

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes
Département Physique

THÈSE

Présentée par

ZITOUNE Hachemi

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR EN SCIENCES

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Thème

**Ab-initio study of adsorption of gas molecules on
graphene and related structure**

Soutenue le : 14 / 11 / 2022

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr. MAHTOUT Sofiane	Professeur	Univ. de Béjaïa	Président
Mr. SAMAH Madani	Professeur	Univ. de Béjaïa	Rapporteur
Mr. ADESSI Christophe	MC' HDR	Univ. de Lyon 1	Co-Rapporteur
Mr. MADI Djamel	Professeur	Univ. de Bouira	Examineur
Mr. BERD Mourad	MCA	Univ. de Béjaïa	Examineur
Mr. BENTABET Abdelouahab	Professeur	Univ. de BBA	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Mon travail de thèse a été effectué essentiellement à l'université de Bejaia en collaboration étroite avec l'Institut Lumière et Matière (ILM), au sein de l'équipe énergie, à l'université Claude Bernard de Lyon1.

Je remercie sincèrement le Professeur Madani SAMAH d'avoir accepté de m'encadrer et de m'orienter à chaque fois que j'en ai besoin.

Je voudrais remercier chaleureusement le Dr. Christophe ADESSI pour l'accueil qu'il m'a réservé à l'ILM, le temps qu'il m'a accordé et plus globalement toutes les réflexions, informations, durant mon séjour au laboratoire Lyonnais.

Je vaudrai aussi remercier Le Professeur MAHTOUT Sofiane d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à présenter mes remerciements aux membres de jury : Pr. MADI Djamel de l'université de Bouira, Pr. BENTABET Abdelouahab, de l'université de Bordj Bou Arreridj et Dr. BERD Mourad de l'université de Bejaia, pour avoir accepté de me réserver leur temps afin de lire et de critiquer mon manuscrit.

J'adresse mes remerciements à toute l'équipe de l'université de Bejaia qui a été avec moi durant des années de travail.

Je ne pourrais jamais remercier mes parents qui ont su toujours être à mes côtés dans toutes les situations. Mes frères et sœurs, mon épouse et mon enfant m'ont accordé un soutien moral sans limites. Ce modeste manuscrit leur est dédié.

Je tiens aussi à adresser des remerciements pour tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, à réussir ce travail.

Table des matières

Introduction générale	1
 Chapitre 1 : Détecteurs de gaz à base de graphène nanoruban: Propriétés et Applications	
1.1 Introduction.....	4
1.2 Propriétés du graphène.....	5
1.3 Structure nanoruban du graphène (GNR).....	8
1.3.1 Méthodes de synthèse de GNR.....	9
1.3.2 Types de Graphène Nano Ruban.....	10
1.3.2.1 Nanoruban de type « armchair ».....	10
1.3.2.2 Nanoruban de type « zigzag ».....	11
1.4 Transport électronique dans le GNR.....	11
1.4.1 Conductance dans les GNRs.....	12
1.4.2 Transmittance dans les GNRs.....	12
1.5 Dopage dans les GNRs.....	13
1.6 Applications du graphène nanoruban.....	14
1.7 Capteurs de gaz.....	14
1.7.1 Types des capteurs de gaz.....	15
1.7.2 Caractéristiques principales d'un capteur de gaz.....	16
1.7.3 Capteur de gaz à base de graphène.....	17
1.7.4 Capteur de gaz à base de GNR.....	18
1.8 Conclusion.....	19
 Chapitre 2 : Calcul ab-initio: principe de la D.F.T., la théorie du pseudopotentiel et le code SIESTA	
2.1 Introduction.....	21

2.2 Equation à plusieurs corps.....	21
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	23
2.3.1 Densité électronique.....	23
2.3.2 Forme de la fonctionnelle de la densité.....	24
2.3.2.1 Approche de Thomas-Fermi.....	24
2.3.2.2 Approche de Hartree.....	24
2.3.2.3 Approche de Hartree-Fock.....	25
2.3.2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	26
a. Premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	26
b. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.....	27
2.3.2.3 Equations de Kohn et Sham.....	27
2.3.3 Approximations de la DFT.....	29
2.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	29
2.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	31
2.3.4 Mise en œuvre de la DFT et bases de projection.....	32
2.3.4.1 Base d'ondes planes.....	32
2.3.4.2 Bases d'orbitales atomiques (LCAO).....	34
2.3.5. DFT dans une version Pseudo.....	34
2.4 Pseudo potentiels et code de calcul SIESTA.....	36
2.4.1 Principe des pseudo-potentiels.....	36
2.4.2 Pseudo-potentiels.....	37
2.4.2.1 Pseudo-potentiels à norme conservée.....	38
2.4.2.2 Méthode de Troullier-Martins.....	40
2.4.2.3 Correction non linéaire de cœur (NLCC).....	41
2.3.2.4 Séparation de Kleinman-Bylander.....	43
2.6 Code SIESTA.....	44
2.6.1 Approximation des pseudo-orbitales atomiques (PAO).....	44
2.6.2 Base de projection atomique.....	45
2.5.1.1 Simple Zeta	45
2.6.1.2 Double Zeta	46
2.6.3 Orbitales de polarisation.....	46
2.7 Conclusion.....	47

Chapitre 3 : Modélisation d'une structure de base pour un détecteur de gaz toxiques

3.1 Introduction.....	48
3.2 Structure de base pour un dispositif de détection de molécules de gaz.....	49
3.2.1 Données et méthodes.....	49
3.2.2 Énergie de formation, énergie d'adsorption et l'énergie thermique.....	50
a. Energie de formation.....	50
b. Energie d'adsorption.....	50
c. Énergie d'agitation thermique.....	51
3.3 Structure AGNR dopée.....	51
3.3.1 Propriétés d' AGNR-pristine.....	51
3.3.2 AGNR dopée en Fe.....	53
a. Propriétés structurales.....	53
b. Propriétés électroniques.....	54
3.4 Relaxation des structures AGNR dopées absorbant les molécules de gaz.....	55
3.4.1 Relaxation du système CO-Fe-AGNR.....	55
3.4.2 Relaxation du système CO ₂ -Fe-AGNR.....	60
3.4.3 Relaxation du système NO-Fe-AGNR.....	64
3.4.4 Relaxation du système NO ₂ -Fe-AGNR.....	68
3.5 Conclusion.....	72

Chapitre 4 : Propriétés de transport de l'adsorption des petites molécules de gaz sur un plan Fe-AGNR.

4.1 Introduction.....	73
4.2 Données théoriques du calcul.....	74
4.2.1 Construction des électrodes.....	74
4.2.2 Formule de Landauer.....	74
4.3 Propriétés atomiques et structurales.....	76
4.4 Propriétés électroniques.....	78

4.5 Propriétés du transport électronique.....	84
4.6 Effet du site de dopage sur la densité de porteurs de charge de l'AGNR	93
4.7 Conclusion.....	96
Conclusion générale.....	97
Références bibliographiques.....	99

Liste des figures

Figure 1.1: réseau direct et réciproque de graphène

Figure 1.2 : structure cristallographique d'un nanoruban : (a) « armchair ». (b) zigzag

Figure 1.3 : variation du gap pour un nanoruban de graphène en fonction de la largeur.

Figure 2.1 : Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et du pseudopotentiel.

Figure 3. 1: Représentation des propriétés d'AGNR-pristine, **A :** structure plane sans dopage
B : Densité d'état et structure de bande.

Figure 3. 2 : Structure AGNR dopée par substitution avec l'atome Fe.

Figure 3.3 : Structure de bandes et densité d'état d'AGNR dopé en Fe.

Figure 3.4: Représentation géométrique des différentes positions de l'adsorption de la molécule CO avant et après la relaxation structurale.

Figure 3.5 : structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure CO-Fe-AGNR.

Figure 3.6 : Représentation géométrique des différentes positions d'orientation moléculaires de CO₂ avant et après la relaxation structurale.

Figure 3.7 : structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure CO₂-Fe-AGNR.

Figure 3.8: Représentation géométrique des différentes orientations moléculaire de NO₂ avant et après la relaxation structurale.

Figure 3.9 : structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure NO-Fe-AGNR, pour les différentes orientations structurales.

Figure 3.10 : Représentation géométrique des différentes orientations de NO₂ avant et après la relaxation structurale.

Figure 3.11 : structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure NO₂-Fe-AGNR, pour les différentes orientations.

Figure 4.1 : Représentation moléculaire des molécules de gaz CO, CO₂, NO et NO₂ adsorbées sur la surface plane du système Fe-AGNR.

Figure 4.2 : Représentation des orientations moléculaires des molécules de gaz avec les distances atomiques.

Figure 4.3 : à gauche : structures de bandes pour AGNR-pristine (pointillés rouges) et Fe-AGNR (lignes bleues). A droite : DOS et PDOS de Fe-AGNR. La PDOS est donnée à l'orbitale d de l'atome Fe et l'orbitale p de C.

Figure 4.4 : structure de bandes et DOS pour CO-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et CO.

Figure 4.5 : structure de bandes et DOS pour CO₂-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et CO₂.

Figure 4.6 : structure de bandes et DOS pour NO-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et NO.

Figure 4.7 : structure de bandes et DOS pour NO₂-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et NO₂.

Figure 4.8 : Représentation moléculaire de la cellule Fe-AGNR utilisée pour le calcul de transport.

Figure 4.9 : Transmission électronique et conductance électrique en fonction de l'énergie pour AGNR-pristine, Fe-AGNR et Fe-AGNR avec les molécules CO, CO₂, NO et NO₂ adsorbées sur l'atome de Fe.

Figure 4.10 : conductance électrique en fonction de l'énergie pour AGNR-pristine, Fe-AGNR et Fe-AGNR avec les molécules CO, CO₂, NO et NO₂ adsorbées sur l'atome de Fe.

Figure 4.11 : Densité d'état locale le long de la structure correspondant à Fe-AGNR avec et sans molécules de gaz CO et CO₂, adsorbées sur l'atome de Fe.

Figure 4.12 : représentation moléculaire de la structure Fe-AGNR considérée pour calculer la LDOS, représentée, par région, dans les figures 4.11.

Figure 4.13 : représentation moléculaire de la structure Fe-AGNR considérée pour calculer la LDOS, représentée dans les figures 4.11.

Figure 4.14 : Représentation de deux sites de substitution sur l'AGNR.

Figure 4.15 : conductance électrique en fonction de la densité de porteur de charges pour Fe-AGNR avec les molécules de gaz adsorbées, CO, CO₂, NO et NO₂ sur l'atome de Fe pour deux différents sites de substitutions A et B.

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : *paramètres de comparaison entre la structure AGNR-Pistine et AGNR avec et sans les trois dopants.*

Tableau 3.2: *Energies totales, de Fermi et de gap énergétique, après la relaxation structurale, des structures CO-Fe-AGNR selon les orientations moléculaire des atomes de monoxyde de carbone.*

Tableau 3.3 : *Energies totales, de Fermi et le gap énergétique, après relaxation structurale, des systèmes NO-Fe-AGNR selon les orientations molécules des atomes de dioxyde de carbone.*

Tableau 3.4: *Energies totales, de Fermi et le gap énergétique, après relaxation structurale, des structures NO-Fe-AGNR, selon les orientations moléculaires.*

Tableau 3.5 : *Energies totales, de Fermi et de gap, après relaxation structurale, des structures NO₂-Fe-AGNR, selon les orientations moléculaires.*

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

Liste des Acronymes

ID-NW : Unidimensional NanoWire

2D-NCT : Bidimensional Nano Carbon Tube

AE : All Electron

PS : Pseudopotentiel

GNR: Graphène nanoruban

AGNR : Armchair Graphène Nanoruban

ZGNR : Zigzag Graphene Nanoruban

DFT : Density Functionnal Theory

DOS : Density Of States

PDOS : Project Density Of States

LDOS : Local Density Of States

DZ : Double Zeta

DZP : Double Zeta Polrization

SZ : Simple Zeta

GGA : Gradient Generalized Approximation

LDA : Local Density Approximation

MD Molecular Dynamic

NAO : Numerical Atomic Orbitals

NLCC : Non Linear Core Correction

NLPP : Non Local Pseudopotential

ZB : Zone de brillouin

STO : Slater Type Orbital

GTO : Gossian Type Orbital

OM: Orbitale Moliculaire.

OA: Orbitale Atomique

SIESTA : Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms

<http://www.uam.es/siesta>
siesta@uam.es

Introduction générale

Les capteurs, de plus en plus indispensables, sont en plein essor dans différents domaines. Malgré les nombreux avantages des détecteurs de molécules de gaz, ils souffrent à long terme de problème de stabilité et d'efficacité. Par soucis de régler ces problèmes et d'améliorer la performance de ces capteurs, la nanotechnologie propose de nouvelles techniques, pour développer de nouvelles générations de capteurs [1-4]. Le recours à de nouveaux types de matériaux, aux propriétés exceptionnelles, rend possible ces nouvelles techniques de détection qui peuvent présenter un intérêt spécifique, permettant la miniaturisation du dispositif, sans perte de performances. Les nanostructures à base de graphène semblent être l'une des meilleures solutions pour développer les caractéristiques de ces nouveaux types de capteurs de gaz [5].

La surface spécifique, définie comme étant la surface d'interaction entre le matériau de base et la molécule de gaz, est un paramètre très important pour un capteur. Plus la surface spécifique est importante plus le signal d'interaction est intense. Donc, l'augmentation de celle-ci est un moyen d'améliorer la sensibilité du capteur. Le défi de la recherche aujourd'hui est justement d'augmenter la surface spécifique en minimisant le volume, qui ne participe pas au phénomène d'interaction d'où l'émergence des matériaux nanostructurés. La surface spécifique est largement plus élevée pour les capteurs à base de nano-système que dans les micro-capteurs conventionnels. La surface de détection plus élevée des matériaux nanostructurés mène à une plus grande adsorption des petites molécules de gaz et donc une capacité de détection élevée. Par conséquent, ils sont des candidats prometteurs pour le développement des capteurs de gaz efficaces [6]. Jusqu'à présent, plusieurs systèmes nanostructurés ont été utilisés avec succès comme matériaux de détection qui comprennent des fils unidimensionnels (1-D NWs) [7] ou des nanotubes de carbone bidimensionnels (2-D CNTs) [8, 9]. En plus d'une bonne sensibilité, l'utilisation de dispositifs à base de nanostructures pour la détection chimique a également montré d'autres avantages comme la faible consommation d'énergie et la miniaturisation. Néanmoins, les fluctuations dues aux mouvements thermiques des charges et des défauts [7] et qui conduisent à un bruit intrinsèque qui dépasse généralement le signal recherché des molécules de gaz, se pose comme un handicap majeur pour ce genre de détecteurs.

Le mécanisme de détection des matériaux de graphène est principalement dû à sa structure bidimensionnelle et à sa grande surface, ce qui est très bénéfique au niveau atomique ou

moléculaire. En plein contact, les interactions sont essentiellement des échanges de charges entre molécules ou atomes, qui vont modifier la concentration locale en porteurs de charges dans le matériau. Ainsi, une série de propriétés photoélectriques du graphène telles que la conductivité électrique, la fréquence optique, le constant diélectrique et l'indice de réfraction ou de la transmission changeront [10]. Les molécules adsorbées changent les propriétés électroniques locales, ce qui conduit à des changements progressifs des propriétés de transport. La sensibilité du graphène aux petites molécules est due au fait que c'est un matériau à très faible bruit électronique.

Le graphène est un matériau bidimensionnel, constitué d'atomes de carbone dans un réseau hexagonal. Beaucoup de travaux ont été réalisés depuis sa découverte en 2004, par K. Novoselov et A. K. Geim [11] (Prix Nobel 2010). En raison de ses propriétés mécaniques, structurales et électroniques, le graphène a un potentiel important dans les applications technologiques les plus avancées. En effet, le graphène possède une très grande mobilité électronique et une grande stabilité à l'échelle nanométrique. Contrairement aux nanotubes, le graphène peut être produit sur de larges surfaces et ces différentes propriétés permettent d'envisager la fabrication de systèmes électroniques (transistors, Spintronique, détecteurs de gaz...) qui pourraient être plus rapides et plus sensibles qu'un système ordinaire [11].

Le graphène ne possède pas de gap énergétique, or cela est une condition indispensable à la fabrication de ce type de système électronique. En 2009, l'équipe de Geim [12] a imaginé un circuit électronique à base de graphène dont les propriétés électroniques seraient modifiées localement ; créer un matériau semi-conducteur par absorption ou/et adsorption des atomes métalliques tel que Fe, Au, Ag, Ni, Co. Un confinement latéral d'un graphène semi-métallique crée un gap énergétique. Il s'agit de la création d'un nanoruban de graphène (GNR). Donc, l'ouverture d'un gap dans la structure électronique du graphène est devenue tout de même possible. Une des méthodes existante consiste à découper le graphène en bandes pour former des nanorubans. La valeur du gap énergétique qui apparaît dans la structure de bande est alors contrôlable par la largeur du ruban [13].

Les GNRs peuvent avoir une longueur arbitrairement longue ; ils sont considérés comme des nanomatériaux quasi-unidimensionnels. Les GNRs sont relativement de nouvelle classe de nanomatériaux qui peuvent avoir un caractère métallique ou semi-métallique et sont actuellement étudiés pour leurs propriétés intéressantes : électriques, optiques, mécaniques et thermiques [2, 14]. Ces propriétés dépendent fortement de la géométrie des bords. Deux types

de GNR classifiés selon la configuration du bord existent : armchair GNR (noté AGNRs) et zigzag GNR (noté ZGNRs). Le GNR a une section transversale de forme armchair (fauteuil) sur les bords, tandis que le ZGNR a une section transversale en zigzag. En outre, les GNRs sont également déterminés par le nombre de chaînes d'armchair ou de zigzag présentes dans la direction de la largeur [15-18].

Les études théoriques et expérimentales ont montré que des molécules de gaz, telles que CO, NO, H₂, NO₂, CO₂, NH₃,...[19-21] peuvent être adsorbées sur la surface plane du graphène [22-24]. Le GNR acquiert donc la capacité d'être une sorte de capteur de gaz. L'adsorption des molécules de gaz sur le graphène change évidemment ses propriétés. Comparés aux capteurs de gaz à l'état solide, ceux à base de graphène sont plus sensibles à la détection de petites molécules, voire des atomes. Malheureusement, peu de travaux de recherche sur les propriétés d'adsorption du graphène ont été réalisés et le mécanisme de l'adsorption sur le graphène est encore moins connu. Ce mécanisme ainsi que les propriétés d'un gaz adsorbé sur une surface plane de graphène nécessitent des études théoriques et expérimentales approfondies. Il a été constaté que l'adsorption de molécules de gaz toxiques comme CO NO, CO₂ ou NO₂ est plus stable sur le métal de transition plutôt que sur AGNR-pristine [25-27].

La sensibilité d'un capteur de gaz à base de GNR est traduite par son énergie d'adsorption. Elle dépend également de la structure du système : les bords, le dopant et la position du dopant [28]. Tout système évolue vers des énergies amoindries, cherchant la stabilité. Donc, l'énergie de formation des dispositifs à base du graphène permettra de déterminer l'architecture de base des détecteurs de gaz [29] pour des caractéristiques de structure compacte et flexible, de fabrication facile, de sensibilité élevée, de bonne stabilité et de mesure fiable.

Sur le plan théorique, les méthodes ab-initio sont les plus appropriées pour prédire les propriétés de l'état fondamental. Les dopants et les défauts peuvent jouer un rôle important dans le processus d'adsorption des gaz sur le graphène. En raison des effets catalytiques, des métaux de transition (Au, Ag, Co, Ni,...) sont connus pour augmenter la sensibilité et la sélectivité avec une réponse rapide et un meilleur temps de récupération des capteurs de gaz à base de graphène [30].

Notre travail consiste premièrement à chercher une structure à base de GNR dopée, stable, à la température ambiante et sensible aux atomes et aux petites molécules de gaz.

Deuxièmement, étudier les propriétés structurales, électroniques et de transport, en utilisant des calculs DFT en combinaison avec le formalisme de la fonction de Green non-équilibrée afin d'explorer la capacité du dispositif à détecter des molécules telles que NO, CO, NO₂, CO₂.

Ce travail est scindé en quatre chapitres : Le premier chapitre présente les caractéristiques et les applications des capteurs de gaz avec quelques notions générales sur les propriétés du graphène nanoruban. Le deuxième expose en détail les fondements de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que ceux de la théorie du pseudopotentiel. On termine le chapitre avec un aperçu sur le code de calcul SIESTA, qu'on a utilisé dans notre travail. Dans le chapitre 3, on examine les effets du dopage en comparant les structures AGNR-pristine et Fe-AGNR. Ensuite, selon les orientations moléculaires, une étude énergétique est effectuée afin de sélectionner les structures les plus stables. Le dernier chapitre, en présentant brièvement les formalismes qui sont à la base de l'étude, traitera le phénomène de transport électronique pour lequel les grandeurs de la transmission électronique et de la conductance sont analysées de façon détaillée.

Chapitre 1

Détecteurs de gaz à base de nanoruban de graphène : Propriétés et applications

1.1 Introduction

Les capteurs de gaz sont des dispositifs incontournables dans de nombreux domaines d'application comme la sécurité des domiciles, la surveillance environnementale, la production et la sécurité industrielle, le diagnostic médical, l'armée et l'aérospatiale. Même si les capteurs de gaz, à l'état solide, possèdent des avantages tels que la petite taille, la faible puissance, la sensibilité élevée, le faible coût de revient et la détection de très faibles concentrations, ils souffrent des problèmes d'instabilité et de précision de la mesure. L'utilisation de nouvelles nanostructures à base des nanorubans de graphène, offre beaucoup d'opportunités pour développer de nouvelles générations de capteurs de gaz avec des performances élevées, telles qu'une bonne sensibilité, la rapidité de la réponse avec une meilleure régénération, une faible consommation d'énergie, un fonctionnement à température ambiante,...etc.

Le paramètre le plus important qui détermine la sensibilité des capteurs de gaz est leur rapport surface/volume spécifique qui est largement plus élevé pour les capteurs à base de nanostructures que dans les micro-capteurs conventionnels. La surface de détection plus élevée des matériaux nanostructurés mène à une plus grande adsorption des petites molécules de gaz et donc à une capacité de détection élevée [5]. Pourtant, les fluctuations dues aux mouvements thermiques des charges et des défauts [6] conduisant à un bruit intrinsèque dépassant la réponse recherchée émise par les molécules de gaz. Les molécules adsorbées

modifient les propriétés électroniques locales, ce qui conduit à des changements progressifs des propriétés de transport. La sensibilité est due au fait que le graphène est un matériau à très faible bruit électronique. Par conséquent, les nanorubans de graphène sont des candidats prometteurs pour le développement des capteurs de gaz toxiques. Au cours de ce chapitre, on présentera les propriétés du graphène et les structures associées ainsi que quelques applications à base du graphène.

1.2 Propriétés du graphène

En 2004, K. Novoselov et A. Geim [7], lauréats du Prix Nobel de physique 2010, deux éminents chercheurs du département de physique de l'université de Manchester, Angleterre, ont réussi à synthétiser le graphène pour la première fois.

Le graphène est un matériau bidimensionnel (2D), un cristal monoplan à base de carbone d'épaisseur d'un seul atome. Il est structuré dans un réseau hexagonal (nid d'abeille) de forme allotropique dont l'empilement érige le graphite. Le graphène constitue l'élément structural de base des autres formes allotropiques, comme le graphite, les nanotubes de carbone (forme cylindrique) et les fullerènes (forme sphérique). Ci-après quelques propriétés électroniques particulières qui régissent la structure de graphène sont comme suit :

- les bandes de valence et de conduction se touchent en deux points, appelés points de Dirac.
- La relation de dispersion près des points de Dirac est linéaire : les électrons n'ont pas de masse ou négligeable.
- Le niveau de Fermi est "juste" aux points de Dirac.
- Le graphène est un semiconducteur à gap nul, avec deux vallées.

a. Géométrie structurale

Les atomes de graphène structurés en réseau hexagonal planaire d'atomes de carbone, sont reliés entre eux par une forte liaison covalente entre orbitales de type sp^2 . La distance entre deux atomes est: $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$. La constante de maille: $a_i = 2.46 \text{ \AA}$. La distance entre deux atomes de carbone de deux feuillets successifs est: $z = 3.40 \text{ \AA}$, largement plus élevée que a_{c-c} . Cette distance élevée empêche toute liaison covalente dans la direction z et les feuillets de graphène sont légèrement maintenus entre eux par l'interaction de Van der Waals.

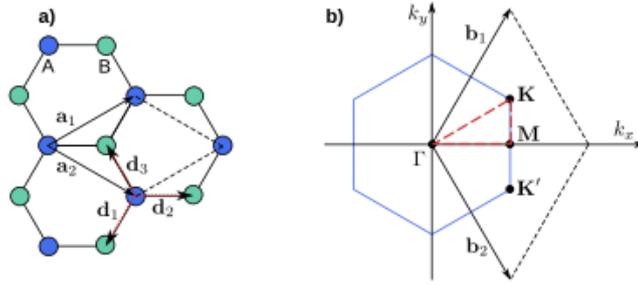


Figure 1.1: réseau direct et réciproque de graphène

Les paramètres de réseaux (voir la figure 1.1) sont définis comme suit :

- Les vecteurs de base dans le réseau direct: $\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)$, $\vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)$.
- Les vecteurs de base dans le réseau réciproque: $\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \right)$, $\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right)$.
- Les vecteurs d'onde : $\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}} \right)$, $\vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}} \right)$.

b. Structure de bande électronique

Dans le plan du graphène, entre les atomes de carbone, il y a trois liaisons covalentes, dites aussi de valence σ , hybridées sp^2 . Les orbitales p_z vont s'hybrider avec les plus proches voisins pour former des liaisons π liantes et π^* anti-liantes dont les propriétés électroniques du graphène découlent.

c. Propriétés électroniques

La structure électronique du carbone est composée de 6 électrons dont 4 de valence: $1s^2 2s^2 2p^2$, ce qui donne lieu à une orbitale s et trois orbitales p (p_x, p_y, p_z) présentant des hybridations de type sp^2 ou sp^3 suivant la structure. L'hybridation sp^3 donne lieu à 4 liaisons covalentes du réseau. Dans le cas du graphène, l'hybridation sp^2 (combinaison d'orbitales $2s 2p_x$ et $2p_y$) entre l'orbitale s et deux p (p_x, p_y) conduit à une structure planaire trigonale avec la formation de trois liaisons covalentes. Ces liaisons entre atomes de carbone forment une structure hexagonale et sont responsables de sa robustesse. Les liaisons σ sont entièrement remplies et donnent une bande de valence éloignée du niveau de Fermi. Les orbitales p_z des atomes de carbone voisins restent vacantes et forment des liaisons covalentes responsables de la conductivité du graphène [31].

d. Hybridation des orbitales du graphène

La configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de carbone est : $1s^2 2s^2 2p^2$. Sa géométrie hexagonale est décrite par des orbitales hybrides nommées $sp_a^2 sp_b^2 sp_c^2$, qui sont des combinaisons linéaires des états $2s$, $2p_x$, $2p_y$.

$$|sp_a^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle$$

$$|sp_b^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left\{\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right\}$$

$$|sp_c^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left\{-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right\}$$

Ces orbitales hybrides sont orientées dans le même plan et forment des angles de 120° . La distribution spatiale de probabilité de présence des trois électrons hybrides suggère clairement des liaisons de valence que forme chaque atome avec ses proches voisins dans le plan de graphène. Le quatrième électron, par contre, ne s'hybride pas et reste dans une orbitales p_z . Le recouvrement des deux orbitales p_z voisines est bien plus faible que le recouvrement des orbitales sp^2 . Ainsi cet électron participe à l'existence d'une bande de haute énergie responsable de la conduction électronique.

e. Désordre dans le graphène

Les porteurs de charges du graphène, se propageant dans un système bidimensionnel, sont très exposés aux perturbations extérieures. A cause de cette exposition, le désordre provenant du milieu extérieur est inévitable et existe sous de nombreuses formes : type de découpe du graphène [31], l'état des bord [32,33], le dopage avec tout type de défauts [34], contamination lors des applications [35].

La contamination par des absorbants peut par exemple se produire lors de la fabrication des échantillons durant laquelle de nombreuses étapes chimiques sont nécessaires. Quand le graphène est déposé sur SiO_2 , des déformations de son réseau cristallin se produisent du fait de la non planéité de l'oxyde. L'oxyde de silicium contient des particules chargées qui, à cause de la densité de porteurs nulle au voisinage des points de Dirac, ont des conséquences importantes sur les propriétés de transport. A ces défauts extrinsèques s'ajoutent les défauts intrinsèques comme les lacunes, les substitutions atomiques ou les déchirures qui peuvent

se produire dans le graphène malgré la robustesse des liaisons σ . Les propriétés électroniques de tous les échantillons mesurés expérimentalement sont donc sujettes aux effets induits par la présence de tous ces types de désordre.

f. Transport électronique dans le graphène

Le transport électronique dans le graphène fait l'objet de vaste et complexe recherche depuis sa découverte en 2004. Il s'agit d'étudier un système hors équilibre à N corps. Donc, décrire, sous les champs électriques et magnétiques, les interactions, à la fois, de ces N corps avec le réseau cristallin et avec eux-mêmes.

Plusieurs travaux ont été consacrés à étude des propriétés de transport. Ils ont montré que la modification des bords (passivation) utilisant des atomes ou des groupes fonctionnels améliore les performances des propriétés de transport [31, 36, 37]. Il a été montré aussi que le type de découpe du graphène peut être un élément déclencheur du phénomène de transport [38]. Le groupe fonctionnel est la connexion entre la molécule et les électrodes des deux côtés modifient de manière significative le système électronique ; la structure a donc les propriétés de transport du dispositif nanomolécule. Par conséquent, l'interaction entre les électrodes ne peut être négligée. Le développement rapide de la technologie de préparation et de la méthode de caractérisation offre une occasion unique de tester et d'améliorer le mécanisme quantique dans les dispositifs nanomoléculaires.

1.3. Structure nanoruban du graphène (GNR)

Lorsque le feuillet de graphène est découpé en fragments selon une direction particulière, des bords sont créés. Ces derniers affectent de manière importante la structure électronique du graphène en fonction de leurs géométries. Les propriétés du GNR dépendent de la largeur de celui-ci [39-41]. Il existe deux types de bords de graphène : bords en zigzag et bord en armchair (fauteuil). Les études théoriques et expérimentales ont décelé la présence d'un état d'électron p non-lié (appelé état de bord) dans la région du bord en zigzag. Un tel état n'existe pas dans le bord du graphène armchair [41, 43]. Et la présence d'un état de bord accompagné d'une grande densité locale d'états (LDOS) et de spins localisés dans la région du bord en zigzag joue un rôle important dans les activités électroniques et magnétiques des bords de graphène. La présence d'un état de bord peut être interprétée comme une conséquence de la brisure de la symétrie du pseudo-spin au bord du zigzag. La symétrie étant conservée dans le bord d'Armchair [43]. Le bord de ce dernier a une grande stabilité, tandis

que le bord en zigzag est moins stable [44]. Leurs propriétés électroniques dépendent de la géométrie de bord dont les deux plus simples sont le bord en zigzag et l'armchair.

La relation de dispersion électronique des nanorubans de largeur inférieures à 100 nm est dominée par les effets de confinement 1D. La structure de bande dépend aussi fortement de la direction suivant laquelle le feuillet est découpé et donc de la configuration des atomes de carbone à ses bords. Il existe deux types de configurations de bord : "armchair" et "zigzag". Ces deux configurations résultent d'une différence de 30° de l'axe de découpe du plan de graphène.

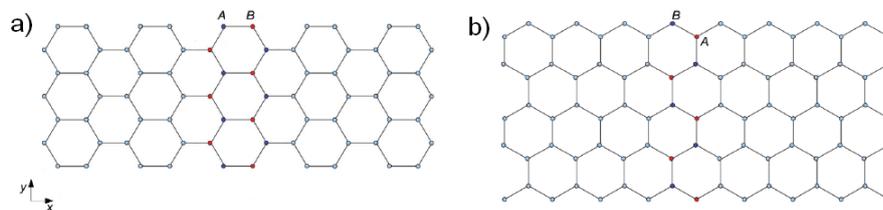


Figure 1.2 : structure cristallographique d'un nanoruban : (a) « armchair ». (b) zigzag

Les atomes non équivalents de la maille élémentaire sont référencés A et B.

1.3.1 Méthodes de synthèse de GNR

Voici quelques méthodes de fabrication des nanorubans de graphène les plus adoptées :

- En gravant la surface de graphène avec la pointe STM,
- Gravure atomique précise par nanoparticules le long des axes cristallographiques,
- La technique d'arc-décharge a également été employée pour obtenir des flocons de graphène avec facilité de dopage avec les atomes de bore et d'azote,
- Ouvrir et aplatir les nanotubes de carbone pour obtenir des GNR à bord lisse,
- Les GNR peuvent également être obtenus par galvanoplastie de nanotubes de carbone multi-parois partiellement incorporés dans un film de polymère,
 - Des nanorubans de graphène à orientation contrôlée ont été fabriqués par balayage lithographique au microscope à effet tunnel (STM).

1.3.2 Types de nanoruban de graphène

Il existe deux types de graphène nanoruban : zigzag (noté ZGNR) et armchair (noté AGNR). Le ZGNR est moins dispersif au niveau de l'énergie de Fermi. La largeur du gap énergétique est inversement proportionnelle à la largeur du nanoruban [45]. Lorsqu'un champ électrique est appliqué sur toute la largeur du nanoruban, le ZGNR agit comme un système semi-métallique. Contrairement au ZGNR, la bande interdite d'AGNR ne dépend pas de l'état du bord, par contre l'aspect métallique dépend de sa largeur [46]. Bien que théoriquement le nanoruban de graphène à comportement métallique existe, aucun résultat expérimental n'a encore été démontré de façon probante.

1.3.2.1 Nanoruban de type "armchair "

La structure cristallographique d'un nanoruban de type "armchair" est constituée de deux sous-réseaux d'atomes A et B. La cellule unité contient alors N atomes de type A et N atomes de type B (voir figure 1.4). La cellule unité translatée suivant l'axe x permet de reconstituer l'ensemble du nanoruban quel que soit sa longueur. En utilisant cette invariance, on choisit la base des ondes planes suivant la direction x . Dans le cas d'un nanoruban de type "armchair", on impose donc à la fonction d'onde d'être nulle sur les deux sous-réseaux A et B composant les bords, cela va se transcrire par un mélange des états provenant des points K et K'.

Malgré la description des propriétés électroniques du graphène détaillée par le modèle des liaisons fortes limitées aux plus proches voisins, les effets de la configuration des bords des nanorubans ne peuvent être décrits par ce modèle. En effet, la distorsion qui affecte la longueur des liaisons carbone-carbone (C-C) sur les bords de GNR et les effets dus aux interactions avec les atomes voisins, modifient les propriétés électroniques des nanorubans de type "armchair". Donc, des termes supplémentaires doivent être pris en compte dans ce modèle pour s'accorder aux simulations ab-initio [47].

