujours là pour nous.



Dédicace

C'est avec profonde gratitude et sincères mots, que je dédie ce modeste travail de fin d'étude à :

- ❖ Ma mère fontaine de tendresse et flamme de ma vie qui m'a toujours guidée vers le bon chemin.
- ❖ Mon père mon support de la vie, sans lui je n'aurais jamais été ce que je suis

Que dieu les protège et les garde à mes cotés pour une longue vie.

- ❖ Mongrand frère **HOUSSAM** et son épouse **THIZIRI**
- ❖ Mon petit frère **KOUSSAILA**
- ❖ Ma sœur **SOULAF** et son mari **LOUNES**
- ❖ Mes adorables nièces **NELIA, MAYELLE** et **MAISSANE**
- ❖ Mes chères amies : **DIHIA, SARA, WIDAD, SALIMA** et surtout **sarah besseoudi**, on souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passée ensemble
- ❖ Ma chère binôme **NESRINE**
- ❖ Mes dernières dédicaces à tous mes amis(e) et le groupe physique des matériaux et toute personne qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

wissam



Dédicace

Avec l'aide de dieu le tout puissant est enfin achevé ce travail,
lequel

Je dédié à toutes les personnes qui me sont chers :

A mes très chers parents pour leurs amour, leur affection et leurs
meilleures éducation qu'ils m'ont donné : pour leur encouragement
et leur aide qui m'a permis d'aboutir à ce que je suis maintenant,
que dieu me les protèges et la procure la bonne santé et une longue
vie.

A mon cher frère : Mouha

Et mes trois poussins : Zakaria Amir, Israa et Melissa

Mes belle sœurs : Imane, Saïda

Et à tous mes amis, surtout Thinhinane, et mes amis de l'équipe de
football.

Et à toute ma famille :(mes oncles et tantes)

Je n'oublierai pas de remercier les enseignants qui ont assuré ma
formation. Du niveau primaire jusqu'à niveau universitaire

A mon binôme adorable : Wissam

Bien sur sans oublier les étudiants de ma promo physique des
matériaux

A tout ce qui j'aime, le jour est venu pour leur dire

Merci

Nasrine

Table des matières

Introduction générale.....	1
 Chapitre 1 : propriétés et applications de graphène et graphène nanoruban	
I.1 Introduction.....	4
I.2 Historique de graphène	4
I.3 Carbone.....	5
I.4 Définition de graphène.....	6
I.5 Méthodes de synthèse de graphène	7
I.6 propriétés du graphène.....	8
I.7.1 propriétés électronique et électrique.....	8
I.7.1.1 Réseau réel, réseau réciproque et la zone de brouillon.....	8
I.7.1.2 Structure de bande d'énergie du graphène.....	9
I.7.2 propriété mécanique de graphène.....	10
I.7.3 propriété de la conductivité thermique.....	10
I.7.4 propriétés optique.....	11
I.8 principe applications possible du graphène	11
I.9 Nanorubans de graphène	12
I.10 Type graphène de nanoruban.....	13
I.10.1 Nanoruban de type armchair.....	13
I.10.2 Nanoruban de type zigzag.....	14
I.11 production des nanoruban.....	14
I.12 propriété de graphène de GNR.....	15
I.13 Quelques applications technologique des nanorubans.....	15

I.13.3 Rubans de graphène comme composants photovoltaïques.....	15
I.14 Dopage de graphène.....	15
I.14.1 Dopage de type n.....	15
I.14.2 Dopage de type p.....	16
I.16 Conclusion.....	17
Références Bibliographiques.....	18

Chapitre 2 : Approches théoriques de la DFT et le code de calcul

II.1 Introduction.....	21
II.2 Equation de Schrodinger.....	21
II.3 Approximation.....	22
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	22
II.3.2 Approximation Hartree.....	22
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock	23
II.3.4 Théorème de Hohenberg-Kohen.....	24
II.3.5 Approche de Kohn et Sham	25
II.4 Théorie de la fonctionnel de la densité(DFT)	26
II.4.1 Définition de la DFT.....	26
II.5 Code SIESTA.....	27
II.6 Conclusion.....	28
Références Bibliographiques	29

Chapitre 3 : Effet de dopage sur la structure d' AGNR

III.1 Introduction.....	31
III.2 Structure AGNR avant le dopage.....	32
III.3 Energie de formation, énergie d'adsorption, l'Energie thermique, énergie de fermi et énergie de gap.....	32
III.3.1 Énergie de formation.....	32
III.3.2 Energie d'agitation thermique.....	32
III.4 Structure AGNR dopeé.....	32
III.4.1 Structure AGNR-avant le dopage	33

III.4.2 Dopage avec des métaux (Fe, Ag ,Au).....	34
III.4.2.1 AGNR dopée en Ag.....	34
III.4.2.2 AGNR dopée en Au.....	36
III.4.2.3 AGNR dopée en Fe	38
III.5 Valeurs des moments magnétiques correspondants à ces systèmes.....	40
III.6 Etude comparative.....	40
III.7 Influence zonale du dopage.....	41
III.8 Conclusion	41
Références Bibliographiques.....	42
Chapitre 4 : Génération de pseudo-potentiel	
IV.1 Introduction.....	43
IV.2 Approximation du cœur gelé.....	43
IV.3 Définition de pseudo-potentiel	43
IV.4 Conditions de la construction d'un pseudo-potentiel.....	44
IV.5 Type de pseudo-potentiel.....	45
1. pseudo-potentiel à norme conservée.....	46
2. pseudo-potentiel ultra-soft doux.....	47
IV.6 Transférabilité d'un pseudo-potentiel.....	47
IV.7 Génération d'un pseudo-potentiel.....	47
IV.7.1 pseudo-potentiel de l'or.....	47
IV.7.2 pseudo-potentiel de Fer.....	50
IV.7.3 pseudo-potentiel de Ag.....	53
IV.8 conclusions.....	58
Référence Bibliographiques.....	59
Conclusion générale	60

Liste des figures

FigureI.1 :	Evolution annuelle du nombre de publications dont le titre contient le mot-clé graphène sur le Moteur de recherche Web of Science.	3
FigureI.2 :	La structure des allotropes du graphène.	4
FigureI.3 :	Différentes formes de carbone : A : Diamant, B : Graphite et C et D Charbon et (E) sont les structures moléculaires du diamant et du graphite.	5
FigureI.4 :	a) Structure cristalline du Graphene. b) Diagramme schématique des liaisons σ dans le plan de Graphene et des orbitales π perpendiculaire à ce plan.	6
FigureI.5 :	Illustration schématique des principales configurations expérimental pour la production du Graphene tirée de Ferrari et al. (2015).	7
FigureI.6 :	(a) La structure en treillis du Graphene, faite de deux réseaux triangulaires interpénétrés a_1 et a_2 sont les vecteurs de l'unité de réseau, et $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sont les vecteurs les plus proches voisins. (b) Zone de Brillouin correspondante. Les cônes de Dirac sont situés aux points K et K'.	8
FigureI.7 :	(a) Relation de dispersion du Graphene en fonction du vecteur d'onde pris du centre de la zone de Brillouin. (b) Zoom sur la relation de dispersion au voisinage du point K et mise en évidence de la relation de dispersion conique en fonction du vecteur d'onde réduit au voisinage de ce point.	9
FigureI.8 :	Représente les déférant domaine d'application de graphène.	12
FigureI.9 :	les deux structures cristallographiques d'un nanoruban.	13
FigureI.10 :	Représentation schématique des conformations chaise (armchair), Zigzag et chiral des nanotubes.	14
FigureIII.1 :	A gauche laDensité d'état et structure de bande de AGNR avant dopage. A droite la structure d'AGNR avant dopage	38
FigureIII.2 :	Structure AGNR dopée avec l'atome Ag	39
FigureIII.3 :	Densité d'état et structure de bande de AGNR dopé en Ag	40
FigureIII.4 :	Structure AGNR dopée avec l'atome d'or (Au)	41
FigureIII.5 :	Densité d'état et structure de bande de AGNR dopé avec l'atome Au	42
FigureIII.6 :	Structure AGNR dopée avec l'atome Fe	43
FigureIII.7 :	Structure de bandes et densité d'état de AGNR dopé en Fe	44
FigureIII.8 :	l'influence zonale du dopage de l'atome de Fer	45

Liste des figures

FigureIV.1 :	Différence entre potentiel atomique et pseudo-potentiel.	51
FigureIV.2 :	Représentation schématique de pseudo-potentiel, la fonction d'onde et le rayon de coupure.	52
FigureIV.3 :	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 6s du l'or.	54
FigureIV.4 :	Fonctions d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 6p du l'or.	55
FigureIV.5 :	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 5d de l'or.	55
FigureIV.6 :	Fonctions d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4f du l'or.	56
FigureIV.7 :	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4s du fer.	57
FigureIV.8 :	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4p du fer	58
FigureIV.9 :	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 3d du fer	58
FigureIV.10 :	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4f du fer	59
FigureIV.11 :	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 5s du Ag	60
FigureIV.12 :	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 5p du Ag.	61
FigureIV.13 :	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4d du Ag	62
FigureIV.14 :	Fonction d'onde réelle (AE) et pseudo-fonction d'onde (PS) pour l'orbitale 4f du Ag	62

Liste des acronymes

1D-NW : Unidimensional NanoWire

2D-NCT : Bidimensional Nano Carbon Tube

3D : Tridimensionnelle

AE : Potentiel-réel (All electron)

PS : Pseudo-potentiel

r_c : Rayon de coupure

GNR: Graphène nanoruban

AGNR : Armchair Graphène Nanoruban

ZGNR : Zigzag Graphène Nanoruban

CGNR : Chirale Graphène Nanoruban

DFT : Density Functionnal Theory

DOS : Density Of States

PDOS : Project Density Of States

LDOS : Local Density Of States

GGA : Gradient Generalized Approximation

LDA : Local Density Approximation

SIESTA : Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

Au : Atome de l'or

Ag : Atome d'argent

Fe : Atome de fer

Introduction générale

Les avancées technologiques récentes ont ouvert la voie à un domaine de recherche émergent axé sur la découverte de nouveaux matériaux visant à relever les défis physiques auxquels la technologie actuelle est confrontée. Parmi ces matériaux, les différentes formes de carbone, telles que le graphite, le diamant et le charbon, sont connues depuis des siècles. Cependant, à la fin du XXe siècle, les progrès technologiques ont permis d'observer ces formes de carbone à l'échelle nanométrique, ce qui a suscité un intérêt considérable parmi les chercheurs [1].

À partir du graphène, beaucoup de modèles ont été proposés afin de contrôler ces propriétés [2] et obtenir d'autres matériaux présentant des caractéristiques similaires. On peut mentionner le nanoruban de graphène (GNR), qui est une couche de graphène d'une épaisseur atomique, découpée selon une orientation précise. Plusieurs groupes de recherche affirment avoir réussi sa synthèse [3]. Les informations sur ses propriétés structurales et électroniques peuvent être obtenues par des simulations numériques, notamment en utilisant le code de calcul SIESTA.

Le dopage du graphène avec des métaux de transition offre un potentiel important dans les applications technologiques avancées, notamment dans la détection de molécules de gaz [4]. Cela est dû à sa mobilité électronique élevée, sa grande stabilité et sa faible consommation d'énergie.

Pour fabriquer un système électronique à base de graphène, il est essentiel de tenir compte de sa principale caractéristique, à savoir son gap énergétique. En 2009, Geim et son équipe [5] a proposé un concept de circuit électronique en utilisant du graphène, dans lequel les propriétés électroniques peuvent être localement modifiées. Cela serait réalisé en absorbant ou en adsorbant des atomes métalliques pour créer un matériau semi-conducteur. En confinant latéralement une portion de graphène semi-métallique, un gap énergétique est créé, ce qui conduit à la formation d'un nanoruban de graphène (GNR). Ainsi, il est désormais possible d'ouvrir un gap dans la structure électronique du graphène. Une méthode existante pour y parvenir consiste à découper le graphène en ruban pour former des nanorubans. La largeur de ces rubans permet de contrôler la valeur du gap énergétique qui se forme dans leur structure de bande [6].

Dans ce travail, nous allons étudier l'effet du dopage sur le nano système du graphène en adoptant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), qui est une méthode utilisée dans le cadre de la DFT, et en prenant en considération la polarisation. A cet effet, le mémoire sera organisé comme suit :

Le premier chapitre aborde plusieurs aspects généraux du graphène et des nanorubans de graphène, notamment leur découverte, leur structure cristalline, leurs propriétés et leurs domaines d'application.

Dans le deuxième chapitre, nous avons revisité le principe fondamental de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et nous avons présenté une méthode de calcul basée sur des théories ab initio.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des effets du dopage avec les trois métaux de transition Fe, Ag et Au sur un AGNR avec des atomes d'hydrogène pour créer un désordre électronique qui modifie les propriétés de transport électronique.

Dans le dernier chapitre, nous examinerons en détail l'utilisation du pseudo-potentiel. Nous présenterons ensuite les techniques de calcul qui ont été utilisées dans le cadre de notre simulation de la dynamique moléculaire ab initio.

Références bibliographiques

- [1] BOUDJENIBA Yassine, TCHALABI Nabil, Modélisation du transport électronique quasi-balistique pour le graphène, mémoire de master, Université Mohamed Seddik Ben Yahia – Jijel, 2020.
- [2] F. Baghdadi, Etude de graphène et de GrFET , Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2015.
- [3] Wahib Aggoune, Etude par simulation numérique des propriétés électroniques du graphène et du silicene, Mémoire de Master, université de A. Mira de Bejaia ,2013.
- [4] Hachemi Zitoune, Ab-initio study of adsorption of Gas molecules on graphène and related structure, Thèse De Doctorat. Université A. MIRA-BEJAIA, 2022.
- [5] A. K Geim, « Graphene: Status and Prospects », Science, 324 (2009), 1530-1534.
- [6] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen and Steven G. Louie, Energy Gaps in Graphene Nanoribbons, Physical Review Letters (PRL), 97 (2006), 216803.

Chapitre I

Propriétés et applications du graphène et graphène nanoruban

I.1 Introduction

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal, en forme de nid d'abeille. Il constitue la brique élémentaire de nombreuses autres formes (allotropes) du carbone, comme le graphite de mines de crayon qui est un empilement régulier de feuilles de graphène. Les fullerènes et les nanotubes de carbone découverts respectivement en 1985 et 1991 sont obtenus en refermant une feuille de graphène comme un ballon de football ou en l'enroulant sur elle-même. Konstantin Novoselov et André Geim ont réussi, en 2004, à synthétiser et observer une unique Feuille de graphène suffisamment isolée de son environnement pour pouvoir être considérée comme libre. Pour ces travaux, ces deux chercheurs de l'université de Manchester ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 [1]. La contribution essentielle de ces deux chercheurs est d'avoir montré que le graphène est un conducteur électrique bidimensionnel (2D) exceptionnel, d'avoir rendu sa fabrication très simple et d'avoir ouvert la voie à l'étude d'autres cristaux 2D grâce à leur technique d'exfoliation mécanique dite « astuce du scotch » [2]. Pour illustrer l'intérêt de la communauté scientifique sur la graphène, voici une courbe illustrant l'évolution de la recherche depuis sa découverte.

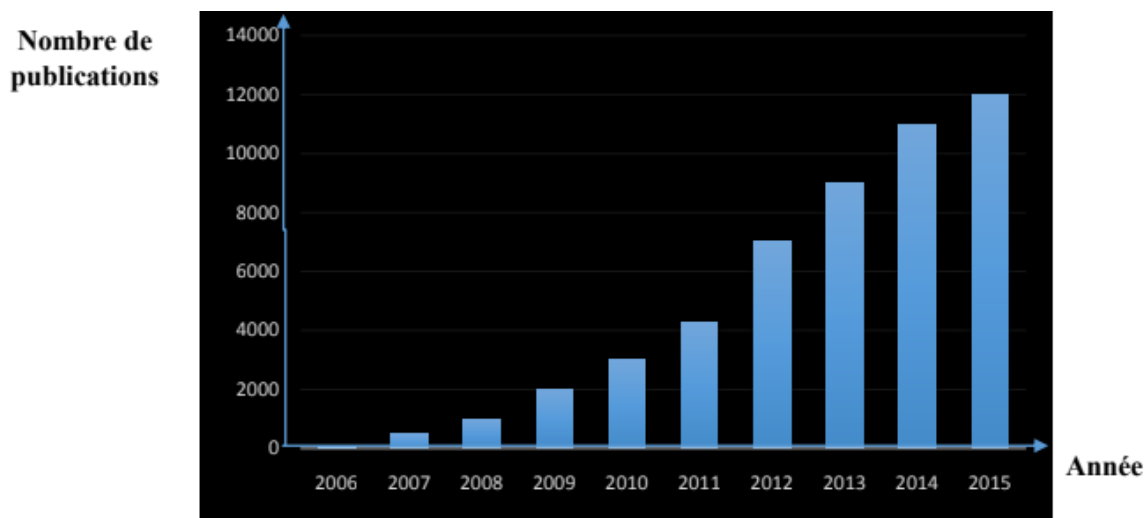


Figure I.1 : Evolution annuelle du nombre de publications dont le titre contient le mot-clé graphène sur le Moteur de recherche Web of Science.

I.2 Historique du graphène

La première étude théorique spécifique du graphène remonte à 1947, lorsque Wallace a effectué des calculs sur la structure de bande d'un système d'atomes bidimensionnel [3]. La première tentative de synthèse du graphène a été réalisée en 1962 par Boehm, qui a réduit

chimiquement et thermiquement un oxyde de graphite [4]. En 1968, Morgan et Somorjai ont observé la formation de plans de graphène par dissociation d'hydrocarbures sur du platine, marquant ainsi la première synthèse de graphène par croissance supportée [5]. En 1975 [6], une autre grande technique de fabrication de graphène est apparue avec le chauffage d'un cristal de carbure de silicium par croissance supportée. Après la découverte des fullerènes en 1985 et des nanotubes de carbone en 1991, certaines recherches théoriques sur les propriétés électroniques de ces structures ont indirectement contribué à une meilleure compréhension du graphène. L'isolement d'une ou de quelques couches planes de graphite a finalement été réalisé en 2004 par Novoselov et Geim. La découverte du graphène et de ses propriétés étonnantes a eu un impact important dans la communauté des chercheurs que Novoselov et Geim ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 [7].