1.3.2.2 Nanoruban de type zigzag

Les nanorubans de type zigzag sont différents de ceux de type "armchair" de part la configuration atomique des bords [48]. Tous les atomes composant le bord supérieur (inférieur) sont du même type B (A). Cette particularité induit une différence fondamentale des conditions de bords. La fonction d'onde du sous-réseau d'atomes de type B (A) doit s'annuler sur le bord supérieur (inférieur).

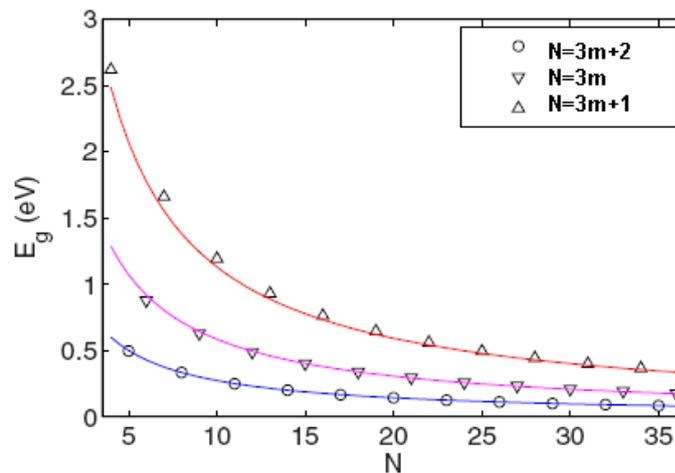


Figure 1.3 : variation du gap pour un nanoruban de graphène en fonction de la largeur [47].

On remarque que, contrairement aux rubans de type "armchair", la relation de dispersion des nanorubans de type zigzag dépend aussi du vecteur d'onde longitudinale. La prise en compte des interactions aux troisièmes voisins dans le cas des nanorubans de type zigzag ne remet pas en cause leur caractère métallique tant que le spin n'est pas pris en compte. Par contre les états de bords deviennent plus dispersifs. La passivation des bords de ZGNR est importante pour contrôler les propriétés électroniques de celui-ci [37]. Les ZGNR oxydés aux bords montrent des structures de bandes métalliques causées par la plus grande électronégativité de l'oxygène par rapport au carbone, et ces résultats soulèvent une question sur les origines physiques des observations expérimentales des GNR semi-conducteurs.

1.4 Transport électronique dans le GNR

Le nanoruban de graphène possède de nombreuses propriétés pour les applications en électronique, comme la flexibilité et la stabilité extrêmes, la mobilité des opérateurs, transport électronique quantique, bande interdite ajustable et propriétés métalliques. Ces propriétés exceptionnelles rendent le graphène nanoruban prometteur pour les applications de dispositifs nanomoléculaires et de transport des conducteurs dans les couches minces. Les atomes des bords des GNR, quel que soit la nature ou le type, ont une grande influence sur les transports électroniques et leurs propriétés [49]. Les propriétés électroniques des GNR avec différents bords, tels que des bords parfaits, défauts de bord et des modifications apportés par des groupes fonctionnels, a été largement étudié théoriquement et expérimentalement.

Selon ses propriétés électroniques, le graphène est considéré comme un produit à deux semiconducteurs bidimensionnels à bande interdite nulle. Dans les nanorubans de graphène, le changement de largeur varie la bande interdite de la structure près du niveau de Fermi. L'augmentation de la largeur de GNR diminue la bande interdite [50]. Les propriétés électroniques du GNR dépendent donc du type du nanoruban. Afin d'analyser les propriétés de transport, deux paramètres, liés entre eux par la relation de Landauer [51], permettront de faire une étude complète sur le phénomène de transfert de charges : la conductance et la transmittance.

1.4.1 Conductance dans les GNRs: le graphène est bien connu pour ses propriétés électriques uniques. La conduction des GNRs dépend du type de défaut (vacance ou dopage) présent dans le nanoruban. Gorjizadeh et.al [52] ont confirmé que le défaut de vacance fait varier la conductivité des GNRs en fonction du nombre et de la position du défaut. En outre, lorsque la vacance se déplace vers le bord, il n'y a pas de changement de conduction. La conductance est directement liée à la longueur et la largeur du ruban, elle est calculée suivant la formule suivante :

$$G = \sigma \frac{W}{L} \quad (1.1)$$

où σ : Conductivité électrique

W : largeur du ruban

L : longueur du ruban

1.4.2 Transmetance dans les GNRs : D'après le principe de Landauer, qui consiste à décrire la conductance d'un système comme un coefficient de transmission, les deux paramètres décrivent le même comportement de charges. La transmission, soit dans la zone de conduction ou de valence, peut être un bon paramètre pour analyser le phénomène de transport et étudier la sensibilité du dispositif à la détection des molécules de gaz.

1.5 Dopage dans les GNRs

Le dopage dans un semi-conducteur est le fait d'insérer des atomes dans son réseau et de briser son système fonctionnel. Les dopages des GNRs avec des atomes donneurs ou accepteurs permettent un transfert de charges donc changement probable du comportement de ce matériau. Cela peut être déterminé par la densité d'état des orbitales du GNR; soit la plus haute orbitale ou la plus basse orbitale de la molécule dopante, ainsi que le niveau de Fermi.

Les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés. Ce dernier est le type auquel on va s'intéresser.

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

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

Dopage de type P : le moins riche en électrons. Il n'a que trois électrons de valence occupant les orbitales atomiques 2s et 2p ; en laissant une case vacante. Donc il provoque un excès de trous dans la structure de GNR et un manque d'électron dans la bande de conduction. Dans les semi-conducteurs type p, c'est le fait de remplacer l'atome de réseau par un atome étranger de valence inférieur.

Méthode de dopage

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer le dopage d'un matériau. On cite les plus importantes:

- dopage par diffusion ;
- dopage par implantation ionique ;
- dopage par transmutation nucléaire ;
- dopage par technique laser ;
- dopage par la technique d'irradiation par faisceau d'électrons.

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

1.6 Applications du graphène nanoruban

Le développement des matériaux à base de graphène a ouvert la voie à un immense champ de recherche enrichi de beaucoup de nouvelles nanostructures. L'atome de carbone a la flexibilité de produire des nanomatériaux nouveaux avec des applications multifonctionnelles. Le graphène nanoruban est utilisé dans plusieurs applications.

Quelques applications à base de GNR

Une multitude d'applications sont en court de développement et des améliorations sont constamment apportées:

- Nanoélectronique (comme MOSFET).
- Photonique et optoélectronique (allant des cellules solaires, LED, écrans tactiles, photo-détecteurs, lasers ultrarapides).
- Spintronique.
- Détection de gaz.
- Détection d'humidité.
- Capteur de pression.

1.7 Capteurs de gaz

Des études théoriques sur l'adsorption moléculaire de gaz à la surface du graphène nanoruban ont été rapportées récemment de manière large. Des études ont montré que des molécules sont adsorbées sur la surface du GNR : quelques molécules agissent en tant que donneurs tandis que d'autres agissent comme accepteurs. Comparés au graphène, les GNRs sont avantageux dans les petits volumes et les bords réactifs libres [53]. Au cours des expériences, les bords des GNR ne sont pas bien contrôlés et il est difficile d'obtenir des bords complètement saturés sans défauts de liaison pendante. Il est bien connu que les liaisons pendantes avec les défauts autour des sites de vacance ou aux extrémités, jouent un rôle très important dans la technologie des capteurs de gaz à base de GNR car ils sont très réactifs chimiquement. Quand il y a des défauts avec des liaisons pendantes sur les bords de GNR, la fixation covalente de groupes chimiques et des molécules influence aussi de manière significative leurs propriétés électroniques. C'est donc très intéressant d'étudier la possibilité d'utiliser les GNR comme capteurs de gaz.

La sensibilité du graphène à différentes molécules et atomes dans l'atmosphère aide à créer différents capteurs, qui détectent les gaz nocifs dans l'atmosphère. Lorsqu'un gaz spécifique est présent dans l'atmosphère, en fonction de la molécule caractéristique, les molécules peuvent être adsorbées sur le graphène sans altérer son réseau hexagonal avec modification possible des propriétés de conduction. Des chercheurs ont récemment découvert que chaque gaz produisait un certain bruit basse-fréquence, qui peut être reproduit. Cela peut aider à déterminer le type de gaz présent dans l'atmosphère [54].

Le graphène peut être dopé pour une éventuelle sensibilité et sélectivité vis-à-vis des molécules de gaz. Ces résultats de recherche indiquent un avenir prometteur pour les capteurs à base de graphène et leur capacité à devenir un concurrent sérieux des technologies de capteurs existantes. Les capteurs de pression utilisés dans des opérations de contrôle et de surveillance sont aussi un défi. Par exemple, la détection de pression automobile, l'aérospatiale et la surveillance météorologique.

1.7.1 Types de capteurs de gaz

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

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

1.7.2 Caractéristiques principales d'un capteur de gaz

Pour caractériser les performances d'un détecteur [55] on doit se baser sur les paramètres les plus pertinents : la stabilité, la sensibilité, la sélectivité, la réversibilité et la taille.

a. La Stabilité

C'est la capacité d'un capteur à fournir des résultats reproductibles. D'autres paramètres sont également utilisés dans la caractérisation des détecteurs à gaz : la limite de détection et le

temps de réponse et de retour. La limite de détection est la plus faible concentration détectable par le capteur dans des conditions bien définies. Le temps de réponse correspond au temps nécessaire pour atteindre 90% du signal de la réponse complète quand le gaz est introduit et le temps de retour reflète le temps au bout duquel le signal revient à 10% de cette réponse [56].

Elle est liée au problème de dérive temporelle qui est détectées par l'évolution de la réponse selon l'amplitude ou le type d'un gaz donné. Ces dérives peuvent avoir diverses raisons, telles que des changements dans les conditions environnementales, des changements dans les conditions de surface du capteur ou l'instabilité de la surface. On définit deux types de dérive : la dérive à court terme et la dérive à moyen/long terme (vieillessement de la couche sensible). On ajoute quelques paramètres importants caractérisant les capteurs de gaz [57, 58]:

Limite de détection: la concentration minimale détectable du gaz cible qui répond trois fois plus que le bruit du signal.

Temps de réponse: temps nécessaire pour atteindre 90 % de la réponse en régime permanent après contact avec le gaz à mesurer.

Temps de recouvrement: le temps nécessaire au signal pour revenir à la valeur de base après évacuation du gaz.

Consommation: c'est la puissance électrique du fonctionnement du capteur.

Répetabilité: c'est l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesures successifs d'une même grandeur effectuée avec la même méthode, par le même observateur, avec les mêmes instruments de mesure et quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures.

Reproductibilité: c'est la capacité du capteur de répondre dans les mêmes conditions quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures.

b. La Sensibilité

La sensibilité est relative à la variation du signal induit par la présence d'une molécule de gaz. Les paramètres les plus importants qui déterminent la sensibilité des capteurs de gaz est leur rapport surface / volume spécifique, qui est beaucoup plus élevé dans les capteurs à base de nanostructures que les capteurs conventionnels. La zone de détection des matériaux nanostructurés supérieure conduit à une plus grande adsorption des espèces gazeuses et donc une capacité de détection meilleure. Par conséquent, ce sont des candidats prometteurs comme éléments de détection pour le développement de capteurs de gaz hautement efficaces.

c. La sélectivité:

Elle reflète la capacité d'un capteur à répondre sélectivement à un groupe de molécules de gaz d'une manière spécifique ou même à un seul atome bien déterminé. C'est un paramètre très important pour concevoir un détecteur spécifique pour un type de molécules nocif pour la santé humaine.

d. Réversibilité: la capacité d'un capteur pour retourner à l'état initial (état stable). Pour qu'un capteur tienne plus longtemps possible, il ne doit pas être saturé. Donc, il doit se régénérer à chaque détection de molécules de gaz et revenir ainsi à son état initial. La réversibilité d'un capteur est importante pour la conception et la fabrication de ce dernier.

e. La taille

La forme, le poids, le volume et la taille du capteur jouent un rôle important dans la conception de celui-ci. Il doit être portable, léger et facile à manipuler avec la possibilité de le placer et de le fixer à hauteur.

1.7.3 Capteur de gaz à base de graphène

Sur la base de ses caractéristiques structurales et électroniques, le graphène présente une capacité à détecter différents gaz. La structure bidimensionnelle du graphène rend le transport électronique très sensible à l'adsorption de molécules de gaz [59]. L'adsorption de ces molécules de gaz sur la surface du matériau conduit à des changements de sa conductance électrique qui peuvent être attribuables au changement de la concentration de porteurs de charges locaux induit par les adsorbants surfaciques qui agissent comme donneurs ou accepteurs d'électrons. Tous ces matériaux ont une conductivité électrique différente sur la surface, qui joue un rôle important dans le mécanisme de détection de gaz. Par exemple, puisque le graphène *parfait (pristine)* possède une faible valeur de bruit intrinsèque et une conductivité électrique élevée, même en l'absence de porteurs de charges, peu de porteurs induits par l'adsorption de molécules de gaz conduisent aux changements notables dans la densité de ces porteurs de charges qui entraîne à leur tour des changements de conductivité électrique.

1.7.4 Capteur de gaz à base de GNR

La détection des molécules de gaz par le graphène nanoruban est basée essentiellement sur la variation des propriétés de transport des jonctions. Les atomes ou les molécules de gaz adsorbées à la surface de celui-ci modifient la transmission électronique donc, la conductance

électrique [60]. Ces molécules agissent en tant que donneur ou accepteur et changent alors soit la densité ou la mobilité des porteurs des charges dans le graphène conduisant ainsi au changement de sa conductance ou de sa transmission. Les molécules ayant une structure fermée modifient la conductance du GNR en modifiant la distribution électronique locale. Les structures aromatiques, quant à elle, modifient les coefficients de transmission des porteurs de charges et donc la conductance du dispositif [61] et les radicaux OH peuvent former des liaisons covalentes avec le graphène et effectuer le saut d'électrons le long du gap libre.

La première application réussie du graphène en tant que capteur de molécules de gaz a été rapportée par Schedin et al [7] en 2007. Les capteurs à transistors à effet de champ en graphène ont été fabriqués par séparation mécanique du graphite sur la surface d'une plaquette de silicium hautement dopé comportant une couche d'oxyde de 300 nm suivie d'un traitement avec un faisceau d'électrons classique.

Un changement instantané dans les conductivités ρ_{xx} et ρ_{xy} se produit dès que les molécules de gaz sont attirées sur le graphène, suivi peu de temps après, du phénomène de saturation. Le processus de dégazage, bien que nécessaire, ne se produit pas facilement.

La nature du dopage modifie aussi le phénomène du transfert de charge qui influence automatiquement la valeur de la densité. Dans la région dopée au trou, soit dans la région de conduction de graphène dopée aux électrons, la variation de la conductance varie en fonction de la nature du porteur de charge.

Dans l'étude ab-initio effectuée dans notre travail, les différentes positions et orientations des molécules de gaz (CO, NO, CO₂ et NO₂) sur le graphène nanoruban de type armchair (AGNR,) passivé sur le bord par les atomes d'hydrogène, sont considérées. Les orientations d'adsorption les plus stables des molécules de gaz sont également déterminées. Les énergies d'adsorption basées sur la configuration optimale d'adsorption et la direction du transfert de charge sont calculées. La densité totale d'état (DOS) du système d'adsorption de la molécule de gaz sur AGNR fournit plus d'informations sur l'effet de l'adsorption des molécules de gaz sur la structure électronique du graphène.

1.8 Conclusion

La stabilité à long terme, la sensibilité, la sélectivité et la taille sont des caractéristiques importantes d'un capteur de gaz à base de graphène. Son fonctionnement réversible dans un état solide et à température ambiante avec un faible coût de fabrication est primordial. Cependant, il existe certains facteurs limitant le fonctionnement des dispositifs à base de graphène : le temps de réponse est rapide mais le temps de récupération de ses périphériques est lent. Il faut parfois plusieurs milliers de secondes au graphène pour retrouver son état original.

Les études théoriques et expérimentales ont montré que la présence de défauts étrangers améliore l'action du capteur. Le graphène de la plus haute qualité est toujours obtenu par exfoliation du graphite - un processus qui ne se prête pas à une production à l'échelle industrielle. De nouvelles techniques de production de graphène et de nouvelles méthodes de fabrication de dispositifs et d'expérimentations doivent être conçues pour résoudre ces problèmes si l'on veut que les dispositifs de graphène deviennent la prochaine génération de capteurs intelligents.

Chapitre 2

Calcul ab-initio: principe de la D.F.T., la théorie du pseudopotentiel et le code SIESTA

2.1 Introduction

Les propriétés physiques et chimiques des matériaux sont étroitement liées à l'interaction des systèmes électrons-noyaux. Ces propriétés sont rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules. La compréhension de ces propriétés passe par la détermination et le calcul des structures électroniques. Il existe plusieurs techniques. On distingue deux méthodes principales : les méthodes semi-empiriques qui font appel à des résultats expérimentaux et les méthodes de premiers principes, dites ab-initio, qui ne requièrent aucun paramètre ajustable. Mais avec l'important développement de l'outil informatique, les méthodes ab-initio permettent de simuler et de calculer les propriétés des systèmes de plus en plus complexes. Ces méthodes donnent de bons résultats et sont d'une grande fiabilité, et ceci sans avoir à introduire de paramètres expérimentaux. Avant de décrire le principe de ces méthodes, nous indiquons ce qui est commun à toutes les approches ab-initio, à savoir le recours à l'approche adiabatique (séparation des mouvements nucléaire et électronique), à la théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T.) et à la résolution des équations de Kohn–Sham.

Dans ce chapitre, on va examiner certains aspects de la DFT et la théorie quantique sur lesquels sont basées les méthodes de calculs des structures électroniques. Ensuite, on termine par un aperçu sur le code de calcul utilisé dans notre étude : SIESTA.

2.2 L'équation à plusieurs corps

Pour décrire les propriétés d'un système quantique à N_n noyaux et N_e électrons, il faut résoudre la fonction d'onde qui le caractérise. Dans le cas non relativiste, afin d'obtenir les paramètres qui contiennent toute l'information du système, comme l'énergie E ou la fonction

d'onde ψ , relative aux électrons et aux noyaux, il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps [63] qui s'écrit comme suit :

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

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

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

Tels que :

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

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

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

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

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

On peut écrire donc l'Hamiltonien sous la forme suivante :

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

Où M_n , m_e , r_i et R_i représentent respectivement la masse du noyau, la masse de l'électron, les vecteurs positions des électrons et des noyaux du système.

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

Comme il a été mentionné ci-dessus, l'équation d'onde contenant ce Hamiltonien ne peut pas être résolue analytiquement pour un système comportant plus de deux corps. Et même numériquement, il est impossible de résoudre cette équation avec précision. Dans la partie

suivante, on va décrire les approximations fondamentales utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la Méthode DFT, contrairement aux méthodes traditionnelles de la structure électronique à plusieurs électrons, comme dans le cas de la théorie de Hartree-Fock [64], la densité électronique $\rho(r)$ est utilisée comme paramètre de base. Cette dernière est une fonction de trois variables seulement. Donc, l'utilisation de la densité électronique, au lieu d'une fonction d'onde à plusieurs corps, on réduit de manière importante le nombre de paramètres. Cette méthode réduit la solution de l'état fondamental des particules en interaction dans la solution d'équations de type Hartree à une seule particule.

En 1927, L. Thomas [65] a élaboré les bases de la théorie de la DFT. Ces bases stipulent que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de la fonctionnelle de la densité électronique. Une année après, 1928, Dirac [66] introduit le terme d'échange prédit déjà par Hartree. Néanmoins, il faudra attendre les années 1960, pour que les contributions de Hohenberg et Kohn établissent le formalisme mathématique sur lequel repose actuellement la théorie de la DFT.

2.3.1 Densité électronique

La densité électronique, notée $\rho(r)$, est définie comme le nombre d'électrons n par élément de volume dv . Mathématiquement, c'est une fonction très simple, elle est toujours positive et son intégration sur tout l'espace fournit le nombre d'électrons total du système, N . En pratique, la description classique des molécules se fait aisément puisque, expérimentalement, c'est la densité qui est mesurée. Elle contient, en effet, toute l'information nécessaire pour établir la structure atomique telle qu'on la dessine usuellement. Pour cela, il suffit de déterminer :

- **la position des atomes**: les électrons, chargés négativement, se concentrent autour des noyaux, chargés positivement, ce qui se traduit par un maximum local de la densité électronique au voisinage des noyaux;
- **le type d'atomes** : la taille des maxima observés est directement reliée au type de noyau. Il est donc possible de reconstruire complètement la structure de d'atomes à partir de la densité électronique.

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

2.3.2 Forme de la fonctionnelle de la densité

Afin de choisir judicieusement une forme d'approximation pour la fonctionnelle de la densité, il est intéressant de séparer les différents éléments du problème. Cela permet d'isoler les parties connues pour les traiter de manière exacte et d'établir ensuite les approximations que sur les parties restantes. Ce qui facilite la conception de ces approches.

2.3.2.1 Approche de Thomas-Fermi

A la fin des années 1920, Thomas [65] et Fermi [67] ont proposé une approche qui repose sur l'hypothèse de la distribution uniforme des électrons autour des noyaux. La densité électronique est prise comme la variable de l'énergie cinétique des électrons. Cette énergie est décrite par une approximation locale basée sur le modèle de gaz d'électron sans interaction. Ensuite, Dirac a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons, de densité constante et sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} donné par l'équation suivante :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int dr' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.4)$$

Enfin, les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int dr \rho^{\frac{5}{3}}(r) + \int d\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.5)$$

- Le premier terme représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction.
- Le second terme décrit l'énergie d'une densité électronique dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} .
- Le dernier terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Pour la détermination de la densité introduite dans l'énergie $E_T[\rho]$, Thomas et Fermi ont employés le principe variationnel sans prendre en considération les effets d'échange et corrélation. C'est un pas de plus par rapport à l'approche de Hartree, mais elle reste incomplète.

2.3.2.2 Approximation de Hartree

L'équation de Schrödinger à N_e corps, ne peut pas être résolue avec exactitude (sauf pour les cas avec un seul électron). En 1928, Hartree [68] a introduit une approximation pour réduire le

problème à celui d'une seule particule. L'idée de base consiste à considérer que les électrons sont indépendants : chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. A chaque électron correspond à une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonale entre elles :

$$\psi(\{r_1, \dots, r_{N_e}\}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

Où ϕ_i la fonction d'onde mono électronique.

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

2.3.2.3 Approximation de Hartree–Fock

Dans le but de corriger le défaut de l'approche de Hartree, Fock, en 1930, [69] a remplacé le produit de Hartree par la fonction d'onde donnée par le déterminant de Slater [70] pour des fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\vec{r}, \vec{\sigma})$, qui satisfait la condition antisymétrique et permet ainsi l'introduction des effets d'échanges d'électrons.

$$\psi(\{r_1, \dots, r_N\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \dots & \phi_N(r_1) \\ \vdots & & & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \dots & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

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

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: la constante de normalisation de cette fonction d'onde ;

$\phi_i(j)$: désigne le $i^{\text{ème}}$ spinorbitale mono-électronique et j : la coordonnée spatiale.

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

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent donc :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.8)$$

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

$$V_x(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int dr' \frac{\phi_i(\vec{r})\phi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (2.9)$$

L'approximation de Hartree-Fock [64] est considérée parmi les approximations du champ auto-cohérent. Cette méthode se base sur l'injection d'un jeu de spin-orbitales d'essai $\phi_1, \phi_2, \phi_3 \dots \dots \phi_{N_e}$ dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous conduit à un nouveau système de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons la même opération jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus à une précision près.

2.3.2.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [71] ont repris le postulat de Thomas et Fermi, selon lequel les propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique. Ils ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie, en fonction de la densité, $E[\rho(\mathbf{r})]$, associée au principe variationnel.

La DFT est fondée sur deux théorèmes mathématiques rigoureux, le premier dit d'existence et le second variationnel.

a. Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Pour déterminer toutes les propriétés électroniques d'un système, il suffit de connaître la valeur de la densité électronique.

Hohenberg et Kohn ont prouvé que les propriétés du système tel que l'énergie fondamentale E_0 sont déterminées à partir de la densité électronique en chaque point.

Pour tout système électronique non dégénéré, en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

Il existe une seule densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ pour l'état fondamental, d'où l'unicité de l'énergie totale. Autrement dit, deux potentiels extérieurs différents ne peuvent conduire à la même densité pour l'état fondamental.

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.10)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.11)$$

Où ;

$F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle obtenue par la somme de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système d'électrons en interaction et du terme de l'énergie de l'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

b. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Ce théorème stipule que la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ correspond à la fonctionnelle d'énergie minimum d'un système. Il montre que $F[\rho(\vec{r})]$, la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental non dégénéré $E[\rho(\vec{r})]$, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$, ce qui revient au principe variationnel.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \leftrightarrow \frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu \quad (2.12)$$

Où μ est une constante qui impose la conservation du nombre de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \quad (2.13)$$

On obtient l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (2.14)$$

Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est inconnue et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

2.3.2.5 Equations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [72] ont développé une approche d'un système fictif d'électrons sans interaction baignant dans un potentiel extérieure V_{ext} tel que le système sans interaction à la même densité à l'état fondamental que celle du système réel en interaction. En appliquant les théorèmes de Hohenberg et Kohn, l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.15)$$

- $T_0[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique d'un système de N_e électrons sans interactions, qu'est différente de la fonction $T[\rho(\vec{r})]$ de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$ portée dans l'équation (2.14).

- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange et corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle $T[\rho(\vec{r})]$ et celle des électrons sans interactions $T_0[\rho(\vec{r})]$, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree, sont prises en compte dans l'énergie d'échange- corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.16)$$

On a:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (2.17)$$

Le choix de Kohn et Sham de se baser sur un système fictif de N_e électrons sans interaction implique la résolution de N_e équations mono-électroniques de Schrödinger. Cela nous amène à réécrire le système sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de Kohn et Sham sont les suivantes :

1- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (2.18)$$

2- La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N_e équations de Schrödinger afin d'obtenir les fonctions d'ondes $\phi_i(\vec{r})$:

$$\left[-\nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.19)$$

3- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde $\phi_i(\vec{r})$ obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.20)$$

L'équation de l'énergie (2.17) peut s'écrire pour un système d'électrons sans interactions, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$.

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Pour le cas spin-polarisé, Les équations de Kohn et Sham généralisées aux systèmes magnétiques non relativistes doivent être résolues, pour chaque composante de spin, de manière auto-cohérente :

$$\left[-\nabla_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \right] \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

Où $\rho^{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$, représentent respectivement les densités des électrons de spin up et de spin down.

Mais, la complexité du terme de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ proposé par l'approche de Kohn et Sham rend la résolution des équations de ces derniers difficile. En effet, plus la connaissance de ce terme sera précise, plus la fonction ϕ sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Néanmoins, cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité.

2.3.3 Approximations de la DFT

2.3.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA). Elle présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham. L'idée de cette approche est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point.

L'approximation LDA consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogènes possédant la même densité électronique. L'énergie d'échange et corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.24)$$

Où E_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) pour un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Elle peut être considérée comme la somme de la contribution des deux énergies (énergie d'échange et énergie de corrélation).

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = [E_x\rho(\vec{r})] + [E_c\rho(\vec{r})] \quad (2.25)$$

D'où

- $[E_c\rho(\vec{r})]$: C'est l'énergie d'échange résultant de l'anti-symétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques.

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$[v(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.26)$$

L'extension de la LDA, en cas de polarisation de spin nous conduit à la LSDA (Local Spin Density Approximation). Elle est importante pour la description magnétique du système. Introduire le spin consiste à considérer deux états distincts $\rho^\uparrow(\vec{r})$ et $\rho^\downarrow(\vec{r})$ dans la matrice de densité, et le terme est maintenant fonction de deux spins $E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})]$, par conséquent l'énergie d'échange-corrélation est définie de la manière suivante :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.27)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}) \quad (2.28)$$

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})^\uparrow, \rho(\vec{r})^\downarrow] = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})^\uparrow, \rho(\vec{r})^\downarrow])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.29)$$

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970. Il existe à présent d'autres formes d'expression du potentiel d'échange et corrélation d'un gaz d'électrons homogène, qui peuvent être utilisées en LDA e/ou LSDA. Les paramétrisations les plus connues, on cite : Ceperly et Adler [73] ainsi que Perdew et Zunger[74].

En générale, l'approximation LDA est applicable pour de nombreux systèmes proches du modèle de gaz électronique. Pour des systèmes dont la densité varie lentement, cette approximation

donne un meilleur résultat et dans sa forme simple, elle décrit précisément presque la totalité des éléments chimiques. Cependant, a tendance à surestimer les distances interatomiques et le gap énergétiques des semi-conducteurs et des matériaux isolants.

2.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la L.D.A. reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte des variations locales de la densité. Pour cette raison, le gradient de la densité électronique a été introduit à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\tau \quad (2.30)$$

Où $E_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

La GGA permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et s'avère plus efficace dans de nombreux cas.

De nombreuses formes de l'équation (2.30) ont été proposées, car il existe de maintes façons d'incorporer le gradient de densité électronique dans la fonction GGA. Certaines des fonctionnelles les plus utilisées sont celles de Perdew-Burke-Ernzerhof [75] et Perdew-Wang (PW) [76]. En raison de la meilleure description des régions où la densité est fortement variable, l'énergie d'échange est généralement plus faible que dans le calcul LDA. Mais cela conduit à la réduction de l'énergie de liaison, ce qui fournit un meilleur accord avec l'expérience car LDA surestime les énergies de liaison.

L'approximation de la GGA-PBE, conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (matériaux de transition), et offre des résultats plus satisfaisants pour leurs propriétés électroniques et magnétiques.

LDA est la mère de toutes les approximations, elle utilise les densités de spin sous la forme LSDA, mais l'approximation GGA amène une meilleure précision.

Enfin, des travaux nouvellement entrepris pour développer des nouvelles fonctionnelles ab initio. Actuellement, il n'existe qu'une seule fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof, connue sous l'appellation (PBE), qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries et d'énergies d'excitations électroniques. C'est l'approximation GGA-PBE qu'on a utilisé dans les nos calculs.

2.3.4 Mise en œuvre de la DFT

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométallique, métaux de transition magnétiques...) pour de nombreuses propriétés. Nous nous sommes placés dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange corrélation afin de pouvoir appliquer la DFT en pratique.

Il est néanmoins possible de contrôler les approximations que nous présenterons ci-dessus et d'effectuer des études de convergence. Si on désire comparer des résultats relatifs à des phases différentes, il est essentiel de choisir un paramétrage commun.

2.3.4.1 Base d'ondes planes

Pour résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde $\phi_n(\vec{r})$ que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham :

$$\phi_n = \sum_p C_p^n \phi_p^{base} \quad (2.31)$$

Où les ϕ_p^{base} , sont les fonctions de base et C_p^n les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_p^n pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

La décomposition exacte des fonctions d'onde mono-électroniques $\phi_n(\vec{r})$ implique que le nombre de fonctions de base doit être infini. Nous serons donc amenés à limiter le développement en utilisant certains critères pour pouvoir mener le calcul numérique et résoudre le système d'équations suivant :

$$\sum_j [\langle \phi_i | H_n | \phi_j \rangle - C_j^n E_n \langle \phi_i | \phi_j \rangle] = 0 \quad (2.32)$$

Base d'ondes planes

Considérons un système cristallin périodique basé sur la répétition d'une cellule à unité de volume. Chacune des fonctions d'onde électroniques ϕ_n peut se développer sur la base des ondes planes.

$$\phi_n(\vec{K}, \vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{r}} U_n(\vec{K}, \vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{r}} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} C_n(\vec{K}, \vec{G}) \quad (2.33)$$

$$\phi_n(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \phi_n(\vec{K}, \vec{G}) e^{i(\vec{K}-\vec{G})\vec{r}} \quad (2.34)$$

Où \vec{K} est un vecteur de la première zone de Brillouin et \vec{G} un vecteur du réseau réciproque.

Théoriquement un tel développement nous permet de résoudre les équations de Kohn et Sham, mais en pratique deux considérations s'interposent. D'une part; il y a un nombre infini de vecteurs dans le réseau réciproque, d'autre part les vecteurs appartenant à la ZB sont également en nombre infini, par conséquent il y a également un nombre infini d'états propres de l'Hamiltonien.

La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn et Sham pour une grille de points k et une énergie de coupure E_{cut} donnée en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé convergé si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil. Autrement dit on se limitera aux vecteurs du réseau réciproques \vec{G} , contenus dans une sphère de rayon G_{max} .

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_{max}^2}{2m_e} \quad (2.35)$$

Cependant, les coefficients $C_n(\vec{K}, \vec{G})$ pour les ondes planes ayant de petites énergies cinétiques $\hbar^2/2m_e |K + G|^2$ sont typiquement plus importants que celles aux plus grandes énergies. Il est donc nécessaire d'effectuer un échantillonnage dans le développement en ondes planes, de ce fait seules les ondes planes vérifiant : $\hbar^2/2m_e |K + G|^2 \leq E_{cut}$ sont incluses dans l'ensemble de base. Le nombre d'ondes planes prises en compte dans le calcul est donc :

$$N_{pw} = N_K \frac{\Omega}{2m_e} E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (2.36)$$

Où N_K est le nombre de vecteurs à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée, et Ω représente le volume de la cellule de simulation.

L'utilisation d'une base d'ondes planes combine des avantages ainsi que des inconvénients, parmi les caractéristiques intéressantes, on dénombre les suivantes :

- La base est non biaisée, ainsi tout l'espace est traité de la même façon.
- Elle est complète.
- Les ondes planes sont mathématiquement simples, et leurs dérivées sont des produits dans l'espace k .
- Les ondes planes sont indépendantes des positions atomiques.

Parmi les inconvénients de cette base :

- Le nombre d'ondes planes utilisées est déterminé en fonction de la courbure la plus importante des fonctions d'ondes.
- L'espace vide est traité sur le même pied d'égalité (coût) que les régions d'intérêt.

2.3.4.2 Bases d'orbitales atomiques (LCAO)

D'une manière pratique, la résolution des équations Hartree-Fock se fait en réécrivant la partie spatiale des Orbitales Moléculaires (OM) sous la forme d'une combinaison linéaire d'Orbitales Atomiques (OA). Ce développement est appelé méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO), Elles sont classées en deux catégories qui sont d'un usage courant :

- Bases constituées d'orbitales atomiques de type Slater (STO : Slater type orbital)

- Bases constituées d'orbitales atomiques de type gaussiennes (G.T.O. : Gaussian type orbital). C'est cette dernière qu'on a utilisée dans ce travail.

Fonctions de type Gaussiennes

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées, spécialement pour les calculs ab initio. Les fonctions de type GTO sont définies en coordonnées cartésiennes :

$$\chi_{L,\alpha} = C x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} Y_{l,m} \quad (2.37)$$

Où $Y_{l,m}$ est l'harmonique sphérique correspondant au moment orbital l et sa composante m , C est une constante de normalisation, α est la largeur de diffusion de la fonction et $L = l + m + n$ est un paramètre qui détermine le type de symétrie de la fonction :

$L = 0$: ce sont des orbitales s.