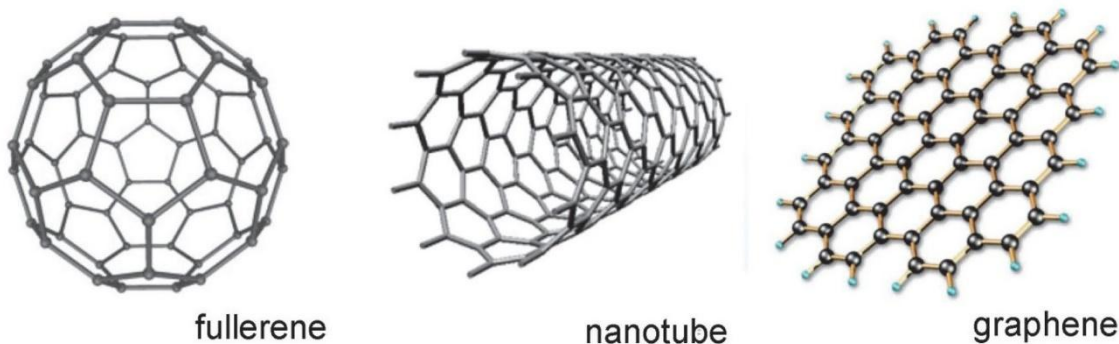


Figure I.2 : Structure des allotropes du graphène.

I.3 Carbone

Le carbone est le sixième élément dans le tableau périodique des éléments chimiques. Il est présent abondamment dans l'atmosphère et la croûte terrestre sous plusieurs formes. Il est également un des éléments qui constitue les êtres vivants sur terre. Le carbone pur existe sous différentes formes allotropiques dans la nature : le diamant, le graphite et le charbon (le carbone amorphe) (Figure I.3). Ils sont différenciés par leur aspect physique et leurs propriétés dû à leur différence d'arrangement des atomes de carbone [8].

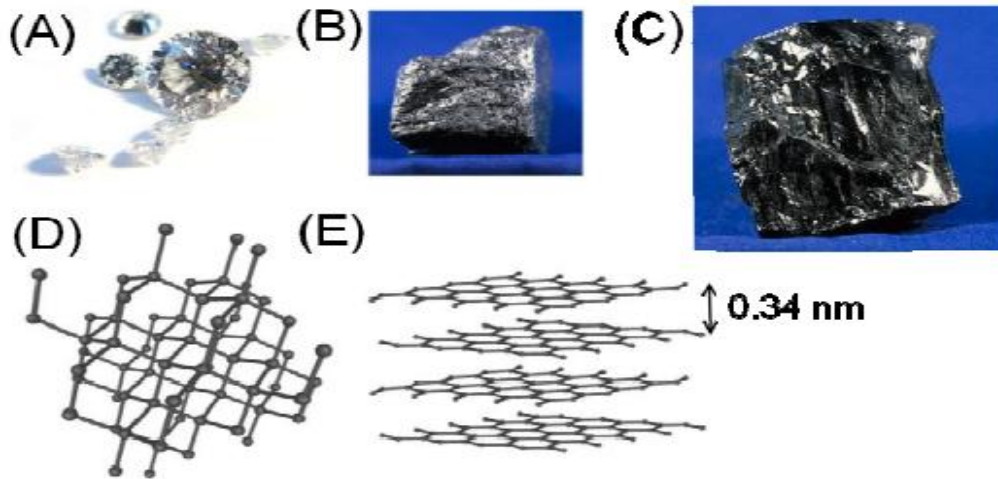


Figure 1-3 : différentes formes de carbone : **A** : Diamant, **B** : Graphite et **C** et **D** Charbon et (E) sont les structures moléculaires du diamant et du graphite [8].

Diamant **A** : le diamant est la forme stable du carbone à températures et pressions élevées.

Graphite **B** : le graphite est la forme stable de carbone à températures et pressions ordinaires.

Charbon **C** : est une forme de matériau de carbone amorphe, il est connu depuis l'antiquité issu de carbonisation de matières organiques, il est utilisé comme combustible.

I.4 Définition de Graphène

Le graphène est une forme fondamentale du graphite. Il se définit comme une monocouche plane d'atomes de carbone hybridés sp^2 liés entre eux de façon covalente dans un réseau bidimensionnel de type « nid d'abeille ». C'est la composante de base des différentes nanostructures carbonées d'autre dans la dimensionnalité des structures carbonées, on retrouve des exemples tels que les fullerènes (0D), les nanotubes de carbone (1D) et le graphite (3D), comme illustré dans la figure I.2 [9].

La structure cristallographique du graphène est constituée d'une cellule unitaire hexagonale avec 2 atomes de carbone. La distance entre atomes de carbone est 1.42 \AA et la norme des vecteurs de base a_G et b_G du réseau sont exprimées par : $a_G = b_G = 2.46 \text{ \AA}$. Les positions des atomes de carbone dans la cellule unitaire sont : $\vec{r}_1 = (0,0), \vec{r}_2 = \frac{1}{3}a_G + \frac{2}{3}b_G$ en sachant que les atomes de carbone dans cette cellule, la densité planaire n_G des atomes de carbone dans une monocouche de graphène est :

$$n_G^a = \frac{2 \text{ atomes}}{\left[\frac{a_G^2 \sqrt{3}}{2} \right]} = 0.382 \text{ atomes/\AA}^2 \quad (\text{I.1})$$

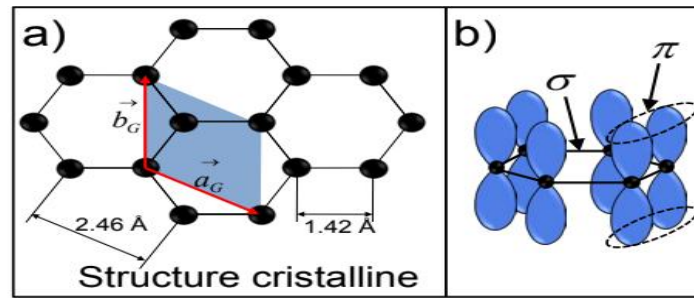


Figure I.4 : a) Structure cristalline du Graphène. b) Diagramme schématique des liaisons σ dans le plan de Graphène et des orbitales π perpendiculaire à ce plan.

La cellule unitaire contient deux atomes de carbone et les vecteurs du réseau forment un angle de 120° . Ces atomes sont équivalents parce qu'ils ont le même nombre d'atomes voisins.

Chaque atome de carbone dans le graphène est lié de façon covalente à trois autres atomes à travers des liaisons σ (chevauchement frontal) d'orbitales hybrides sp^2 (Figure I.4.b), ces liaisons sont très fortes. Les orbitales p_z (chevauchement latéral) perpendiculaires au plan du graphène, forment des liaisons π qui sont responsables de la conduction électronique parallèlement au plan du Graphène [10].

I.5 Méthodes de synthèse de Graphène

Il existe maintes méthodes de synthèse qui fait il existe plusieurs référence à tout procédés de fabrications ou d'extraction de graphène, le graphène synthétisé peut être utilisé comme absorbant pour les contaminants dans les environnements aqueux et comme électrode pour la détection électrochimique et parmi les méthodes connues [11].

- L'exfoliation mécanique du graphite avec un ruban adhésif : cette méthode donne du graphène de très bonne qualité, mais elle prend beaucoup de temps et donne des morceaux relativement petits et en quantité très limité (de taille micrométrique).
- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), donne un graphène poly cristallin sur de grande surface et peut être appliquées pour une production en masse, les couches ont de très bonnes qualités. Cette technique est très souvent utilisée.
- La synthèse à partir d'une sublimation d'une plaque de carbure de silicium (SiC) Permet d'obtenir du graphène monocristallin de haute qualité sur de grandes couches (Centaines de micromètres), la sublimation du silicium dépend des paramètres Utilisés.

- La croissance épit axiale en phase gazeuse sur du carbure de silicium (SiC) donne le graphène de haute qualité.
- Les flacons de graphène peuvent être produits par exfoliation en phase liquide (LPE, Pour « liquide phase exfoliation »). Le graphène est généré par un délaminage du graphite dans la phase liquide (comme : eau, liquides ioniques, solutions aqueuses de stabilisants et solvant organique) [11].

I.6 Propriétés du Graphène

Le graphène est composé d'un arrangement en forme de nid d'abeille d'atomes de carbone formant un plan, ce qui en fait le dernier ajout à la famille des allotropes de l'élément carbone. Cette famille comprend des formes naturelles telles que le diamant, le graphite et le carbone amorphe, ainsi que des structures plus récentes telles que les nanotubes et les fullerènes [12].

I.6.1 Propriétés électronique et électrique

I.6.1.1 Réseau réel, réseau réciproque et la zone de brouillon

Le graphène est un système électronique bidimensionnel parfait, avec une structure hexagonale, En effet, étant constitué d'une seule couche atomique, le graphène présente des propriétés uniques et remarquables. Figure I.5a, La structure du graphène peut être envisagée comme un réseau triangulaire avec deux atomes par cellule unitaire, ce qui confère à cette structure des caractéristiques particulières qui peuvent être écrite comme [13] :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (\text{I.2})$$

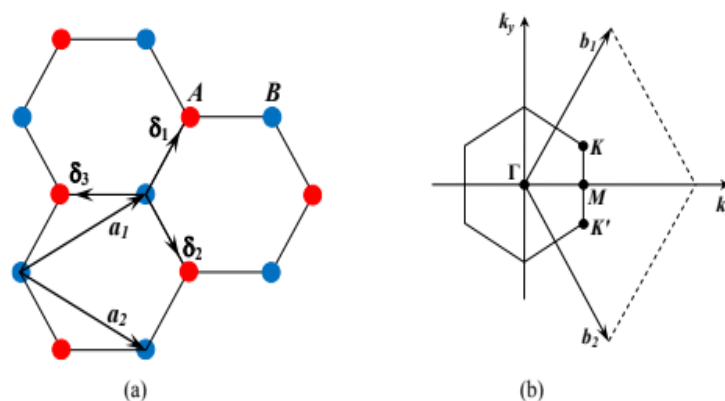


Figure 1.6 (a) La structure en treillis du graphène est formée de deux réseaux triangulaires entrelacés, où \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs de la cellule unitaire du réseau, et σ_1 , σ_2 , et σ_3 sont les vecteurs des plus proches voisins. La zone de Brillouin correspondante est représentée. Les cônes de Dirac, qui sont des points spécifiques dans l'espace réciproque, se trouvent aux points K et K'.

Où $a=0.141$ nm est la distance carbone-carbone. Les vecteurs de réseau réciproque sont donnés par [8] :

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (\text{I.3})$$

Les deux points K et K'aux coins de la zone de Brillouin (BZ) du graphène. Ceux-ci sont nommés points Dirac. Leurs positions dans l'espace de mouvement sont données par [13] :

$$k = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \quad k' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \quad (\text{I.4})$$

I.6.1.2 Bande d'énergie du graphène

L'étude théorique de la structure de bande d'énergie du graphène remonte à 1946, réalisée par P.R. Wallace [14]. Cette étude, basée sur une méthode appelée "liaison forte", considère que les électrons d'un atome lié par une liaison π ne peuvent se déplacer que vers leurs voisins les plus proches. Ainsi, les valeurs propres de l'hamiltonien peuvent être exprimées sous une forme spécifique [13]:

$$E_{\pm}(k) = \pm t\sqrt{3} + f(k) - t'f(k) \quad (\text{I.5})$$

Dans cette équation, les termes +/- représentent les énergies des bandes π^* (bande supérieure) et π (bande inférieure) respectivement, tandis que t et t' sont les paramètres de la liaison forte. Dans la littérature, on utilise généralement $t = 2,7$ eV et $t' = 0,2t$ eV [13]. La fonction $f(k)$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac, qui est exprimée par... (Veuillez fournir l'expression complète de la fonction $f(k)$ pour que je puisse la reformuler de manière appropriée.)

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (\text{I.6})$$

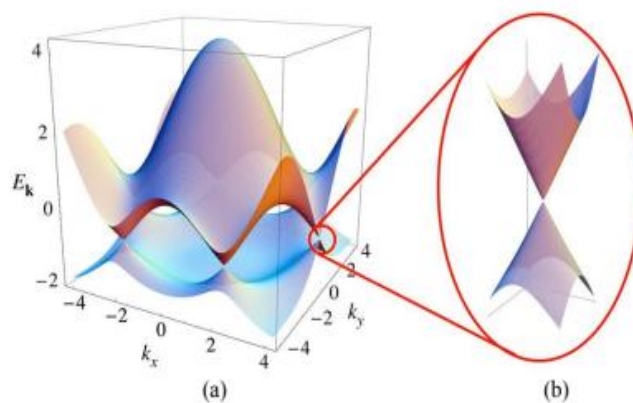


Figure I.7 :(a) La relation de dispersion du graphène décrit la relation entre l'énergie et le vecteur d'onde pris depuis le centre de la zone de Brillouin. (b) Un zoom sur la relation de dispersion autour du point K met en évidence une relation de dispersion conique en fonction du vecteur d'onde réduit près de ce point.

La figure I.6 représente la simulation de la bande d'énergie $E(k)$ du graphène réalisée par la méthode de liaison forte. On observe que les bandes de conduction et de valence se rencontrent aux points K et K', ce qui explique la nature semi-métallique du graphène. De plus, près des points de Dirac, on remarque que la structure de bande varie linéairement en fonction du vecteur d'onde, ce qui indique une masse d'électrons nulle dans cette région [13, 15].

I.6.2 Propriété mécanique de graphène

La première mesure sur les propriétés mécaniques a été publiée en 2008[16], le comportement mécanique de graphène a été étudié que ses propriétés électronique et optique [17]. 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 dernières 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 40Nm^{-1} , le graphène a une excellente stabilité, ce matériau est 100 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 0.5-1.0Tpa qui ont donnée par les estimations de module de Young, Cela rapproche la masse du graphène de la valeur acceptée pour le graphite, ce qui signifie qu'il peut être plié et déplié sans problème [16, 17].

I.6.3 Propriétés de la conductivité thermique

Le graphène est connu comme un cristal bidimensionnel, il est doté d'une conductivité Le graphène présente une conductivité thermique supérieure à celle du diamant. En raison de l'absence d'interactions avec les autres couches, sa conductivité thermique peut atteindre $5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Récemment, une étude a démontré qu'une monocouche de graphène exfoliée sur du silicium peut maintenir une conductivité thermique supérieure à celle du cuivre, faisant ainsi du graphène le meilleur conducteur thermique connu à ce jour. Ces propriétés thermiques remarquables du graphène ouvrent des perspectives pour un meilleur contrôle et une meilleure optimisation des flux thermiques [16].

I.6.4 Propriétés optiques

Lorsque le cristal de graphite argenté devient très transparent, on obtient un monocouche de graphène. Dans le domaine visible, la transparence des films minces de

graphène diminue de manière linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Par exemple, pour des films d'une épaisseur de 2 nm, la transmission est de 97,7% et reste supérieure à 70% pour des films d'une épaisseur de 10 nm. Cette relation expérimentale est définie par l'équation suivante : [Veuillez fournir l'équation précise à insérer ici pour que je puisse la reformuler correctement.]

$$T = \left(1 + \frac{1}{2\pi a}\right)^{-2} = 97.7\% \quad (\text{I.7})$$

En outre, le spectre optique du graphène est relativement plat entre 500 et 3000 nm, avec une absorption prédominante se situant en dessous de 400 nm. Comparé à l'ITO (40 Ω/sq . avec une transmission de 80%) ou aux nanotubes de carbone (70 Ω/sq . avec une transmission de 80%), le graphène exfolié chimiquement présente un faible coût. La combinaison de sa haute conductivité, de sa transparence optique, de sa stabilité mécanique et chimique en fait un choix attrayant pour les applications telles que les cellules solaires, les cristaux liquides et les électrodes transparentes flexibles traitables [16-18].

I.7 Principales applications possibles du graphène

La découverte du graphène a immédiatement suscité un engouement international au sein la communauté scientifique, percevant une révolution majeure au sien des sciences des matériaux, et de leurs potentielle applicatifs [19]. Ce dernier peut être considéré comme le matériau le plus résistant et le plus mince au monde, aussi il a une meilleure conduction de l'électricité et de la chaleur. En outre, il n'est épais que d'un seul atome, en plus il est le matériau le plus dur du monde et à la fois le plus flexible. C'est un candidat potentiel pour diverses applications et technologies dans l'avenir [20].

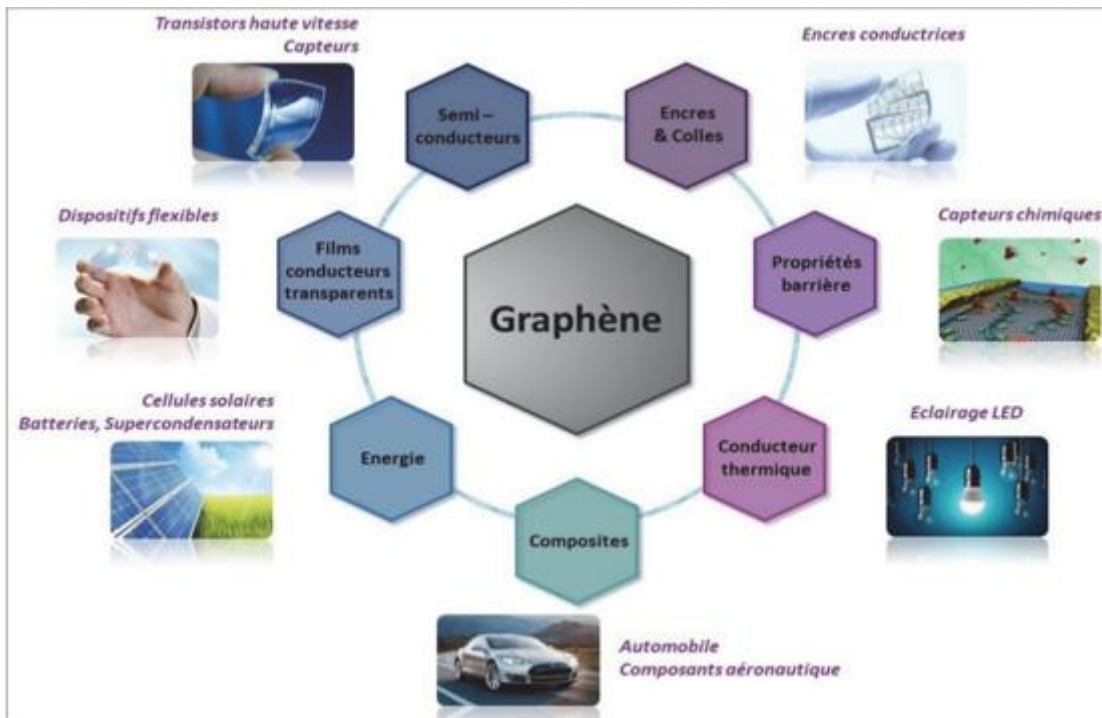


Figure I.8 : différents domaines d'applications de graphène

I.8 Nanorubans de Graphène

L'idée de GNR est apparue pour la première fois en 1996 [24], considérés comme des nanomatériaux, grâce à la technologie moderne, il est possible de reconstruire le graphène atome par atome dans une direction unique bien déterminée et ce pour construire un matériau 1D appelé nanoruban de graphène [21]. On peut obtenir des nanorubans de graphène (GNR) en découpant un feuillet selon une direction spécifique à l'aide de différentes méthodes disponibles.

La dispersion électronique des rubans ayant une largeur inférieure à 100 nm est principalement influencée par les effets de confinement 1D. La structure de bande est également fortement dépendante de la direction selon laquelle le feuillet a été découpé, ce qui influe sur la configuration des atomes de carbone aux bords. On distingue deux types de configurations de bord : "armchair" et "zigzag". Ces deux configurations résultent d'une différence angulaire de 30° dans l'orientation de la découpe par rapport au plan du graphène [22].

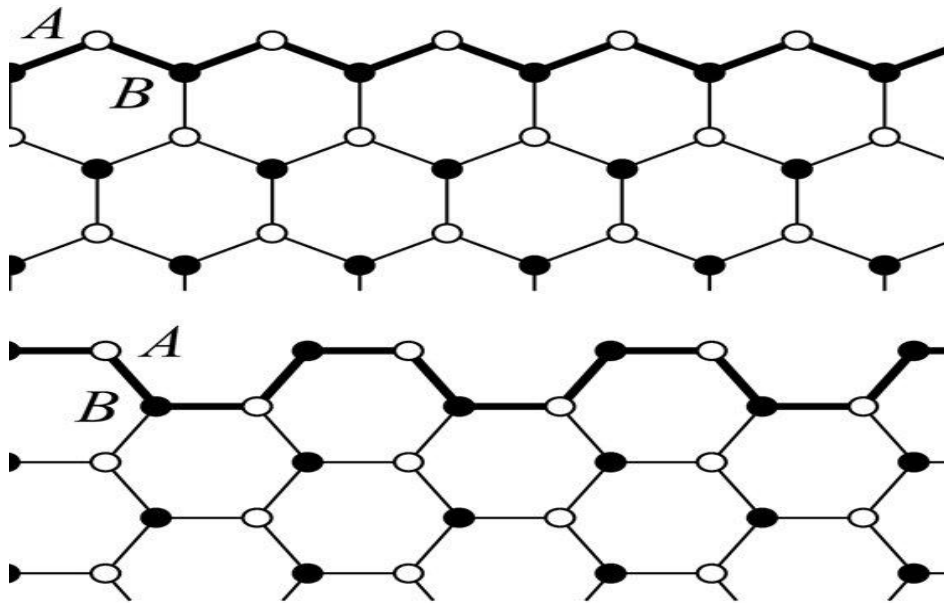


Figure I.9 : les deux structures cristallographiques d'un nanoruban.

I.9 Type graphène de nanoruban

Deux types de nanorubans de graphène existent : les nanorubans zigzag (ZGNR) et les nanorubans armchair (AGNR) :

I.9.1 Nanoruban de type "armchair "

Les nanorubans de type armchair, notés "AGNR", sont composés de deux sous-réseaux d'atomes, A et B. La cellule unitaire contient N atomes de chaque type (voir Figure I.9). Ces atomes, décalés le long de l'axe x , permettent de reconstituer le nanoruban quelle que soit sa longueur.

Dans le cas des nanorubans de type "armchair", il est nécessaire de contraindre la fonction d'onde à être nulle sur les deux sous-réseaux A et B constituant les bords. Cela se traduit par un mélange des états provenant des points K et K'.

Malgré la description détaillée des propriétés électroniques du graphène par le modèle des liaisons fortes limitées aux plus proches voisins, ce modèle ne peut pas décrire les effets de la configuration des bords des nanorubans. En effet, la distorsion qui affecte la longueur des liaisons carbone-carbone (C-C) aux bords des GNR, ainsi que les interactions avec les atomes environnants, altèrent les propriétés électroniques des nanorubans de type "armchair". Ainsi, des termes supplémentaires doivent être pris en compte dans ce modèle pour correspondre aux simulations ab-initio [23].

I.9.2 Nanoruban de type zigzag

La distinction entre les nanorubans de type armchair et zigzag réside dans la configuration atomique de leurs bords [23]. Dans un nanoruban de type armchair, le bord inférieur est constitué d'atomes de carbone de type A, tandis que le bord supérieur est composé d'atomes de carbone de type B. Par conséquent, des conditions peuvent être imposées séparément aux deux sous-réseaux. Plus précisément, la fonction d'onde du sous-réseau de type A doit s'annuler sur le bord inférieur, tandis que celle du sous-réseau de type B doit s'annuler sur le bord supérieur [25].

GNRs sont également classés en fonction du nombre de rangées de fauteuils ou de chaînes en zigzag présentes dans la direction de la largeur pour les GNRs de type armchair et zigzag, respectivement. Si N_a représente le nombre de rangées armchair et N_z le nombre de rangées zigzag, les trois types de AGNR sont déterminés par :

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

D'autre part, il est possible de mélanger les deux types de bords pour obtenir un autre type se qu'on appelle des nanorubans de graphène chirale [26].

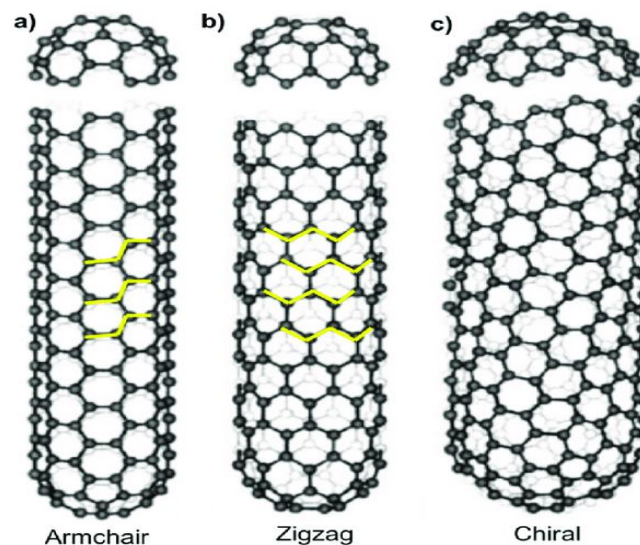


Figure 1.10 : armchair, Zigzag et chiral des nanotubes

I.10 Production des nanoruban

Il existe plusieurs méthodes de fabrication de GNR parmi-eux :

La technique de lithographie.

Le processus de gravure par faisceau d'électrons.

La méthode de synthèse chimique.

La décompression des nanorubans de carbone pour former des nanorubans de graphène.

Les approches ascendantes, telles que...[27]

I.11 Applications de GNR

I.11.1 domaine de photovoltaïques

Des recherches ont démontré que les nanorubans de graphène de faible largeur ont la capacité d'absorber la lumière visible, ce qui les rend adaptés pour une utilisation dans la conversion de l'énergie solaire. Ils peuvent ainsi servir de couches d'absorption dans les cellules solaires organiques, permettant d'utiliser efficacement une grande partie de la lumière solaire visible [28].

I.12 Dopage de graphène

Dans certaines applications électroniques, le fait que le graphène présente un gap énergétique nul peut poser problème, malgré sa haute conductivité. Pour remédier à cela, il est possible de modifier la structure du graphène ou d'introduire d'autres atomes, en dehors du carbone, afin de créer une ouverture dans le gap. Cela peut être réalisé en ajoutant des atomes ou des molécules spécifiques à la structure de base, ce qui entraîne des changements de certaines propriétés, tels que l'apparition d'un gap énergétique non nul et des modifications des propriétés magnétiques. Ce processus est appelé dopage.

L'objectif du dopage peut être d'ouvrir une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi tout en préservant autant que possible la structure d'origine, ou de modifier la valeur du niveau de Fermi. Dans ce dernier cas, on peut réaliser un dopage de type p, qui agit comme un accepteur d'électrons, ou de type n, qui agit comme un donneur d'électrons.

I.12.1 Dopage de type n

Dans les semi-conducteurs de type n, la conduction électrique est assurée par les électrons. On peut expliquer ce type de dopage en remplaçant un atome par un autre atome pentavalent, c'est-à-dire ayant cinq électrons dans sa couche de valence. Quatre de ces électrons participent aux liaisons avec les atomes voisins, tandis que le cinquième électron reste libre. Sous l'effet de l'agitation thermique, cet électron libre peut facilement être excité vers la bande de conduction. Par conséquent, le nombre d'électrons libres dans le semi-conducteur sera toujours supérieur au nombre de trous, que ce soit avant ou après l'excitation.

I.12.2 Dopage de type p

De manière similaire au dopage de type n, l'introduction d'atomes trivalents est réalisée. Les trois électrons de cet atome établissent des liaisons covalentes avec trois atomes voisins, mais un trou est "libéré" au quatrième atome. Ce trou peut se déplacer à travers le cristal, créant ainsi un courant. Dans ce cas, le nombre de trous est nettement supérieur au nombre d'électrons libres présents dans le cristal intrinsèque [29].

I.15 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une revue de la littérature et une introduction historique sur les systèmes à base de graphène. Nous avons examiné en détail les diverses propriétés et applications à l'échelle nanométrique. Nous avons également souligné que ce domaine est en constante évolution, avec l'émergence de plusieurs applications de pointe, notamment dans le domaine de la conception de composants électroniques plus rapides et plus performants.

Les propriétés physiques des nanorubans de graphène sont étroitement liées à leur taille et à leur structure géométrique. Ils présentent des caractéristiques semi-conductrices qui offrent une alternative technologique en raison de leurs propriétés exceptionnelles.

Le dopage, qui permet de modifier la structure de base du graphène en ajoutant des molécules ou des atomes, peut également améliorer certaines propriétés en fonction des besoins spécifiques de chaque application.

Références bibliographiques

- [1] Science au présent 1999 « Des gouttes comme des billes », « Un petit mystère de la vie Quotidienne résolu ».
- [2] Jean-Noël Fuchs, Mark Oliver Goerbig, Bernard Placais, laboratoire des solides, Université paris-sud et CNRS,91405 Orsay Cedex.
- [3] Lucie SPEYER, Élaboration de mousses de graphène par voie solvo thermique et modification de leurs propriétés physico-chimiques, thèse de doctorat, université delorraine, 2016.
- [4] H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer et al., Surface properties of extremely thin graphite Lamellae, Fifth Conference on Carbon (1962).
- [5] A. E. Morgan, G. A. Somorjai, Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on The platinum (001) single crystal surface, Surface Science 12 (3) (1968).
- [6] J. W. May, Platinum surface LEED rings, Surface Science 17 (1) (1969).
- [7] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science. 306(5696), 666-669. (2004).
- [8] MENG Nan , Fabrication et caractérisation de transistors à base de Graphène NanoRuban en vue d'application haute Fréquence, Thèse De Doctorat, Université LILLE, 2011.
- [9] Barès Hugo, fonctionnalisation chimique du graphène vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2015.
- [10] Moran Meza, José Antonio, Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM, Thèse de Doctorat, Université paris Sud, 2013.
- [11] Drzazgowska Katarzyna, Le transfert de graphène sans résidus organiques à l'aide d'un film d'or, mémoire de Master, Université De Montréal, 2020.
- [12] Eliza Riccardi, Spectroscopie Ramon des extensions électronique de graphène, Thèse de Doctorat, Université de France, 2017.

- [13] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The Electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, Jan. 2009.
- [14] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Physical Review*, vol. 71, no. 9, May 1947.
- [15] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, “Graphene based Materials: Past, présent and future,” *Progress in Materials Science*, vol. 56, no. 8, Oct. 2011.
- [16] Sghour Djoudi, études de propriété physique de graphène calcul de ab initio, Mémoire de Master, Université Bordj Bou Arreridj, 2021.
- [17] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, “Graphène based Materials: Past, présent and future,” *Progress in Materials Science*, vol. 56, no. 8, Oct. 2011.
- [18] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene,” *Carbon*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, Jul. 2010.
- [19] Herraiz Michael, Graphène et fluoro graphène par exfoliation de graphite fluoré : Application électrochimiques et propriétés de surface, Thèse De Doctorat, Université Clermont Auvergne, 2018.
- [20] Amel Hacini, Etude ab initio des propriétés structural, mécaniques et électroniques des Allotropes (Diamant, Graphite et Graphène) du Carbone, Mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun-tiaret, 2021.
- [21] Mourad Aidi, Modélisation Électromagnétique des Antennes Miniatures à Base de Nanotubes de Carbone et de Graphène Dans la Bande TéraHertz, Thèse de Doctorat. Université Tunis El Manar, 2016.
- [22] Poumiral Jean_marie, Étude Des Propriétés Électronique de graphène Et des Matériaux à Base de graphène Sous Champ Magnétique Intense, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [23] Hachemi Zitoune, Ab-initio study of adsorption of Gas molecules on graphène and related structure, Thèse de Doctorat, Université A. MIRA-BEJAIA, 2022.

[24] Chloé Archambault, Structure électronique de Nanorubans de graphène avec des Contacts métallique une étude ab initio, Thèse de Doctorat, Université de Montréal, 2013.

[25] Alessandro Cresti^{1,2}, Norbert Nemec³, Blanca Biel^{1,2}, Gabriel Niebler ^{4,5}, François Triozon¹, Gianauelio Cuniberti⁴, and Stephan Roche: Charge Transport in Disordered Graphene-Based Low Dimensional Materials. Nano Res (2008) 1: 361 394 DOI10.1007/s12274-008-8043-2 article.

[26] Journal of Nanoscience and Nanoengineering Vol.1, No.2, 2015.

[27] Liza Cherifi, Conception d'une structure à base de graphène dopé avec un métal de Transition (Ag, Au, Fe) pour un détecteur de gaz toxique, Application au CO et CO₂. Mémoire de Master, Université de Bouira, 2021.

[28] Fazia Amrouche, Propriétés électroniques et magnétiques des nanorubans de carbone dopé avec les atomes de bore et d'azote, Mémoire de Master, Université A. MIRA-BEJAIA, 2019.

[29] Habib Khettal, Etude des effets des solvants et de dopage avec le plomb sur les Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO préparées par Sol-gel, Mémoire de Master, Université A. MIRA – Béjaïa, 2014.

Chapitre II

Approches théoriques de la DFT et le code de calcul

II. 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement les principales méthodes de résolution de ces équations. L'une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est particulièrement adaptée pour le calcul des structures atomiques et électroniques. Enfin, nous donnerons un aperçu sur SIESTA.

II.2 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Elle a été proposée d'une façon inductive par Schrödinger en 1926 [1]. La forme de l'équation dans le cas stationnaire, indépendante du temps, s'écrit :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II.1})$$

Où

- Ψ : est la fonction d'onde du système
- E : est l'énergie totale du système
- H : L'expression de l'Hamiltonien pour un système comprenant N noyaux et n électrons est donnée par l'équation (II.2) dans la forme suivante :

$$H = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_I|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.2})$$

-Les deux premiers termes de l'Hamiltonien correspondent aux opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques respectivement.

-Les variables M et m représentent les masses des noyaux et des électrons.

-Les trois derniers termes représentent respectivement l'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux, l'interaction électrostatique répulsive entre les électrons (potentiel de Hartree) et l'interaction entre les noyaux. De manière simplifiée [2], cela s'exprime comme suit :

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

T_n : La contribution des noyaux à l'énergie cinétique est représentée par le terme correspondant dans l'Hamiltonien

T_e : l'énergie de mouvement des électrons.

V_{e-n} : électron-noyau dans l'Hamiltonien représente le potentiel résultant de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

V_{e-e} : Le terme du potentiel d'interaction électron-électron dans l'Hamiltonien représente l'effet des forces répulsives entre les électrons dans le système.

V_{n-n} : l'effet des forces attractives ou répulsives entre les noyaux atomiques dans le système.

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système, il faut résoudre cette équation à plusieurs variables. Ce problème est connu en physique théorique sous le nom de : problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé [3].