L = 1 : trois orbitales **p** (p_x , p_y et p_z).

L = 2 : Cinq orbitales de type **d** (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$) et la 6^{ème} orbitale est de type s.

Ces fonctions présentent une propriété essentielle : le produit de deux Gaussiennes est aussi une Gaussienne, Cette propriété permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques. Cependant de telles fonctions n'ont pas un comportement physique tout à fait satisfaisant. En effet, contrairement aux STO, les fonctions GTO reproduisent mal la région proche du noyau, et les grandes distances.

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il influence la précision des résultats et le temps de calculs. On distingue plusieurs dimensions de bases d'orbitales atomiques :

- les bases minimales,
- les bases étendues,
- les bases de valence.

a. Bases minimales : on prend compte que les orbitales atomiques, qui sont effectivement occupées à l'état fondamental de l'atome en y ajoutant toutefois des orbitales inoccupées de la couche de valence. Chaque orbitale est alors décrite par une seule fonction.

b. Bases étendues : elles sont construites à partir de la base minimale à laquelle sont ajoutées un certain nombre d'orbitales excitées des différents atomes. Ces dernières, situées au-delà de la couche de valence, sont appelées orbitales de polarisation. Ceci dit, chaque orbitale est décrite par au moins deux fonctions.

c. Bases de valence : ne comprennent que les orbitales de la couche de valence et elles sont décrites en général par une seule fonction de base par orbitale. Les électrons de cœur ne sont pas décrits explicitement dans ce type de base : un potentiel (le pseudo-potentiel) reproduit cependant leurs effets.

2.3.5. DFT dans une version Pseudo

Les équations de Kohn- Sham sont résolues par une technique itérative dite auto-cohérente, visant à diagonaliser la matrice de l'hamiltonien. Pour cela, on a choisi une densité de charge électronique initiale, un potentiel V_{eff} et des orbitales de Kohn-Sham $\Phi_i(\mathbf{r})$ qui seront injectés pour construire l'hamiltonien. De nouveaux paramètres (valeurs et vecteurs propres) seront calculés, ils servent à construire une nouvelle densité électronique permettant de remonter

au potentiel d'échange-corrélation; cette procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence d'énergie ou de charge soit réalisée.

2.4 Pseudo potentiels et code de calcul SIESTA

Dans cette partie, d'abord nous commencerons par définir les caractéristiques des pseudo-potentiels et les différentes méthodes de les générer. Ensuite, nous présentons le fonctionnement et les spécificités du code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms) [77]. Ce code a été choisi car il utilise des pseudo-potentiels et des fonctions de base à support fini; ce qui permet une convergence rapide des calculs. Il est aussi sélectionné car il est utilisé, comme base pour le calcul des états excités, les résultats de la DFT fournis par le code. Enfin, la méthode de traitement de la frontière s'appuie sur la création d'un pseudo-potentiel dont la génération se fait à l'aide du code atom, utilisés également par SIESTA.

2.4.1 Principe des pseudo-potentiels

C'est le comportement des électrons de valence qui déterminent les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Car, les électrons de la périphérie de l'atome qui contribuent à la formation des liaisons chimiques. Alors que les électrons situés au voisinage du noyau, appelé électrons de cœur sont, eux, fortement liés au noyau et donc peu sensibles à l'entourage de l'atome. La distribution des électrons de cœur peut être considérée comme pratiquement inchangée, donc leur contribution est négligeable, lorsque l'atome est placé dans des environnements chimiques différents. C'est sur ce principe que l'approximation dite du "cœur gelé" s'est basée, qui consiste à calculer, pour l'atome isolé, la configuration électronique de l'ion.

Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudo-potentiel [78].

L'idée du pseudo-potentiel consiste à remplacer le vrai potentiel ionique qui est écranté par les électrons situés aux environs du noyau par un potentiel effectif prenant en compte que les électrons de Valence. Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l'atome dont il remplace le potentiel réel. L'avantage de cette approximation est que seuls les électrons de Valence apparaissent de manière explicite dans les calculs.

Dans la théorie du pseudo-potentiel, on traite de manière différente les électrons de cœur et les électrons de Valence. Les orbitales de cœur localisées près du noyau ne participent pas aux liaisons chimiques et sont de plus difficiles à représenter sur une base d'ondes planes, à cause de leurs fortes oscillations à proximité des noyaux. Par contre, les orbitales de valence sont peu

localisées et s'étendent loin du noyau : ce sont elles qui déterminent les propriétés physico-chimiques. Les pseudo-potentiels sont construits en respectant les caractéristiques suivantes :

- les valeurs propres des états de valence dans un pseudo-potential effectif doivent être égales à celle du potentiel réel pour une configuration donnée ;
- les fonctions propres du pseudo-potential effectif doivent coïncider avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un rayon de coupure r_c arbitrairement choisi.
- Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion que les fonctions d'ondes réelles "tout électron" (AE). On exige en plus des pseudo-potentiels d'avoir la plus grande "transférabilité" : un pseudo-potential généré pour une configuration électronique de valence quelconque doit être capable de décrire correctement les changements des propriétés de l'atome en question lorsqu'il se trouve dans un environnement chimique différent. De nombreuses méthodes pour construire des pseudo-potentiels ont été établies, chacune avec ses propres critères. Il existe trois grands types de pseudo-potentiels :

- les pseudo-potentiels à norme conservée [79]
- les pseudo-potentiels ultra-doux [80]
- les pseudo-potentiels "dual space" Gaussian [81,82]

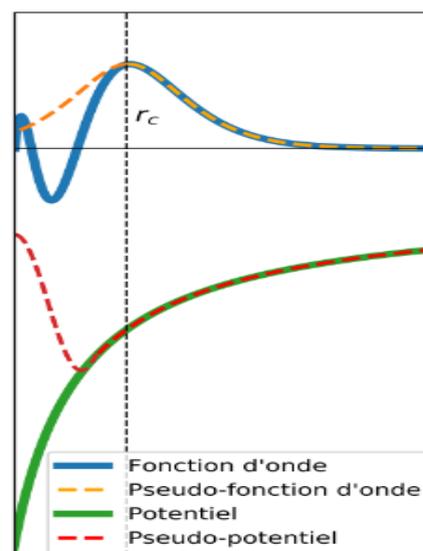


Figure 2.1 : Représentation schématique de la construction de la pseudo fonction d'onde et du Pseudopotential

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. Dans cette partie, nous allons exposer les différentes étapes pour la construction du pseudo-potential.

2.4.2 Pseudo-potentiels

A l'aide des concepts développés jusqu'à présent, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système. Le problème étant que les calculs deviennent de plus en plus longs au fur et à mesure que la taille des atomes augmente à cause, d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons et d'autre part, du

caractère localisé de certaines orbitales. Or dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [83].

Les fonctions d'ondes réelles associées aux électrons de valence oscillent très rapidement dans la région de cœur et possèdent beaucoup de nœuds. L'orthogonalisation et la description de fonctions nécessitent un grand nombre de fonctions de base. Ce qui rend les calculs trop lents.

La théorie du pseudo-potentiel a été mise au point pour les solides par Herring en 1940 [84], L'idée de cette approche est de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. On remplace la fonction d'ondes réelle (AE) par un pseudo fonction (PS), qui au-delà d'un certain rayon, dit rayon de coupure, elles coïncident avec les fonctions d'ondes réelles. Ceci de façon à ce que les pseudo-fonctions d'onde n'aient pas de nœuds dans la région du cœur.

La transférabilité d'un pseudo-potentiel est un élément essentiel à prendre en compte lors de sa génération. Un pseudo-potentiel doit pouvoir être utilisé dans différents environnements, tout en donnant la meilleure approximation possible du système modélisé.

Donc le pseudopotentiel permet d'une part de limiter le nombre d'électrons et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de la fonction d'onde du système, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Pour satisfaire au mieux du critère de transférabilité et de la conservation de la charge dans la région de cœur, des pseudo-potentiels à norme conservée ont été élaborés.

2.4.2.1 Pseudo-potentiels à norme conservée

Cette famille correspond à des pseudo-potentiels dits à norme conservée (la pseudo-fonction d'onde correspondante est normalisée). Ces pseudo-potentiels modernes sont construits selon une méthode proposée par Hamann en 1979, et systématisée par Bachelet et al. [78].

Pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, le pseudo-potentiel conduit aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres appelées pseudo-fonctions aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un rayon de coupure r_c (voir la figure 2.1). Chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par trois nombres quantiques (n, l, m) . Les orbitales atomiques $\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ et les pseudo-orbitales $\phi_{nlm}^{PS}(r, \theta, \varphi)$ s'écrivent :

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad \text{et} \quad \phi_{nlm}^{PS}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^{PS}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.38)$$

Où $R_{nl}(r)$ est la partie radiale et $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ la partie angulaire.

Le pseudo-potentiel à norme conservée respecte les conditions suivantes :

1- Egalité des valeurs propres pseudo (PS) de l'Hamiltonien associées à $R_{nl}^{PS}(r)$ et réelles (AE) associées à $R_{nl}(r)$ pour une configuration électronique de référence donnée :

$$E_{nl}^{PS} = E_{nl} \quad (2.39)$$

2- les fonctions d'ondes réelles $R_{nl}(r)$ et pseudo R_{nl}^{PS} sont égales au-delà du rayon de coupure r_c choisi :

$$R_{nl}^{PS}(r) = R_{nl}(r) \text{ pour } r > r_c \quad (2.40)$$

3- la pseudo-fonction d'onde $R_{nl}^{PS}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'onde.

4- les intégrales des densités de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence (conservation de la norme):

$$\int_0^{r_c} dr r^2 [R_{nl}^{PS}(r)]^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 [R_{nl}(r)]^2 \quad (2.41)$$

De cette condition découle le fait que les dérivées logarithmiques des fonctions d'onde réelles et pseudo et leurs premières dérivées par rapport à l'énergie s'accordent pour $r > r_c$.

La pseudo-fonction d'onde $R_{nl}^{PS}(r)$, qui satisfait aux quatre conditions précédentes, donne une densité de charge identique à la densité de charge réelle.

Ces conditions permettent d'obtenir des pseudo-potentiels de bonne qualité, mais laissent une grande liberté de choix dans la région de cœur. De nombreuses méthodes pour générer des pseudo-potentiels à norme conservée, ont donc été créées, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires.

2.4.2.2 Méthode de Troullier-Martins

En 1991, Troullier et Martin [85] ont étendu la méthode de Kerker dans l'optique de rendre la fonction d'onde aussi douce que possible, en utilisant un polynôme d'ordre plus élevé et en égalant plus de dérivées de la fonction d'onde.

$$P(r) = \lambda_0 + \sum_{\alpha=1}^6 \lambda_{2\alpha} r^{2\alpha} \quad (2.42)$$

Où les coefficients $\lambda_0, \lambda_2, \lambda_4, \lambda_6, \lambda_8, \lambda_{10}$ et λ_{12} , doivent être calculés de manière à conserver la norme.

Dans ce schéma, nous assurons la continuité de la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c . De plus, nous assurons à la dérivée des pseudo-potentiels ainsi qu'à celle des pseudo-fonctions d'onde d'être nulles à l'origine. Les pseudo-potentiels ainsi construits, sont assez lisses et convergent rapidement dans l'espace réciproque. A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potential intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Kohn et Sham pour déterminer le potentiel de l'ion écranté $V_{scr\ell}^{PS}$:

$$V_{scr\ell}^{PS} = E_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{PS}(r)] \quad (2.43)$$

Enfin, le pseudo-potential correspondant au moment orbital ℓ est obtenu en soustrayant les potentiels de Hartree $V_H[\rho(r)]$ et celui d'échange-corrélation $V_{xc}[\rho(r)]$ des électrons de valence, dans le pseudo-potential écranté :

$$V_\ell^{PS}(r) = V_{scr\ell}^{PS}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)] - V_{xc}[\rho(r)] \quad (2.44)$$

Maintenant, il reste à choisir une configuration électronique de référence à partir de laquelle, il faut générer des pseudo-potentiels transférables. Comme le montre l'équation (2.43), le pseudo-potential dépend de la valeur de l'énergie E_{nl} , qui peut être différente d'une configuration électronique à une autre.

Pour remédier à ce problème, il est nécessaire de construire plusieurs pseudopotentiels à partir de configurations différentes et effectuer des tests sur les propriétés physiques de systèmes

simples. A partir de là, on pourra avoir une idée sur les états de valence à inclure, la configuration correspondante ainsi que les rayons de coupures.

2.4.2.3 Correction non linéaire de cœur (NLCC):

Par ailleurs, dans le formalisme du pseudo-potentiel, on suppose que la contribution des électrons de cœur est bien séparée de celle de valence lors du calcul d'énergie ou lorsque on génère le pseudo-potentiel. La densité électronique de charge est ainsi séparée en densité de cœur et une densité de valence

$$\rho(\vec{r}) = \rho_C(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r}) \quad (2.45)$$

Ceci revient à supposer que le potentiel est linéaire par rapport à la densité :

$$\begin{aligned} & \rho_C(\vec{r}) \\ & \rho_v(\vec{r}) \\ V_{xc}[\rho(\vec{r})] &= V_{xc} \end{aligned}$$

Cette approximation est valable lorsque les densités respectives (cœur et valence) sont bien séparées dans l'espace. Par contre, lorsque ce n'est pas le cas, cette séparation induit une erreur significative sur l'énergie. Ainsi, lorsque le recouvrement ne peut être négligé, on doit impérativement prendre en compte du caractère non linéaire du potentiel d'échange-corrélation, dans ce cas précis :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = V_{xc}[\rho_C(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r})] \neq V_{xc}[\rho_C(\vec{r})] + V_{xc}[\rho_v(\vec{r})] \quad (2.46)$$

Or dans la formulation des pseudo-potentiels, le terme du potentiel échange-corrélation correspondant au potentiel ionique contient un terme ayant la forme :

$$V_{xc}[\rho_C(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r})] - V_{xc}[\rho_C(\vec{r})] \quad (2.47)$$

Autrement dit : la contribution $\rho_v(\vec{r})$ au potentiel est obtenue par simple soustraction du potentiel total, $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$, de la contribution $\rho_C(\vec{r})$. Dans ce cas précis, la linéarisation de l'énergie échange-corrélation réduit la transférabilité du potentiel et engendre des erreurs dans l'énergie totale. Louie et al. [86] ont développé une expression pour générer des pseudo-potentiels linéaires en définissant le pseudo-potentiel ionique selon la relation :

$$V_l^{PS}(r) = V_{scri}^{PS}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)] - V_{xc}[\rho_C(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r})] \quad (2.48)$$

Dans laquelle $\rho_C(\vec{r})$ est prise égale à la densité de cœur calculée à partir de la configuration qui a servi à générer les pseudo-potentiels. $V_{scr1}^{PS}[\rho(r)]$ est le pseudo-potential écranté par les électrons de valence. Cependant, cette relation réintroduit la densité de cœur dans les calculs, ce qui est contraire à l'esprit des pseudo-potentiels. Il faut remarquer que, les recouvrements sont quasi-nuls près du noyau, ce qui signifie que les effets de la non linéarité sont négligeables dans cette région. Louie et al. ont alors remplacé la densité de charge réelle de cœur $\rho_c^{AE}(r)$ par une pseudo-densité de charge, plus lisse qui est identique à la vraie densité de charge de cœur au-delà d'un rayon r_0 . Cette correction est dite correction non linéaire de cœur. Pour un rayon inférieur à r_0 , on doit trouver une pseudo-densité de charge qui satisfait aux conditions :

- la pseudo-densité au point r_0 a la même valeur que la densité de charge réelle de cœur.
- la pseudo-densité doit produire la plus petite charge intégrée entre 0 et r_0 .

La forme originale de $\rho_c^{PS}(r)$ a été proposée par Louie et al. :

$$\rho_c^{PS}(r) = \begin{cases} \frac{A \sin(Br)}{r} & r < r_0 \\ \rho_c^{AE}(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (2.49)$$

Les constantes A et B sont déterminées par la valeur de la densité et de son gradient de la densité de cœur en $r = r_0$. Le pseudo-potential ainsi obtenu a l'avantage d'être largement transférable. Le code SIESTA implémente une forme différente de la correction de cœur initiale, à savoir :

$$\rho_c^{PS}(r) = \begin{cases} r^2 \exp(a + br^2 + cr^4) & r < r_0 \\ \rho_c^{AE}(r) & r > r_0 \end{cases} \quad (2.50)$$

Les paramètres a, b et c sont déterminés, en imposant une condition de continuité de la pseudo-densité de charge de cœur et de ses deux premières dérivées au point $r = r_0$.

Enfin, il faut préciser que les pseudo-potentiels à norme conservée ainsi construits ont une forme semi-locale.

On présentera dans le paragraphe suivant une méthode pour séparer le pseudo-potential en partie locale et non locale.

2.5.2.4 Séparation de Kleinman-Bylander

Un pseudo-potentiel est dit local si on utilise la même pseudo-fonction ϕ_l^{ps} pour l'ensemble des moments angulaires l . Il est dit non local si ϕ_l^{ps} dépend de l . Enfin, si le pseudo-potentiel est local en r mais non local pour les variables angulaires, il est dit semi-local.

Le pseudo-potentiel total peut être écrit sous la forme suivante:

$$V^{PS}(r, r') = \sum_{lm} \langle r | Y_{lm} \rangle V_l^{PS} \langle Y_{lm} | r' \rangle = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) V_l^{PS} Y_{lm}(\theta', \varphi') \quad (2.51)$$

Où Y_{lm} , est l'Harmonique sphérique associée aux nombres quantiques l et m .

L'inconvénient majeur de la forme semi-locale du pseudo-potentiel, est de rendre numériquement lourd les calculs, d'où la nécessité de transformer le pseudo-potentiel sous sa forme semi-locale en une forme totalement non locale. Pour se faire, on utilise la méthode de séparation de Kleinman-Bylander [87] qui consiste à séparer, les pseudo-potentiels à norme conservée semi-locaux en deux contributions une partie locale, valable pour tous les moments angulaires l supérieurs à l_{max} et une partie non-locale valable pour les moments angulaires inférieurs à l_{max} . Le potentiel s'écrit comme :

$$V^{PS} = V_{loc}^{PS} + \sum_{l=0}^{l_{max}} |Y_{lm}\rangle (V_l^{PS} - V_{loc}^{PS}) \langle Y_{lm}| \quad (2.52)$$

Kleinman et Bylander, ont proposé une méthode permettant de passer d'une forme semi-locale du potentiel à une forme complètement non-locale. Dans cette méthode le pseudo-potentiel est écrit dans une base complète de fonctions d'ondes propres $\phi_{nlm}(r)$ sous la forme donnée par l'équation suivante:

$$V^{PS} V_{loc}^{PS} + \sum_{l=0}^{l_{max}} \frac{|\delta V_l Y_{lm} \phi_{lm}^{PS}\rangle \langle \delta V_l Y_{lm} \phi_{lm}^{PS}|}{\langle Y_{lm} \phi_{lm} | \delta V_l | Y_{lm} \phi_{lm} \rangle} \quad (2.53)$$

D'où δV_l est une correction au pseudo-potentiel local dans la région du cœur

Avec :

$$\delta V_l = |Y_{lm}\rangle (V_l^{PS} - V_{loc}^{PS}) \langle Y_{lm}| \quad (2.54)$$

Dans le code SIESTA, on optimise V_{loc}^{PS} pour le rendre assez lisse afin de faciliter le calcul. Celui-ci est pris égal au potentiel créé par une distribution de charge positive de la forme: $exp = \left[-\left(sh(abr)/sh(b) \right)^2 \right]$ où a et b sont choisis afin d'avoir une localisation optimale dans l'espace réel et une convergence rapide dans l'espace réciproque.

2.6 Code SIESTA

Le terme SIESTA désigne à la fois une méthode et son implémentation numérique afin de réaliser des calculs de structures électroniques et de dynamique moléculaire ab initio. Ce code de calculs est fondé sur la fonctionnelle de la densité. Pour ce faire, il peut utiliser les fonctionnelles basées sur la densité locale ou sur le gradient généralisé. Par ailleurs, permet des calculs statiques et/ou dynamiques.

Le code SIESTA met en œuvre la méthode DFT en utilisant des pseudopotentiels à conservation de norme et un jeu d'orbitales de base numériques LCAO, qui comprend plusieurs multiple zêta et des orbitales de polarisation. Les potentiels d'échange et de corrélation sont traités avec la densité de spin locale (LDA/LSD) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans le code SIESTA, le problème à une particule (ou mono-électronique) est résolu en utilisant la combinaison linéaire d'orbitales atomiques numériques ou par combinaison de pseudo-orbitales atomiques PAO. Pour construire l'ensemble de bases atomiques, Cette caractéristique permet une description rapide et efficace de la représentation matricielle de l'Hamiltonien de Kohn-Sham.

Les fonctions de bases ainsi obtenues sont appelées orbitales atomiques numériques NAO (Numerical Atomic Orbitals). Celles-ci sont formées par le produit d'une fonction radiale numérique et d'une harmonique sphérique.

La résolution des équations de Kohn-Sham est rendue possible, soit par la méthode de diagonalisation standard N^3 de l'Hamiltonien, soit par une approche plus locale dite méthode d'ordre N .

2.6.1 Approximation des pseudo-orbitales atomiques (PAO)

Dans le calcul de structures électroniques, les pseudo-potentiels ont été à l'origine développés de façon à utiliser une base d'ondes planes. Néanmoins, il est possible d'utiliser d'autres formes de fonctions de base comme les gaussiennes ou les orbitales atomiques. Le choix de la base joue un rôle important dans la précision des résultats et les temps de calcul.

En effet, pour des systèmes complexes impliquant un grand nombre d'atomes, la méthode dite d'ordre-N est d'une grande utilité.

Les orbitales atomiques sont construites sur un principe de localité, c'est-à-dire que les propriétés d'une région du solide ne sont pas perturbées par les régions situées loin de celle-ci. Dans ces conditions, les bases localisées doivent être suffisantes pour développer les fonctions d'ondes électroniques d'un système. L'avantage des bases localisées est de permettre une résolution rapide des équations de Kohn-Sham. En effet, comme la base est localisée, le taux de recouvrement des fonctions d'ondes électroniques est relativement faible et de nombreux éléments de matrices d'Hamiltonien sont nuls, ce qui permet d'utiliser des algorithmes de diagonalisation efficaces. Pour respecter ces conditions de localité, les PAO sont calculées pour un atome isolé et dont les électrons sont confinés dans une sphère dure centrée sur le noyau, et de rayon r_l^c appelée rayon de confinement. Par ailleurs, à l'intérieur de la sphère de confinement ($r < r_l^c$), les PAO s'écrivent comme le produit d'une orbitale radiale ϕ_{nl} d'indice (n et l) par un harmonique sphérique Y_{lm} . A l'extérieur de la sphère les pseudoorbitales atomiques sont nulles (confinées).

$$\phi_{nl} = 0, r < r_l^c \quad (2.55)$$

Cette contrainte entraîne un décalage en énergie par rapport au système libre, appelée ΔE_{PAO} (*Energied'excitation: shiftenergy*). La localisation des différents PAO est imposée à l'aide de ΔE_{PAO} qui définit le rayon de confinement (plus ΔE_{PAO} est petit, plus le rayon de localisation des orbitaux est grand et les calculs sont rigoureux).

L'ensemble des orbitales correspondantes à la même dépendance angulaire (lm), mais de dépendances radiales différentes, forment des bases appelées :

- Base simple ζ (SZ) : on a une seule fonction radiale par moment angulaire.
- Base double ζ (DZ) : on a deux fonctions radiales par moment angulaire.

2.6.2 Bases de projection atomique

2.6.1.1 Simple Zeta

C'est la base minimale la plus simple. Elle utilise une seule orbitale des niveaux de valence par les nombres quantiques n, l, et m : un état s, 3 états p et 5 états d. Pour le cas de l'atome de

carbone, dont la configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$, la base minimale utilisée est l'ensemble des orbitales : $1s$, $2s$ et $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$, un total de 5 fonctions de base. Les fonctions de base utilisées sont les fonctions propres du pseudo-atome piégé dans une boîte sphérique. Les pseudo-potentiels V_l , avec le potentiel de confinement, représente le potentiel de l'atome qui est défini dans la fonction de base, pour avoir une fonction lisse pour un rayon de coupure r_l^c [88].

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + \Delta E_{PAO} \right] R_l(r) = (E_{nl} + \Delta E_{PAO}) R_l(r) \quad (2.56)$$

Le rayon de coupure r_c et de l'énergie δ_{ϵ_l} sont déterminés par le calcul variationnel.

2.6.1.2 Double Zeta

La base double zêta consiste à utiliser deux fonctions de base de chaque état d'un atome. Pour l'atome de carbone (C), la base double zêta serait composée de 2 fonctions de chaque état s [$2(1s)$, $2(2s)$] et 2 de chaque état p [$2 P_x$, $2 P_y$ et $2 P_z$]. Un total de 10 fonctions de base. Les premières orbitales de base sont des combinaisons linéaires de gaussiennes obtenues généralement par un calcul variationnel.

Dans la méthode de décomposition de la norme de valence (split valence) [89, 90], utilisée par le code SIESTA, les premières base zêta forment une combinaison linéaire de gaussiennes contractées, déterminées de manière variationnelle. La seconde base est séparée par la combinaison contractée, elle possède la même queue que les orbitales de la première base mais adopte une loi polynomiale simple à l'intérieur d'un rayon d'éclatement, dit r_l^s .

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l (a_l + b_l r^2) & \text{si } r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r) & \text{si } r \geq r_l^s \end{cases} \quad (2.57)$$

a_l et b_l sont déterminés en posant la contrainte de continuité de la valeur et de la pente à r_l^s

2.6.3 Orbitales de polarisation

Lors de la formation des liaisons chimiques des déformations structurales apparaissent. Pour tenir compte dans les calculs de ces déformations des liaisons chimiques, on inclut des orbitales de différents moments angulaires. Il s'agit des orbitales non occupées dans un atome isolé comme le cas des orbitales $4p$ et $4f$ des atomes métaux de transition. Ces orbitales sont appelées orbitales de polarisation et elles sont obtenues en imposant un champ électrique faible E_l .

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] R_{l+1}(r) = -rR_l(r) \quad (2.58)$$

$R_l(r)$ représente la partie radiale de l'orbitale polarisable

$V_l(r)$: potentiel orbital

E_l : énergie orbitale

L'atome isolé n'est pas décrit par les orbitales des modèles des liaisons de valence. Mais, Elles traduisent juste l'interaction avec les autres atomes. Pour décrire correctement ces interactions dirigées, on doit utiliser des orbitales adaptées, déformées et polarisées par rapport à l'orbitale atomique standard : les orbitales doivent être de forme ajustable, de manière à décrire au mieux la stabilisation énergétique de la molécule par rapport aux atomes séparés.

2.7 Conclusion

Au cours de cette partie, on a examiné de manière détaillée certains aspects de la DFT et la théorie quantique sur lesquels sont basées les méthodes de calculs des structures électroniques.

La théorie fonctionnelle de la densité est l'une des approches les plus connues de la mécanique quantique, et les plus réussies. Il offre une technique puissante pour comprendre les différentes propriétés d'état fondamental des électrons en interaction. Elle permet également de calculer la structure de bande de structures atomiques et l'énergie de liaison des molécules ainsi que la détermination des propriétés magnétiques et électroniques des matériaux.

Dans nos calculs ab-initio, nous allons optimiser les positions atomiques et les vecteurs super cellulaires d'AGNR en utilisant des pseudo-potentiels de Troullier-Martins pour traiter les électrons de valence avec des fonctionnelles d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dans l'approximation du gradient général (GGA), en utilisant une double base zêta avec des polarisations orbitales.

Chapitre 3

Modélisation d'une structure de base pour un détecteur de gaz toxiques

3.1 Introduction

La nanotechnologie offre de nombreuses opportunités pour développer les détecteurs de gaz de nouvelle génération avec des performances améliorées telles que la sensibilité à des concentrations extrêmement faibles, une spécificité élevée, une réponse et une récupération rapides, une faible consommation d'énergie, un fonctionnement à température ambiante et une bonne réversibilité en utilisant de nouvelles nanostructures comme éléments de détection [91,92].

Le paramètre le plus important qui détermine la sensibilité de ces capteurs est leur rapport surface/volume spécifique, qui est largement plus élevé pour les capteurs à base de graphène nanoruban que dans les micro-capteurs conventionnels et la surface de détection plus élevée mène à une plus grande adsorption des petites molécules de gaz tel que CO, CO₂, NO, NO₂...et donc à une performance de détection meilleure. Par conséquent, ils sont des candidats prometteurs pour le développement des capteurs de gaz toxiques [6].

Afin de piéger les atomes ou les molécules de gaz sur la surface plane d'une structure à base de graphène nanoruban de type armchair (AGNR), dopée en métal de transition avec deux bords latéraux passivés par les atomes d'hydrogène, il est judicieux de choisir une structure stable dans un environnement ambiant. Pour cela, une étude préliminaire est nécessaire pour trouver la meilleure structure qui répond aux caractéristiques structurales, électroniques et économiques nous permettant de concevoir un dispositif de détection de gaz

toxiques. Les défauts [92] et le dopage chimique [93-95] influencent les propriétés des nanorubans de manière significative. Les systèmes dopés, par substitution, avec des métaux de transition ont montré une bonne stabilité et sont énergétiquement plus favorable à la détection des molécules de gaz [96-99]. Ces dopants changent les propriétés en créant un désordre électronique et affecte ainsi les propriétés du transport [100,101]. Dans ce chapitre, on va modéliser la structure d'AGNR dopée par substitution, au milieu, par un atome de Fer.

L'objectif de cette partie est donc de choisir, en se basant sur les propriétés géométriques et électroniques, une structure appropriée qui va servir de base au dispositif de détection de molécules de gaz. Selon les orientations des molécules de gaz, plusieurs structures seront étudiées.

3.2 Structure de base pour un dispositif de détection de molécules de gaz

Les dopants et les défauts peuvent jouer un rôle important dans le processus d'adsorption de molécules de gaz sur la surface du graphène [102]. Principalement, les métaux de transition tel que Ti, Ag, Fe, Au, Ni, Co... sont efficaces pour améliorer les propriétés catalytiques et augmenter la sensibilité et la sélectivité des détecteurs de gaz à base de GNR [103].

Nous avons déjà fait une étude sur la stabilité structurale, magnétique et électronique d'une structure de graphène nanoruban de type armchair (AGNR) d'une supercellule de 104 atomes de carbone passivée sur les bords par huit atomes d'hydrogène, dopée par substitution avec un atome de Fe. La surface de ladite structure est de $260,52 \text{ \AA}^2$, de dimension $16,7 \text{ \AA} \times 15,6 \text{ \AA}$.

3.2.1 Données et méthodes

Dans cette étude, des calculs ab initio ont été réalisés à l'aide du logiciel SIESTA. Les Calculs de géométrie atomique et la structure électronique des supercellules seront effectués dans le cadre des principes de base d'orbitales atomiques et de la DFT.

La supercellule de base utilisée est formée de 120 atomes : 104 atomes de carbones et 16 atomes d'hydrogène. Ces derniers servent pour la passivation des côtés du graphène nanoruban afin de saturer les atomes de carbone du bord. L'objectif de la saturation est de réduire la structure à une dimension.

Plusieurs paramétrisations ont été proposées. Dans notre cas, nous allons utiliser l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) avec la polarisation de spin car cette approche donne des résultats corrects pour les métaux de

transition et une meilleure description des propriétés électroniques et du transport. Pour la cellule unitaire primitive de graphène, les deux atomes de carbone sont placés sur un nid d'abeilles bidimensionnel à structure hexagonale.

On prend les directions x et y parallèlement et la direction z normale au plan du graphène. La zone de Brillouin est échantillonnée avec un point k centré de la grille 1 x 16 x 1. On a pris l'énergie cinétique de coupure égale à 400 Ry. Pour l'expansion des ondes planes, cette énergie est jugée suffisante.

3.2.2 Énergie de formation, énergie d'adsorption et l'énergie thermique

Pour étudier donc la stabilité des structures, on doit calculer et évaluer les différentes énergies de liaison de formation qui sont définies comme suit :

a. Énergie de formation :

C'est l'énergie de dopage ou l'énergie de substitution de l'atome de carbone par un atome de matériau de transition. Evidemment, plus l'énergie de formation est moins importante plus le système est stable.

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

Où

E_{form} : énergie de formation ;

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

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

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

b. Énergie d'adsorption :

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

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

Où

E_{ab} : énergie d'absorption;

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

E_{AGNR} : énergie du AGNR-préistine ;

c. Énergie d'agitation thermique

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

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

Où

N : Nombre de particule du système.

f : Nombre de degrés de liberté de chaque particule.

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

T : Température.

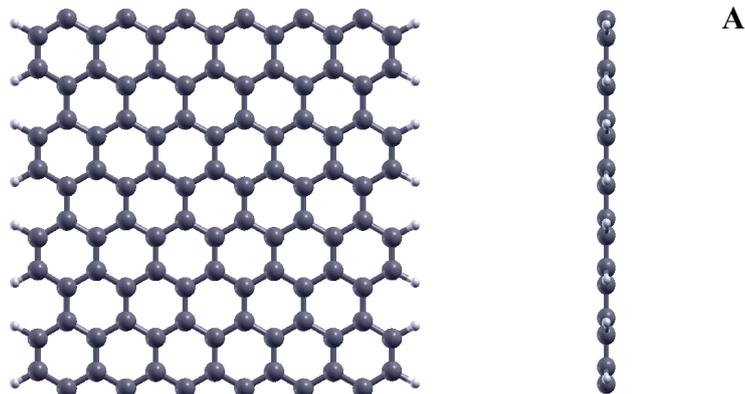
D'après la formule 3.3, l'énergie d'agitation d'une particule à trois degrés de liberté, à la température ambiante (300 K), est de 38.77 meV. C'est la température limite pour garantir la stabilité d'une structure.