II.3 Approximations

II. 3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

C'est la première approximation dans la simplification de l'équation de Schrödinger [4]. L'Hamiltonien est très compliqué, Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, il est courant d'appliquer l'approximation de Born-Oppenheimer, qui permet de séparer le mouvement des électrons du mouvement des noyaux. Cette approximation repose sur l'idée que les noyaux atomiques sont beaucoup plus massifs et donc plus lents que les électrons. Ainsi, on considère que les électrons se déplacent sur une surface d'énergie potentielle déterminée par la position des noyaux, tandis que l'énergie cinétique des noyaux T_n est négligeable et que le terme de répulsion entre les noyaux V_{n-n} est constant [5,6]. En conséquence, nous pouvons définir un nouvel Hamiltonien comme suit :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II.4})$$

II.3.2 Approximation de Hartree

En 1928, Hartree proposa une méthode permettant de calculer des fonctions d'onde poly-électronique approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'onde mono-électroniques [7]. Le potentiel de Hartree représente l'interaction électrostatique entre l'électron étudié et le champ électrostatique moyen créé par les autres électrons et les noyaux atomiques. L'approximation de Hartree permet de simplifier considérablement les calculs impliquant un grand nombre d'électrons dans l'équation de Schrödinger. Ainsi, la fonction d'onde Ψ pour un système à n électrons peut être exprimée comme le produit de n fonctions d'onde pour un électron unique [8].

$$H = \sum_{i=1}^n h(i) \quad (\text{II.5})$$

Où H est l'Hamiltonien mono-électronique

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \prod_i^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.6})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons peut être réduite à la résolution de l'équation pour un seul électron.

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_i^2 + V_r(r) + V_H^l(r)\right]\phi(r) = \sum_i \phi_i(r_i) \quad (\text{II.7})$$

- $V_r(r) = \sum_{a=1}^{ni} \frac{Za}{|r_i - R_a|}$: Le potentiel électrostatique exercé par le noyau atomique sur l'électron.

$V_H^l(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$: Le potentiel électrostatique moyen créé par les autres électrons sur l'électron considéré.

II.3.3 Approximation de Hartree-Fock

Malgré son utilité, l'approximation de Hartree demeure une solution incomplète de l'équation de Schrödinger, car elle ne décrit pas de manière exhaustive le système électronique [9]. Les équations de cette approche ont été obtenues en 1930 [6].

Cette dernière suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'Hamiltonien décrivant un seul électron comme suit :

$$H = \sum H_i \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.9})$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{II.10})$$

$U_i(\vec{r}_i)$: Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.11})$$

$V_i(\vec{r}_i)$: est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, à la forme d'un produit de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \dots, \vec{r}_i, \dots \dots \vec{r}_j, \dots \dots \vec{r}_{N_e}) = \prod \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots, \vec{r}_j, \dots \dots \vec{r}_i \dots \dots \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.12})$$

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \vec{r}_j, \dots \dots \vec{r}_i \dots \dots r_{N_e})$: Est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électronique.

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.13})$$

Avec

$$H_i \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

Le système d'équations (II.12) s'analyse de manière cohérente. Le champ de Hartley ramène de multiples équations à un seul système d'électrons. Mais tant que l'électron est unmorphème, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules que le chapelier a ignorées. Pour corriger ce défaut, Fokker a proposé l'application du principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_3) & \psi_{N_e}(\vec{r}_3) & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{bmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Où

$\frac{1}{\sqrt{N}}$: est la constante de normalisation

II.3.4 Théorème de Hohenberg-Kohn

L'article paru dans la revue 'Physical Review' en 1964 contient les deux théorèmes à la source de la DFT [11]. L'étude de Hohenberg-Kohn constitue une extension de la théorie de la fonctionnelle de la densité formulée par Thomas-Fermi. Cette approche, développée par Hohenberg et Kohn, est applicable à tous les systèmes à plusieurs particules interagissant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux [12].

Théorème 1 :

Le premier théorème développé par Hohenberg-Kohn (1964) [13] est utilisé pour relier la densité de charge ρ d'un système poly électronique à l'état fondamental avec le potentiel externe de ses noyaux V_{ext} .

Le potentiel externe peut être entièrement déterminé, à une constante près, à partir de la densité des particules dans leur état fondamental.

L'hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur $V_{\text{ext}}[\rho]$. La densité électronique contenant beaucoup d'informations sur les systèmes traités, En connaissant la densité électronique, on peut déduire le potentiel correspondant (selon le théorème), ce qui permet de déterminer l'hamiltonien. Ainsi, on peut définir une fonctionnelle universelle de la densité électronique. $F_{HK}[\rho]$ dite fonctionnel de Hohenberg-Kohn, telle que l'énergie électronique s'écrive [13].

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_e + V_{e-e}(r) | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{v}_{\text{ext}} | \psi \rangle = F[\rho(r)] + \int v_{\text{ext}}(r)\rho(r) d^3r$$

$$E[\rho] = F[\rho(r)] + \hat{v}_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{II.16})$$

Où :

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle universelle de la densité électronique est une fonctionnelle qui ne dépend pas du potentiel extérieur.

Théorème 2 :

Pour tout potentiel de V_{ext} externe, il existe une fonction universelle $E[\rho]$, qui représente l'énergie en fonction de la densité des particules $\rho(r)$. La valeur minimale de cette fonction correspond à l'énergie de l'état de base. La densité associée à ce minimum est la densité exacte de l'état de base $\rho_0(r)$.

$$E[\rho_0(r)] = \min_{\rho} E[\rho] \quad (\text{II.17})$$

Pour déterminer l'énergie de l'état fondamental, notre objectif est de minimiser la fonctionnelle d'énergie :

$$\left[\frac{dE[\rho]}{d\rho} = 0 \right] \quad (\text{II.18})$$

Donc, il faut connaître seulement la fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$ et de la densité électronique du système.

L'année suivante, Kohn et Sham ont apporté la réponse en proposant une formulation de la fonctionnelle qui permet de résoudre le problème à N corps, complétant ainsi le théorème de Hohenberg et Kohn [13].

II.3.5 Approche de Kohn et Sham

En 1965[15], Walter Kohn et Lu-Jeu Sham ont développé une méthode pratique pour déterminer l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de cet état [15].

Cette méthode a été proposée en réponse au fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne fournissent pas directement une approche pour calculer cette énergie. Ils ont proposé l'idée suivante :

Pour un gaz de N électrons, représenté par N particules fictives, les fonctions d'ondes $\phi_j(\mathbf{r})$ sont solutions des équations de Kohn et Sham

$$\forall j \in [1; N], [T'_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})]\phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

$T'_e(\mathbf{r})$ est l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction

ε_j est l'énergie de l'état $\phi_j(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.20})$$

Avec :

$V_{eff}(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique entre les particules de gaz électronique et $V_{XC}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique.

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \quad (\text{II.21})$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\mathbf{n}]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (\text{II.22})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham pose un défi car le potentiel $V_{XC}(\mathbf{r})$ n'a pas de formulation explicite. Dans les sections suivantes, nous allons examiner le sens physique de ce potentiel et présenter deux méthodes approximatives pour calculer cette quantité [16].

II.4. Théorie de la fonctionnel de la densité (DFT)

II.4.1 Définition de la DFT

La DFT (Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique qui permet l'étude de la structure électronique à l'état stable, ainsi que la détermination des propriétés physiques et chimiques d'un système d'électrons complexe. Elle représente une reformulation du problème quantique en utilisant uniquement la densité électronique comme fonction fondamentale, contrairement aux méthodes de Hartree ou de Hartree-Fock qui utilisent la fonction d'onde [17].

II .5 Code SIESTA

Le Code SIESTA est basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité «DFT» combinée au formalisme des pseudo-potentiels. Pour traiter le problème d'échange et corrélations entre électrons, il utilise deux types d'approximations, qui sont l'approximation de la densité locale (LDA-LSDA), ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les électrons de valence sont décrits par des pseudo-potentiels à norme conservée ou bien par des pseudo-potentiels ultra doux. Dans ce code, les fonctions d'ondes sont exprimées comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (LCAO).

La méthode SIESTA applique également des conditions aux limites périodiques dans les trois dimensions de l'espace. Elle facilite la résolution numérique des équations de Kohn-Sham correspondant aux différentes interactions utilisant la méthode d'ordre N à fin d'étudier les systèmes constitués de milliers d'atomes. En ce qui concerne notre travail, nous allons utiliser ce code pour l'étude de l'effet de la variation du paramètre de maille sur les propriétés magnétique du fer massif (bulk).

Le code SIESTA, nous offre le choix entre deux méthodes différentes pour la résolution des équations de Kohn et Sham, la méthode standard de la DFT (méthode dite d'ordre N³) ou la méthode linéaire dite d'ordre N [18].

II.6 Conclusion

Nous avons donné un aperçu sur la DFT et son formalisme, les extensions, les implémentations numériques, les logiciels associés, en particulier le pseudo potentiel et Siesta.

La DFT et ses approximations sont en pleine évolution et vont certainement encore s'améliorer. L'existence de ces logiciels permettant de faire des modélisations informatiques dans les domaines de la physique par les nanosciences et les Nanotechnologie, avec des couts relativement faibles. Cette opportunité est particulièrement intéressante pour le développement de la recherche et surtout avoir des résultats proches de la réalité. Et utilisation de l'outil informatique nous permettra de gagner du temps de calcul en gardant l'aspect physico-chimique des systèmes.

Références bibliographiques

- [1] a) E. Schrödinger, E. Ann. Phys, 1926, 79, 361-376. B) E. Schrödinger, Annalen der Physik, 1926, 81,109.
- [2] Madadi Chahira, Etude des propriétés électroniques et magnétiques des nanorubans de carbone dopé avec les atomes de fer, mémoire de Master, université Bejaia, 2021.
- [3] Samia Benyettou, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, Thèse de Doctorat, université de Biskra, 2016.
- [4] Jean-Marc Richard and all, Elsevier, 2023.
- [5] Voglelegt von, Sylvan chabbal, formalisme et implémentation des gradients analytique pour les méthodes sr-DFT/Lr-WFT et leur application à quelques cas critique de la DFT, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2011.
- [6] Yousfi Thiziri, Simulation par la méthode DFT des propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or pur et dopé, mémoire de master, université de Bejaia, 2018.
- [7] Rabah Boumguent. Farid Allaoua, Etude de l'anisotropie magnéto cristalline des systèmes à base de graphène dopés avec le fer, Mémoire De Master, Université A.MIRA-BEJAIA, 2022.
- [8] Allaoua Katia. Bouzid Yamina, Etude ab-initio de l'interaction électron-phonon dans MgB₂, mémoire de master, université abd-rahman mira Bejaia, 2021.
- [9] Mazza Kahina, Etude ab initio par voie de la DFT des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des nano clusters d'arsenic purs As (n+1) et dopé FeAs_n (n = 1 à 19), mémoire de master université de Bejaia, 2020.
- [10] Bensaid Abdelhak, Étude DFT des propriétés électroniques et optiques de nouveaux Semiconducteurs pour la conversion de l'énergie, Mémoire de Master, université de msila, 2022.
- [11] KIAS Farida, Etude DFT Relativiste de la Structure Electronique et de la Réactivité des Complexes Organométalliques d'Actinides, thèse de doctorat, université Mouloud Memmeri de Tizi-Ouzou.
- [12] François Varchon, Propriété électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium, thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier, 2008.
- [13] Aggoune Wahib, étude par simulation numérique des propriétés électroniques du graphène et du silicène, mémoire de master, université de Bejaia, 2013.
- [14] Kohn W., Sham L.J., Phys. Rev; 1965; 140: 1133-1138.
- [15] Sousa S.F., Fernandes P.A., Ramos M.J., J. Phys. Chem ; 2007 ; 111 : 10439-10452.

[16] Mohamed Ziane, étude ab initio de l'adhésion de la molécule CO sur la surface pt (001), mémoire de master, université de Tizi-Ouzou, 2012.

[17] Sider Massinissa, Etude ab-initio par la voie de la DFT des propriétés physicochimiques des clusters d'arsenic dopés aux métaux de transition, mémoire de master, université de Bejaia, 2020.

[18] khawla mokrani, Évolution de l'état ferromagnétique en fonction du paramètre de réseau dans le cas du fer bcc et fcc, Mémoire de master, université de bouira, 2021.

Chapitre III

Effet de dopage sur la structure d'AGNR

III.1 Introduction

Le nanoruban de graphène (GNR) est un matériau fondamental avec des propriétés structurales, électroniques, magnétiques remarquables. Un système GNR passivé et dopé, ouvre la voie à de nouvelles opportunités pour la recherche fondamentale et pour son utilisation dans divers domaines d'application [1].

Les matériaux de transition sont des éléments chimiques situés dans le bloc d et de groupe 3 à 12 du tableau de mandialiev [2]. La technique de dopage avec ces métaux est une méthode efficace qui nous permet de maîtriser et d'évaluer l'évolution des propriétés physiques et chimiques.

Dans cette étude, nous avons utilisé le code de calcul SIESTA pour effectuer des calculs ab initio. Nous avons réalisé des calculs de géométrie atomique et de structure électronique en utilisant les principes fondamentaux des orbitales atomiques de la DFT. Pour former la supercellule de base, nous avons utilisé 120 atomes, dont 104 atomes de carbone et 16 atomes de H. Les atomes d'hydrogène ont été utilisés pour saturer les bords du nanoruban de graphène, réduisant ainsi la structure à une dimension. Cette passivation vise à saturer les atomes de carbone en bordure afin d'éviter toute interaction avec d'autres atomes.

Ensuite, nous avons dopé le système par substitution avec trois matériaux de transition Ag, Au et Fe, dans le but de modifier ses propriétés [3].

III.2 Structure AGNR avant le dopage

Dans notre étude nous avons utilisé la GGA de PBE, Cette approche nous permet d'obtenir des résultats précis pour les métaux de transition et une meilleure description des propriétés électroniques et du transport. Pour représenter la cellule unitaire d'origine du graphène, nous avons utilisé une structure hexagonale avec deux atomes de disposés sur un motif en nid d'abeille bidimensionnel.

Nous avons utilisé les directions x et y en parallèle et la direction z perpendiculaire au plan du graphène. La zone de Brillouin a été échantillonnée avec un point k centré sur une grille de dimension 1 x 16 x 1. Nous avons fixé une énergie cinétique de coupure de 400 Ry. Cette valeur a été jugée suffisante pour l'expansion des ondes planes.

III.3 Énergie de formation, énergie d'adsorption, l'énergie thermique, énergie de Fermi et énergie de gap

Afin d'analyser la stabilité des structures, il est nécessaire de calculer et évaluer les différentes énergies de formation de liaison, définies de la manière suivante :

III.3.1 énergie de formation

L'énergie de dopage ou d'énergie de substitution représente l'énergie requise pour remplacer un atome de carbone par un atome de fer. Une valeur plus élevée indique une stabilité accrue du système.

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

Tel que:

$E_{\text{formation}}$: énergie de formation

$E_{\text{Fe-AGNR}}$: énergie Fe-AGNR

E_{Fe} : énergie de Fe isolé

E_{C} : énergie de C isolé

III.3.3 énergie d'agitation thermique

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

Tel que :

N : nombre de particule de système

f : nombre de degré de liberté de chaque particules

$K_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$: constante de Boltzmann

T : température

III.4 Structure AGNR dopée

III.4.1 Structure AGNR-avant le dopage

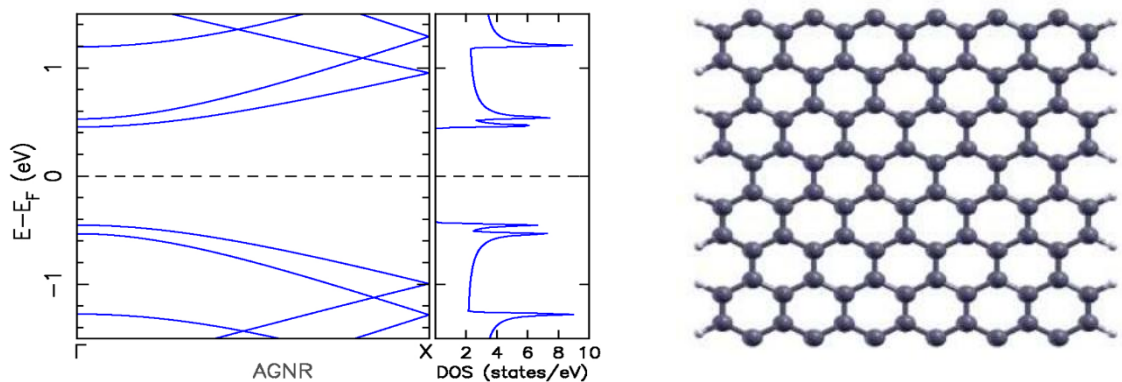


Figure III. 1: A gauche la Densité d'état et structure de bande de AGNR avant dopage, A droite la structure d'AGNR avant dopage.

La figure III.1 présente la structure de la densité d'états (DOS), ainsi que les structures de bandes d'un système de nanorubans de graphène parfait non dopé, passivée avec des atomes d'hydrogène dans la direction x . Dans le but d'avoir des changements contrôlables dans les propriétés structurales, électroniques ou magnétiques, on utilise les mêmes paramètres avant et après le dopage. Parce que, certains dopants peuvent interagir plus fortement avec les atomes de la structure de base et donc provoque des modifications importantes soit au niveau de la densité d'état ou au niveau des structure de bandes.

Après relaxation, la structure d'origine d'AGNR ne présente aucune déformation visible, et la bande interdite est de 0.92 eV.

L'AGNR ne présente aucun comportement magnétique car son moment magnétique total est nul ce que signifie que le spin Up et le spin Down sont parfaitement symétriques.

Les énergies d'AGNR passivée sont portées dans le tableau suivant :

E_T avant dopage	-16449 eV
Energie de l'atome de carbone E_c	-145,75 eV.

Afin d'étudier la stabilité des nano-systèmes étudiés dans notre travail, nous avons calculé les énergies de formation et les énergies totales de chaque système. L'énergie totale nous permet de déminer le niveau de stabilité de la structure. Par contre, l'énergie de formation nous donne une évaluation sur les modifications dans les propriétés structurales, électronique et magnétique.

III.4.2 Dopage avec des métaux (Fe, Ag, Au)

Dans cette partie, on va étudier et évaluer les différentes propriétés : structurales, électronique et magnétique et on va ensuite comparer les résultats obtenus.

III.4.2.1 AGNR dopée en atome de Ag

a. Propriétés structurales

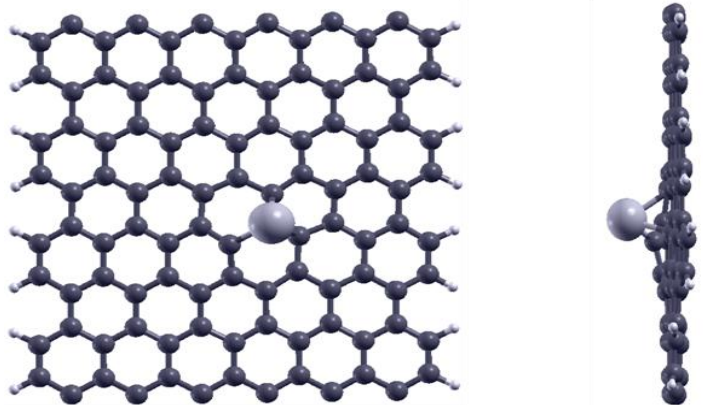


Figure III. 2 : Structure Ag-AGNR

D'après la figure ci-dessus, on observe que l'atome d'argent sort du plan du système AGNR en raison de sa taille importante par rapport à celle de l'atome de carbone d'origine. En outre, la substitution de l'argent dans la structure AGNR, qui compte 47 électrons, entraîne une légère déformation de la structure.

Le tableau suivant donne les distances interatomiques dans *AGNR dopée avec Ag*

Atomes	Distance
C—C	1.42 Å°
C—H	1.12 Å°
Ag—C	1.47 Å° et 2.35 Å°

b. propriétés électroniques

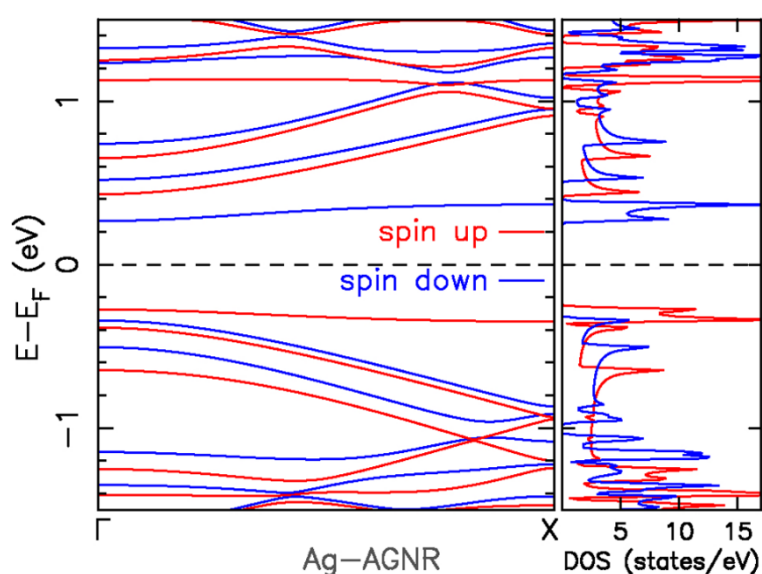


Figure III. 3 : structure de bande et la DOS de Ag-AGNR

D'après la figure III.3, la structure de bande de l'AGNR dopé avec l'atome d'argent montre un comportement semi-conducteur. On constate également qu'il y'a un phénomène de polarisation qui apparait et, cela est dû au dopage avec un métal de transition, comparativement à l'énergie de gap avant le dopage, on constate qu'il y'a une diminution de la bande interdite, estimée à 0,6 eV. Cette diminution peut avoir un effet positif sur le déplacement des électrons de niveau de valence au niveau de conduction.

La courbe DOS, sur le côté droit, montre une différence de charge visible, qui peut favoriser le transfert de charge entre les électrodes. On remarque aussi l'apparition de nombre important de bandes énergétiques après le phénomène de dopage.

$$E_f = 7912 \text{ eV}$$

$$E_g = 0,62 \text{ eV}$$

C. Propriété magnétique

Les propriétés magnétiques du système dopé, avec un seul métal de transition, sont données par les densités totales d'états (DOS). On a observé que le comportement du matériau égale à $1.05 \mu_B$ après le phénomène de dopage. Ce moment magnétique totale est principalement engendré par Ag.

III.4.2.2 AGNR dopée en Au

a. Propriétés structurales

Selon la figure III.4, la structure d'AGNR dopée en or (79 électrons), par substitution au milieu, est passivée avec des atomes d'hydrogène. On remarque que la structure est légèrement déformée, restée presque plane. Cela est dû au le rayon atomique d'Or qu'est très supérieur à celui de l'atome de carbone.

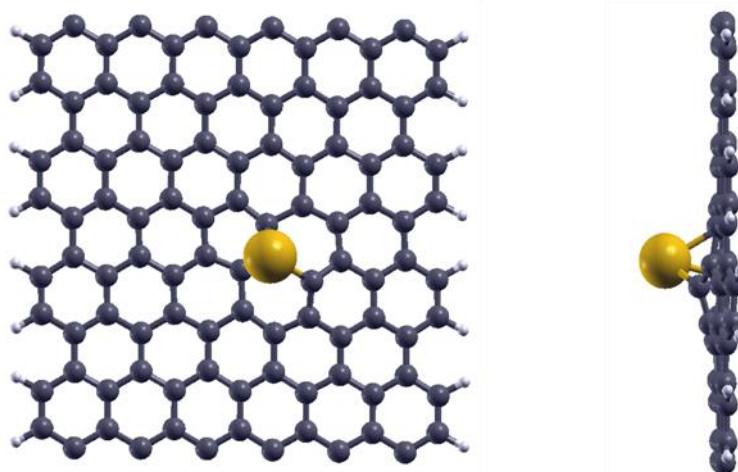


Figure III. 4 : Structure Au-AGNR

Le tableau suivant donne les distances interatomiques dans AGNR dopée avec Au

Atomes	Distance
C—C	1.42 \AA
C—H	1.11 \AA
Au—C	2.4 \AA

b. Propriétés électroniques

$$E_f = 456 \text{ eV}$$

$$E_g(\text{Au}) = 0,6 \text{ eV}$$

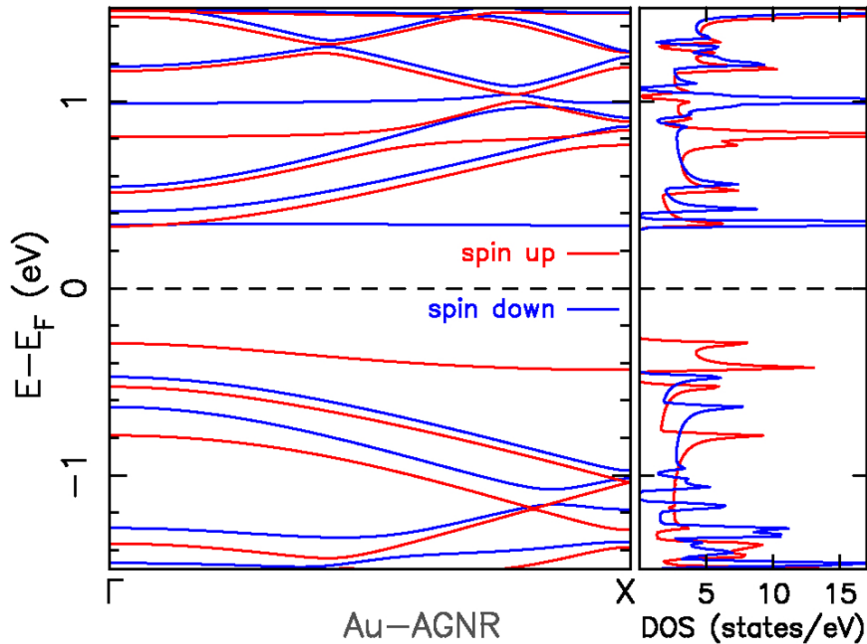


Figure III. 5 : la DOS et structure de bandes Au-AGNR

Les résultats, en lustré dans la figure ci-dessus, montre que le comportement du nano système est S/C. On remarque qu'existe deux spins (spin down et up) ce qui confirme qu'il y'a un phénomène de polarisation. Nous constatons également que les structures de bandes proches du E_f sont moins dispersifs, ce qui peut être favorable au transfert important de charge électroniques entre Bv et Bc.

C. Propriété magnétique

On remarque que la valeur de moment magnétique devienne négative avec une valeur de $-0.98 \mu_B$ et donc notre système se transforme de non magnétique dans le cas de AGNR à antiferromagnétique après le dopage Au-AGNR.

III.4.2.3 AGNR dopée en Fe

a. Propriétés structurales

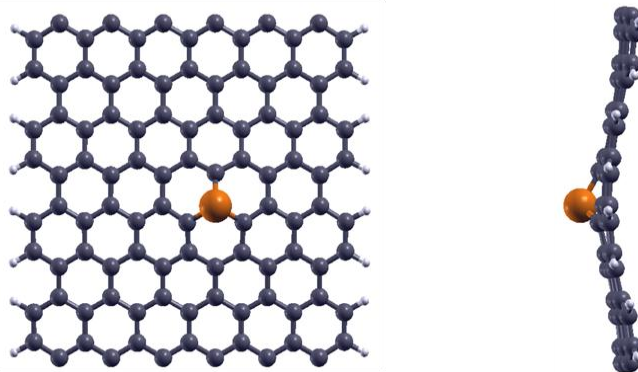


Figure III. 6 : Structure Fe-AGNR

Selon la figure III.6, les déformations observées dans la structure AGNR dopée à l'atome de fer sont légères. Bien que le moment magnétique total soit nul, ce qui indique une absence de polarisation des spins, la substitution symétrique d'un atome de fer aux atomes de carbone voisins crée une liaison fer-carbone d'une longueur de 1.78 \AA . Cela suggère probablement la stabilité de la structure. On peut également noter que l'atome de Fe est positionné au-dessus du plan du système, ce qui provoque une déformation du plan.

Les distances interatomiques sont :

Liaison	Inter atomique
C—C	1.42 \AA
C—H	1.11 \AA
C—Fe	1.78 \AA

b. Propriétés électroniques

l'Energie de formations de notre système est 6.74 eV

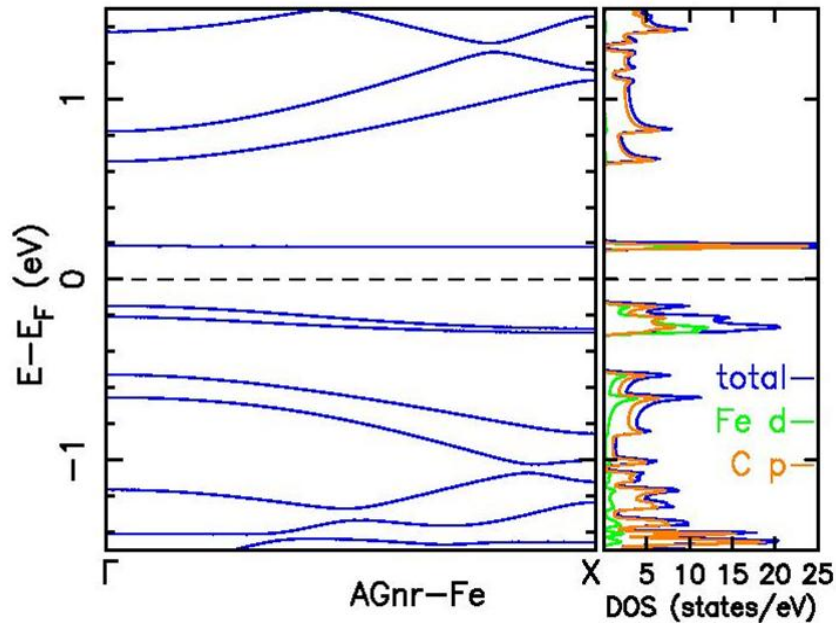


Figure III.7 : la DOS et structure de bandes Fe- AGNR

D'après les résultats des courbes III.7, il a été observé que la structure de bande du nanoruban de graphène dopé au (Fe) présente un comportement de type semi-conducteur, avec une valeur d'énergie de bande interdite de 0.35 eV.

Contrairement aux métaux Au et Ag la structure AGNR dopé avec Fe présente un comportement non magnétique, ce qui favorise le mouvement entre l'électron. Les niveaux d'énergie non liés sont entièrement occupés et se trouvent à une énergie d'environ 0.13 eV en dessous de (E_f). Tandis que les niveaux inoccupés sont supérieurs à 0.2 eV.

On observe aussi que la DOS est principalement constituée d'états de type d qui résultent de l'hybridation entre les orbitales 3d du fer et les orbitales sp du carbone.

C. Propriété magnétique

Le dopage par un atome de Fer, le moment magnétique du matériau s'annule et de ce fait il devient non magnétique.

Remarque

On peut remarquer que notre système possède un comportement magnétique relativement aux des systèmes (Ag-AGNR) et (Au-AGNR) et cela est surtout dû au fait que la DOS des spins Up et ceux des spins Down dans ces systèmes ne sont pas symétriques, Alors que pour le dopage avec un seul atome de Fer la DOS est parfaitement symétrique et donc ce système possède un comportement non magnétique.

III.5 Valeurs des moments magnétiques correspondants à ces systèmes

La structure	Moment magnétique μ_B	Comportement
AGNR	00	Non magnétique
Ag-AGNR	1.05	Magnétique Ferromagnétique
Au-AGNR	-0.98	Magnétique antiferromagnétique
Fe-AGNR	00	Non magnétique

III.6 Etude Comparative

Système	Distances interatomiques (Å)		μ_B	Energie Totale (eV)	Bande Interdite (eV)
AGNR (avant le dopage)	C—C	1,42	00	-16447,83	0,91
	C—H	1,11			
Au-AGNR	C—Au	2,4	-0.98	-17259, 84	0,62
Fe-AGNR	C—Fe	1,78	00	-17064,58	0,35
Ag-AGNR	C—Ag	1,45 et 2,35	1,05	-17315,68	0,04

III.7 l'influence zonale du dopage

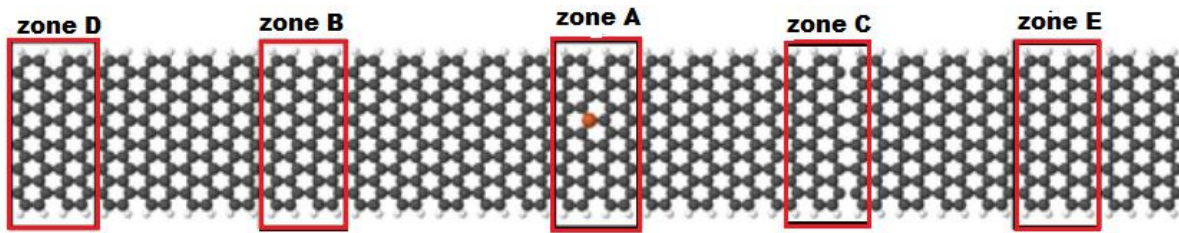


Figure III.8 : l'influence zonale du dopage de l'atome de Fer

Dans ce cas, on a choisi le plus petit atome, en l'occurrence, l'atome de Fe avec 26 électrons. Il est également choisi car le dopant prend une place dans la structure avec une meilleure manière. Par contre les autres dopants Ag et Au ne prennent pas une place dans la structure parce qu'ils sont de grands atomes.

D'une manière périodique on a pris la même structure, on a étudié l'influence de dopage au milieu de la structure (la zone A) on a trouvé que l'influence de dopage dans les plus proches voisins (la zone B et la zone C) est très faible (très minime) ainsi que dans la zone D et E l'influence de dopage est nulle. À partir de cela on déduit qu'à chaque fois on s'éloigne de la zone de dopage l'influence de dopage s'annule.

III.8 Conclusion

Dans cette partie, nous avons effectué un dopage, par substitution avec trois métaux de transition Fe, Ag et Au, sur une structure de graphène nanoruban de type armchair (AGNR) passivée sur les deux bords par les atomes d'hydrogène.

On conclut que les structures dopées avec les atomes de Au et Ag acquièrent un comportement magnétique après le phénomène du dopage. Par contre, le dopage avec Fe reste non magnétique, à l'équilibre. Cela rend le dopage avec l'atome de Fer du graphène un bon candidat pour les applications électroniques.

Le dopage appliqué sur l'AGR a réduit considérablement la bande interdite, ce qui peut jouer un rôle important dans le phénomène de transfert de charge entre la bande de valence et la bande de conduction.

Références Bibliographiques

- [1] Cherifi Liza, Conception d'une structure à base de graphène dopé avec un métal de transition (Ag, Au, Fe) pour un détecteur de gaz toxique. Application au CO et CO₂, mémoire de master, université de bouira, 2021.
- [2] Geoffrey J Leigh, Principles of chemical nomenclature, IUPAC recommendations, Royale Society of Chemistry, 2011.
- [3] Hachemi Zitoune, Ab-initio study of adsorption of Gas molecules on graphène and related structure, Thèse De Doctorat. Université A. MIRA-BEJAIA, 2022.