3.3 Structure AGNR dopée

3.3.1 Propriétés d' AGNR-pristine

Pour comparer et évaluer l'effet du défaut sur les propriétés de la structure, des super cellules de 120 atomes, constituée d'atomes de carbone, d'hydrogène et de dopant, ont été utilisées en modèle « parfait ». On prend les directions x et y parallèlement et la direction z normal au plan de graphène. La distance interatomique est de 1,48 Å. La zone de Brillouin est échantillonnée avec un point k centré 1 x 16 x 1 la grille.

d. Energie de formation :



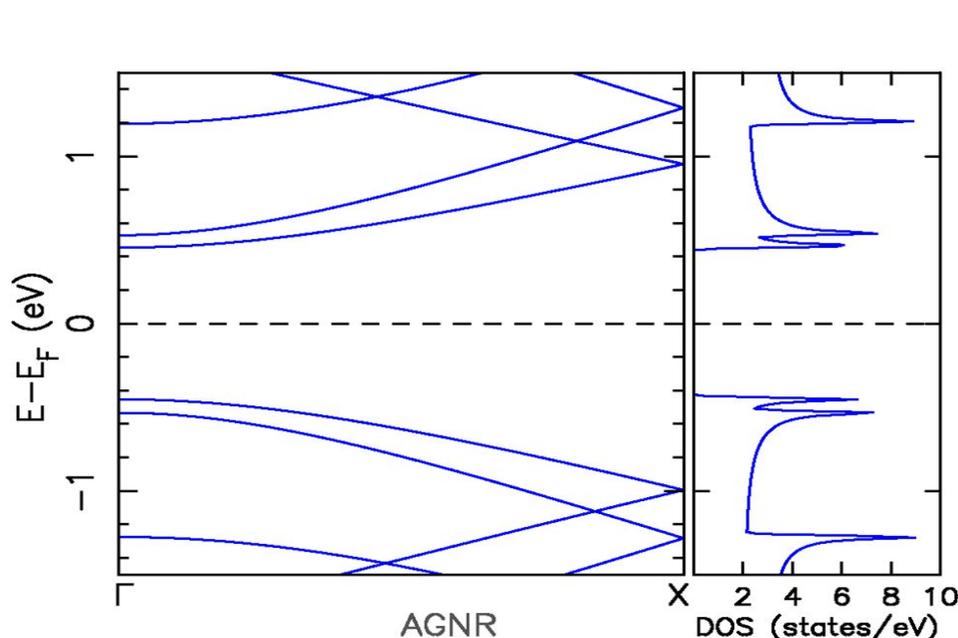


Figure 3. 1: Représentation des propriétés d'AGNR-pristine, **A** : structure plane sans dopage
B : Densité d'état et structure de bande

La figure 3.1. **A** et **B** représentent la structure plane et la densité d'états (DOS) et les structures de bandes d'un système à base de graphène nanoruban « *pristine* » (parfait), sans dopage, saturé sur la direction x par la passivation avec les atomes d'hydrogène. Afin d'estimer la variation des propriétés structurale, électronique ou du transport par rapport à une structure dopée, par un métal de transition et d'étudier ainsi la sensibilité du dispositif à la détection des petites molécules de gaz, en utilisant les mêmes paramètres, on a tracé pour le cas AGNR-*Prestine*. En effet, on a constaté des variations considérables entre les différents cas. La structure est non polarisée. L'énergie du gap direct d'AGNR est estimée à 0,91 eV et les bandes orbitales sont dispersives.

Après relaxation, la structure *pristine*, ne représente aucune déformation visible. Énergie totale de la structure AGNR-*pristine* (*parfait*) est égale à **-16447,83453 eV** et l'énergie $E_C = -145,754317$ eV.

Dans la suite du chapitre, on va étudier et comparer les propriétés entre la structure sans et avec dopage avec l'atome Fe. Ensuite, on étale l'étude à l'adsorption des molécules de gaz.

3.3.2 AGNR dopée en Fe

a. Propriétés structurales

Avec la même méthode de paramétrisation et la même approximation, on a refait le travail pour l'atome de Fer, 26 électrons.

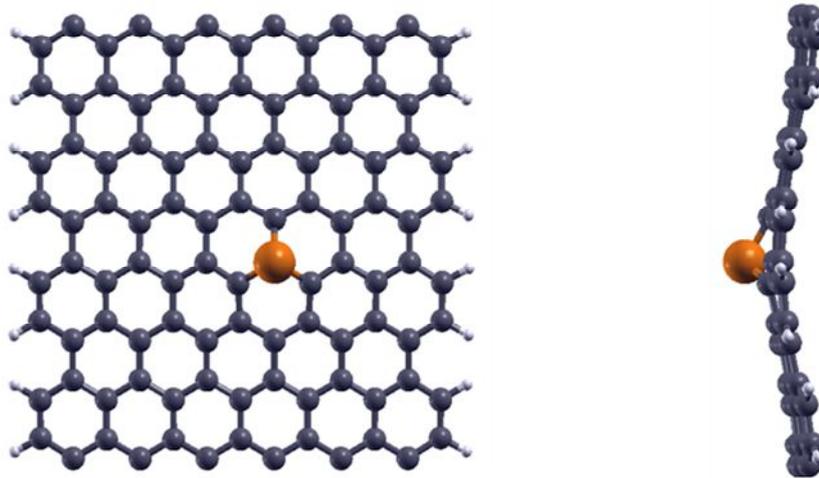


Figure 3. 2 : Structure AGNR dopée par substitution avec l'atome Fe

D'après la figure 3.2, les ondulations légères sont apparues sur la structure AGNR dopée avec l'atome de Fe. Le moment magnétique total est nul, il y a pas de polarisation de spins. Mais, un atome de Fer, dopé par substitution positionné de manière symétrique par rapport aux atomes voisins de carbone. La longueur de la liaison carbone – métal (Fe – C) est de 1,77 Å et les forces se valent est égalent à 0,01 eV/Å. Ce qui prédit probablement la stabilité de la structure.

Par contre, la déformation plane ne peut pas être due aux liaisons pendantes causées par les interactions entre les atomes de carbone et ceux de l'hydrogène, mais due aux dimensions importantes de l'atome de Fer avec ses 26 électrons. Les dimensions des atomes Ag [96] (47 électrons) et Au [97] (79 électrons) sont plus grand que celui du Fer. Malgré cette déformation, la structure Fe-AGNR reste stable : elle constitue une bonne structure de base pour un dispositif de détection de gaz. On remarque également que l'atome de Fe est positionné au-dessus du plan d'AGNR d'une distance de 1,78 Å, comparable aux résultats obtenus par Santos [95].

b. Propriétés électroniques

Energie de formation

$$E_f = E_{Fe-AGNR} - (E_{AGNR} + E_{Fe} - E_C) = 6,74 \text{ eV}$$

$$E_g(Fe) = 0,35 \text{ eV.}$$

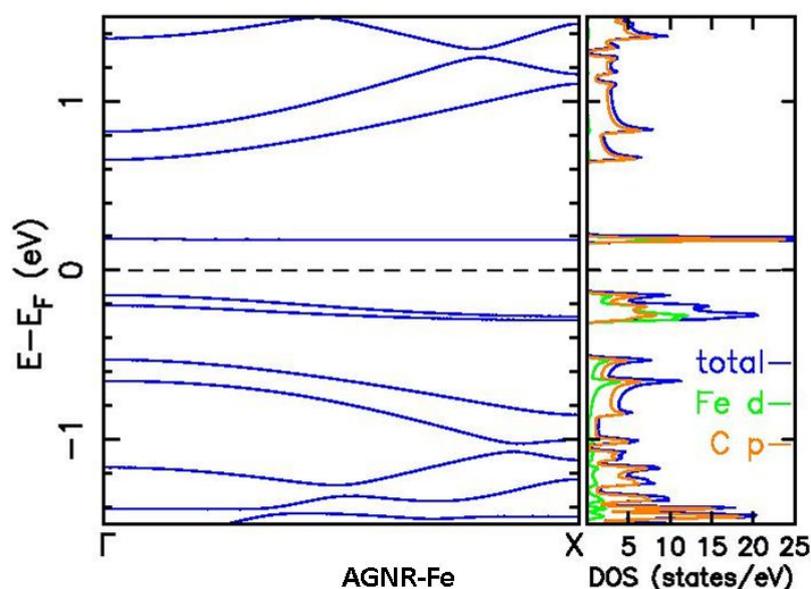


Figure 3.3 : Structure de bandes et densité d'état d'AGNR dopé en Fe.

Selon la figure 3.3, la structure de bande pour AGNR dopé en Fe montre un comportement semi-conducteur avec une énergie de gap de 0,35 eV. Les niveaux d non liés sont complètement remplis et apparaissent approximativement à 0,13 eV en dessous de l'énergie de Fermi (E_f) et les niveaux inoccupés sont supérieurs à 0,2 eV. Les cinq orbitales sont sensiblement occupées de la même manière. On observe aussi qu'il y a un transfert de charge, d'environ $0,33 e^-$ des orbitales d et 4s de l'atome Fe vers orbitales 2s et 2p de l'atome de carbone, conduisant à une forte liaison.

La densité d'état (DOS) est composée principalement d'états de type d résultant de l'hybridation entre les orbitales 3d de Fe et les orbitales sp du carbone. Il est très intéressant de noter que la structure Fe-AGNR, à cause des effets de spin up et de spin down sur la bande d'énergie, présente une caractéristique semi-conductrice [96]. Cette dernière, peut être un facteur positif pour le transfert de charges entre les électrodes.

Le dopage par substitution avec Fe conduit à des propriétés non magnétiques, à l'équilibre, qui est liée à l'hybridation spécifique métal-carbone. Néanmoins, en fonction du nombre d'atomes de Fe, les nanoruban de graphène de type armchair (AGNR) peuvent avoir des propriétés non magnétiques [104].

Berdiyrov et al [105] ont montré que les atomes du gaz de dioxyde de carbone (CO_2) sont plus attirés sur la surface de graphène dopée avec Fe par substitution que sur un graphène dopé en adsorption ou sur le graphène sain. En effet, il s'avère que les molécules de gaz ont tendance à se poser sur le défaut que sur les atomes de carbone. Une structure de GNR dopée avec un métal de transition est stable car la liaison entre l'atome de fer et les atomes de carbone est plus forte que celle entre carbone-carbone.

Dans sa conclusion, l'équipe de Berdiyrov a montré également qu'un système Fe-AGNR présente un meilleur transport électronique, ce qui rend le système plus sensible à l'attachement des molécules CO, NO, CO_2 et NO_2 .

Tableau 3.1 : paramètres de comparaison entre la structure AGNR-Pristine et Fe-AGNR

Dopant	Distance inter atomique $d_{\text{dopant-C}}$ (Å)	Moment magnétique (μ_B)	Energie Totale (eV)	Energie de gap (eV)
AGNR	1,43	00	-16447,834530	0,91
Fe-AGNR	1,77	00	-17064,582032	0,35

Vu les effets portés par le dopage sur les propriétés électroniques et structurale, parmi les deux structures AGNR-pristine, Fe-AGNR, c'est avec la dernière qu'on a construit la base du dispositif de détection de molécules de gaz.

3.4 Relaxation des structures Fe-AGNR adsorbant les molécules de gaz

3.4.1 Relaxation du système CO-Fe-AGNR

Afin de déterminer la position structurale relaxée la plus stable des cellules AGNR dopées en Fe adsorbant la molécule de monoxyde de carbone (CO-Fe-AGNR), on a modélisé quatre positions possibles (voir la figure 3.4). Pour ce faire, on compare l'énergie totale après la relaxation. Ensuite on détermine la plus stable.

Voici un tableau récapitulatif des énergies totales des différentes orientations de la molécule de monoxyde de carbone (CO) après la relaxation.

Tableau 3.2: *Energies totales, de Fermi et de gap énergétique, après la relaxation structurale, des structures CO-Fe-AGNR selon les orientations moléculaire des atomes de monoxyde de carbone.*

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

Les énergies totales des systèmes atomiques après relaxation sont très proches, sauf pour le cas D, qui est légèrement plus basse. Donc, elle représente la structure la plus stable. D'après les structures de bandes, le comportement après adsorption de la molécule du monoxyde de carbone est semi-conducteur. On remarque aussi que le système reste non polarisé pour tous les cas de figure.

La contribution du dopage est apparue seulement dans la zone de valence, sauf pour le cas D. Par contre, pour les atomes de carbone, l'influence sur la densité d'état est importante au niveau des deux zones : valence et conduction. Ceci est dû au nombre très réduit de défauts et au nombre important des atomes de C. On constate également qu'après le phénomène d'adsorption, le gap énergétique s'ouvre. Pour les trois premiers cas, l'apparition de cet état d'impureté dans la bande interdite dissocie les bandes de valence et de conduction. Ces bandes spécifiques qui apparaissent ne correspondent pas aux bandes natives de la structure de base Fe-AGNR. Donc, leur contribution au phénomène de transport peut être minimale ou inexistante.

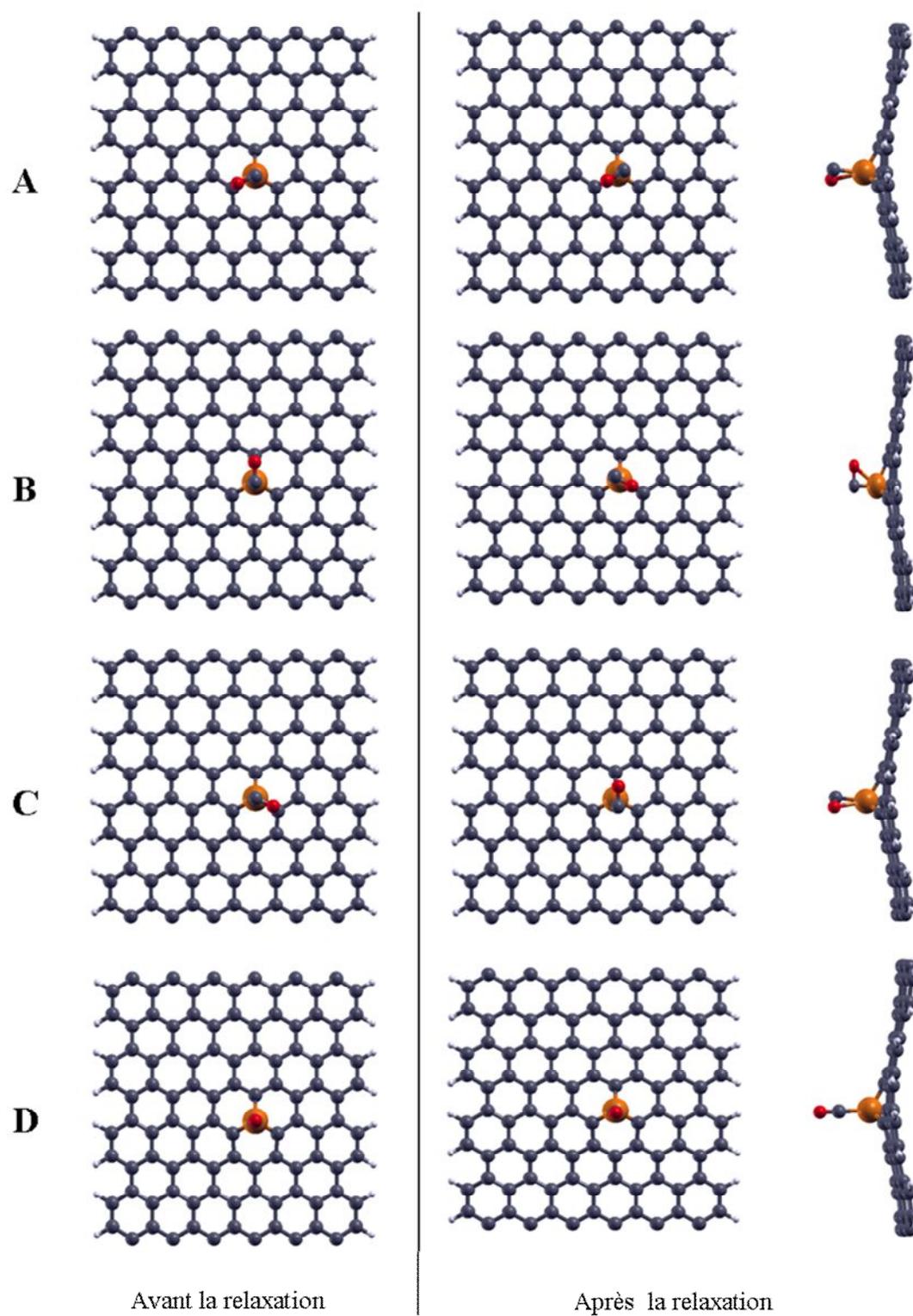
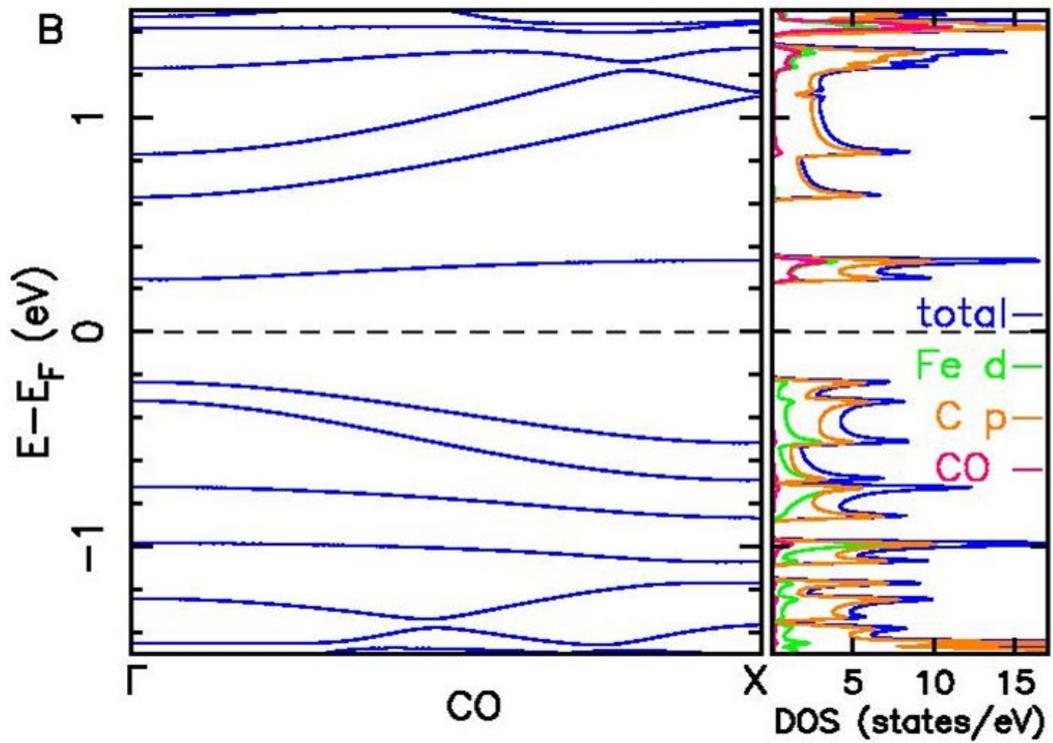
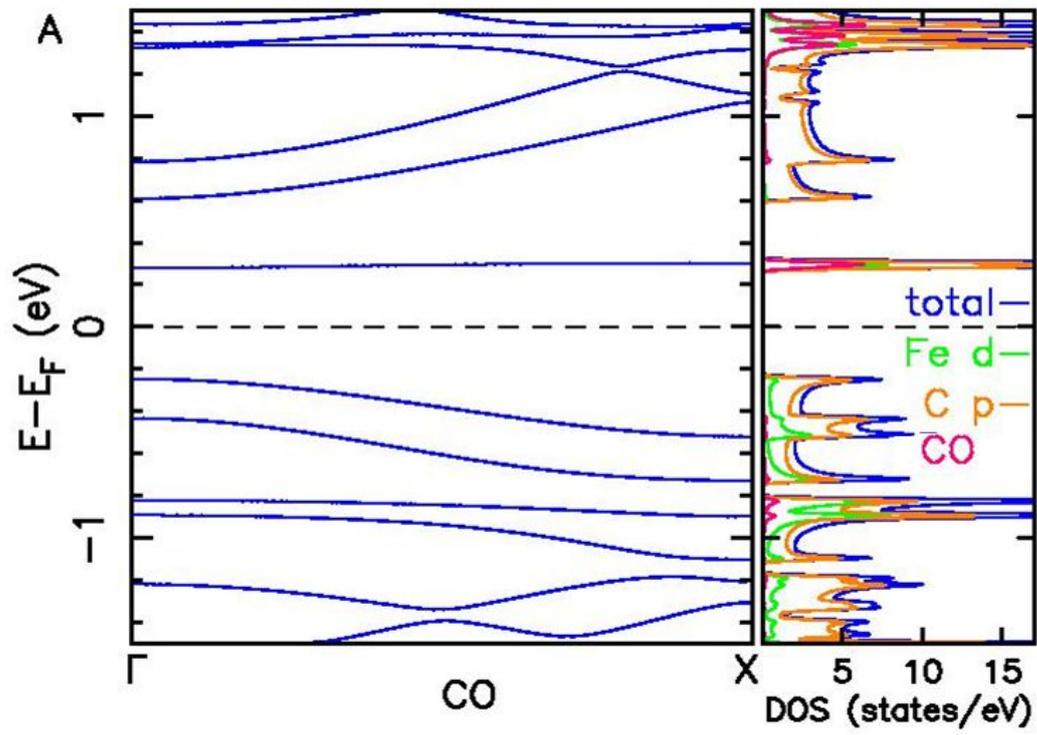


Figure 3. 4: Représentation géométrique des différentes positions de l'adsorption de la molécule CO avant et après la relaxation structurale.



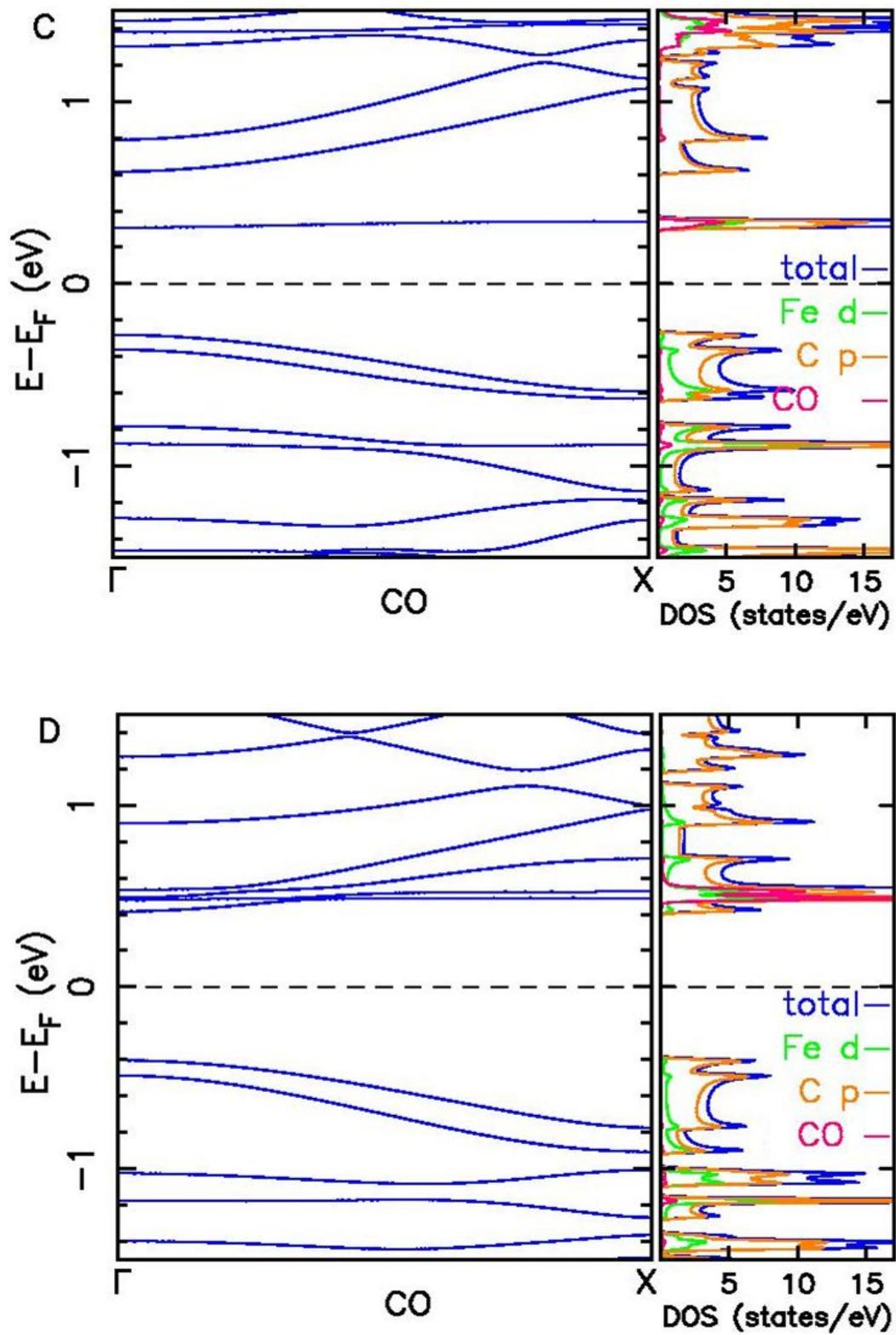


Figure 3.5 : structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure CO-Fe-AGNR

Pour le cas D où la molécule est orientée verticalement, le gap énergétique est de 0,8 eV après adsorption contre 0,91 eV avant. Mais l'état d'impureté s'est décalé plus haut. La densité d'état de la molécule de gaz se concentre autour de l'atome de Fe. Une hybridation liée aux structures de bande et à la densité d'état s'est formée au tour du défaut au-dessus de niveau de Fermi. La structure est stable en se basant sur toutes ses propriétés. On observe aussi des bandes presque non dispersées au bas de la bande de conduction. Pour ces bandes, le poids le plus significatif dans la DOS provient de la molécule CO et aussi une importante contribution de l'orbitale d de l'atome de Fe : elles correspondent réellement aux 3 bandes d'impuretés observées dans la structure Fe-AGNR de la **figure. 3.3**, qui sont décalés à une énergie plus élevée dans la BC lorsque la molécule de CO est adsorbée. Le cas D peut avoir une contribution au phénomène de transport dans le cadre du formalisme *Landauer*, qu'on va explorer dans le chapitre 4.

3.4.2 Relaxation du système CO₂-Fe-AGNR

Les figures 3.10 et 3.11 représentent respectivement les orientations moléculaires, les structures de bande, la DOS et la PDOS du système Fe-AGNR avec la molécule CO₂ adsorbées sur l'atome de Fe. Plus précisément, la PDOS correspond à la projection sur les orbitales d de l'atome Fe, la projection sur les orbitales p des atomes C et la projection de la molécule de CO₂.

Tableau 3.3 : Energies totales, de Fermi et gap énergétique, après relaxation structurale, des systèmes NO-Fe-AGNR selon les orientations molécules des atomes de dioxyde de carbone.

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

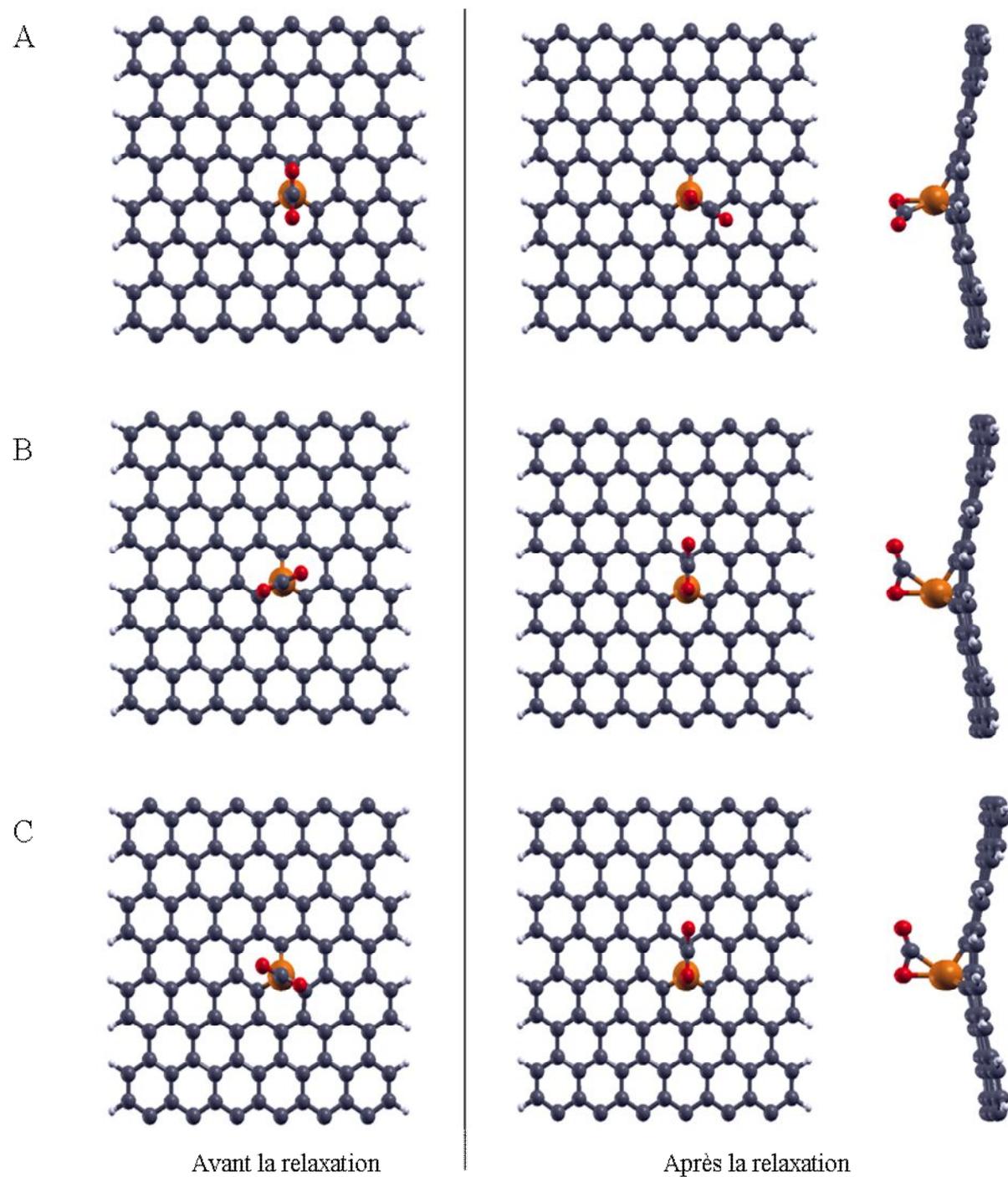
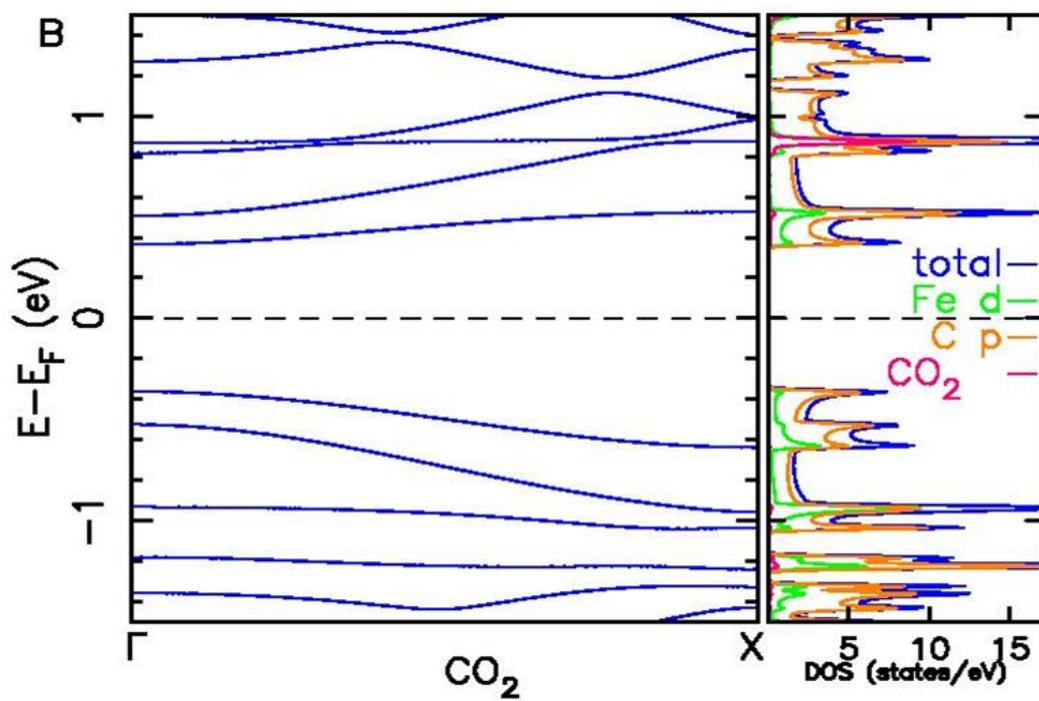
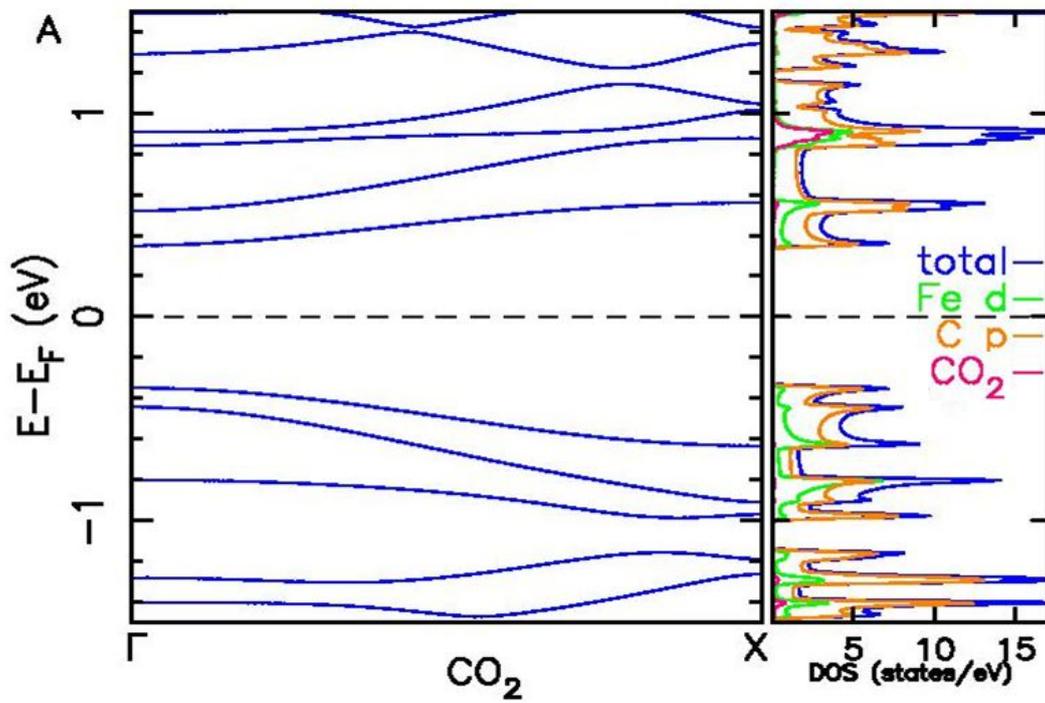


Figure 3. 6 : Représentation géométrique des différentes positions d'orientation moléculaires de CO_2 avant et après la relaxation structurale.

Propriétés électroniques



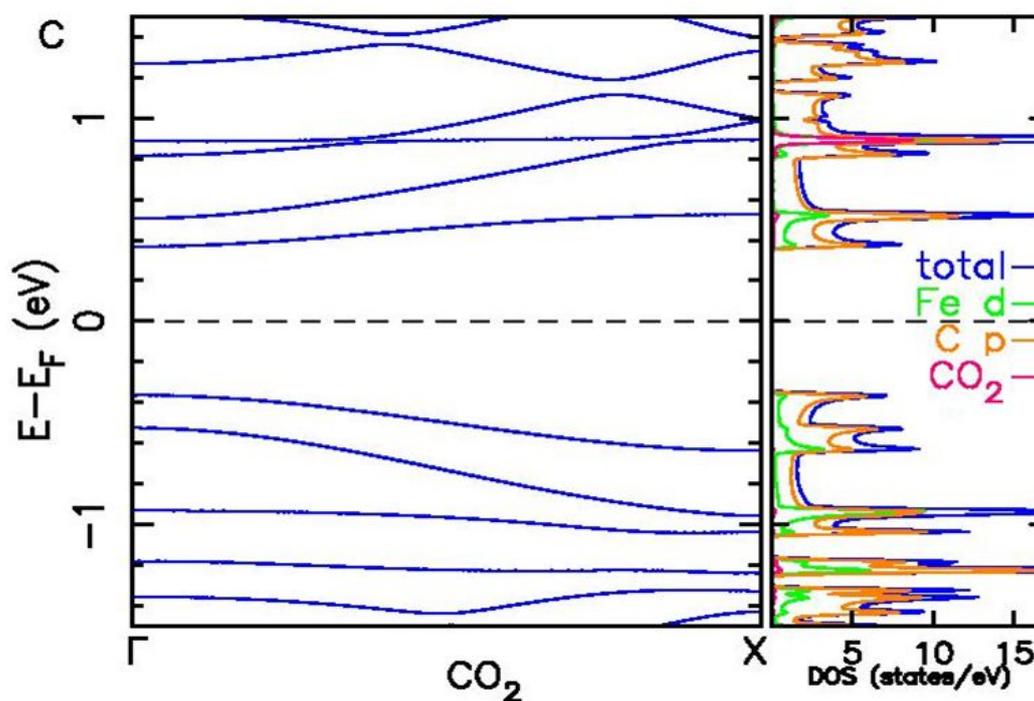


Figure 3.7 : structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure $\text{CO}_2\text{-Fe-AGNR}$

Le système $\text{CO}_2\text{-Fe-AGNR}$ n'est pas polarisé. Après relaxation, la molécule de CO_2 des structures B et C convergent vers la même position. On constate que même les structures de bande et la densité d'état sont identiques. L'énergie de gap est de 0,7 eV pour tous les deux cas. Mais avec son énergie la plus basse, la structure B représente la structure la plus stable.

On observe une bande avec un poids significatif dans la PDOS de l'atome de Fe dans la région de conduction. Contrairement au cas de la molécule de CO, cette bande n'implique pas la molécule de CO_2 . La bande d'impureté impliquant la molécule est observée à une énergie plus élevée dans la bande de conduction. Le sommet de la bande de valence n'est presque pas affecté par les molécules et il n'y a pas de bande d'impureté. Le poids de l'atome de Fe dans la PDOS et la DOS est un peu moins important par rapport au cas du système Fe-AGNR sans molécule de gaz. Pour mieux analyser la susceptibilité de la structure à détecter la molécule de dioxyde de carbone, on va étudier, dans le chapitre prochain, les propriétés du transport du système.

3.4.3 Relaxation du système NO-Fe-AGNR

La figure 3. 9 représente les structures de bandes et densité d'état (DOS et PDOS) du système NO-Fe-AGNR. Après l'adsorption des molécules de gaz, une polarisation est apparue dans tous les cas criant une dispersion dans la zone de conduction. On remarque que la contribution de l'atome de Fe est plus importante dans la zone de valence contrairement à la bande de conduction où elle est très timide. Un comportement semi-conducteur est trouvé pour les orientations A, B et C.

Dans le cas D, une bande, à moitié pleine, coupe le niveau de Fermi. Son comportement est donc métallique. Les deux spins sont pratiquement identiques, soit sur la structure de bande soit sur la densité d'état : c'est un système non polarisé. Un état non dispersif au-dessus du niveau de Fermi est très visible, représentant un état d'impureté pour les quatre orientations. On constate que dans les cas B, C et D, la contribution de l'atome de fer est seulement dans la zone de valence. L'influence de l'atome de fer sur les propriétés de conduction est inexistante sauf pour le cas A qui reste d'une influence minimale. La cause peut être attribuée au nombre très réduit des atomes de dopage. Mais, l'influence des atomes de carbone est très visible, soit dans la zone de valence ou celle de conduction. Deux bandes d'impureté non dispersives sont apparues sur le spin down dans le cas B. Pour le spin up, il n'y a qu'une seule bande. On remarque aussi, plus on s'éloigne du défaut, la densité d'état de NO diminue.

Le cas C, avec une énergie de - 177688,548 eV, représentant l'énergie la plus basse est donc la structure la plus stable. Après l'adsorption de la molécule de monoxyde de carbone, un phénomène de polarisation apparaît en dissociant les bandes : la bande associée à l'impureté est décalée vers le haut, dans la zone de conduction. Les bandes passantes se rétrécissent : $E_g(\text{directe}) = 0,2 \text{ eV}$ et $E_g(\text{indirecte}) = 0,1 \text{ eV}$. La contribution de la molécule à la densité d'état est légère sauf autour du défaut.

Tableau 3.4: Energies totales, de Fermi et le gap énergétique, après relaxation structurale, des structures NO-Fe-AGNR, selon les orientations moléculaires.

Orientation de NO	Energie totale (eV)	Energie de Fermi (eV)	Energie du gap (eV)	
			Up	Down
A	- 177688,199	- 3, 706	0,5	0,37
B	- 177688,507	- 3, 740	0,7	0,2
C	- 177688,548	- 3, 672	0,7	0,37
D	- 177688, 466	- 3, 705	0	0

Parmi ces quatre structures, celle de la figure 3.11. C est la plus stable.

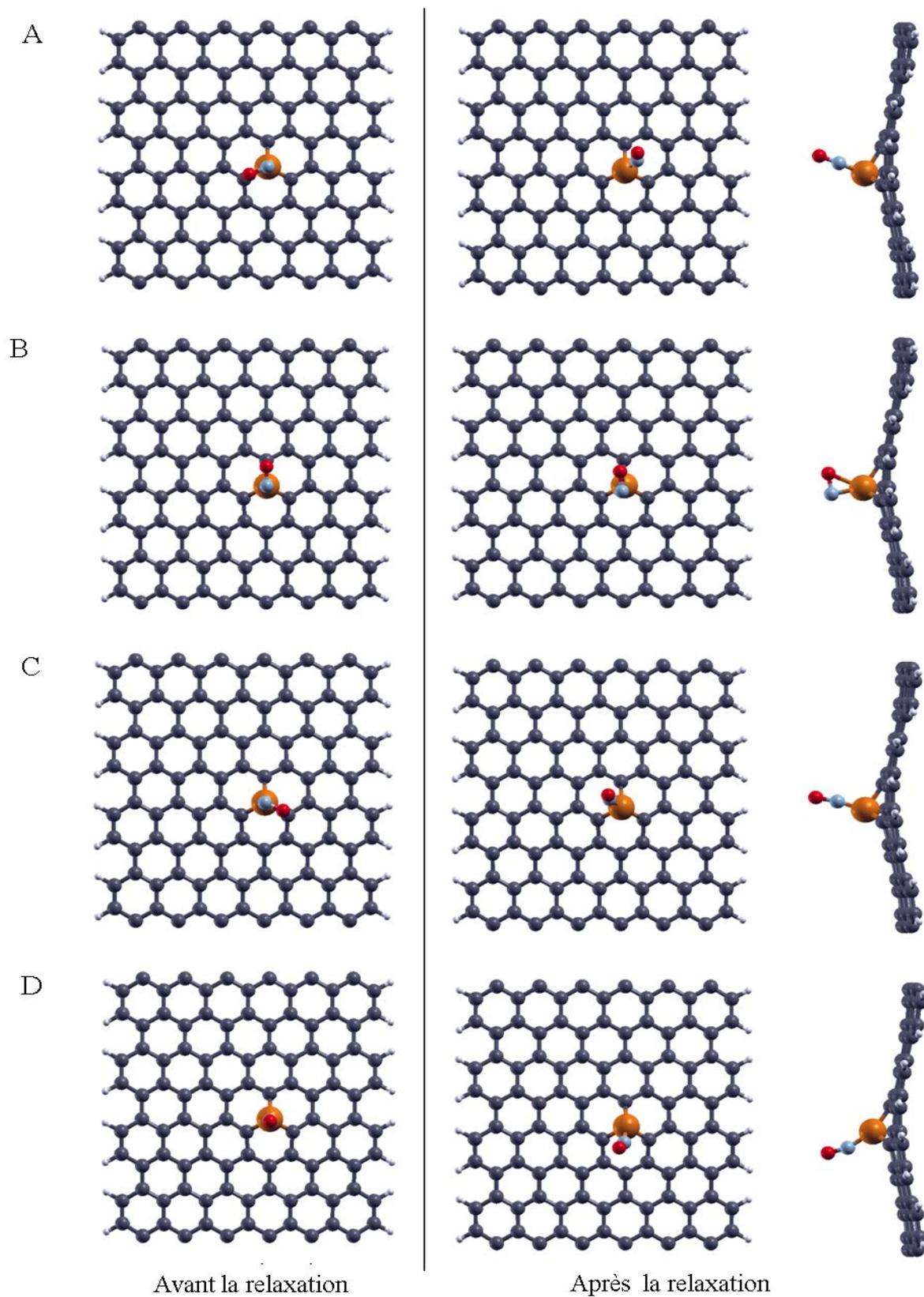
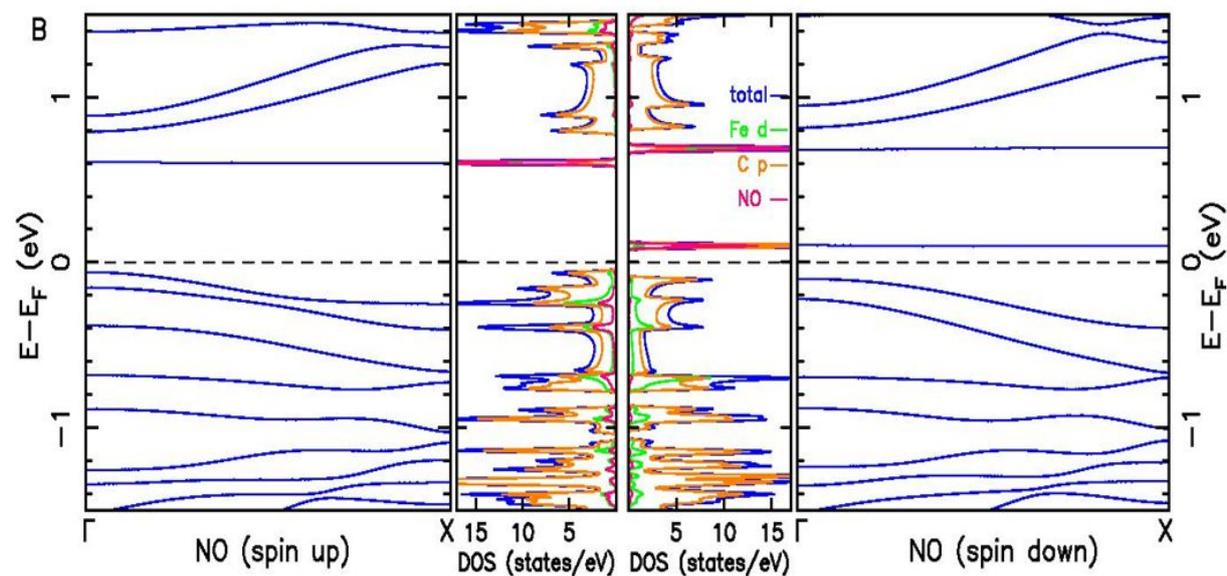
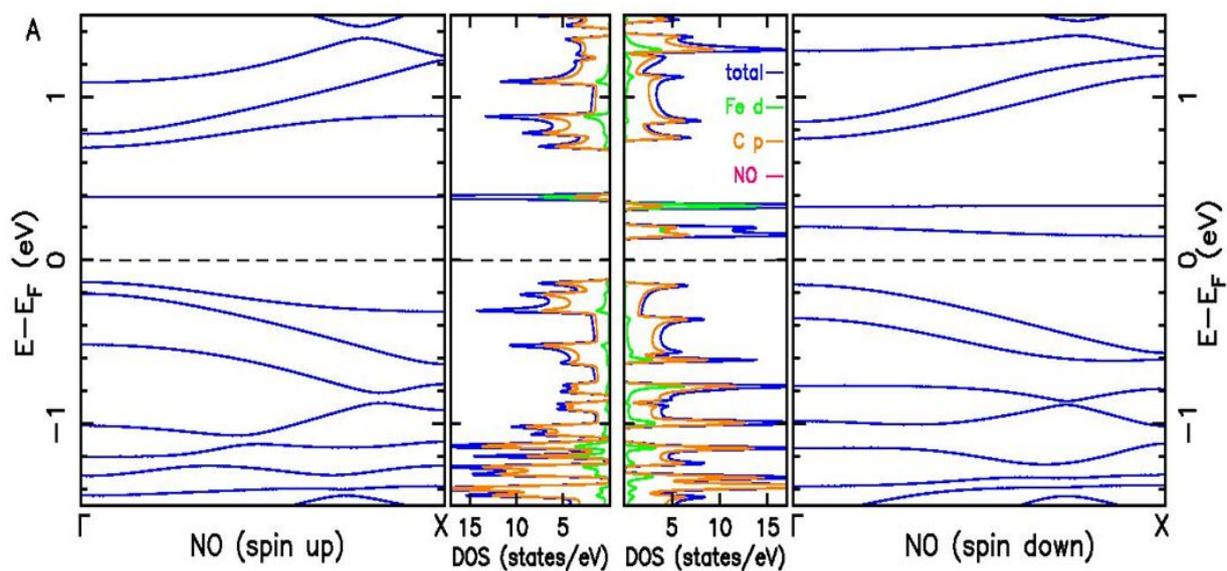


Figure 3. 8: Représentation géométrique des différentes orientations moléculaire de NO avant et après la relaxation structurale.



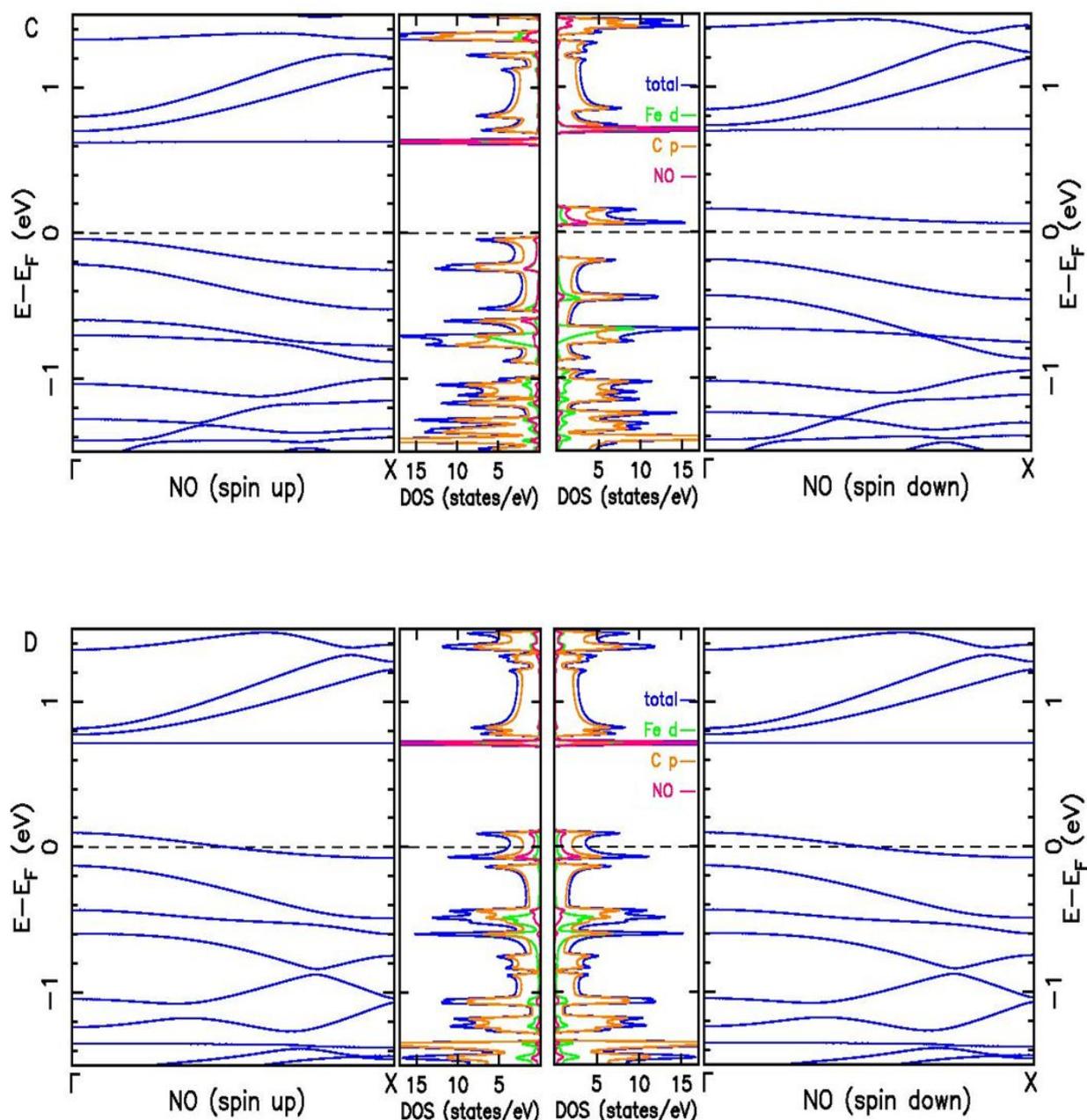


Figure 3.9 : structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure NO-Fe-AGNR, pour les différentes orientations structurales.

Sachant que l'énergie thermique à la température ambiante d'une particule à trois degrés de liberté est : $E_{th} = 3/2 K_B T = 38,77 \text{ meV}$. On constate l'existence d'un niveau de valence (qui peut jouer un rôle de donneur) et un autre de conduction (comme rôle d'accepteur) proche du niveau de Fermi avec une énergie de gap de 100 meV qui est presque de même ordre de grandeur que E_{th} . Éventuellement, il est possible qu'il soit un semi-conducteur dopé P, comme le cas de Si dopé N ou P.

3.2.4 Relaxation du système NO_2 -Fe-AGNR

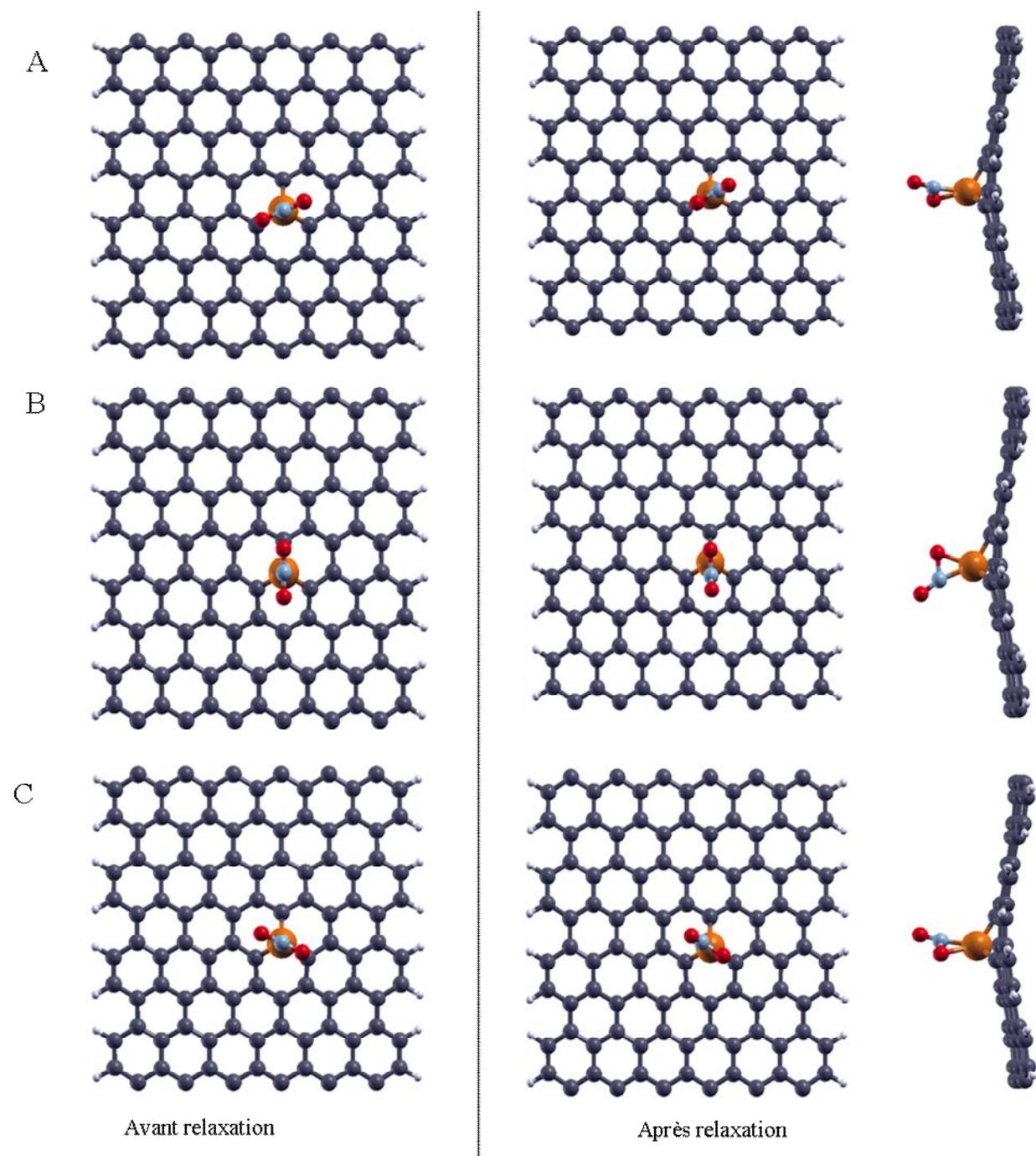


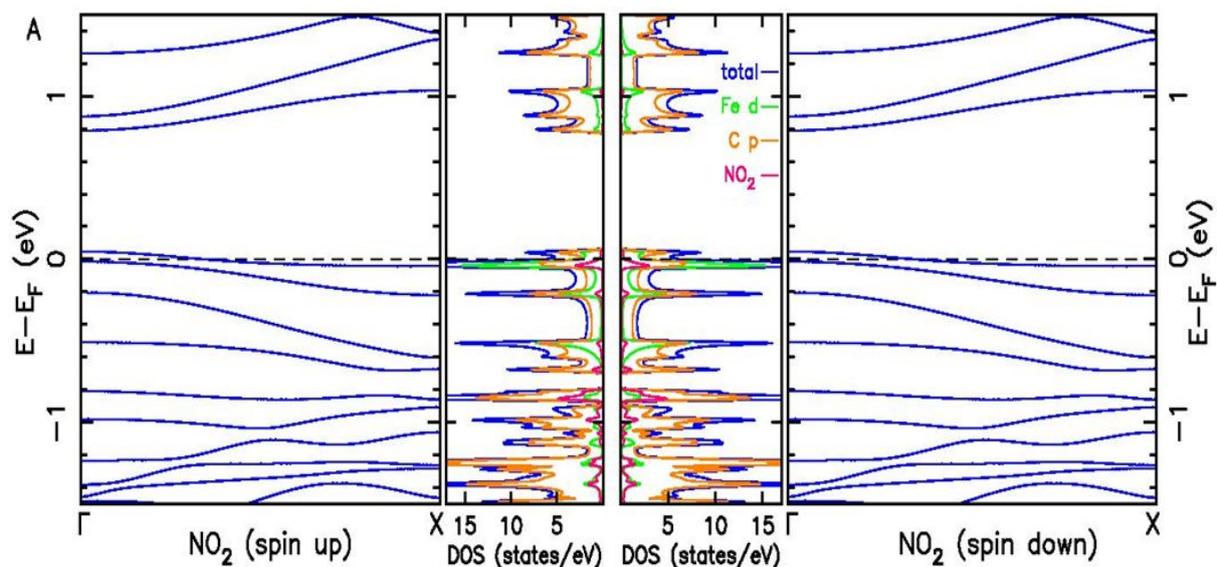
Figure 3. 10: Représentation géométrique des différentes orientations de NO_2 avant et après la relaxation structurale.

Tableau 3.5 : Energies totales, de Fermi et de gap, après relaxation structurale, des structures $\text{NO}_2\text{-Fe-AGNR}$, selon les orientations moléculaires.

Orientation de NO_2	Energie Totale (eV)	Energie de Fermi (eV)	Energie de gap (eV)	
			Up	Down
A	-18201,825	-3, 894	0	0
B	-18202,085	-3, 762	0,7	0,4
C	-18202,085	-3, 767	0,7	0,3

Après relaxation, les structures B et C ont presque les mêmes orientations structurales avec les mêmes énergies (une différence très légère) (Voir le tableau 3.5). Avec une énergie de -18202,085 eV, la structure B est considérée comme la plus stable.

La PDOS correspond à la projection des orbitales d de l'atome de Fer et les orbitales p des atomes de carbone. Pour les trois cas, les systèmes ont un comportement semi-conducteur. Comme la molécule NO, celle de NO_2 , un phénomène de polarisation de spin est apparu juste après l'adsorption, pourtant, le système Fe-AGNR est non polarisé. On constate que la polarisation se produit aux alentours du défaut. Cette polarisation de spin observée peut avoir un effet sur les propriétés électroniques pour les deux spins.



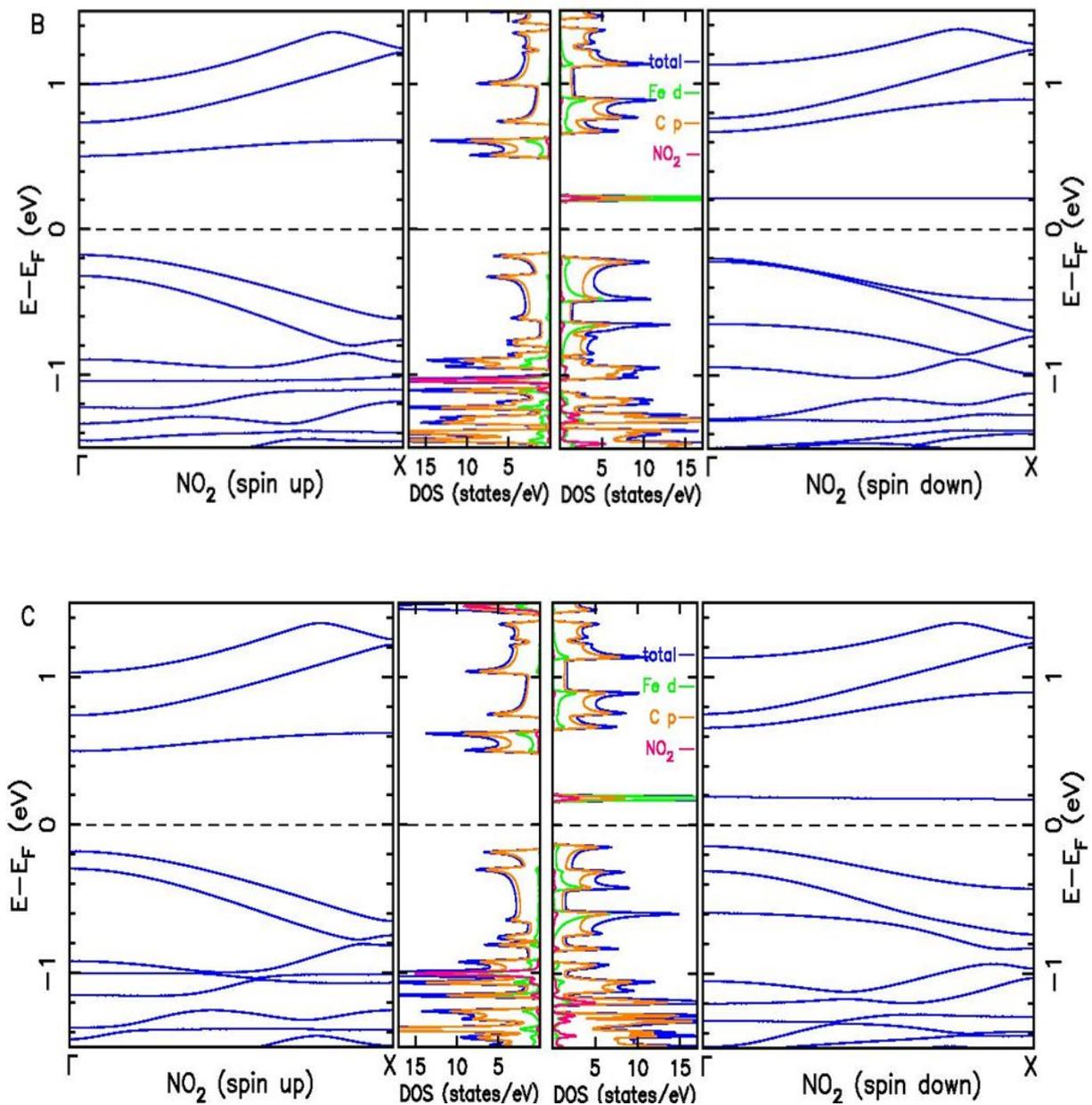


Figure 3.11 : structure de bandes et densité d'état (DOS) de la structure $\text{NO}_2\text{-Fe-AGNR}$, pour les différentes orientations

Dans le cas A, où l'orientation de la molécule est suivant les bords libres (sans passivation), on remarque qu'il y a pas de polarisation de spin. Quoique moins dispersive, la densité d'état de NO_2 est très minime dans zone de valence et inexistante dans la zone de conduction. Il y a aussi apparition d'une bande à moitié remplie, qui coupe le niveau de Fermi, correspondant à la bande d'impureté avec un comportement métallique lié à cette bande. Sur les courbes de la densité d'état, on constate aussi que la contribution de l'atome de Fe s'étale sur les deux bandes, mais elle est plus importante dans la zone de valence et surtout à la limite du niveau

de Fermi. L'influence des atomes de carbone est également remarquable. Mais, après l'adsorption de la molécule NO_2 , la densité d'état devient très faible.

Les cas B et C, sont dispersives et presque identiques, avec une différence d'énergie $\Delta E = 260 \text{ meV}$. Parmi les trois cas d'orientation ayant l'énergie la plus basse, la structure B est la plus stable. La contribution de l'atome de Fe et des atomes de carbone est importante pour les différents cas d'orientation moléculaires. Sur les courbes B et C, il y a apparition d'une bande d'impureté importante pour le spin « *down* ». Cette apparition peut être due à l'orientation de la molécule vers les bords passivés où les atomes d'oxygène peuvent avoir des liaisons avec les atomes d'hydrogène. Les contributions des atomes de fer et de carbone sont remarquables sur les deux zones. Des bandes spécifiques apparaissent également sur les courbes B et C, soit au-dessus du niveau de Fermi pour le spin *down* ou en dessous pour le spin *up*. Même si elles présentent une légère dispersion, n'ont aucune correspondance avec les bandes natives d'AGNR. Donc, leur contribution au phénomène de transport peut être minimale ou inexistant dans le cadre du formalisme *Landauer*.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, on a étudié et analysé les propriétés structurales et électroniques des systèmes susceptibles de détecter les petites molécules de gaz toxiques. On a justement exploré l'effet du dopage par substitution, avec un métal de transition, d'une structure nanorubon de type armchair passivée aux bords. L'influence du dopage sur les propriétés de la structure de base est visible. Après le dopage, le système Fe-AGNR reste non polarisé. Mais, après adsorption des molécules de gaz NO et NO₂, le système Fe-AGNR devient polarisé. Par contre, l'adsorption des molécules CO et CO₂ n'a pas polarisé la structure. Il a été constaté que l'adsorption de molécules de gaz toxiques comme CO, NO, CO₂ ou NO₂ est plus stable sur Fe plutôt que sur AGNR-pristine.

En répertoriant les énergies de tous les systèmes, on a sélectionné les plus stables afin d'étudier les propriétés du transport. Vu la stabilité de la structure Fe-AGNR, les résultats expérimentaux obtenus dans des applications industrielles et la disponibilité du métal, on a opté pour la structure sous citée comme système de base pour une modélisation d'un dispositif de détection de gaz toxiques.

Dans le prochain chapitre, on va étudier les propriétés de transport, en l'occurrence, la variation de la transmittance et de la conductance.

Chapitre 4

Propriétés de transport électronique de l'adsorption des molécules de gaz sur un plan Fe-AGNR

4.1 Introduction

Parmi les métaux de transition, le Fe a attiré une grande attention [106]. En effet, il est montré que les nanorubans de graphène sont plus sensibles à l'adsorption de la molécule de CO₂, quand ils sont dopés avec Fe, en substitution, plutôt qu'en adsorption [105]. De plus, il a été montré que le système Fe-AGNR présente une sensibilité élevée à la molécule NO [107]. Le dopage par substitution avec Fe du graphène nanoruban de type armchair (AGNR) conduit à des propriétés non magnétiques à l'équilibre, qui est liée à l'hybridation spécifique métal-carbone [95]. Cela rend le dopage en Fe du graphène un bon candidat pour la conception d'un capteur de gaz, comparé à d'autres matériaux [108].

Dans cette partie, on va étudier les effets de l'adsorption des molécules de gaz CO, CO₂, NO et NO₂ sur une structure plane à base de graphène. Des structures optimisées, densités d'état (DOS), densités d'état projetée (PDOS) sont présentées pour les différents cas de figures. Afin de confirmer les analyses, on tracera également les courbes de la densité d'état locale (LDOS). Pour étudier le transport électronique de Fe-AGNRs lors de l'adsorption d'une molécule de gaz, on explore les phénomènes de la transmission et de la conductance électronique. Dans cette analyse, on a utilisé la DFT dans la combinaison avec le formalisme de la fonction de Green non-équilibrée [109,110]. Les structures considérées consistent à fabriquer deux électrodes car ce type de structures combine la grande mobilité des dispositifs d'électrodes en graphène [99].

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

4.2 Données théoriques du calcul

Les résultats présentés dans ce travail sont basés sur les premiers principes de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) en utilisant la technique *ab initio* avec le programme de calcul SIESTA. Tous les calculs sont effectués dans l'approximation du gradient généralisée (GGA) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof. On a utilisé le pseudopotentiel relativiste à norme non conservée proposé par Trouillier-Martin et une base à double polarisation zêta (DZP) pour tous les types d'atomes. L'énergie de coupure de la grille dans l'espace réel utilisée pour la densité électronique est de 400 Ry. Une valeur plus convenable à atteindre un seuil de force de l'ordre de 10^{-2} eV/Å pour les relaxations atomiques. Une zone de Brillouin échantillonnée avec un point k centré de la grille $1 \times 16 \times 1$ est utilisée pour les calculs.