Chapitre IV

Génération de pseudo-potentiels

IV.1 Introduction

L'expérience prolongée des calculs dans le domaine de la physique de la matière condensée a démontré que l'étude de divers problèmes requiert à la fois des méthodes quantitatives précises et des méthodes de calcul beaucoup plus simples. Ces approches permettent d'identifier de manière quantitative et qualitative les propriétés de différents phénomènes physico-chimiques. La méthode du pseudo-potential s'inscrit dans une approche intermédiaire, car dans de nombreux cas, son utilisation conduit à des résultats de calcul très satisfaisants et permet en même temps une analyse qualitative avancée [1].

Le Pseudo-potential a été introduit la première fois dans les années 1930 par Fermi[2], lors de ses études d'états de couche minces. Il est utilisé comme une approximation pour décrire d'une manière simplifiée un système complexe. Cette méthode a pour principe de substituer le potentiel du noyau et les effets des électrons du cœur par un potentiel effectif plus faible que le potentiel original du réseau, qui agit seulement sur les électrons de valence[3].

La méthode des pseudo-potentiels présente l'avantage de réduire considérablement les temps de calcul, qui peuvent parfois être très longs. Étant donné que ce sont les électrons de valence qui déterminent les propriétés physiques et chimiques de la matière, l'approche des pseudo-potentiels peut être fiable.

IV.2 L'approximation du cœur gelé

L'approximation du "cœur gelé" ou "frozen core" [3] implique le calcul de la configuration électronique de l'ion pour l'atome isolé, en ne tenant compte que des électrons de valence. Cette méthode permet de réduire considérablement le nombre d'électrons explicites dans les calculs et, par conséquent, le nombre d'équations à résoudre. Cependant, bien que cette approche constitue une avancée significative sur le plan numérique, son application telle que décrite précédemment n'est pas entièrement satisfaisante, car les électrons de cœur restent implicites.

IV.3-Définition de pseudo potentiel

Les pseudo-potentiels sont des potentiels qui permettent d'obtenir une configuration électronique de référence de l'atome isolé avec des valeurs propres exactes et des fonctions propres aussi régulières que possible. Ces pseudo-fonctions sont en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un rayon de coupure choisi, appelé rayon de coupure r_c .

Les pseudo-fonctions présentent les mêmes propriétés de diffusion que les fonctions d'onde réelles [4].

Les pseudo-potentiels ont les caractéristiques suivantes :

- Les valeurs propres de l'Hamiltonien construit à partir des pseudo-potentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres de l'Hamiltonien « all-électron » (pour les énergies des états de valence).
- A l'extérieure de la région de valence, le pseudo-potential coïncide avec les fonctions d'onde réelles.
- En dehors de la région du cœur, les pseudo-fonctions d'onde concordent avec les fonctions d'onde réelles [5].

Il existe deux méthodes de pseudo-potential :

- La première méthode, connue sous le nom de pseudo-potential local, ne prend pas en compte l'effet du cœur ionique.
- La deuxième méthode, appelée pseudo-potential non local, tient compte de l'effet du cœur ionique [6].

IV.4 Conditions de la construction d'un pseudo-potential

1. Pour $r > r_c$ (rayon de coupure), la fonction d'onde de valence reste inchangée, c'est-à-dire $\Psi_{PS} = \Psi_{AE}$
2. Pour $r = r_c$, la pseudo-fonction d'onde coïncide avec celle du cœur.
3. Le décalage de phase causé par la région du cœur reste inchangé, ce qui signifie que les pseudo-potentiels diffèrent pour chaque composante du moment angulaire.
4. La norme de la pseudo-fonction de valence dans le cœur demeure inchangée.
5. Les pseudo-potentiels doivent être transférables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés dans différents environnements chimiques avec succès.
6. Les pseudo-potentiels doivent être additifs, ce qui signifie que le pseudo-potential total de plusieurs atomes est la somme des pseudo-potentiels de chaque atome.
7. Il est essentiel d'avoir des pseudo-potentiels distincts pour les états s, p, d, ... ce qui signifie que le pseudo-potential dépend du moment angulaire [7].

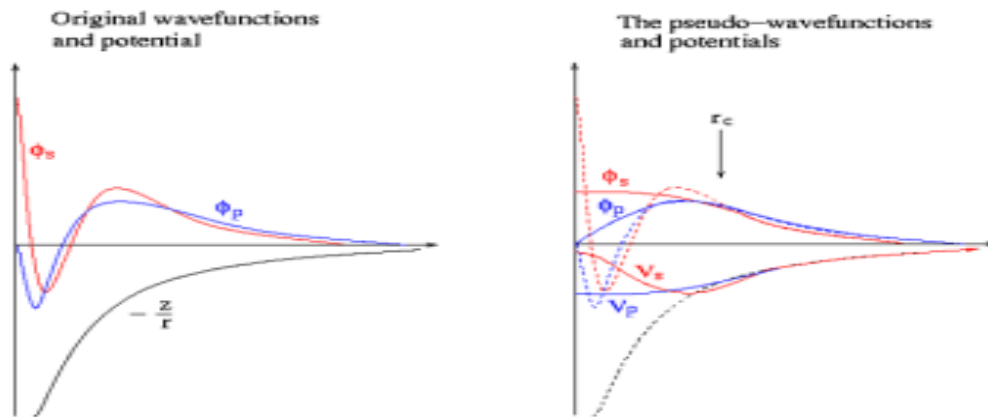


Figure IV.1: Différence entre potentiel atomique et pseudo-potential.

IV.5 Types de pseudo-potential

Il existe trois types de pseudo-potential :

- 1- les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman et al[8].
- 2- les pseudo-potentiels ultra soft doux introduits par Vanderbilt[9].
- 3- les Pseudo-potentiels « dual-espace gaussien » introduits par Goedecker et al[10-11].

Nous avons choisi d'utiliser les pseudo-potentiels à norme conservée. Grâce à leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique, ils sont couramment utilisés.

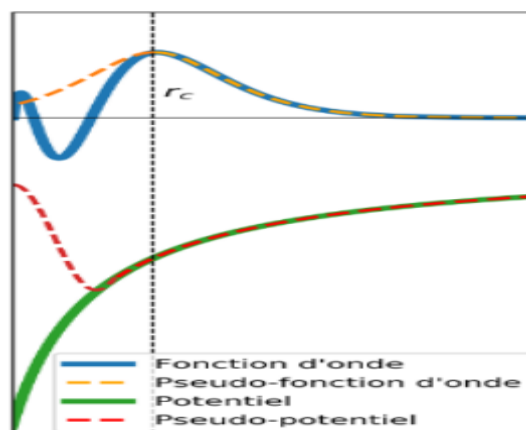


Figure IV.2 Représentation schématique de pseudo-potential, la fonction d'onde et le rayon de coupure

1-Pseudo-potentiel à norme conservée

Dans ce type de pseudo-potentiel, la conservation de la norme est présente la charge contenue dans la région du cœur converge vers la charge réelle dans cette région. En se basant sur les calculs atomiques ab-initio. Des extractions du pseudo-potentiel à norme conservée ont été proposées en 1979 par Hamann et al.[12], puis en 1982 par Bachelet et al.[13] et Hamann en 1989 [14]. Ils ont pu ainsi tabuler les pseudo-potentiels de tous les éléments du tableau périodique.

Le pseudo-potentiel est obtenu par la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome isolé, avec une fonction d'onde qui dépend des trois nombres quantiques (n, l, m).

$$\Phi_{n,l,m}(r, \theta, \xi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \xi) \quad (\text{IV.1})$$

Où $R_{n,l}$ et $Y_{l,m}$. La partie radiale et les harmoniques sphériques de la fonction d'onde sont respectivement responsables de la description de la symétrie sphérique de l'atome. Pour tenir compte de cette symétrie, il est souvent suffisant de se concentrer uniquement sur la partie radiale de la fonction d'onde.

Voici une reformulation des conditions satisfaites par les pseudo-potentiels à norme conservée [15] :

- Les valeurs propres des pseudo-fonctions d'onde radiales et des fonctions d'onde réelles sont identiques.
- Les fonctions d'onde réelles et les pseudo-fonctions d'onde sont égales au-delà du rayon de coupure.
- À l'intérieur du rayon de coupure, la pseudo-fonction d'onde diffère de la fonction d'onde de valence, mais leurs normes sont identiques.
- La pseudo-fonction d'onde ne présente pas de nœuds.
- Le pseudo-potentiel varie de manière continue (les dérivées première et seconde des pseudo-fonctions d'onde et des fonctions d'onde réelles sont égales à $r =$ rayon de coupure).
- Les orbitales associées aux électrons du cœur et de valence ne se chevauchent pas.
- La norme est conservée (la densité de charge dans la région du cœur est la même pour les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde réelles pour chaque état de valence).

2- Pseudo-potentiel ultra doux (US-PP)

Ce type de pseudo-potentiel, connu sous le nom d'«ultra-doux », ne satisfait pas la condition de conservation de la norme, ce qui implique que la charge contenue dans la région du cœur diffère de la charge réelle dans cette région. Ces pseudo-potentiels sont couramment utilisés pour les matériaux possédant des orbitales de valence localisées, tels que les terres rares ou les métaux de transition, et ont été proposés par Vanderbilt [14]. Contrairement aux pseudo-potentiels à norme conservée, les pseudo-fonctions d'ondes sont lissées de manière arbitraire dans la région du cœur, ce qui permet de réduire le nombre d'ondes planes nécessaires (et donc d'abaisser l'énergie de coupure) et d'utiliser un rayon de coupure plus large.

IV.6 Transférabilité d'un pseudo-potentiel

La transférabilité d'un pseudo-potentiel est un aspect crucial à considérer lors de sa génération. Un pseudo-potentiel doit pouvoir être utilisé dans différents environnements tout en fournissant la meilleure approximation possible du système modélisé.

La transférabilité du pseudo-potentiel est grandement influencée par le choix du rayon de coupure (r_c). Plus r_c est "petit", plus la capacité de transférabilité du pseudo-potentiel est assurée. Ainsi, le pseudo-potentiel permet à la fois de réduire le nombre d'électrons pris en compte et de diminuer la taille des bases d'ondes planes nécessaires pour représenter la fonction d'onde du système, ce qui réduit considérablement les calculs numériques.

IV.7 Générations d'un Pseudo potentiel

Pour construire un pseudo-potentiel à norme conservée selon le schéma de Troullier-Martins pour un atome donné, nous suivrons les étapes suivantes :

IV.7.1 Pseudo potentiel de Au

- 1- On considère l'atome d'or comme un pseudo-atome, où le cœur est composé du noyau atomique et des 54 électrons des couches internes ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$), tandis que la partie de valence est constituée des 25 électrons des couches externes ($6s^2 4f^{14} 5d^9 6p^0$).
- 2- Pour les électrons de valence, nous utiliserons la configuration de l'état fondamental ($6s^2 4f^{14} 5d^5 6p^4$). Les tests réalisés sur le pseudo-potentiel généré à partir de cette configuration ont donné des résultats concluants.

- 3- La distance interatomique pour le dimère d'un atome d'or doit être mesurée expérimentalement en utilisant un pseudo-potentiel généré à partir d'une configuration électronique.
- 4- Les pseudo-potentiels doivent présenter une variation lente dans la région du cœur, avec une courbure nulle à l'origine, et ils doivent être identiques aux potentiels réels (AE) à l'extérieur de cette région.

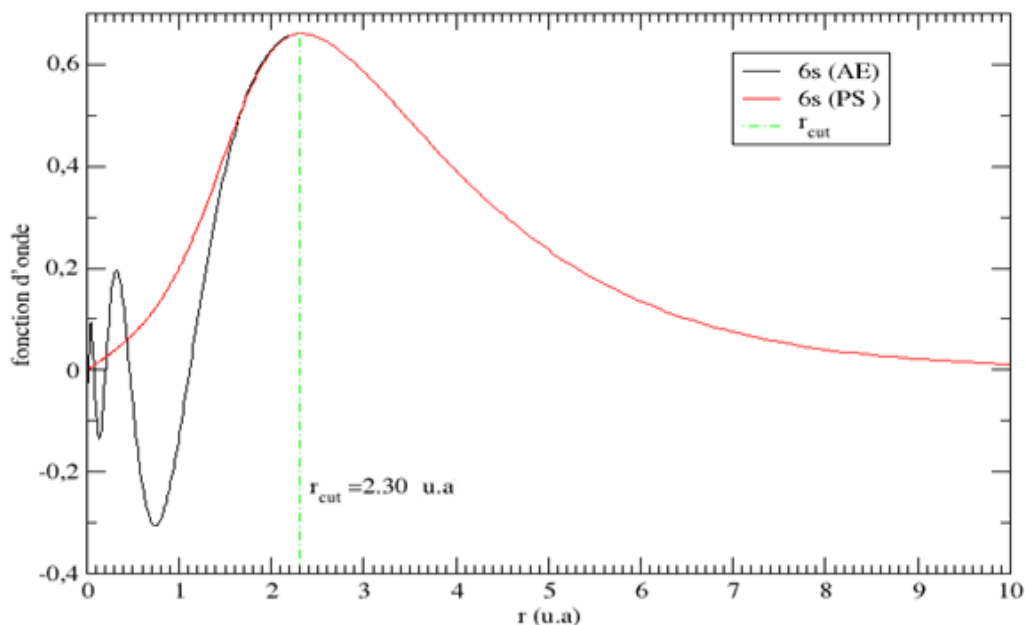


Figure IV.3 pseudo-potentiel (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 6s du l'or

La courbe représente la sous-orbitale atomique 6s. Elle montre la pseudo-fonction d'onde générée avec un rayon de coupure égal à 2.30 u.a. On constate, d'après le graphe, que le pseudo-potentiel et le potentiel-réel ne sont pas lisses au niveau de la région de cœur. Ces derniers se coïncident entre eux à partir de la valeur r_c .

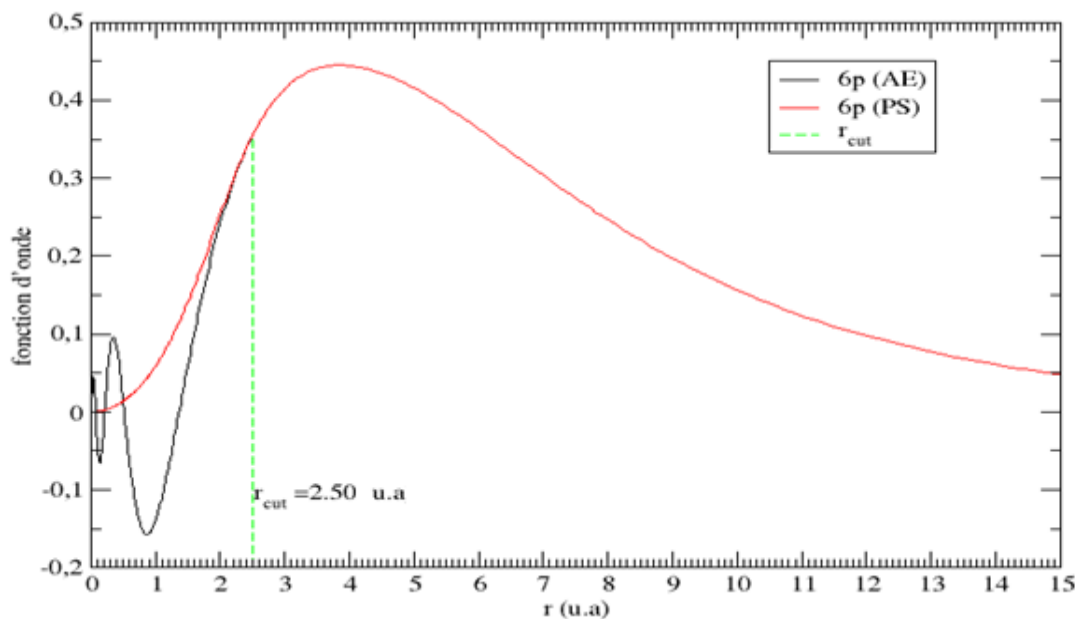


Figure IV.4 pseudo-potential (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 6p du l'or

La courbe illustre la sous-orbitale atomique 6p, et présente la pseudo-fonction d'onde obtenue avec un rayon de coupure de 2.50 u.a. au-delà de la valeur r_c , le pseudo-potential et le potentiel-réel se rencontrent dans la région de valence.

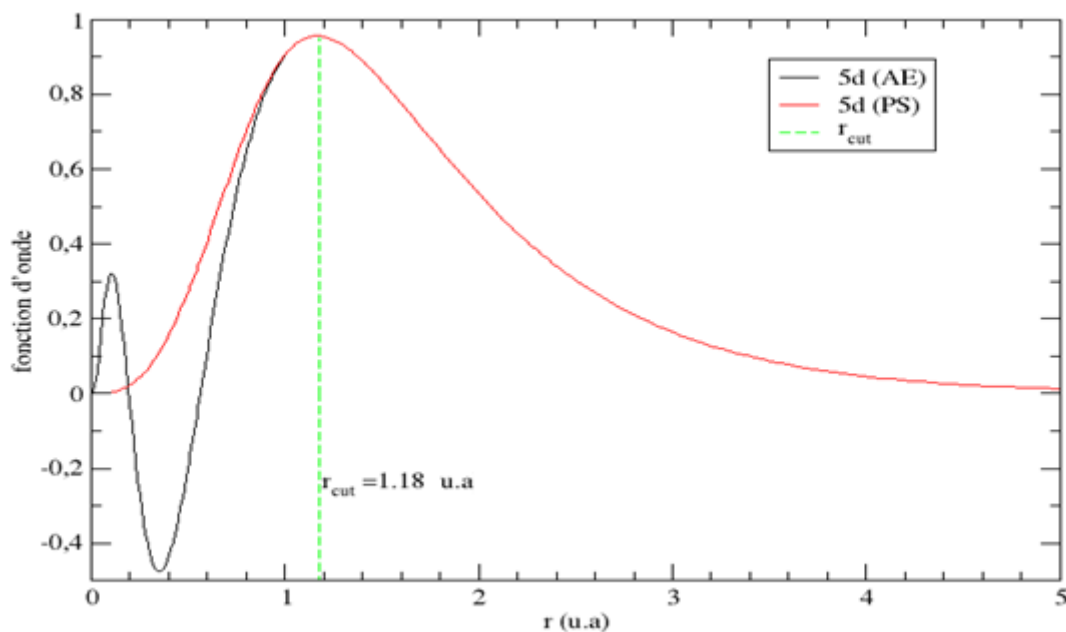


Figure IV.5 pseudo-potential (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 5d de l'or

La courbe représente la sous-orbitale atomique 5d. Elle montre la pseudo-fonction d'onde générée avec un rayon de coupure égal à 1.18 u.a. On constate, d'après le graphe, que

le pseudo-potential et le potentiel-réelle ne sont pas lisses au niveau de la région intérieure et sont identique dans la région extérieure.