4.2.1 Construction des électrodes

Avant de simuler les propriétés de transport du système, on doit construire des électrodes. Pour concevoir ces dernières, on prolonge le dispositif de façon périodique à deux cellules, une à gauche et l'autre à droite. Cela nous permet d'un côté, de diminuer les ondulations et de l'autre côté de pouvoir construire ces électrodes sur les deux cotés sans que celles-ci influencent le dopant et l'absorption des molécules de gaz. Ensuite, on relaxe la nouvelle structure de 300 atomes. Dans notre cas, on prend une seule rangée de cellule et nous étudions la transmission électronique en fonction de l'énergie ainsi que la densité d'état du système.

4.2.2 Formule de Landauer

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

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

$$I_{\text{moy}} = \frac{2e}{h} TeV \quad (4.1)$$

Où V est la tension appliquée entre les deux électrodes.

À la température nulle, le courant électrique prend la forme suivante :

$$I = \frac{-2e}{h} \int_{\mu_1}^{\mu_2} T(E) dE \quad (4.2)$$

Où $\mu_1 = \varepsilon_F - eV_1$

$\mu_2 = \varepsilon_F - eV_2$

Pour une faible tension appliquée, on obtient la conductance sous la forme: $G = \frac{I}{V_1 - V_2}$

$$G = \frac{-2e^2}{h} \int_0^{\infty} T(E) \left(\frac{df}{dE} \right) dE \quad (4.3)$$

A basse température et en dérivant l'équation (4.1) par rapport à la tension, on obtient la conductance du système :

$$G = \frac{2e^2}{h} T \quad (4.4)$$

Cette relation est connue sous le nom de formule de Landauer. Un quantum de conductance $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ peut ainsi être isolé. Cette relation peut être généralisée à plusieurs électrodes de conduction.

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

4.3 Propriétés atomiques et structurales

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

La structure de base correspond à une cellule de graphène nanoruban composée de 120 atomes, passivée avec de l'hydrogène. Cette structure est dopée au milieu, par substitution d'un atome de carbone par celui de Fe. L'adsorption de molécules de gaz toxiques comme CO, NO, CO₂ ou NO₂ est plus stable sur l'atome de Fe plutôt que sur atomes de carbone constituant l'AGNR [107,108]. La distance moyenne entre Fe et les atomes de carbone les plus proches d'AGNR est de 1,80 Å et la distance entre les atomes de Fe et le plan du graphène est de 1,68 Å, comme il a été trouvé dans **Référence 111**. L'énergie de formation du Fe-AGNR obtenue est égale à 6,74 eV. Cette valeur, proche de 7,5 eV déjà trouvée, est en bon accord avec l'étude précédente déjà publiée [108]. Comme il sera décrit dans la section suivante, l'atome de Fe en substitution, modifie les propriétés électroniques et il s'est avéré plus sensible à l'adsorption des molécules de gaz [77, 99,108, 112].

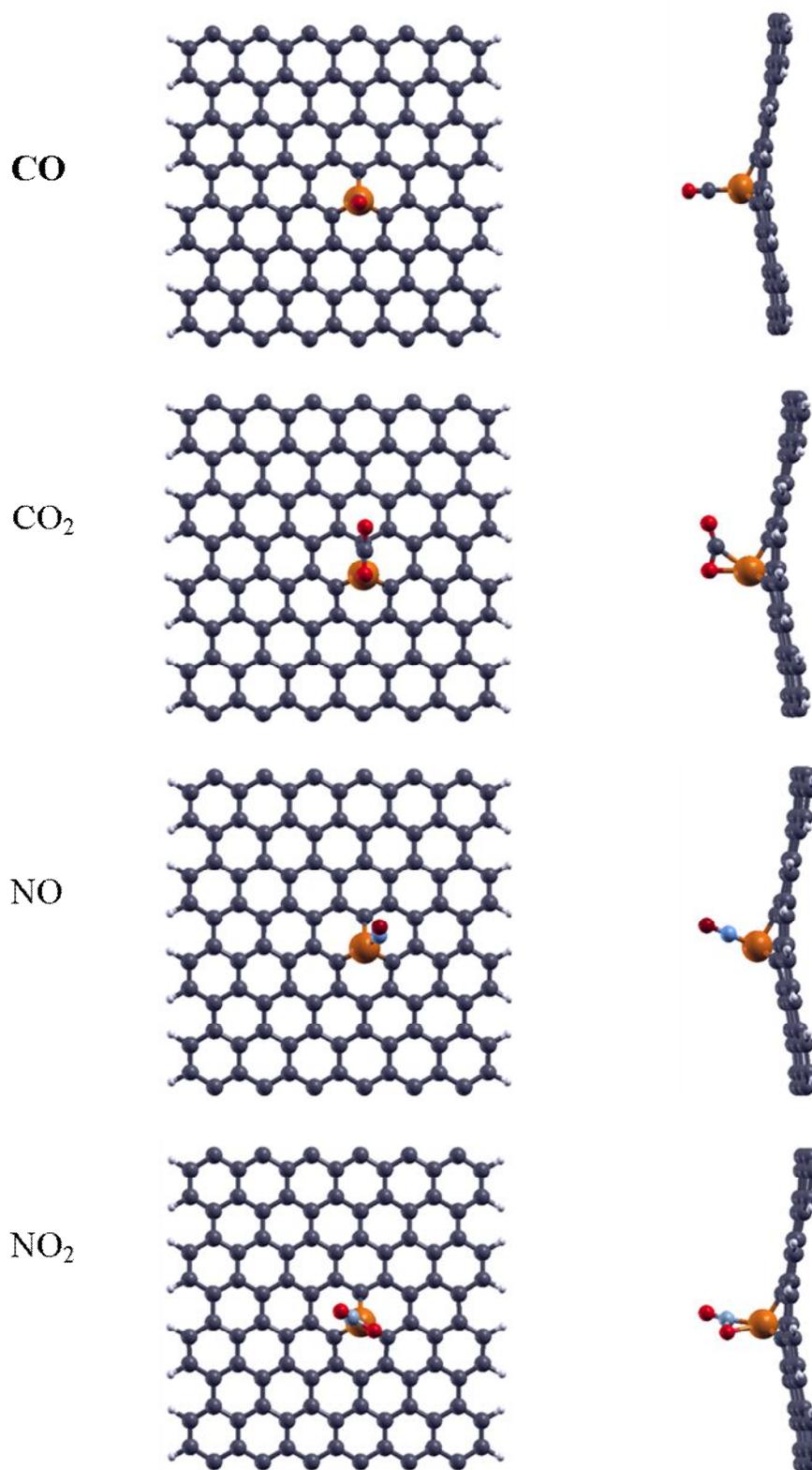


Figure 4.1: Représentation moléculaire des molécules de gaz CO, CO₂, NO et NO₂ adsorbées sur la surface plane du système Fe-AGNR.

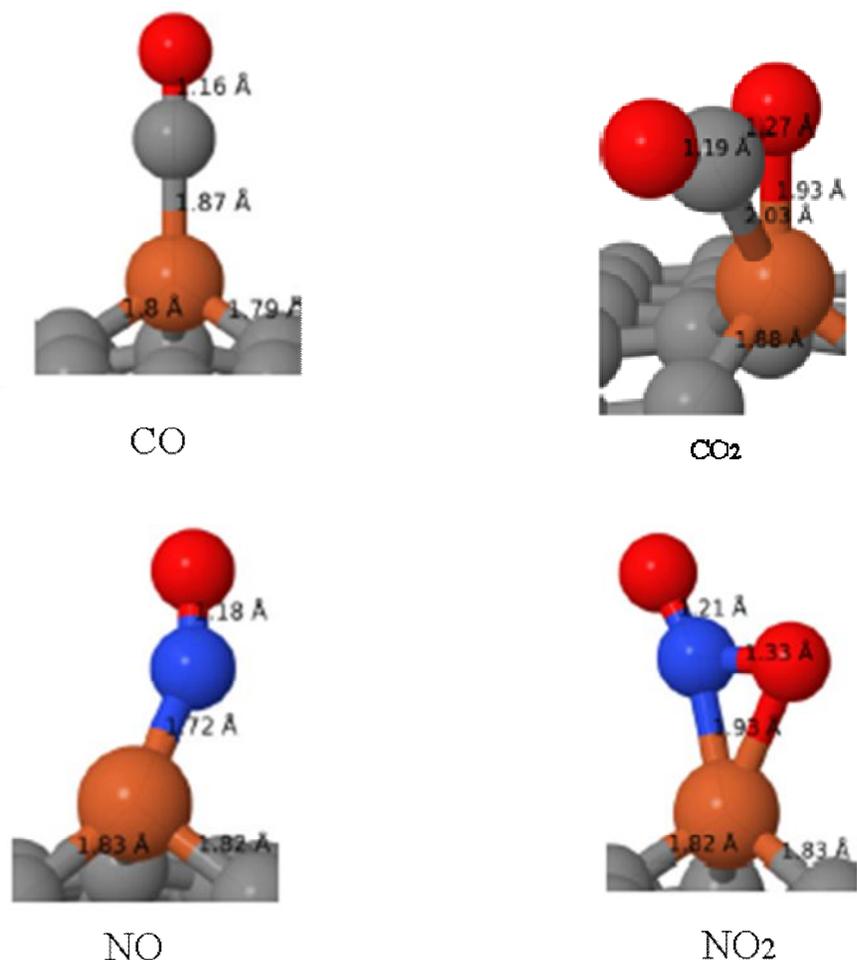


Figure 4.2: Représentation des orientations moléculaires des molécules de gaz avec les distances atomiques.

Sur la figure 4.2, on représente les longueurs des liaisons interatomiques des molécules CO, CO₂, NO et NO₂ déposées sur l'atome de Fe. Les dimensions totales par rapport au plan du graphène sont : $x = 35 \text{ \AA}$, $y = 17,04 \text{ \AA}$ et $z = 25 \text{ \AA}$

4.4 Propriétés électroniques

Les énergies d'adsorption (calculées avec l'équation 3.2) pour les quatre molécules de gaz CO, CO₂, NO et NO₂ sont respectivement : -2,4 eV, -1,3 eV, -3,1 eV et -3,0 eV. La valeur trouvée pour CO₂ est conforme à -1,0 eV mesurée dans la Réf. 105. Comparativement à l'adsorption directe sur graphène (sans dopant), on constate qu'elle est plus stable lorsque les molécules sont adsorbées au sommet de l'atome de Fe. En effet, dans la Réf. 113, ils ont trouvé les énergies de l'adsorption suivantes : $E_{ad}(\text{CO}) = 1,34 \text{ eV}$, $E_{ad}(\text{CO}_2) = -0,31 \text{ eV}$,

$E_{ad}(\text{NO}) = -2,29 \text{ eV}$ et $E_{ad}(\text{NO}_2) = -2,70 \text{ eV}$. Une observation similaire a été faite pour le formaldéhyde sur graphène dopé Fe [99]. L'énergie de formation de l'atome de fer est de 6,74 eV, la structure de Fe-AGNR reste stable est sensible à la détection des molécules de gaz citées précédemment.

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

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

Molécules	CO-Fe-AGNR	CO ₂ -Fe-AGNR	NO-Fe-AGNR	NO ₂ -Fe-AGNR
E_{adsorption} (eV)	-2,39625	-1,31084	-3,07701	-3,00337
E_{totale} (eV)	-17654,822	-18089,727	-17768,548	-18202,085
E_{Fermi} (eV)	-3.401	-3.470	-3.672	-3.762
Polarisation de spin	Non	Non	Oui	Oui

La figure 4.3 présente la structure de bandes, la densité d'états (DOS) et la densité d'états projetée (PDOS) d'AGNR-pristine (sans défaut) et de Fe-AGNR. La PDOS est donnée pour les orbitales prédominantes, c'est-à-dire les orbitales d de l'atome de fer et les orbitales p de carbone. Pour Fe-AGNR, nous n'observons aucune polarisation de spin contrairement à d'autres dopants déjà étudiés comme Ag [99] ou Au [97]. Le nanoruban de graphène de type armchair, considéré dans notre travail, a un comportement semi-conducteur avec un gap énergétique d'environ 0,91 eV. Lorsqu'un atome de carbone est remplacé par un atome de Fe, la bande interdite chute à 0,36 eV. Cependant, cet écart énergétique est dû à l'apparition de 3 bandes à faible dispersion juste en dessous et au-dessus du niveau de Fermi. Ces bandes peuvent être considérées comme des bandes d'impuretés, c'est-à-dire des bandes induites par le dopant étant donné que la PDOS des orbitales d de Fe présentent clairement un poids prédominant. Cela suggère une localisation des états propres correspondants. Il convient de noter que ces bandes ne sont pas impliquées dans le transport et ne conduisent pas à des canaux de conduction lorsqu'on considère un atome de Fe isolé dans le formalisme de Landauer.

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

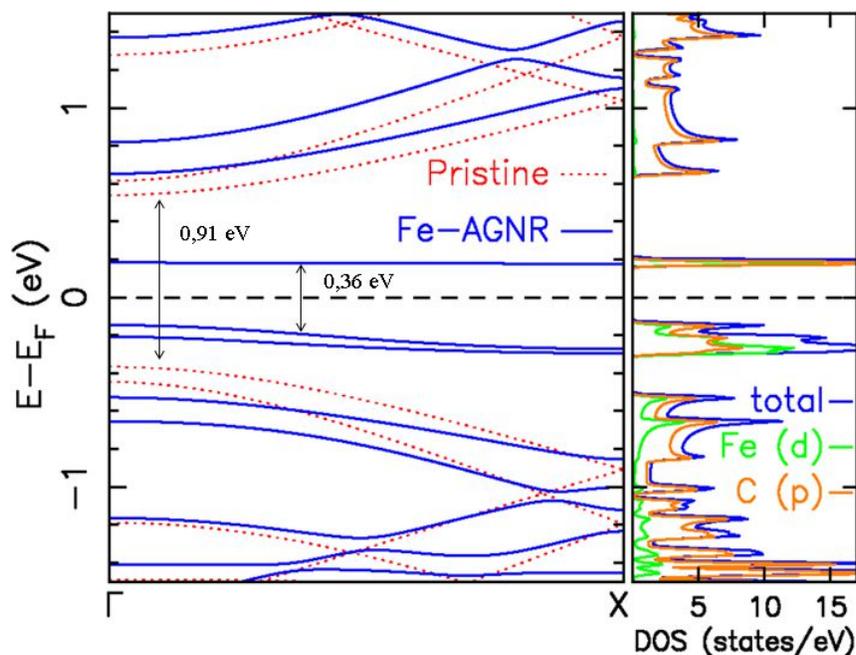


Figure 4. 3 : à gauche : structures de bandes pour AGNR-pristine (pointillés rouges) et Fe-AGNR (lignes bleues). A droite : DOS et PDOS de Fe-AGNR. La PDOS est donnée à l'orbitale d de l'atome Fe et l'orbitale p de C.

Dans la région de valence, le même comportement est observé pour les bandes inférieures à l'énergie $-0,4$ eV, qui sont équivalentes à celles observées pour AGNR-pristine. Cependant, un poids significatif de l'atome de Fe apparaît dans la PDOS comme dans la DOS. Ceci est lié à une grande hybridation entre l'atome de Fe et les atomes de carbone voisins, avec une liaison forte, impliquant les orbitales 3d et 4s de Fe et les orbitales 2s et 2p des atomes de carbone [113, 114].

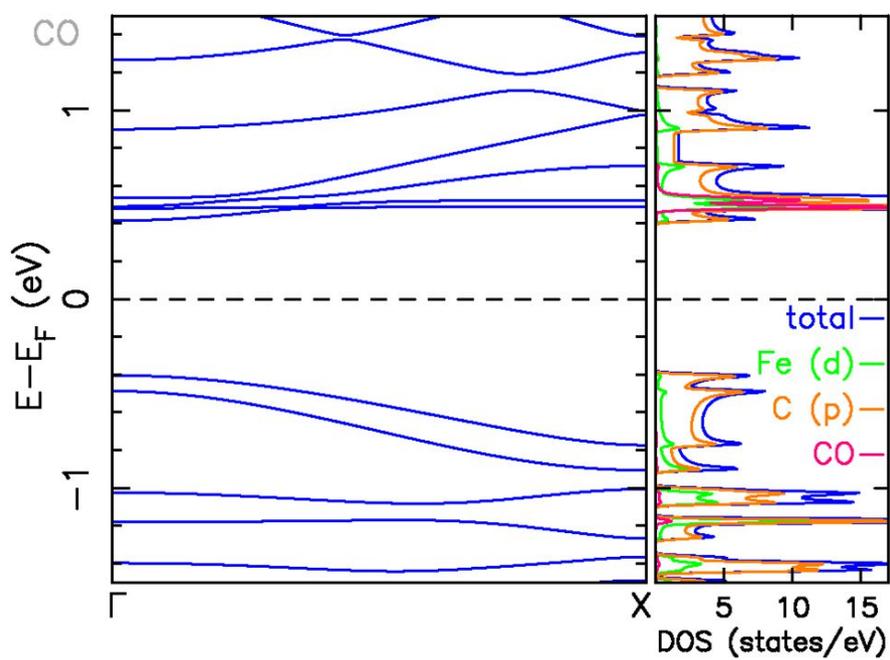


Figure 4. 4 : structure de bandes et DOS pour CO-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et CO

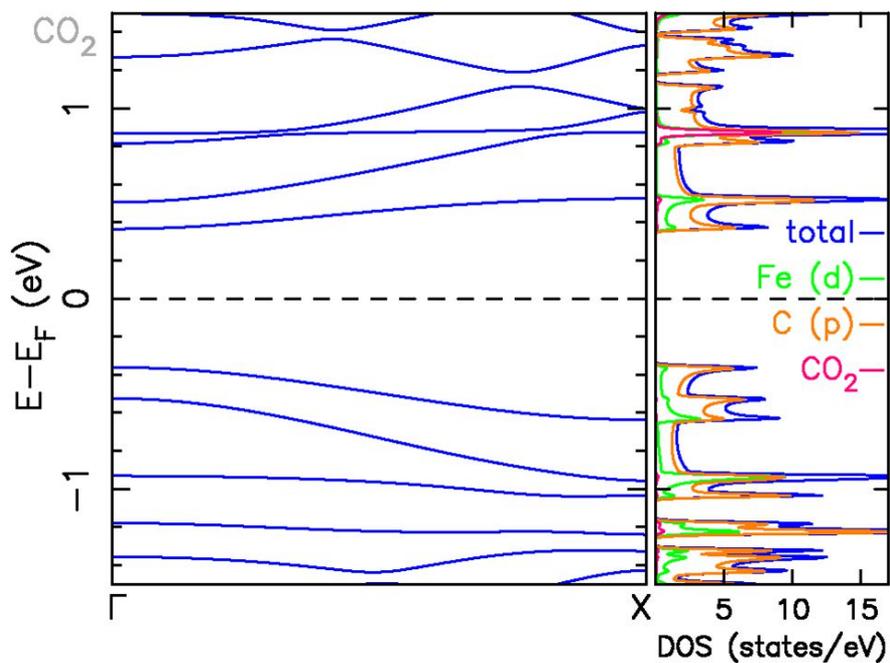


Figure 4. 5 : structure de bandes et DOS pour CO₂-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et CO₂

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

Pour la molécule mono-oxyde de carbone, CO, on observe des bandes presque non dispersées en bas de la bande de conduction. Pour ces bandes, le poids le plus significatif dans la DOS provient de la molécule de CO et aussi une importante contribution de l'orbitale d de l'atome de Fe. Ces bandes correspondent réellement aux trois bandes d'impuretés observées sur les courbes de la structure de Fe-AGNR, dans **Figure. 4.3**, décalés à une énergie plus élevée dans la CB lorsque la molécule de CO est adsorbée.

Pour la molécule CO₂, représentée par figure 4.4, on observe également une bande avec un poids significatif dans la PDOS de l'atome de Fe dans la région de conduction. Contrairement au cas de la molécule de CO, cette bande n'implique pas la molécule de CO₂. La bande d'impureté impliquant la molécule est observée à une énergie plus élevée dans la bande de conduction. Le sommet de bande de valence n'est presque pas affecté par les molécules et il n'y a pas de bande d'impureté. Le poids de l'atome de Fe dans la PDOS et la DOS est un peu moins important par rapport au cas du système Fe-AGNR, c-a-d. sans molécules de gaz.

Pour les molécules NO et NO₂, on observe un spin de polarisation des systèmes NO-Fe-AGNR et NO₂-Fe-AGNR. C'est une conséquence directe du nombre pair d'électrons de ces molécules. Les structures de bande (pour les deux spins), la DOS et la PDOS sont représentés sur les figures 4, 6 et 7. La polarisation de spin observée a un effet relativement important sur les propriétés électroniques avec une différenciation notable entre les 2 spins. Pour la molécule de mono-oxyde d'azote, NO, une bande d'impureté avec un poids prédominant de la molécule dans la DOS est observée en bas de la bande de conduction pour les deux spins, avec une énergie légèrement différente. On peut également remarquer une bande spécifique juste au-dessus du niveau de Fermi pour le spin down et une autre juste en dessous pour le spin up. Ces bandes, même si elles présentent une légère dispersion, n'ont aucune correspondance avec les bandes natives d'AGNR. Pour cette raison, nous n'attendons pas à une contribution de ces bandes au transport dans le cadre du formalisme Landauer.

Pour la molécule de di-oxyde d'azote, NO₂, une bande d'impureté isolée est observée pour le spin down avec une influence importante de l'atome de Fe dans la DOS. Comme mentionné

précédemment, ce type de bande, avec une valeur d'énergie se situant dans l'énergie du gap de l'AGNR-pristine, ne peut avoir aucune implication dans le phénomène de transport. A l'inverse du NO, aucune bande d'impureté proche du fond du CB n'est observée. La signature des bandes d'impuretés, avec un poids important de NO₂ dans le DOS, est trouvée plus profonde dans la BV (inférieur à 1 eV) et n'aura donc pas un rôle dans le phénomène du transport.

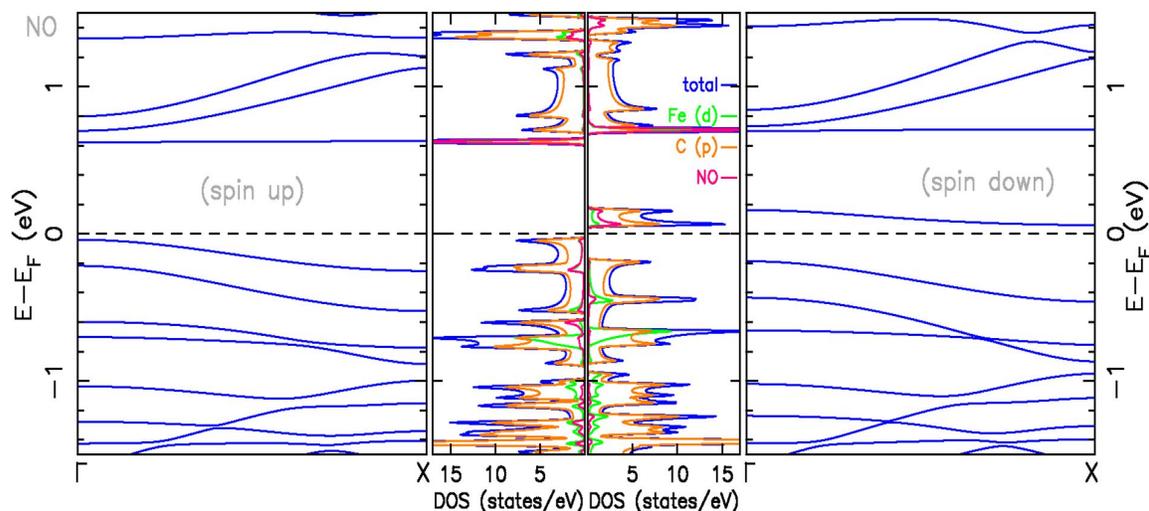


Figure 4. 6 : structure de bandes et DOS pour NO-Fe-AGNR et PDOS pour Fe, C et NO

Il convient de souligner que la polarisation de spin observée pour les molécules NO et NO₂ est également induit par le phénomène d'adsorption des molécules. Comme nous l'avons vu dans la section suivante, la polarisation de spin se produit dans une région proche du défaut. Pour cette raison, ces calculs qui sont effectués dans des conditions périodiques, ne peuvent pas être directement transposés à interpréter les propriétés de transport avec un seul défaut dans le formalisme de Landauer. Cependant, compte tenu de la grande différence observée pour la DOS entre les deux spins, on s'attend à une dépendance de spin dans les processus de diffusion.

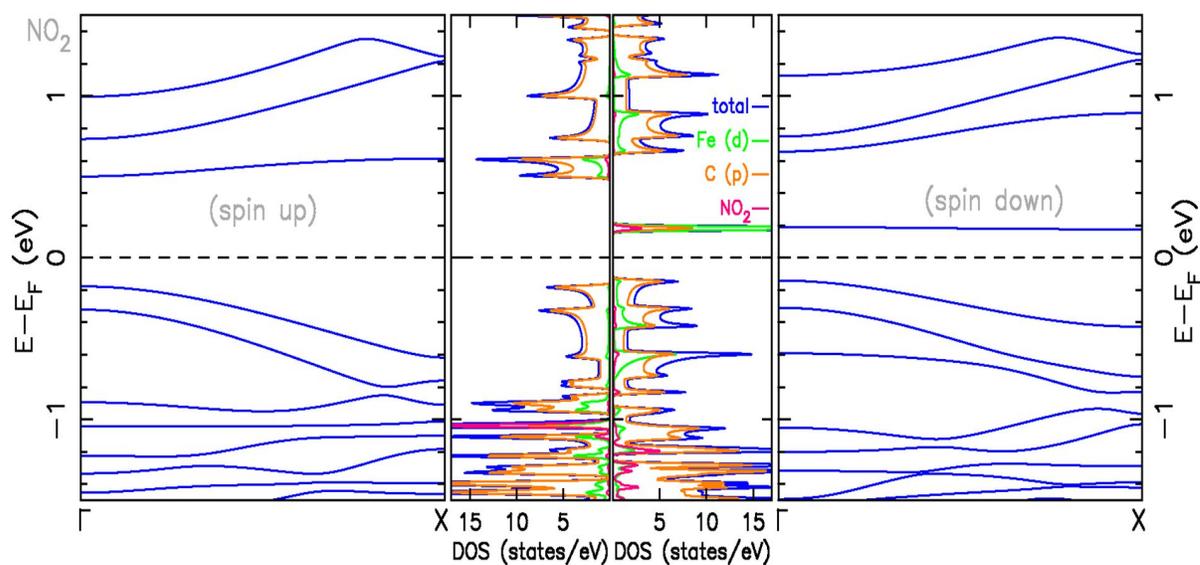


Figure 4. 7 : structure de bandes et DOS pour $\text{NO}_2\text{-Fe-AGNR}$ et PDOS pour Fe, C et NO_2

Les systèmes NO-Fe-AGNR et $\text{NO}_2\text{-Fe-AGNR}$ sont polarisés en spin, donc les deux spins sont représentés. La PDOS correspond à la projection sur les orbitales d de l'atome Fe, sur les orbitales p des atomes C et la projection sur la molécule NO ou NO_2 .

4.5 Propriétés de transport électronique

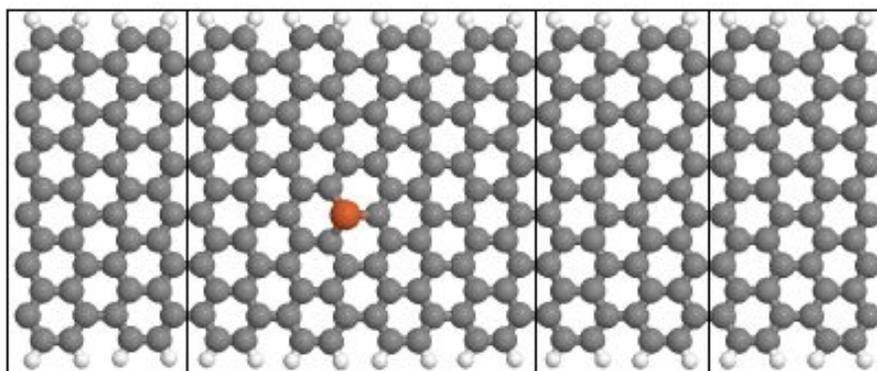


Figure 4.8 : Représentation moléculaire de la cellule Fe-AGNR utilisée pour le calcul de transport.

La cellule de 300 atomes de la figure 4.8 représente la super-cellule utilisée pour calculer les propriétés de transport.

Dans cette partie, la motivation principale pour le système Fe-AGNR considéré, pour la détection de gaz toxiques, est lié au fait que les variations des propriétés électroniques et de transport sont améliorées lorsque les molécules sont adsorbées sur le sommet de l'atome de Fe, par rapport à adsorption directe sur les atomes de carbones [75, 77, 85, 112]. Le désordre créé par le dopage avec l'atome de Fe est plus significatif après que les molécules de gaz soient adsorbées. Les courbes de transmission et de conductance confirment ce comportement.

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

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

Où $G_0 = \frac{2e^2}{\hbar}$

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

La transmission est la dérivée de la relation de Fisher-Lee [115] :

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

Où

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

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

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

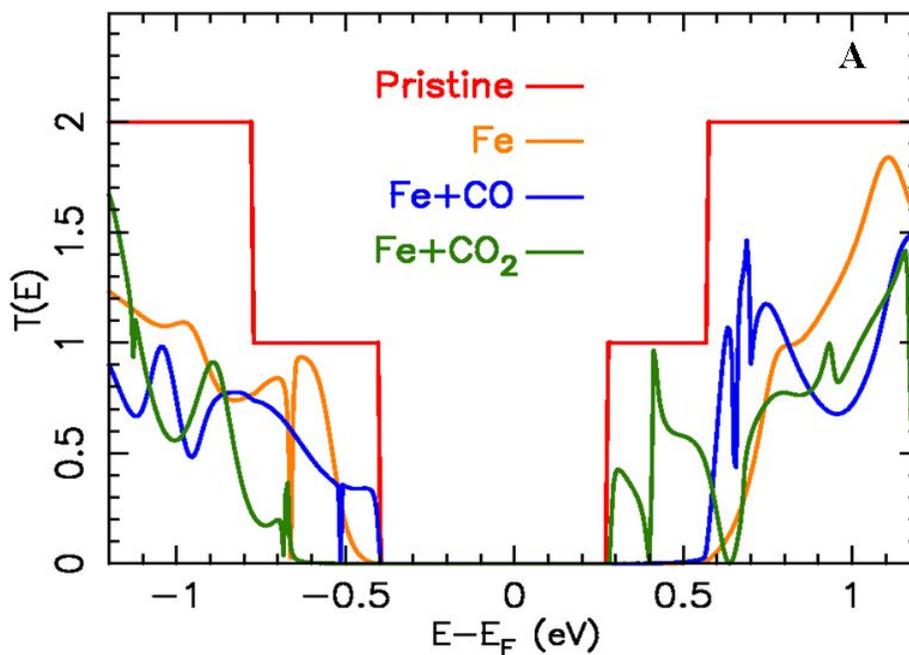
Dans ce travail, nous considérons une structure AGNR-pristine de 60 atomes et 120 atomes pour la section du dispositif, qui contient le défaut plus la molécule l'adsorbée. Les propriétés de transport de Fe-AGNR avec les molécules de gaz (CO, CO₂, NO et NO₂) adsorbées sont données sur la figure 4.9 et 4.10 et les résultats pour AGNR-pristine et Fe-

AGNR sont présentés comme des repères pour quantifier l'influence des molécules de gaz adsorbées, soit sur la bande de valence, soit sur la bande de conduction. L'idée de base sous-jacente à ce travail, est de déclencher la variation de la conductance électrique avec ou sans les molécules adsorbées. Pour cette raison, les dispositifs semi-conducteurs considérés ici devraient être en plus dopés p ou n en utilisant soit un co-dopant, soit au moyen d'un montage à effet de champ [114, 115] afin d'ajuster la concentration de porteurs de charges dans la bande de valence ou la bande de conduction.

La substitution d'un atome de carbone par un atome de fer modifie de manière significative les bandes de valence et de conduction comme indiqué dans la Référence [112]. Cependant, l'influence des molécules de gaz comme CO, NO ou NO₂ adsorbées sur la structure Fe-AGNR doivent être abordées de manière détaillée. Par rapport au cas du Fe-AGNR, l'adsorption de la molécule de CO₂ modifie la transmission au niveau des deux bandes, valence et conduction (voir la figure 4.9). L'amplitude de la transmission pour Fe-AGNR au niveau de la bande de valence est significative, comparativement à celle de l'AGNR-pristine. Cependant, pour la molécule de CO₂, la transmission a complètement disparue. Dans la bande de conduction, la situation est inversée : la valeur de la transmission est importante. Pour autant, sans la molécule, la transmission est nulle. Avec la molécule, la transmission devient significative. Cela prouve clairement que la structure Fe-AGNR peut jouer un rôle crucial pour la détection des molécules de CO₂. L'influence de la molécule de CO n'est perceptible que dans la BV. En effet, lors de l'adsorption de la molécule de CO, la transmission reste importante en comparaison avec le système Fe-AGNR. De plus, tout en haut de la BV, la transmission est beaucoup plus importante avec ou sans la molécule de CO. Au niveau de la bande de conduction BC, figure 4.10., la molécule de CO n'a aucune influence et la conductance reste nulle avec ou sans la molécule. L'influence de la molécule de CO est très similaire à la celui observé avec CO₂. La conductance est un peu plus grande dans la bande de valence, ce qui pourrait être un moyen de différencier les deux molécules.

Comme déjà mentionné, les molécules NO et NO₂ conduisent à une polarisation de spin et une grande différence est observée sur les propriétés de transport entre les 2 spins (**voir le figure 4.9. et 4.10.**). Pour les deux molécules, une réduction drastique de la conduction est remarquable dans la BV, comparativement à celle de Fe-AGNR. Loin du niveau de Fermi, coté BC, l'adsorption des molécules tend à restaurer la conduction par rapport à Fe-AGNR : la conduction de NO₂ est plus importante que celle de NO. Donc, une détection de molécules de gaz NO₂ utilisant cette variation de la conductance en bas de la bande de conduction semble

réalisable. Les différences entre les deux spins de NO_2 dans la bande de conduction semblent principalement liées aux bandes d'impuretés (qui ont des énergies différentes pour les 2 spins) qui conduisent à une réduction maximale de la transmission. Cependant, ces variations sont pour la plupart attribuées à la conductance à température ambiante. Pour NO_2 , la variation observée de la conductance est plus petite. On observe une différence entre les deux spins qui peut être un paramètre indiquant la présence des molécules NO , en estimant la différence entre les conductances des deux spins.



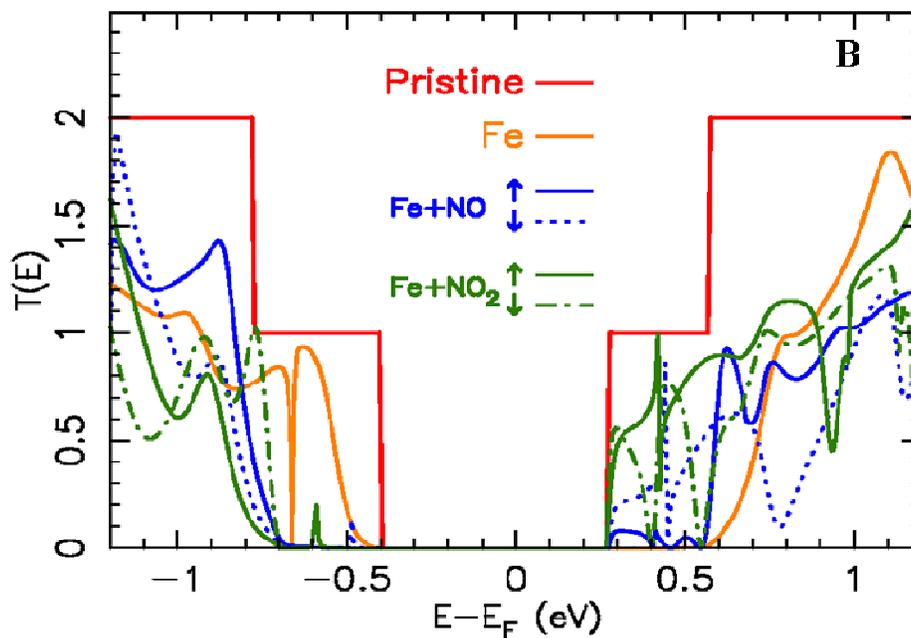
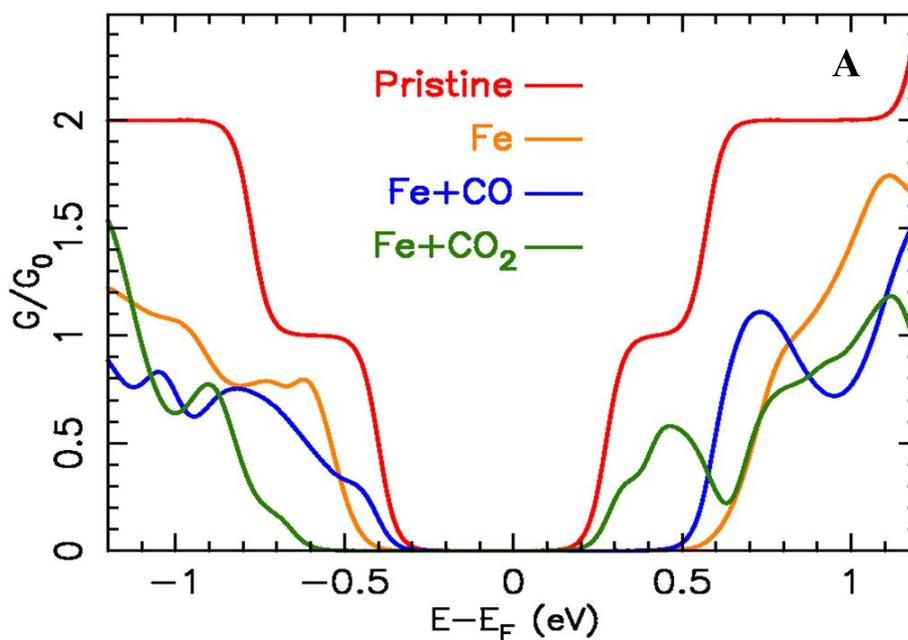


Figure 4. 9 : Transmission électronique en fonction de l'énergie pour AGNR-pristine, Fe-AGNR et Fe-AGNR avec les quatre molécules adsorbées sur l'atome de Fe. A : la transmission pour les molécules CO et CO₂. B : pour les molécules NO et NO₂.



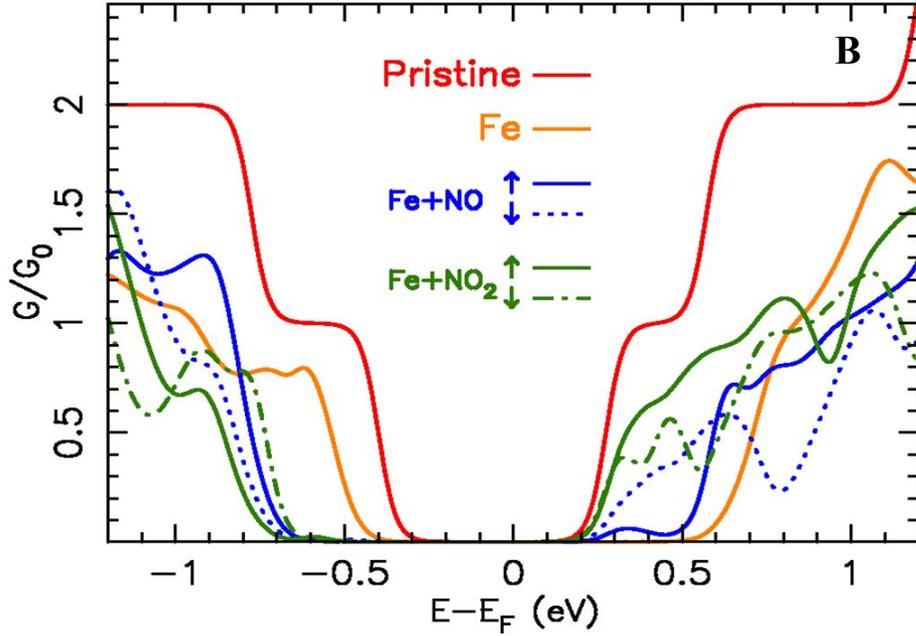


Figure 4. 10 : conductance électrique en fonction de l'énergie pour AGNR-pristine, Fe-AGNR et Fe-AGNR avec les molécules CO, CO₂, NO et NO₂ adsorbées sur l'atome de Fe. A : la conductance pour les molécules CO et CO₂. B : pour les molécules NO et NO₂.

La conductance est donnée comme la fraction du quantum G_0 . Elle est calculée à la température de 300K. Pour mieux comprendre les propriétés de transport et conforter les analyses déjà données pour les structures de bande et la DOS, on a tracé les courbes de LDOS. On considère une structure de graphène nanoruban allongée de 300 atomes et on trace les courbes de la densité locale des états (LDOS). La structure en question est fractionnée en quatre zones nommées A, B, C, et D, comme il est indiqué sur la figure 4.11. Le défaut se trouve à la section C du système. La LDOS est calculée au moyen de la fonction de Green [116, 117]. Son expression, aux conditions d'équilibre, s'écrit de la façon suivante :

$$\rho_i = \frac{-1}{\pi} \text{Im}[G_{ii}] \quad (4.5)$$

Où

L'indice « i » fait référence à l'une des orbitales atomiques et G_{ii} à l'un des éléments diagonaux de la fonction de Green.

Pour un système avec un seul défaut tel que Fe-AGNR avec ou sans molécules de gaz, la LDOS loin du défaut est équivalent au DOS de l'AGNR-pristine : aucune influence n'est

enregistrée. En examinant les modifications induites, on identifie la présence du défaut uniquement à proximité de celui-ci. Pour étudier ces modifications induites par le défaut au niveau de LDOS, on a considéré quatre bandelettes du ruban différentes situées tout au long du dispositif. Celles-ci sont présentées sur la figure. 4.11. La LDOS de chaque bandelette est obtenue en sommant ρ_i sur toutes les orbitales atomiques des atomes que compose la bandelette. La partie notée A est située à 52 Å du défaut, la partie B à 26 Å, la partie C, comprend le défaut et enfin la partie D est éloignés de 43 Å sur l'autre côté.

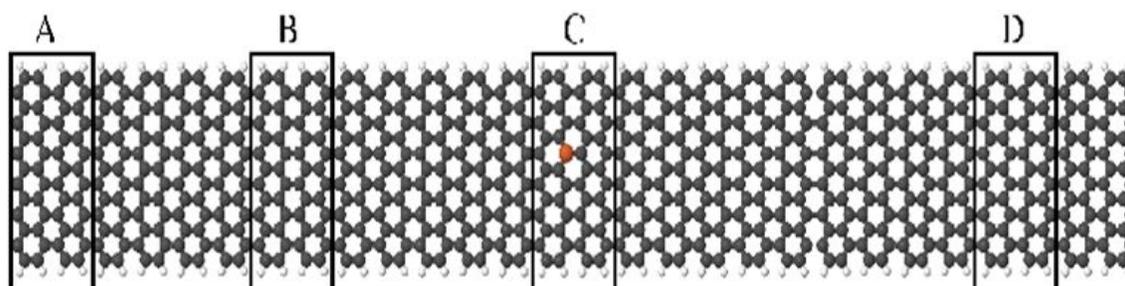


Figure 4. 11 : Densité d'état locale le long de la structure correspondant à Fe-AGNR avec et sans molécules de gaz CO et CO₂, adsorbées sur l'atome de Fe.

Pour étudier l'impact du dopage sur toute la structure, le dispositif et les électrodes, on a défini quatre zones A, B, C et D. Le défaut se trouve dans la zone C. Les zones A et D sont loin de l'atome de Fe. Par contre, la zone B est proche de ce dernier.

La LDOS pour la structure Fe-AGNR avec et sans les molécules CO ou CO₂ est donnée sur la figure 4.12. À titre comparatif, on donne aussi la LDOS de l'atome de fer isolé. Pour Fe-AGNR, l'influence la plus notable du défaut est sur la bande de conduction. L'atome de Fe induit un appauvrissement de la LDOS sur la section C. Cet écart local fait office de barrière pour le transport conduisant à la très mauvaise transmission observée pour cette bande sur la figure 4.9. A l'inverse, pour la région de valence, le défaut préserve la densité dans sa zone permettant un transport électronique.

Concernant l'influence des molécules de CO et de CO₂, sur la BC, elles tendent toutes les deux à restaurer la LDOS au niveau des proximités. C'est la principale raison pour laquelle la conductance est rétablie en bas de la BC avec ces deux molécules. En revanche, elles induisent une réduction de la LDOS au sommet du BV et par conséquent une réduction de la conductance. Il faut noter que les pics pointus observés sur la partie C pour les CO et CO₂

correspondent aux états d'impureté. Ils induisent de fortes variations de la transmission qui sont imperceptibles sur la conductance à la température ambiante.

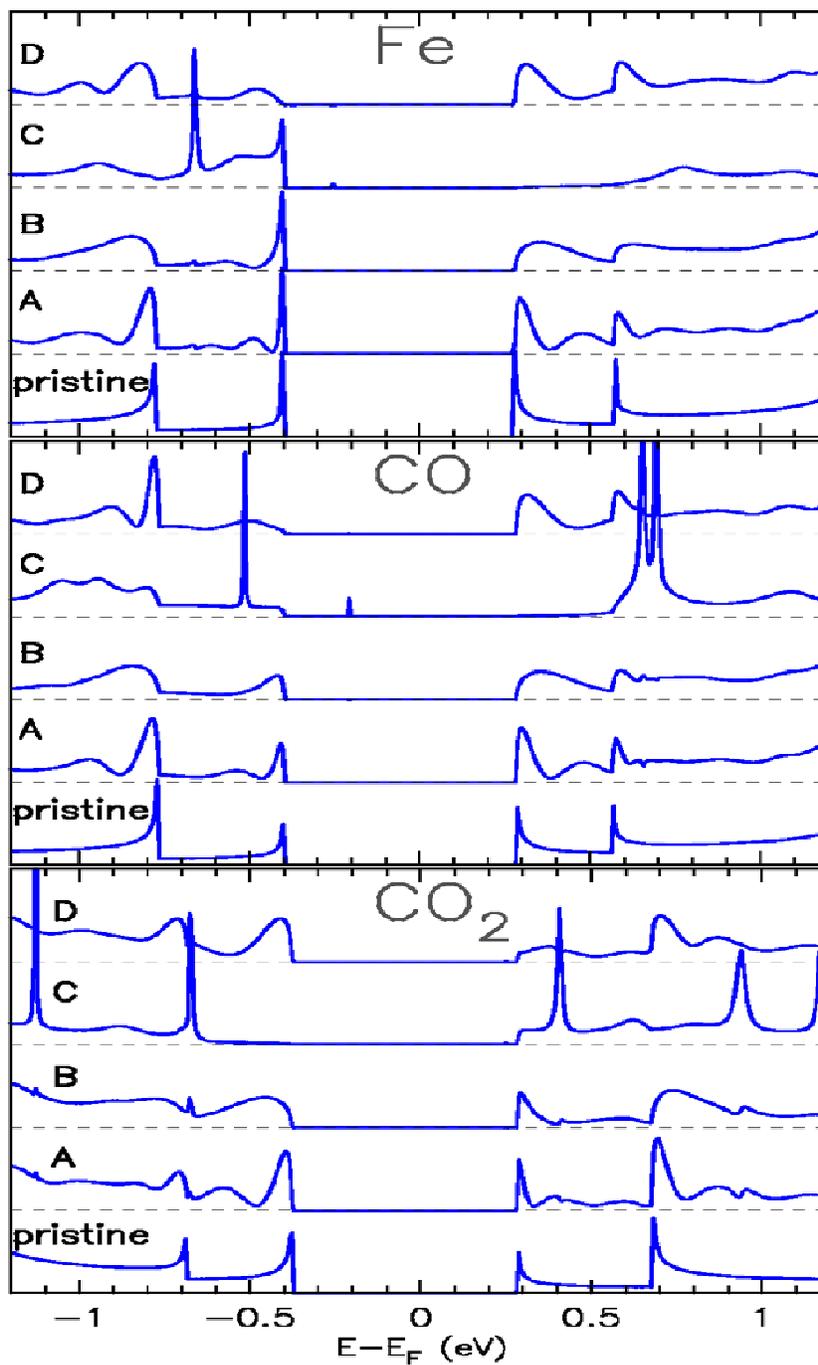


Figure 4.12 : représentation moléculaire de la structure Fe-AGNR considérée pour calculer la LDOS, représentée, par région, dans la figure 4.11.

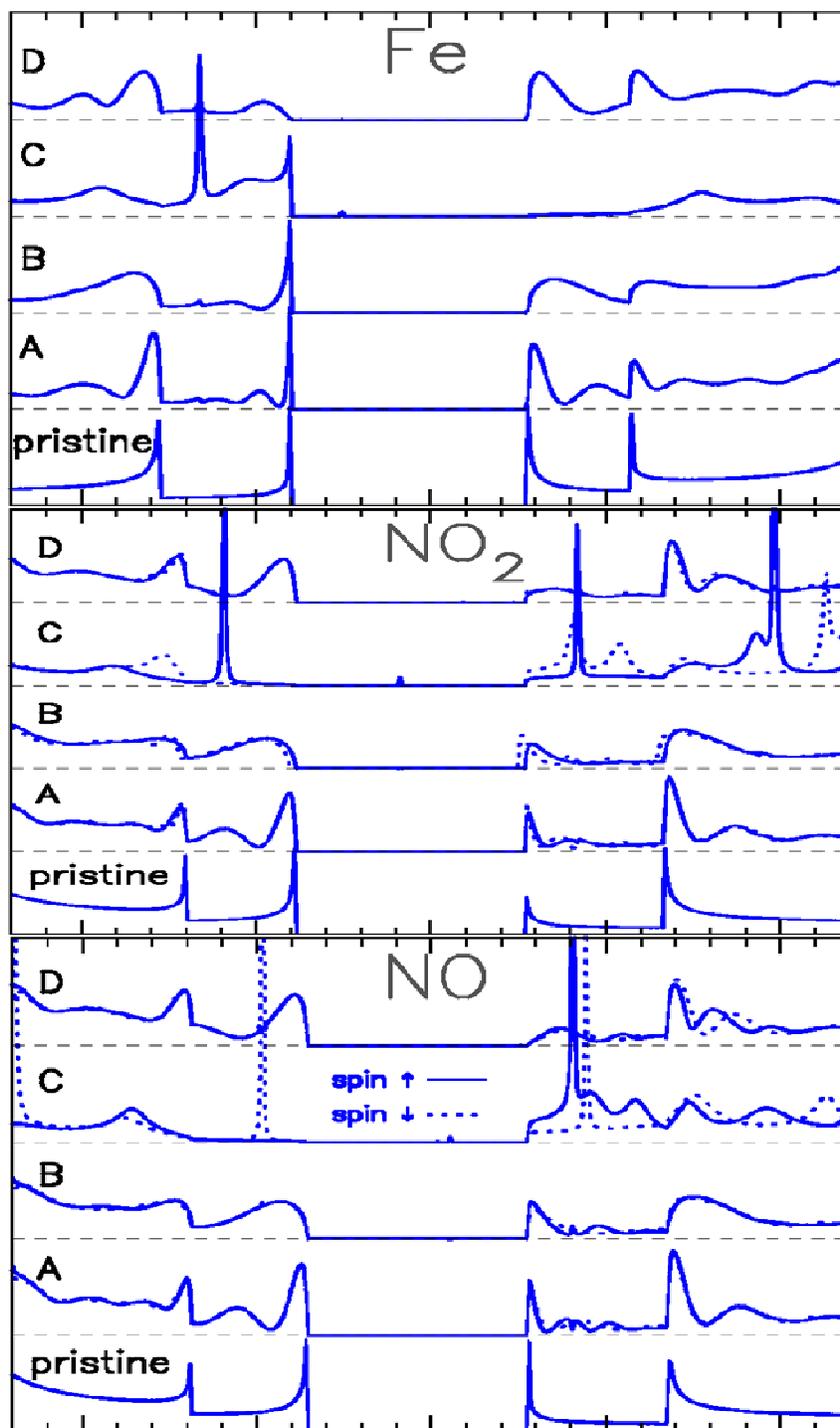


Figure 4.13 : représentation moléculaire de la structure Fe-AGNR considérée pour calculer la LDOS, représentée dans les figures 4.9.

Les LDOS pour NO et NO₂ sont données aux figures 4.13. Il faut mentionner que la polarisation de spin est principalement perceptible près des molécules. La LDOS pour les

deux spins ont tendance à être presque identiques pour les fractions A et D, qui sont les plus éloignés du défaut. C'est au niveau de la partie C (qui comprend le défaut) que la différence est la plus significative. Les deux molécules ont tendance à supprimer la LDOS en haut de la bande de valence. La seule LDOS perceptible sur la fraction C est due aux états d'impureté. Comme déjà indiqué, cette suppression de LDOS agit comme une barrière conduisant à la transmission nulle observée avec NO et NO₂ pour la BV. Pour la bande de conduction, l'adsorption des molécules restaure la LDOS par rapport à Fe-AGNR. Cependant, l'amplitude de LDOS sur la bande C est plus grande pour NO que pour NO₂. L'augmentation de LDOS de la molécule de NO₂ est liée à l'état d'impureté comme indiqué dans la Section. 4.3 et conduit à une rétrodiffusion plus importante surtout pour le spin up.

4.6 Effet du site de dopage sur la densité de porteurs de charge de l'AGNR

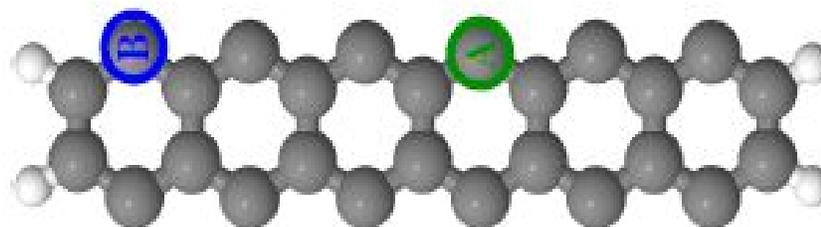


Figure 4.14 : Représentation de deux sites de substitution sur l'AGNR

On a considéré deux différents sites de substitution. Le site A (correspondant au site considéré dans notre étude) le dopage est situé au centre de l'AGNR et le site B est situé au niveau de la bordure de la structure. L'énergie du site B est : $E_{(B)} = -16448,184530$ eV.

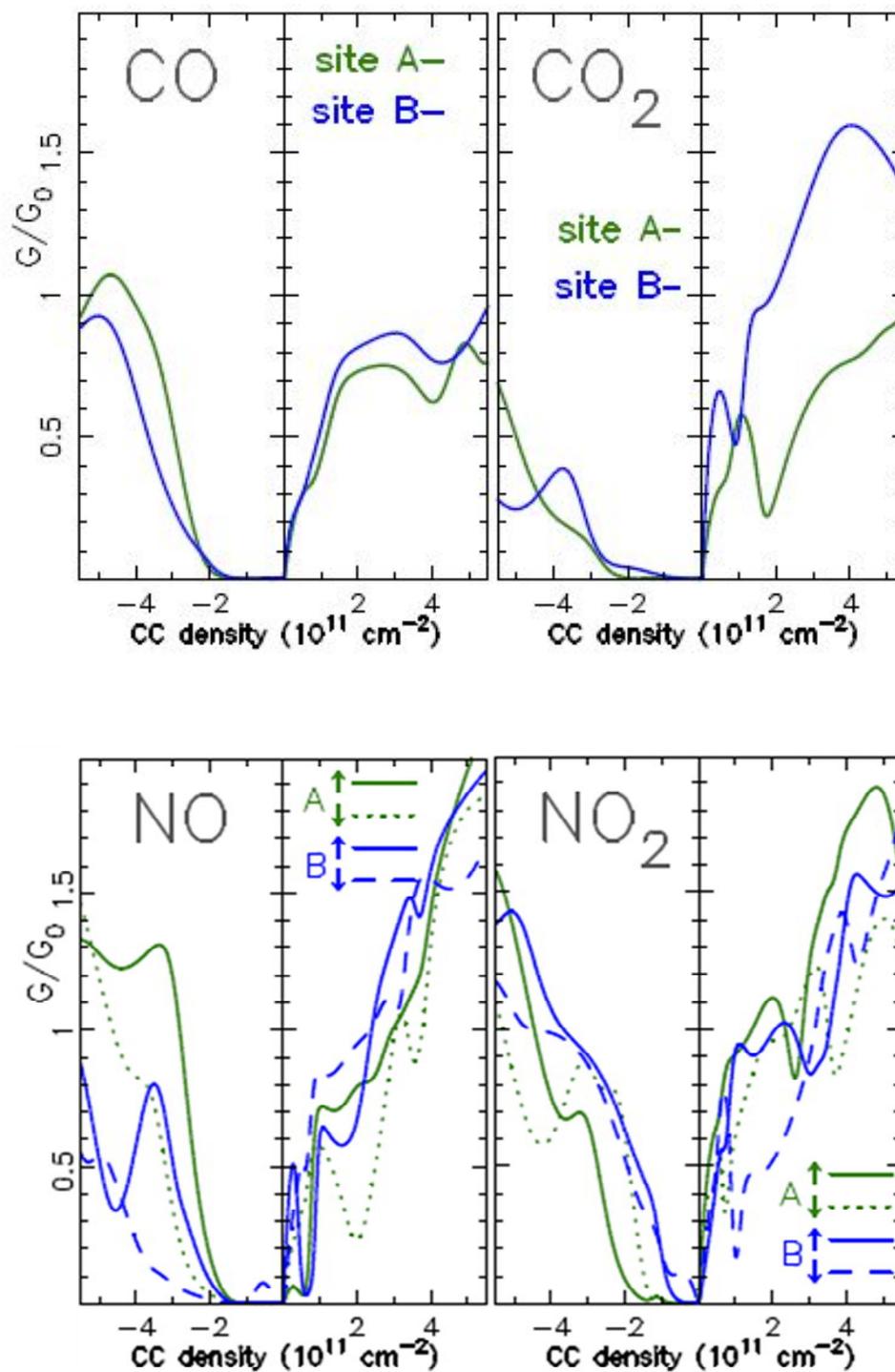


Figure 4.15 : conductance électrique en fonction de la densité de porteur de charges pour Fe-AGNR avec les molécules de gaz adsorbées, CO, CO₂ NO et NO₂ sur l'atome de Fe pour deux différents sites de substitutions A et B.

La **Figure 4.15** représente la conductance électrique (en fraction du quantum de conductance G_0), à $T = 300$ K, en fonction de la densité de porteur de charges pour la structure Fe-AGNR avec les molécules CO, CO₂, NO et NO₂ (les deux spins pour NO et NO₂) adsorbées au sommet de l'atome de Fe, pour les sites de substitution A et B (voir la figure **4.14**). La densité de porteurs de charges négatives correspond au dopage des trous et la densité de porteurs de charges positives correspond au dopage électronique. Les courbes donnent la conductance électrique en fonction de la densité de porteurs de charge afin d'avoir un aperçu de l'influence du site de substitution atomique. La densité de porteurs de charges est obtenue par l'intégration de la densité d'état (DOS).

Il faut noter que le site B est énergétiquement plus stable que le site A. La différence d'énergie totale entre les deux sites est de 350 meV. Cependant, dans le cadre de la technique courante de focalisation par irradiation électronique par faisceau **[118]**, afin d'obtenir un dopage par substitution de l'atome de Fe, la localisation de la vacance de l'atome de carbone d'origine est liée à la localisation de l'irradiation par faisceau d'électrons et non avec des considérations énergétiques.

Pour la molécule de monoxyde de carbone, CO, la conductance est presque identique pour les deux sites même pour les grandes valeurs de la densité de charge. Mais, pour le CO₂, l'influence du site est très visible pour le dopage électronique supérieur à $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Comme déjà mentionné, la conductance pour le dopage des trous est nettement plus grande pour le CO que pour le CO₂. Par exemple, avec une densité de porteur de charges de $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, la conductance est d'environ $1 \times G_0$ pour CO et $3 \times G_0$ pour le CO₂.

Pour NO, la variation de la conductance entre deux spins évoqués précédemment est également observée pour le site B. Par contre, cette variation est un peu moins visible pour le dopage électronique. Pour le cas de NO₂, les deux sites conduisent à des résultats similaires. Cependant, les fortes variations induites par les états d'impuretés sont légèrement décalées et plus prononcées pour le site B.

4.7 Conclusion

Les techniques possibles de détection de gaz toxiques à l'aide d'une structure à base de graphène nanoruban, dopée avec Fe, sont présentées et l'influence de l'adsorption des molécules de gaz sur les propriétés électroniques et de transport sont discutés. Le désordre créé par le dopage est plus significatifs après que les petites molécules de gaz soient adsorbées. On a observé que le système Fe-AGNR est un très bon candidat pour la détection gaz, compte tenu de la grande sensibilité des propriétés électroniques à l'adsorption de ces molécules. Pour les CO_2 et CO , la mesure de la conductance au niveau de la bande de conduction semble une méthode prometteuse pour détecter ces molécules et la mesure de la conductance à la bande de valence pourrait être un bon moyen de différencier les deux molécules en considérant que le monoxyde de carbone conduit à une conductance plus élevée.

Par contre, les molécules NO et NO_2 conduisent à une polarisation de spin du système, qui ouvre de nouvelles perspectives proposant des techniques pour la détection de ces molécules. Pour NO , une différence notable entre la conductance des deux spins dans la bande de conduction est observée. Cependant, Pour NO_2 , une simple mesure de la variation de la conductance dans bande de conduction semble une meilleure option pour les différencier, car la différence entre les deux spins est moins évidente à la température ambiante.

Conclusion générale

En conclusion, nous avons étudié l'adsorption de molécules de gaz sur le graphène nanoruban de type armchair dopé, par substitution avec l'atome de fer et passivé par les atomes d'hydrogène (Fe-AGNR), en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et le principe du formalisme de la fonction de Green non équilibrée. Le système Fe-AGNR sert de structure de base pour un capteur de molécules de gaz. Nous avons également étudié les propriétés de transport électronique du dispositif pour la détection des molécules CO, NO, CO₂ et NO₂. Les énergies d'adsorption ont été calculées pour les quatre molécules.

Nous avons montré que la structure à base de graphène dopée au milieu, avec le métal de transition est plus stable. Le dopage et la passivation par l'hydrogène confère à la structure Fe-AGNR un comportement semi-conducteur. Nous avons aussi montré que le désordre créé par le dopage avec l'atome de Fe est plus significatif après que les petites molécules de gaz soient adsorbées. L'adsorption des molécules CO et CO₂, change les propriétés des bandes de valence et de conduction. La mesure de la conductance au sommet de la bande de valence pourrait être un moyen de différencier les deux molécules considérant que le CO conduit avec une valeur de la conductance plus élevée.

L'analyse des propriétés des systèmes nous a permis de confirmer que les propriétés de la structure étudiée varient de manière considérable dès que les molécules de gaz : CO, NO, CO₂ ou NO₂ soient attachées à l'atome de fer sur la surface plane du graphène nanoruban. Il a été constaté également que l'adsorption des petites molécules de gaz toxiques étudiées est plus stable sur l'atome Fe plutôt que sur AGNR pristine. L'influence du dopage par substitution avec un métal de transition, Fe en l'occurrence, sur les propriétés électroniques de la structure de base est visible. L'influence magnétique de l'atome de Fe sur l'AGNR est nulle. La structure reste non polarisée après le dopage. Après l'adsorption des molécules CO et CO₂, le dispositif reste sans polarisation de spin. Mais, après adsorption des molécules de gaz NO et NO₂, le système Fe-AGNR devient polarisé.

Par ailleurs, les molécules NO et NO₂ conduisent à une polarisation de spin du système qui ouvre de nouvelles perspectives proposant des techniques pour leur détection. Par contre, pour la molécule de monoxyde de carbone, la différence des conductances des deux spins au niveau de la bande de conduction, est importante. Cependant, Pour NO₂, la variation de la

conductance de la bande de conduction est très significative, car la différence entre les deux spins est moins évidente à la température ambiante.

On a aussi montré que le site de dopage joue un rôle important dans la densité de transfert de charge entre les électrodes, qui est un paramètre essentiel pour la stabilité de la structure. Le changement obtenu dans la transmission électronique après le phénomène d'adsorption est un indicateur important pour le développement des capteurs de gaz à base des nanorubans de graphène.

Perspectives

Vu la stabilité assez importante de ce type de structures, il serait plus intéressant de regarder de près le comportement et la sensibilité aux petites molécules de gaz avec le dopage des atomes des métaux de transition tels que Au et Ag. Le dopage sur les bords de GNR crée un désordre important donc il affecte les propriétés électroniques et structurales de manière significative. Ce qui peut donner une meilleure sensibilité conduisant à en faire de bon candidat pour la conception d'un capteur de gaz.

Références bibliographiques

- [1] X. Liu, S.T. Cheng, H. Liu, S. Hu, D.Q. Zhang, H.S. Ning, A survey on gas sensing technology, *Sensors* 12 (2012) 9635–9665.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene, World scientific, (2009) 11-19.
- [3] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, et al., Solid state gas sensors: State of the art and future activities, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 5 (2003) 1335–1348.
- [4] M.K. Patra, K. Manzoor, M. Manoth, S.C. Negi, S.R. Vadera, N. Kumar, Nanotechnology applications for chemical and biological sensors, *Defence Sci. J.* 58 (2008) 636–649.
- [5] S. Sharma, M. Madou, A new approach to gas sensing with nanotechnology, *Phil. Trans. R. Soc. A* 370 (2012) 2448–2473.
- [6] Varghese, S. S., Lonkar, S., Singh, K. K., Swaminathan, S., & Abdala, A. Recent advances in graphene based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 218 (2015) 160–183.
- [7] Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, 6(9) (2007) 652-655.
- [8] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (2004), 666–669.
- [9] H.Y. Jeong, D.S. Lee, H.K. Choi, D.H. Lee, J.E. Kim, J.Y. Lee, et al., Flexible room-temperature NO₂ gas sensors based on carbon nanotubes/reduced graphene hybrid films, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 213105.
- [10] Wu, Y.; Yao, B.C.; Zhang, A.Q.; Rao, Y.J.; Wang, Z.G.; Cheng, Y.; Gong, Y.; Zhang, W.L.; Chen, Y.F.; Chiang, K.S. Graphene-coated microfiber Bragg grating for high-sensitivity gas sensing. *Opt. Lett.* 39 (2014), 1235–1237.
- [11] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004). 666–669.
- [12] A. K Geim, « Graphene: Status and Prospects », *Science*, 324 (2009), 1530-1534.
- [13] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen and Steven G. Louie, Energy Gaps in Graphene Nanoribbons, *Physical Review Letters (PRL)*, 97 (2006), 216803.

- [14]. Brey, L. et al Edge states and the quantized Hall effect in graphene. *Phys. Rev. B*, 73 (2006), 195408.
- [15] Brey, L. et al. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 235411.
- [16] V. Barone, O. Hod, and G. E. Scuseria, “Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons”, *Nano Lett.* 6 (2006), 2748-2754.
- [17] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 54, (1996) 17954.
- [18] Son, Y. W., Cohen, M. L. & Louie, S. G., “Energy gaps in graphene nanoribbons”, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), 216803.
- [19] Bing Huang, Zuanyi Li, Zhirong Liu, Gang Zhou, Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nano-scale molecule sensor, Peking University, China, 112, 35 (2008), 13442–13446.
- [20] K.J. Lee, S.J. Kim, Theoretical investigation of CO₂ adsorption on graphene, *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 3022–3026.
- [21] Y. Tang, D. Ma, W. Chen, X. Dai, Improving the adsorption behavior and reaction activity of Co-anchored graphene surface toward CO and O₂ molecules, *Sens. Actuators B: Chem.* 211 (2015), 227–234.
- [22] Petr Lazar, František Karlický, Petr Jurečka, Mikuláš Kocman, Eva tyeptková, Klára Šafářová, and Michal Otyepka , « Adsorption of Small Organic Molecules on Graphène », *J. Am. Chem. Soc.* 135, 16 (2013), 6372–6377.
- [23] O. Leenaerts, B. Patroens, F. M. Peeters; « Adsorption of small molecules on graphène », *Microelectronics Journal*, 40, 4 (2009), 860-862.
- [24] Ayesha Ashraf, John M. Herbert, Shabbir Muhammad, Bilal Ahmad Farooqi, Umar Farooq, Muhammad Salman, and Khurshid Ayub,, "Theoretical Approach to Evaluate the Gas-Sensing Performance of Graphene Nanoribbon/Oligothiophene Composites, 7, 2 (2022), 2260–2274.
- [25] Y. You, J. Deng, X. Tan, N. Gorjizadeh, S. C. Smith, V. Sahajwalla, R. K. Joshi “On the mechanism of gas adsorption for pristine, defective and functionalized graphène”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017), 6051-6056.
- [26] J. Ni, M. Quintana, S. Song, “Adsorption of small gas molecules on transition metal (Fe, Ni and Co, Cu) doped graphene: A systematic DFT study”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 116 (2020), 113768.