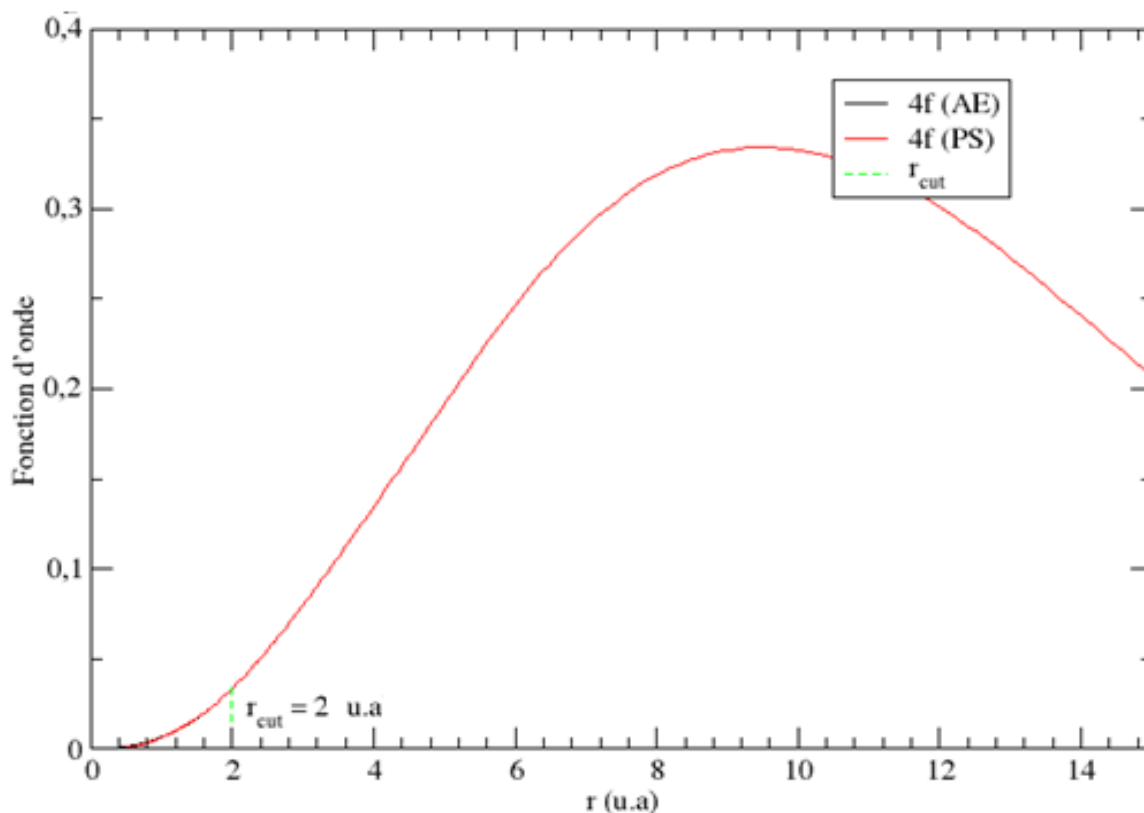


Figure IV.6 pseudo-potential (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 4f du l'or

La courbe ci-dessus représente la sous-orbitale atomique 4f. Elle montre la pseudo-fonction d'onde générée avec un rayon de coupure égal à 2u.a. D'après le graphe, que le pseudo-potential et la pseudo fonction sont lisses au niveau de la région de valence. Le potentiel réel (AE) coïncide avec le pseudo-potential (PS) après la valeur de rayon de coupure.

IV.7.2 Pseudo-potential de Fe

- 1- On considère l'atome de fer comme un pseudo-atome, où le cœur est composé du noyau atomique et des 18 électrons des couches internes ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), tandis que la partie de valence est constituée des 8 électrons de la couche externe ($4s^2 3d^6 4p^0 4f^0$).
- 2- Pour les électrons de valence, nous utiliserons la configuration de l'état fondamental ($4s^2 3d^6 4p^0 4f^0$). Les tests réalisés sur le pseudo-potential généré à partir de cette configuration ont donné des résultats concluants.

- 3- La distance interatomique pour le dimère d'un atome de fer doit être mesurée expérimentalement en utilisant un pseudo-potentiel généré à partir d'une configuration électronique.
- 4- Les pseudo-potentiels doivent présenter une variation lente dans la région du cœur, avec une courbure nulle à l'origine, et ils doivent être identiques aux potentiels réels (AE) à l'extérieur de cette région.

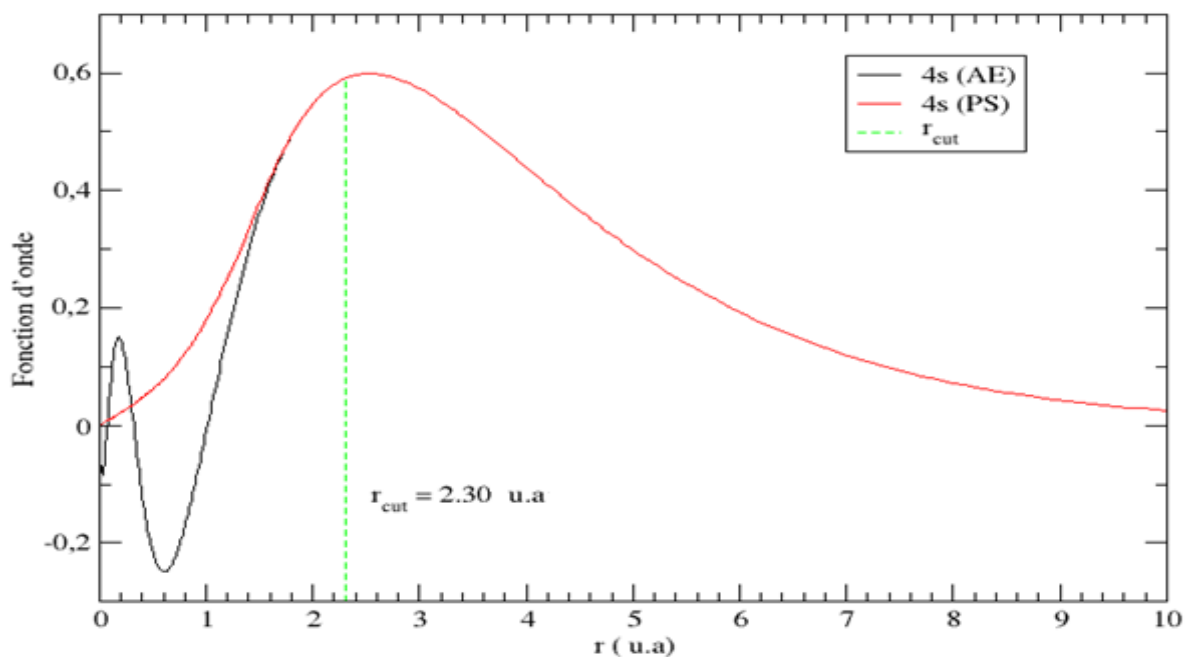


Figure IV.7 pseudo-potentiel (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 4s du fer

La courbe représente la sous-orbitale atomique 4s. Elle montre la pseudo-fonction d'onde générée avec un rayon de coupure égal à 2.30 u.a. On constate, que le pseudo-potentiel et le potentiel-réelle ne sont pas identique au niveau de la région de cœur. Ces derniers se coincident entre eux dans la région de valence.

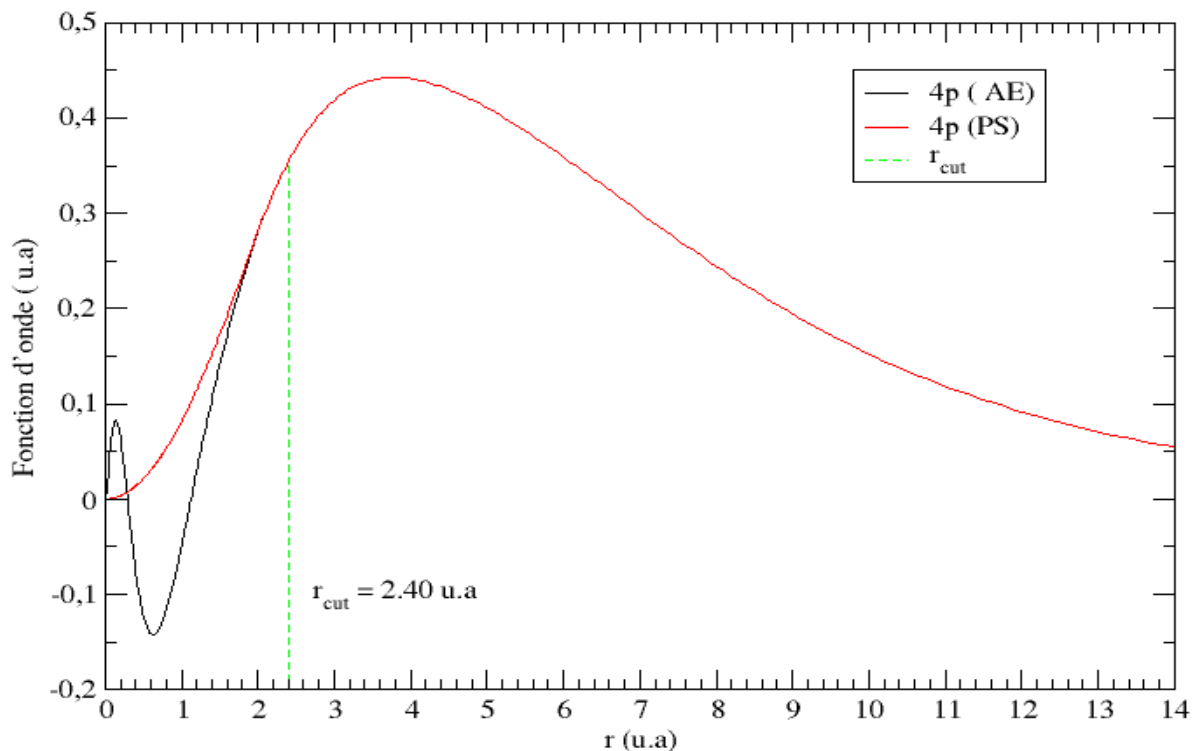


Figure IV.8 pseudo-potential (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 4p du fer

La courbe représente la sous-orbitale atomique 4p. D'après le graphe la valeur de rayon de coupure est 2.40 u.a. . Donc dans l'intervalle [0-2.40] on remarque que (PS) et (AE) ne sont pas identiques et à partir de 2.40 u.a sont identiques donc ils coïncident dans la région de valence.

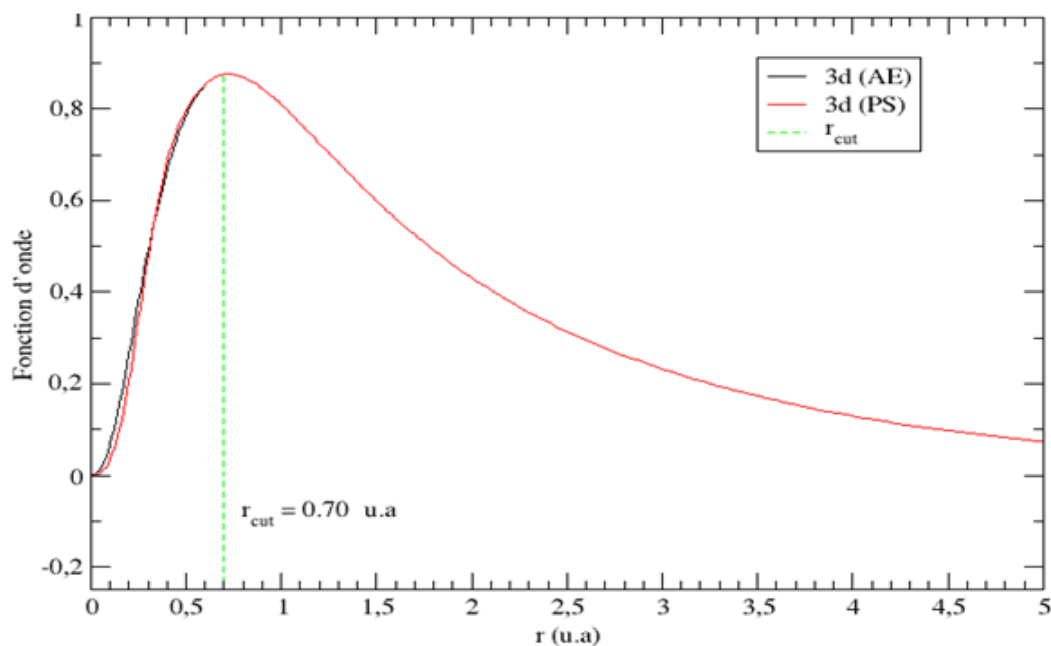


Figure IV.9 pseudo-potential (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 3d du fer

La courbe représente la sous-orbitale atomique 4d. Elle montre la pseudo-fonction d'onde générée avec un rayon de coupure égal à 0.70u.a. On constate, d'après le graphe, que le pseudo-potentiel et la pseudo-fonction sont lisses au niveau de la région de cœur. Le potentiel réelle (AE) coïncident avec le pseudo-potentiel (PS) dans la région de valence.

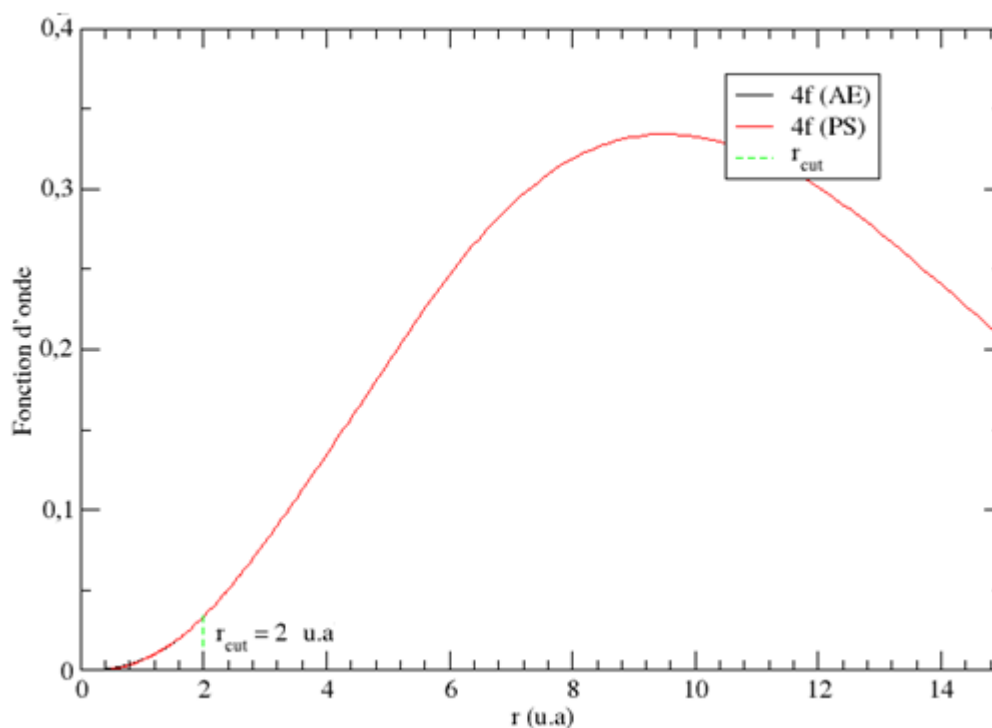


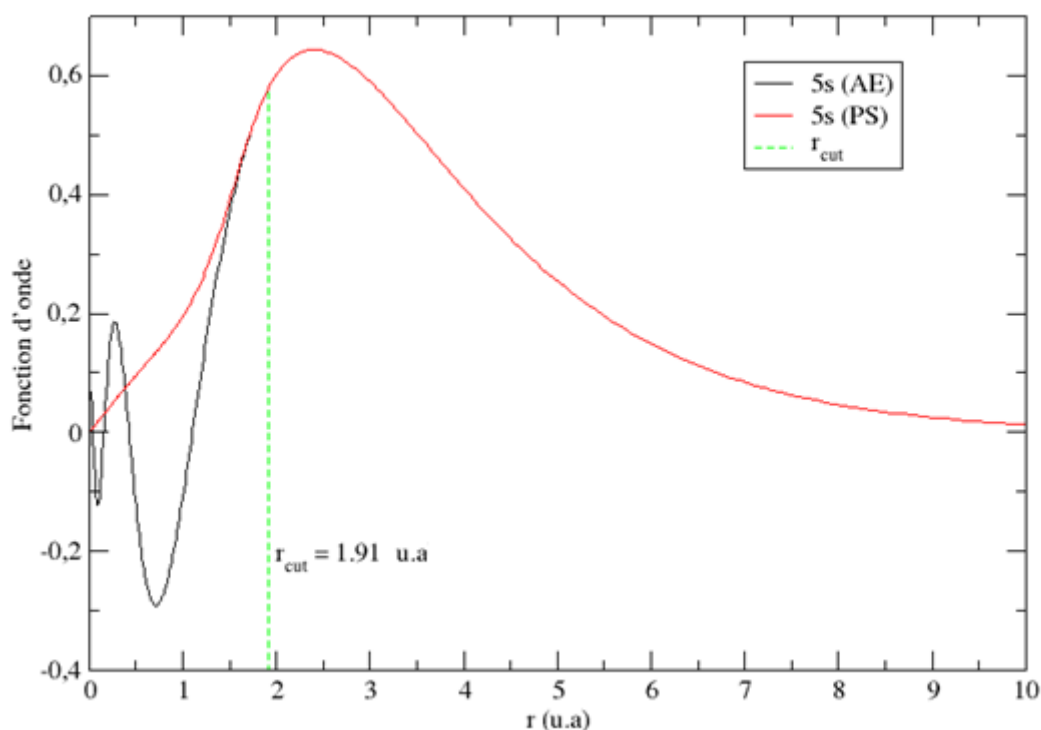
Figure IV.10 pseudo-potentiel (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 4f du fer

La courbe représente la sous-orbitale atomique 4f. Elle montre la pseudo-fonction d'onde générée avec un rayon de coupure égal à 2 u.a. On remarque d'après le graphe que le pseudo-potentiel et la pseudo fonction ne sont pas lisses au niveau de la région de cœur le potentiel réel (AE) coïncide avec le pseudo-potentiel (PS) dans la région de valence.

IV.7.3 Pseudo-potentiel de Ag

- 1- L'atome d'argent (Ag) est considéré comme un pseudo-atome, où le cœur est composé du noyau atomique et des 36 électrons des couches internes ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$), tandis que la partie de valence est constituée des 11 électrons de la couche externe ($5s^2 4d^9 5p^0 4s^0 4f^0$).

- 2- . Pour les électrons de valence, la configuration de l'état fondamental ($5s^2 4d^9 5p^0 4s^0 4f^0$) est utilisée. Les tests effectués sur le pseudo-potential généré à partir de cette configuration ont donné des résultats concluants.
- 3- La distance interatomique pour le dimère d'un atome d'argent doit être mesurée expérimentalement en utilisant un pseudo-potential généré à partir d'une configuration électronique.
- 4- Les pseudo-potentiels doivent présenter une variation douce dans la région du cœur, avec une courbure nulle à l'origine, et ils doivent être identiques aux potentiels réels (AE) à l'extérieur de cette région.



IV.11 Figure pseudo-potential (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 5s du Ag

La courbe représente la sous-orbitale atomique 5s. Elle montre la pseudo-fonction d'onde générée avec un rayon de coupure égal à 1.91 u.a. On constate, d'après le graphe, que le pseudo-potential et le potentiel-réel sont lisses au niveau de la région de valence, Ces derniers se coïncident entre eux.

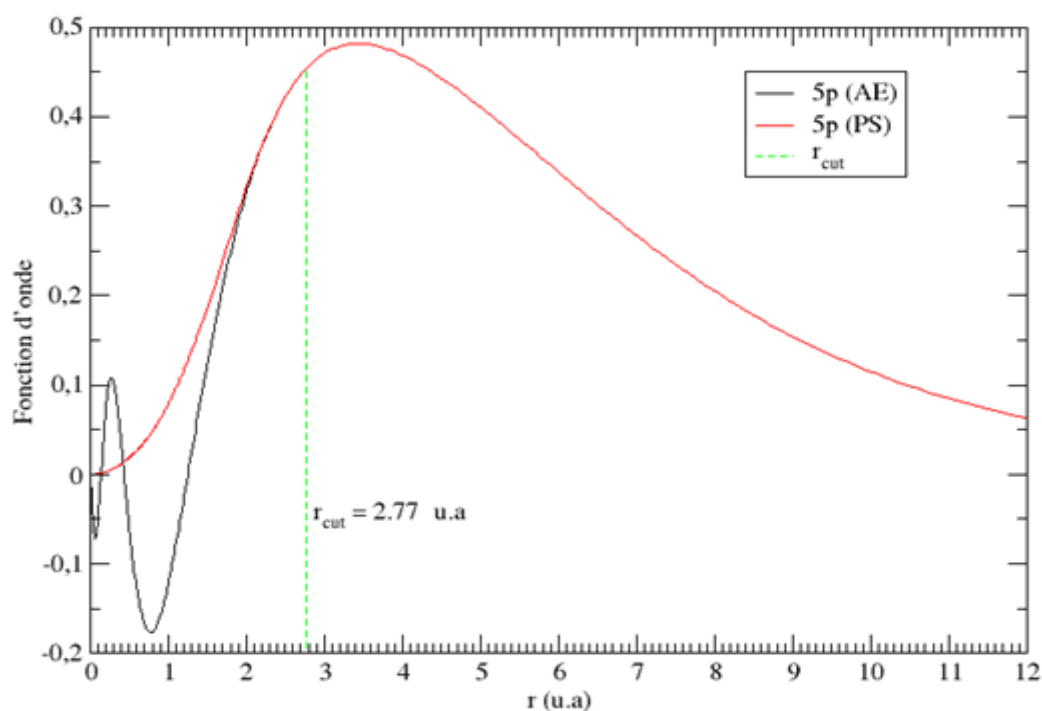


Figure IV.12 pseudo-potential (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 5p du Ag

La courbe représente la sous-orbitale atomique 5p. Elle montre la pseudo-fonction d'onde générée avec un rayon de coupure égal à 2.77u.a. D'après le graphe, le pseudo-potential et le potentiel-réel sont pas lisses au niveau de la région intérieure et sont identique dans la région extérieure.

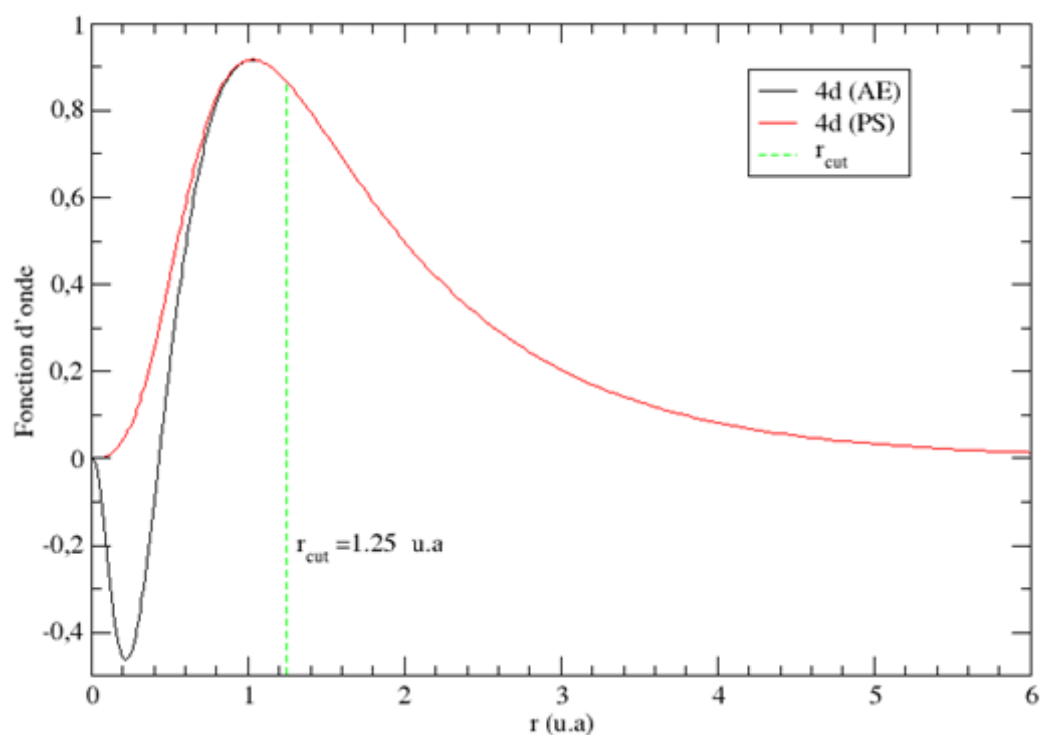


Figure IV.12 pseudo-potential (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 4d du Ag

La courbe représente la sous-orbitale atomique 4d. Elle montre la pseudo-fonction d'onde générée avec un rayon de coupure égal à 1.25 u.a. Le potentiel réel (AE) coïncident avec le pseudo-potential (PS) dans la région de valence.

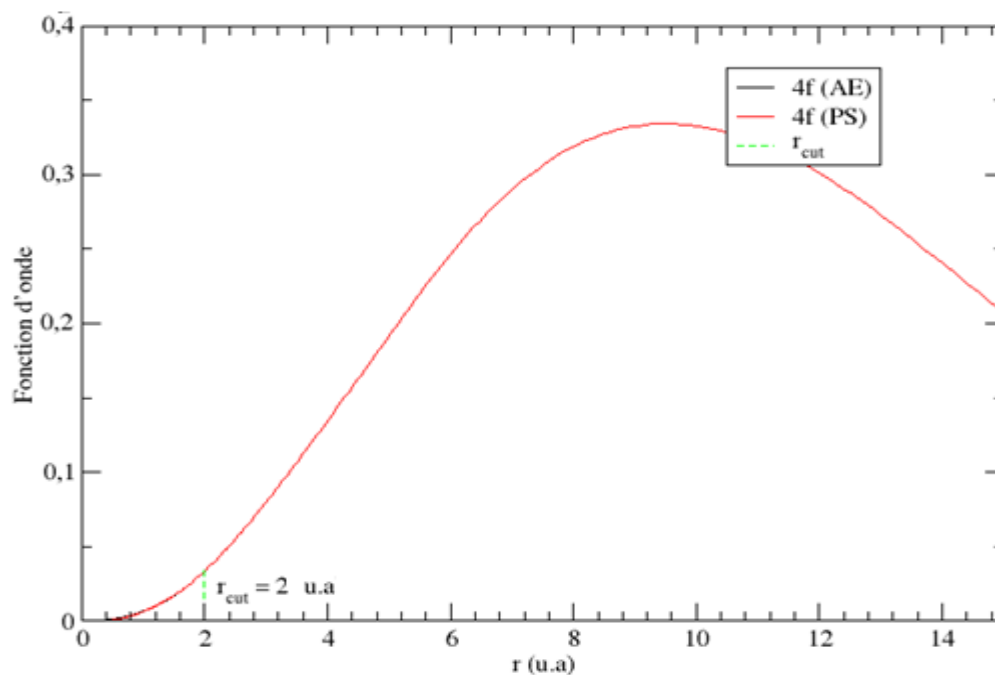


Figure IV.13 la pseudo-potential (PS) et potentiel réel (AE) pour l'orbitale 4f du Ag

La courbe représente la sous-orbitale atomique 4f. Elle montre la pseudo-fonction d'onde générée avec un rayon de coupure égal à 2 u.a. On constate, d'après le graphe, que le pseudo-potential et la pseudo fonctionne sont pas lisses au niveau de la région de cœur. Le potentiel réel (AE) et le pseudo-potential (PS) se rencontre dans la région de valence.

IV.7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les pseudo-potentiels des trois dopants en l'occurrence les métaux de transition Au, Ag et Fe. Il s'agit d'une méthode de calcul de structures électroniques axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Sa mise en œuvre est réalisée à l'aide du code de calcul SIESTA. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

Ensuite, on a donné un aperçu sur l'approximation des pseudo-potentiels qui est basée sur les propriétés physico-chimiques qui sont déterminés par leurs électrons de valence. Enfin, on a présenté en détail les courbes des différentes sous-orbitales atomiques.

Références Bibliographiques

- [1] Harchaoui Nadra, contribution à l'étude de la structure ionique des métaux simples et alliages en phase liquide, thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou, 2010.
- [2] Zenia Hand, Etude des propriétés d'un électron dans un réseau cristallin a une dimension, Mémoire de master, université de Bejaia, 2012.
- [3] Dmytro KANDASKALOV, Etude théorique de défauts ponctuels et complexes dans les métaux : application au fer-cc et nickel-cfc, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2013.
- [4] Nicolas Richard, actinides et terres rare sous pression : approche pseudo potentiel, thèse de doctorat, université de France, 2002.
- [5] Merzouk Romaiassa, Titourawiya. Propriétés structurales et élastiques de LiMgN, LiMgP et LiMgAs, mémoire de master, université Oum el bouaghi, 2019.
- [6] Sghour Djoudi, études de propriété physique de graphène calcul de ab initio, Mémoire de Master, Université Bordj Bou Arreridj, 2021.
- [7] DILMI Wafa, Etude de premier principe des propriétés structurales électroniques et élastiques de CdTe dans la phase zinc blende, mémoire de master, université de msila, 2016.
- [8] D. R. Hamman, M. Schlter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494, 1981.
- [9] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892-7895, 1990.
- [10] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Phys. Rev B. 54. 1703, 1996.
- [11] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Phys. Rev. B, 58:3641, 1998.
- [12] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudo-potentiels", Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [13] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, "Pseudo-potentiels that work: From H to Pu", Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [14] D. R. Hamann, "Generalized norm-conserving pseudo-potentiels", Phys. Rev. B 40, 2980 (1989).
- [15] Ghebouli Mohamed Amine, Étude des propriétés physiques des semi-conducteurs par la méthode ab-initio, thèse de Doctorat, Université El bachir El ibrahimi, Bordj Bou Arreridj, 2015.

Conclusion générale

Dans notre étude, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), qui est une méthode utilisée dans le cadre de la DFT, et nous avons pris en considération la polarisation. Cette approche permet d'obtenir des résultats précis pour les métaux de transition et offre une meilleure description des propriétés électroniques et du transport.

Nous avons étudié l'effet du dopage sur le nano système du graphène et nous avons constaté son rôle crucial dans la densité de transfert de charge entre les électrodes. Cette densité de transfert de charge est un paramètre clé pour assurer la stabilité de la structure étudiée. De plus, nous avons observé des modifications significatives dans la transmission électronique suite au processus d'adsorption. Nous avons également examiné l'effet du dopage, qui est considérable, en comparant les structures AGNRs avant et après le dopage de AGNR avec les trois matériaux de transition Fe, Ag, Au. Comparativement aux systèmes Ag-AGNR et Au-AGNR, nous avons déduit que le système Fe-AGNR est le plus stable. Mais les autres structures ont affiché un comportement magnétique. Par contre la structure Fe-AGNR reste non-polarisée après le dopage.

Un élément important a été également exploré : le gap énergétique. Une étude comparative sur l'effet du dopage sur l'énergie de gap a été faite. La remarque importante observée est : après que la structure est dopée, une réduction de bande interdite est spectaculaire. Le dopage avec un métal de transition rapproche considérablement les bandes de valence (BV) et des bandes de conduction (BC). Cela donne un bon indicateur sur le contrôle des propriétés électronique et magnétiques.

Mais l'effet de dopage reste au niveau des plus proches voisins. L'étude sur plusieurs zones nous a confirmé que l'influence du dopage est restreinte sur la zone dopée.

Pour les propriétés structurales, nous avons constaté que les trois systèmes sont légèrement déformés. Vu leurs grosseurs par rapport à l'atome de carbone, après la relaxation structurale, les dopants sont éjectés de la surface du plan de graphène. Cela peut constituer un élément important de la stabilité des structures à base de graphène.

Résumé

Le dopage des matériaux est une méthode qui permet de contrôler les propriétés d'un matériau. Pour concevoir une structure avec des propriétés structurale, électronique et magnétique, on doit faire recours aux nouveaux types de matériaux aux propriétés exceptionnelles. Les nanostructures à base de graphène sont des bons candidats pour concevoir une nouvelle génération de matériaux. Les méthodes ab-initio, se basant sur la DFT, sont les plus appropriées pour étudier ces nano-systèmes. Le principe de base consiste d'abord à étudier une structure, dopée avec trois métaux de transition, ce dopage fait varier d'une manière importante les propriétés citées. Une analyse comparative entre différentes structure de graphène nanoruban de type armchair passivée dopées avec Au, Ag et Fe. Enfin nous avons généré les pseudo-potentiels des dopants. Les calculs sont réalisés à l'aide du logiciel SIESTA.

ملخص

المنشطات المادية هي طريقة للتحكم في خصائص المادة. من أجل تصميم بنية ذات خصائص هيكلية وإلكترونية ومغناطيسية، من الضروري استخدام الأنواع الجديدة من المواد ذات الخصائص الاستثنائية. تعتبر الهياكل النانوية القائمة على الجرافين مرشحة جيدة لتصميم جيل جديد من المواد. طرق القائمة على DFT، هي الأنسب لدراسة هذه الأنظمة النانوية يتكون المبدأ الأساسي و قبل كل شيء في دراسة الهيكل، المنشطات بثلاثة معادن انتقالية، يتسبب هذا المنشطات في اختلاف الخصائص المذكورة بشكل كبير. تحليل مقارنة بين الهياكل المختلفة للجرافين نانوريبون الكرسى بذراعين المخمول المنشط مع Au, Fe, Ag. أخيراً، ولدينا الإمكانيات الزائفة للمنشطات. تتم الحسابات باستخدام برنامج SIESTA.

Abstract

Material doping is a method of controlling the properties of a material. In order to design a structure with structural, electronic and magnetic properties, it is necessary to use the new types of materials with exceptional properties. Graphene-based nanostructures are good candidates for designing a new generation of materials. The ab-initio methods, based on DFT, are the most suitable for studying these nano-systems. The basic principle consists first of all in studying a structure, doped with three transition metals, this doping causes the mentioned properties to vary significantly. A comparative analysis between different structures of passivated armchair nanoribbon graphene doped with Au, Ag and Fe. Finally, we generated the pseudo-potentials of the dopants. The calculations are made using the SIESTA.