- [27] Y. Li, X. Sun, L. Zhou, P. Ning, L. Tang, “Density functional theory analysis of selective adsorption of AsH₃ on transition metal-doped graphène”, *Journal of Molecular Modeling*, 25, 145 (2019).
- [28] M. Vanin, J. Gath, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, First-principles calculations of graphene nanoribbons in gaseous environments: Structural and electronic properties, *PACS numbers: 82,19* (2010), 195411.
- [29] Caterina Cocchi, Arrigo Calzolari, Deborah Prezzi, and Elisa Molinari, Spin-transport selectivity upon Co adsorption on antiferromagnetic graphene nanoribbons, *The Journal of Chemical Physics* 133 (2010), 124703.
- [30] Qingxiao Zhou, Weiwei Ju, Yongliang Yong, Xiangying Su, Xiaohong Li, Zhibing Fu, Chaoyang Wang, DFT study on the adsorption sensitivity of graphene doped with Cr and Mn toward H₂CO molecule, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 95 (2018), 16-21.
- [31] M. I. Katsnelson, « Graphene: carbon in two dimensions », 1, 2 (2007), 20-27.
- [32] Denis A. Areshkin, Daniel Gunlycke et Carter T. White, « Ballistic Transport in the graphene nanostrips in the presence of the disorder : importance of edge effects. *Nano Letters*, 7, 1 (2007), 204-210.
- [33] D. A. Bahamon, A. L. C. Pereira, and P. A. Schulz, « Inner and outer edge states in graphene rings: A numerical investigation », Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas, Brazil, 79, 12 (2009), 125414.
- [34] V. Nam Do et P. Dollfus, « Effects of charged impurities and lattice defects on transport properties of nanoscale graphene structure. *Journal of applied Physics*, vol. 106, N° 2, (2009), page 023719.
- [35] Hartley, C. S. Graphene Synthesis: Nanoribbons from the Bottom-Up. *Nature Chemistry*, 6, (2014), 91-92.
- [36] Arlenciu Celis, Maya Nair, Amina Taleb - Ibrahim, Edward Conrad, Claire, Berger, Walt De Heer, Antonio Tejada, « Graphene nanoribbons: fabrication, properties and devices », *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 143001.

- [37] Y. H. Lu, R. Q. Wu, L. Shen, M. Yang, Z. D. Sha, Y. Q. Cai, P. M. He, *and* Y. P. Feng « Effects of edge passivation by hydrogen on electronic structure of armchair graphene nanoribbon and band gap engineering », *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), 122111.
- [38] Mirko Poljak, « Influence of Edge Defects, Vacancies, and Potential Fluctuations on Transport Properties of Extremely Scaled Graphene Nanoribbons », *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, VOL. 59, 12 (2012), 3231 - 3238.
- [39] W. Chen, M. Fritze, W. Walecki, A. V. Nurmikko, D. Ackley, J. M. Hong, and L. L. Chang, « Excitonic enhancement of the Fermi-edge singularity in a dense two-dimensional electron gas », *phys. Rev. B* **45** (1992), 8464.
- [40] Nakada, Fujita, Dresselhaus, « Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence », *Physical Review B*, 54, 24, (1996-II), 17954-17961.
- [41] V. Barone, O. Hod and G. E. Scuseria, « Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons », *Nano. Lett.* 6 (2006), 2748.
- [42] Z. Chen, Y.-M. Lina, M. J. Rooksa and P. Avouris, « Low-dimensional Systems and Nanostructures », *Physica E*, 40 (2007), 228.
- [43] Wenhui Liao, Heping Zhao, Gang Ouyang, Ke-Qiu Chen, *and* Guanghui Zhou « Symmetry of atomistic structure for armchair-edge graphene nanoribbons under uniaxial strain », *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012), 153112.
- [44] L. Brey and H. A. Fertig, « Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation », *Phys. Rev. B*, 73 (2006), 235411.
- [45] K. Wakabayashi, Katsunori Wakabayashi, Ken-ichi Sasaki, Takeshi Nakanishi et Toshiaki Enoki, « Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 11, 5 (2010), 054504.
- [46] D. Gunlycke et C. T. White, « Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips », *Phys. Rev. B*, 77, 11 (2008), 115116.
- [47] Alessandro Cresti, Norbert Nemec, Blanca Biel, Gabriel Niebler, Francois Triozon, Gianauelio Cuniberti et Stephan Roche, « Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials », *Nano Research*, 1 (2008), 361-394.
- [48] Katsunori Wakabayashi, Ken-ichi Sasaki, Takeshi Nakanishi, and Toshiaki Enoki, « Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions », *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010), 054504.
- [49] E. R. Mucciolo, A. H. Castro Neto et C. H. Lewenkopf, « Conductance quantization and transport gaps in disordered graphene nanoribbons », *Phys. Rev. B*, 79, 7 (2009) 075407.

- [50] C. Stampfer, J. Güttinger, S. Hellmüller, F. Molitor, K. Ensslin et T. Ihn. Energy Gaps in Etched Graphene Nanoribbons . *Phys. Rev. Lett.*, 102, 5 (2009), 056403.
- [51] R.Landauer, Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction, *IBM J. Res. Dev* 1, 3 (1957), 223 - 231.
- [52] Narjes Gorjizadeh, Amir A Farajian and Yoshiyuki Kawazoe, « The effects of defects on the conductance of graphene nanoribbons », *IOP*, 20, 1 (2008), 015201.
- [53] Mikhail Shekhirev, Alexey Lipatov, Angel Torres, Nataliia S. Vorobeva, Ashley Harkleroad, Andrey Lashkov, Victor Sysoev, and Alexander Sinitskii, « Highly Selective Gas Sensors Based on Graphene Nanoribbons Grown by Chemical Vapor Deposition », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 6 (2020), 7392–7402.
- [54] Sergey Rumyantsev, Guanxiong Liu, Radislav A. Potyrailo, Alexandr A. Balandin, and Michael S. Shur, « Selective Sensing of Individual Gases Using Graphene Devices », *EEE SENSORS JOURNAL*, 13, 8 (2013), 2818-2822.
- [55] Bochenkov, V. and G. Sergeev, Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, 3 (2010), 31-52.
- [56] Chen, W., et al., Gas sensing properties and mechanism of nano-SnO₂-based sensor for hydrogen and carbon monoxide. *Journal of Nanomaterials*, 1 (2012), 1.
- [57] M.K. Patra, K. Manzoor, M. Manoth, SC Negi, SR Vadera, N. Kumar, « Nano-applications technologiques pour les capteurs chimiques et biologiques », *Defense Sci. J.* 58 (2008), 636–649.
- [58] S . Sharma, M. Madou, « Une nouvelle approche de la détection de gaz avec la nanotechnologie », *Trans. R. Soc. A* 370 (2012) 2448–2473.
- [59] B Huang, Z Li, Z Liu, G Zhou, S Hao, J Wu, B L Gu, W Duan, Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor, *J. Phys. Chem. C* 112, (2008), 13442.
- [60] T Y Mi, D M Triet, N T Tien, Adsorption of gas molecules on penta-graphene nanoribbon and its implication for nanoscale gas sensor, *Physics Open* 2, (2020), 100014.
- [61] Zongling Ding, Jun Jiang, Huaizhong Xing, Haibo Shu, Ruibin Dong, Xiaoshuang Chen, Wei Lu « transport properties of th GNR-based molecular devices », *JcomputChem* 32 (2011), 737–741.

- [62] Revital Cohen, Kurt Stokbro, Jan M. L. Martin, and Mark A. Ratner, « Charge Transport in Conjugated Aromatic Molecular Junctions: Molecular Conjugation and Molecule-Electrode Coupling », *Phys. Chem. C*, 111 (2007), 14893-14902.
- [63] E. Schrödinger, "The non relativistic equation of the de Broglie waves," *Ann. Physik* 79 (1926), 361-376.
- [64] V. Z. Fock, « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems », *Phys. Rev.* 61 (1930), 126.
- [65] L. H. Thomas, « The calculation of atomic fields », *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1927), 542.
- [66] PAM Dirac, « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom », (P.), *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26 (1930), 376.
- [67] E. Z. Fermi, « Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente », *Phys. Rev.* 48 (1928) 73.
- [68] D.R Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24,1 , (1928), 89 – 110.
- [69] V. Z. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Phys. Rev.* 61 (1930), 126.
- [70] J. C. Slater, Note on Hartree's Method, *Phys. Rev.* 35,2 (1930), 210-211.
- [71] P. Hohenberg and W. Kohn, « Inhomogeneous electron Gas », *Phys. Rev.* B136 (1964), 864.
- [72] W. Kohn and L.J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.* A140 (1965), 1133.
- [73] D. M. Ceperley and B.J. Alder, « The ground state of the electron gas by a stochastic method » *Phys. Rev. Lett* 45 (1980), 4264.
- [74] J. Perdew and A. Zunger, « Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: A simple analytic model and a challenge », *Phys. Rev. B* 23 (1981), 5048.
- [75] J. P. Perdew, K. Burke and M. Emzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.* 77, 18 (1996), 1396.
- [76] J. P. Perdew and Y. Wang, « Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev. B*, 33 (1986), 8800.

- [77] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab-initio or der-N material simulation, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 2745–2779.
- [78] G. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, « Pseudopotentials that work: From H to Pu », *Phys. Rev. B* 26 (1982), 4199.
- [79] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, « Norm-conserving pseudopotentials », *Phys. Rev. Lett.* 43 (1981), 1494.
- [80] D. Vanderbilt, «Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism», *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [81] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. « Separable dual-space Gaussian pseudopotentials », *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 1703.
- [82] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, « Separable dual-space Gaussian pseudopotentials », *Phys. Rev. B.* 58 (1998), 3641.
- [83] E. R. Davidson and D. Feller, « Basis set selection for molecular calculations », *Chem. Rev.* 86, 4 (1986), 681-696.
- [84] Conyers Herring, « A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals », *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [85] N. Troullier and José Luis Martins « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations », *Physical Review B*, 43 (1991), 1993-2006.
- [86] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho, « Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations », *Phys. Rev. B* 66 (2002), 205101.
- [87] E. Artacho, D. Sanchez-Portal, O. Ordejón, A. Garcia, and J.M. Soler, « Linear scaling ab-initio calculations for large and complex systems », *Phys. Status Solidi B* 215 (1999), 809.
- [88] S. Huzinaga et al., « Gaussian Basis Sets for Molecular calculations », *Physical sciences* 16 (1984), 425.
- [89] S. G. Louie, S. Froyen and M. Cohen, Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations, *Phys. Rev. B* 26 (1982), 1738.
- [90] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982), 1425.
- [91] Gaurav Lalwani, Weiliang Xing, and Balaji Sitharaman. Enzymatic degradation of oxidized and reduced graphene nanoribbons by lignin peroxidase. *J. Mater. Chem. B*, 2 (2014), 6354–6362.
- [92] Abhilash S. Singh, Suresh S. Shendage, and Jayashree M. Nagarkar, « Electrochemical synthesis of copper nanoparticles on nafiongraphene nanoribbons and its application for the synthesis of diaryl ethers », *Tetrahedron Letters*, 55, 35 (2014), 4917 – 4922.

- [93] Florian Banhart, Jani Kotakoski, and Arkady V. Krasheninnikov, « Structural defects in graphene », *ACS Nano*, 5, 1 (2011), 26–41.
- [94] M. Terrones H. Terrones, RuitaoLv and M. S. Dresselhaus, « The role of the defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons », *Reports. Progress in Physics*, 75 (2012), 062501.
- [95] E. J. G. Santos, A Ayuela, and D Sánchez-Portal, « First-principles study of substitutional metal impurities in graphene: structural, electronic and magnetic properties », *New Journal of Physics*, 12, 5 (2010), 053012.
- [96] L. Benchallal, S. Haffad, F. Boubenider, L. Lamiri, H. Zitoune, B. Kahouadji, and M. Samah. Ab initio study of iron adatomvacancies in armchair graphene nanoribbons. *Solid State Communications*, 276 (2018), 9 – 13.
- [97] Benchallal Lotfi; Haffad Slimane; Lamiri Lyes; Boubenider Fouad; Zitoune Hachemi; Kahouadji Badis; Samah Madani. Density functional theory study of gold doped armchair graphene nanoribbons with vacancies. *Journal of Computational and Theoretical anoscience*, 15 (2018), 1484–1489.
- [98] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146, 9 (2008), 351 – 355.
- [99] L. Benchallal, S. Haffad, L. Lamiri, F. Boubenider, H. Zitoune, B. Kahouadji, and M. Samah. Theoretical study of Ag dopinginduced vacancies defects in armchair graphene. *Physica B: Condensed Matter*, 538 (2018), 150–153.
- [100] Ling Ma, Jian-Min Zhang, Ke-Wei Xu, and Vincent Ji. A firstprinciples study on gas sensing properties of graphene and Pddoped graphene. *Applied Surface Science*, 343 (2015), 121–127.
- [101] Miao Zhou, Yun-Hao Lu, Yong-Qing Cai, Chun Zhang, and Yuan-Ping Feng. Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene: a search for high-performance graphène based catalysts and gas sensors. *Nanotechnology*, 22, 38 (2011), 385502.
- [102] Y. Zhang Nonotechn 20, 2009, F. Banhart, *ACS Nano* 5. 26 2011, N. Tit, *Appl. Surf. Sci.*, 34 (2017), 219.
- [103] DJD Durbin, C. Malardier-Jugroot, “Density Functional Theory Analysis of Metal/Graphene Systems As a Filter Membrane to Prevent CO Poisoning in Hydrogen Fuel Cells”, *J PHY ET CHIM C115*, (2011), 808.

- [104] W Othman, M Fahed, S Hatim, A Sherazi, G Berdiyrov, and N Tit. Adsorption of CO₂ on Fe-doped graphène nano-ribbons: Investigation of transport properties. *Journal of Physics: Conference Series*, 869 (2017), 012041.
- [105] G. R. Berdiyrov, H. Abdullah, M. Al Ezzi, G. V. Rakhmatullaeva, H. Bahlouli, and N. Tit. CO₂ adsorption on Fe-doped graphene nanoribbons: First principles electronic transport calculations. *AIP Advances*, 6, 12 (2016), 125102.
- [106] A. W. Robertson, B. Montanari, K. He, J. Kim, C. S. Allen, Y. A. Wu, J. Olivier, J. Neethling, N. Harrison, A. I. Kirkland, J.H. Warner, Dynamics of single Fe atoms in graphene vacancies, *Nano Lett.* 13, 4 (2013), 1468–1475.
- [107] Z. Gao, Y. Sun, M. Li, W. Yang, X. Ding, Adsorption sensitivity of Fe, decorated different graphene supports toward toxic gas molecules (CO and NO), *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018), 351–359.
- [108] F. W.N. Silva, A. L. M. T. Costa, L. Liu, E.B. Barros, Intense conductivity suppression by edge defects in zigzag MoS₂ and WSe₂ nanoribbons: a density functional based tightbinding study, *Nanotechnology* 27, 24 (2016), 445202.
- [109] S. Golafrooz Shahri, M.R. Roknabadi, N. Shahtahmasebi, and M. Behdani. Ab-initio investigation of spin-dependent transport properties in Fe-doped armchair graphyne nanoribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 420, (2016), 56 – 61.
- [110] Daniel S. Fisher and Patrick A. Lee. Relation between conductivity and transmission matrix. *Phys. Rev. B*, 23 (1981), 6851–6854.
- [111] Z. Ding, J. Jiang, H. Xing, H. Shu, R. Dong, X. Chen, W. Lu, « Transport properties of graphene nanoribbon-based molecular devices », *Journal of Computational chemistry*, 32, 4 (2011), 737-741.
- [112] J. Liu, Z.H. Zhang, X. Q. Deng, Z.Q. Fan, G.P. Tang, « Electronic structures and transport properties of armchair graphene nanoribbons by ordered doping, *Org. Electron.* 18 (2015), 135–142.
- [113] F. W.N. Silva, E. Cruz-Silva, M. Terrones, H. Terrones, E.B. Barros, Transport properties through hexagonal boron nitride clusters embedded in graphene nanoribbons, *Nanotechnology* 27, 18 (2016), 185203.
- [114] C. Adessi, S. Roche, X. Blase, Reduced backscattering in potassium-doped nanotubes: ab initio and semi empirical simulations, *Phys. Rev. B* 73 (2006), 125414.
- [115] D.S. Fisher, P.A. Lee, Relation between conductivity and transmission matrix, *Phys. Rev. B* 23 (1981), 6851–6854.

- [116] J.K. Zak, E. Negro, I.A. Rutkowska, B. Dembinska, V. Di Noto, P.J. Kulesza, Graphene based nanostructures in electrocatalytic oxygen reduction, *Condensed Matter - Materials Science*, (2018), 651–659.
- [117] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, S. Kurt, Density functional method for nonequilibrium electron transport, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 165401.
- [118] A. W. Robertson, B. Mo ntanari, K. He, J. Kim, C. S. Allen, Y. A. Wu, J. Olivier, J. Neethling, N. Ha rrisson, A. I. Kirkl and, J.H. Warner, Dynamics of single Fe atoms in graphene vacancies, *Nano Lett.* 13, 4 (2013) 1468–1475.



Quantum transport properties of gas molecules adsorbed on Fe doped armchair graphene nanoribbons: A first principle study

Hachemi Zitoune ^{a, b, d}, Christophe Adessi ^{b, *}, Lotfi Benchallal ^c, Madani Samah ^d

^a Laboratoire LM2D, Equipe PhyMo, Université Akli Mohand Oulhadj, Bouira, Algeria

^b Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, F-69622, Villeurbanne, France

^c Université Houari Boumediène, Laboratoire Physique des Matériaux, USTHB, Alger, Algeria

^d Université A/Mira, Bejaia, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Fe doped graphene nanoribbons

Gas adsorption

Gas sensor

ab initio

DFT

Electronic transport

ABSTRACT

Graphene, when doped with transition metals, is considered, both experimentally and theoretically, as a good candidate for the detection of gas molecules as CO, CO₂, NO or NO₂. This opens new perspectives for gas sensor set-ups considering that devices based on 2 dimensional graphene are more sensitive to detect molecules than solid-state gas sensors. The state of the arts on gas adsorption on Fe doped armchair graphene nanoribbons (Fe-AGNR) is still in its starting phase and thorough investigations of the mechanism of the adsorption on graphene need to be done. In the present work, the electronic and transport properties of molecules adsorbed on Fe-AGNR are scrutinized using *ab-initio* calculations. We observe that the adsorption of gas molecules on Fe-AGNR changes significantly the electronic properties of both the valence and the conduction band. Besides, The adsorbed molecules change the local electron density of states of the graphene nanoribbons, modifying thus the conductivity, being one of the main output quantity of the gas sensors. We also observe that the adsorbed molecules induce specific impurity bands which play a role in the transport properties. Finally, considering the observed variations of electrical conductance induced by the molecules, we propose several strategies to set-up gas sensors for CO, CO₂, NO and NO₂ molecules. These strategies are either based on the measurement of the conductance in the valence or the conduction band (using either p or n-doped Fe-AGNR) or to the spin polarization induced by the NO and NO₂ molecules.

1. Introduction

Due to its mechanical, structural and electronic properties, graphene has a significant potential in the most advanced technological applications [1–5]. It has been subjected to a great upsurge in research since its discovery by Novoselov et al. [6]. Indeed, graphene has a very high electron mobility [7,8] and a great stability on the nanometric scale [9]. It can be produced over large areas and these appealing properties open the perspective to manufacture electronic devices, such as graphene based gas sensors [10–15] which could be more sensitive than conventional devices.

For this kind of 2 dimensional materials, tiny structural modifications have significant effects on their electronic properties. Indeed, graphene nanoribbons with armchair edges are predicted to be either metallic or semiconducting depending on their dimensions [16,17]. Furthermore, the electronic properties are very sensitive to the geometry of the edges [18], and the band-gap of graphene nanoribbons can

be engineered by means of edge corrugations [19]. For instance, edge disordering is likely to induce a localization regime [20] or to induce resonances [21], edge decorations [22] are likely to modify the transport properties and transition metal decorations is responsible of the formation of transport gap [23]. Structural defects [24] and chemical doping [25,26] have a major influence on the properties of graphene and graphene nanoribbons as well. For instance, conductance quantization is observed in strongly disordered graphene [27] and it is observed that the location of the dopants on the graphene nanoribbons affects the transport properties [28,29]. Notably, substitution doping by transition metals is found to be stable and energetically more favorable for gas adsorption [30–32].

Among the transition metals, Fe has attracted great attention due to the ability to perform Fe substitutional doping by electron beam irradiation [33]. Indeed, Beriyorov et al. [34] have shown that the transport properties of Fe doped graphene nanoribbons are more sensitive to CO₂ adsorption with Fe in substitution rather than adsorption. Moreover, it

* Corresponding author.

E-mail address: christophe.adessi@univ-lyon1.fr (C. Adessi).

has been shown that Fe doped graphene exhibits high sensitivity to NO [35] molecules for instance. This definitely makes Fe doped graphene a very good candidate for gas detection compared to other 2 dimensional materials as hexagonal transition metal dichalcogenide [36] or hexagonal boron nitride [37]. Concerning the magnetic properties, it has been shown that graphene with substitutional Fe impurity has no magnetic property [26]. However, depending on the number of Fe atoms, armchair graphene nanoribbons (AGNR) can either have non magnetic or magnetic properties [38].

In this work, we have focused on the effects of the adsorption of toxic gas molecules on the electrical and transport properties using density functional theory (DFT) and Green's function formalism. We have considered a semiconducting Fe doped AGNR (decorated at its edges with hydrogen) since the main effects of molecule adsorption on the transport are observed in the valence and the conduction bands. We have considered here 4 of the most common molecules: CO, CO₂, NO and NO₂. The aim of this work is to pinpoint the effects of these molecules on the electrical conductance in order to propose strategies to design graphene-based gas sensors using electron or hole doping.

2. Theory & atomic structure

The results presented here are based on first principle DFT calculations performed with the *ab initio* package SIESTA [39]. All the calculations are done within the generalized gradient approximation parametrized by Perdew, Burke and Ernzerhof [40]. We have used the norm-conserving non relativistic pseudopotential proposed by Trouillier Martin [41] and a double-zeta-polarized basis for all the species.

The energy cut-off of the real-space grid used for the electronic density (and so forth for the Hartree and exchange-correlation potentials) is 400 Ry combined with a Monkhorst-pack grid of $1 \times 16 \times 1$ k-points. The atomic structures have been relaxed with a threshold of 10^{-2} eV/Å for the forces. The unit cells correspond to AGNR composed of 120 atoms passivated on their edges by hydrogen atoms and doped by substituting a carbon with an iron atom (the doped system is denoted hereafter Fe-AGNR) with or without gas molecules on top of it. The unit cell dimensions are $a = 35$ Å $b = 17.27$ Å and $c = 25$ Å. The a and c directions correspond to vacuum and the c vector is perpendicular to the AGNR.

The structures of Fe-AGNR with the adsorbed molecules are presented in Fig. 1. Two dimensional graphene nanoribbons, exhibit slight corrugations when a carbon atom is substituted with an iron one. These deformations of the graphene plane may be attributed to the large atomic radius of iron which protrudes from the plane and thus corrugates its surface on a large distance. The gas molecules when adsorbed on the Fe atom do not affect this corrugation and the atomic structure remains almost the same. The distance between the Fe atom and the nearest carbon atoms is around 1.80 Å and the distance between the Fe atom and the graphene median plane is 1.68 Å. The binding energy¹ of Fe-AGNR is 7.45 eV which is in good agreement with the 7.14 eV found in Ref. [35].

The adsorption energies² for CO, CO₂, NO and NO₂ are -2.4 eV, -1.3 eV, -3.1 eV and -3.0 eV respectively. When compared to the direct adsorption on graphene (without iron), it is found that it is more stable when the molecules are adsorbed on top of the Fe atom. Indeed, in Ref. [42] they found for the direct adsorption of CO an energy of -1.34 eV, for CO₂ an energy of -0.31 eV, for NO an energy of -2.29 eV and for NO₂ an energy of -2.70 eV. A similar observation has been done for

¹ The binding energy is defined as: $E_b = E_{\text{Fe-AGNR}} - (E_{\text{V-AGNR}} + E_{\text{Fe}})$, where $E_{\text{Fe-AGNR}}$, $E_{\text{V-AGNR}}$ and E_{Fe} are respectively the total energy of Fe-AGNR, defective AGNR with a vacancy and Fe atom.

² For instance, the adsorption energy for CO is defined as: $E_{\text{ad}} = E_{\text{CO-Fe-AGNR}} - (E_{\text{Fe-AGNR}} + E_{\text{CO}})$, where $E_{\text{CO-Fe-AGNR}}$, $E_{\text{Fe-AGNR}}$ and E_{CO} are respectively the total energy of Fe-AGNR with CO adsorbed on top of Fe, Fe-AGNR and an isolated CO molecule. The same formulation applies for the other molecules.

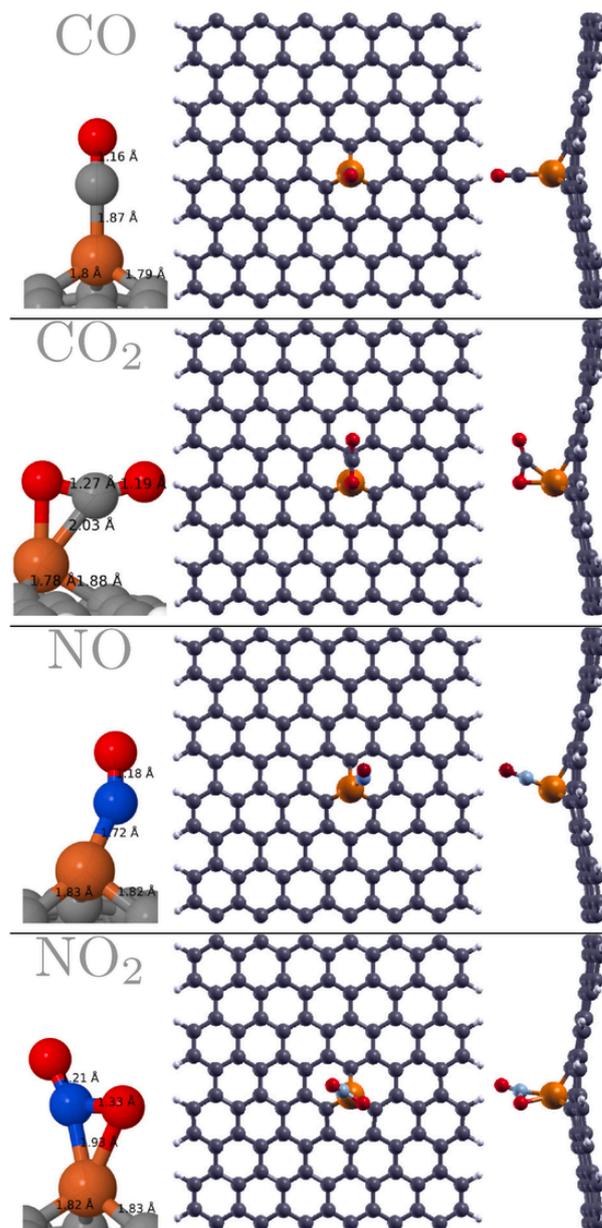


Fig. 1. Molecular representation of the Fe-AGNR (Fe doped Armchair Graphene Nanoribbons) unit cells with the adsorbed molecules (from top to bottom CO, CO₂, NO and NO₂) on top of the Fe atom (in substitution of a carbon). On the left are given the typical bond lengths.

formaldehyde onto Fe-doped graphene [43]. These observations are a good omen as the main motivation to consider Fe-AGNR for toxic gas detection is linked with the fact that the variations of the electronic and transport properties are enhanced when the molecules are adsorbed on top of the Fe atom when compared to direct adsorption [34,44–46].

The transport properties are obtained using the Landauer formalism combined with the *ab initio* calculations. In the linear response regime, the electrical conductance can be written as:

$$G = -\frac{2e^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE, \quad (1)$$

where e the magnitude of the electron charge, \hbar the Planck's constant, f the Fermi distribution and $T(E)$ the energy dependent transmission. In this expression the constant $\frac{2e^2}{\hbar}$ is the conductance quantum denoted G_0 hereafter.

The transmission is derived from the Fisher-Lee relation [47]:

$$T(E) = \text{Tr} \left[\Gamma_L G^r \Gamma_R G^a \right], \quad (2)$$

where $G^{r(a)}$ is the retarded (advanced) Green's function and $\Gamma_{L(R)}$ the coupling between the left (right) lead and the device. In this work, we consider for the leads pristine AGNR with 60 atoms and for the section of the device which contains the defects 120 atoms plus the adsorbed molecule. The Hamiltonian matrices used to compute the Green's functions are extracted from a SIESTA calculation with a cell containing 300 atoms (plus the molecule). The cell and its cutout is depicted in Fig. 2. For consistency reasons, all the Hamiltonian matrices are extracted from this single SIESTA calculation. The 2 blocks denoted "lead" at the far right are used to build the left and right surface Green's functions of the leads. The block denoted "lead" at the far left is used to obtain the hamiltonian matrix linking the left lead and the device. More details on the Green's functions formalism and the technique used here can be found in Ref. [48]. It is equivalent to the formalism presented in Ref. [49] for instance.

3. Electronic properties

In Fig. 3 is given the band structure, the density of states (DOS) and the projected density of states (PDOS) of pristine AGNR and Fe-AGNR. The PDOS is given for the predominant orbitals *i.e.* the d orbitals of the Fe atom and the p orbitals of the carbon ones. For Fe-AGNR, we do not observe any spin polarization conversely to other dopants as Ag [30] or Au [50]. The armchair graphene nanoribbon considered here has a semiconducting behavior with a gap about 0.91 eV. When a carbon

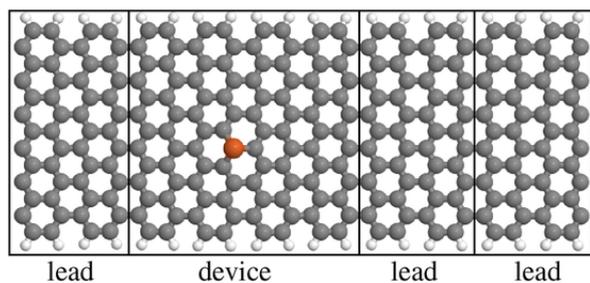


Fig. 2. Molecular representation of the Fe-AGNR unit cell used for the transport calculations. The block denoted "device" contains the defect and the blocks denoted "lead" correspond to pristine AGNR.

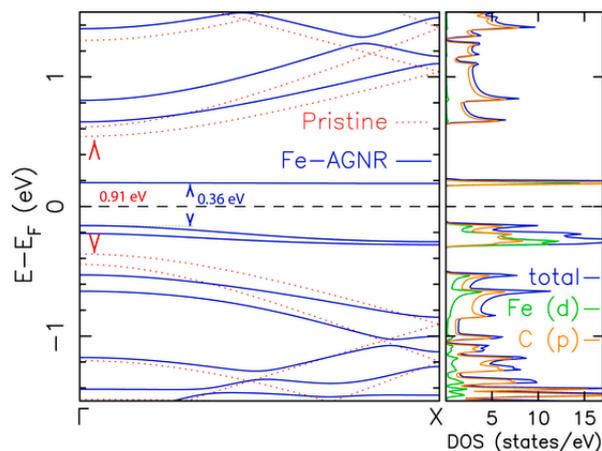


Fig. 3. Left figure: Band structure for pristine AGNR (red dotted lines) and Fe-AGNR (blue lines). Right figure: Total and projected density of states (PDOS) for Fe-AGNR. The PDOS is given for the d orbitals of the Fe atom and for the p orbitals of the carbon atoms. The X point corresponds to $k_y = \pi/b$.

atom is substituted with a Fe one, the bandgap drops to 0.36 eV. However, this variation of the gap is linked with the occurrence of 3 bands with low dispersion just below and above the Fermi level. These bands can be considered as impurity bands *i.e.* bands induced by the impurity given that the PDOS of the d orbitals of Fe clearly exhibit a predominant weight. This suggests a localization of the corresponding eigenstates. It should be noted that these bands do not involve in the transport and do not lead to conduction channels when we consider an isolated Fe atom within the Landauer formalism.

For Fe-AGNR, the bands above the impurity bands in the conduction band (CB) are only due to the carbon atoms as the weight of the orbitals of Fe in the DOS is negligible. These bands are equivalent to the native bands of AGNR. The same behavior is observed for the bands below -0.4 eV in the valence band (VB) which are almost equivalent to those observed for pristine AGNR with, however, a significant weight of the PDOS of the Fe atom in the DOS. This is linked with a large hybridization between the Fe atom and the neighbor carbons with a strong bonding involving the 3d and 4s orbitals of Fe and the 2s and 2p orbitals of the carbons [38,51].

Fig. 4 depicts the band structures, the DOS and PDOS of Fe-AGNR with either CO or CO₂ adsorbed on top of the Fe atom. For CO, we observe almost undispersed bands at the bottom of the CB. For these bands, the most significant weight in the DOS comes from the CO molecule with also an important contribution from the d orbitals of the Fe atom. They do actually correspond to the 3 impurity bands observed for Fe-AGNR in Fig. 3 which are shifted at higher energy in the CB when the CO molecule is adsorbed. For CO₂ we also observe a band with a significant weight of the PDOS of the Fe atom at the bottom of the CB. Conversely to the case of CO, this band does not involve the orbitals of the CO₂ molecule. The impurity band involving the molecule is observed at higher energy in the CB. The top of the VB is almost unaffected by the molecules and there is no impurity band. Surprisingly, the weight of the PDOS of the Fe atom in the DOS is a little bit less important when compared to the case of Fe-AGNR.

For NO and NO₂ molecules, we do observe a spin polarization of the systems. This is a direct consequence of the paramagnetic property of these molecules (conversely to CO and CO₂ which are diamagnetic) and it is linked with the even number of electrons of nitrogen. The total magnetic moment is $1\mu_B$ and is substantially localized around the NO and NO₂ molecules. For instance, with the NO molecule, the decomposition of the magnetic moment is $1\mu_B$ for the N atom, $0.2\mu_B$ for the O atom and $-0.8\mu_B$ for the Fe atom. The remaining moments are due to the surrounding C atoms. The band structures, the DOS and the PDOS depicted in Fig. 5 are thus given for both spins. This spin polarization has a relatively large effect on the electronic properties with a clear differentiation between the 2 spins. For NO, an impurity band with a predominant weight of the PDOS of the molecule in the DOS is observed at the bottom of the CB for both spin (with slightly different energies). It can also be noticed a specific band just above the Fermi level for the spin down and one just below the Fermi level for the spin up. These bands, even if they have a significant dispersion, have no correspondence with the native bands of AGNR. For this reason, we do not expect any contribution of these bands to the transport. For NO₂ an isolated impurity band is observed for the down spin with a large weight of the PDOS of the Fe atom in the DOS. As mentioned earlier, this kind of band, with an energy within the gap of pristine AGNR, cannot have any implication in the transport. Conversely to NO, no impurity band close to the bottom of the CB is observed. The signature of impurity band, with a large weight of the PDOS of NO₂ in the DOS, is found deeper in the VB (below 1 eV) and will thus have no role in the transport. It should be emphasized that the spin polarization observed for NO and NO₂ is induced by the adsorbed molecules. As we discussed in the next section the spin polarization occurs only in a region close to the defect. For this reason, these calculations which are performed under periodic conditions, cannot be directly transposed to interpret the transport

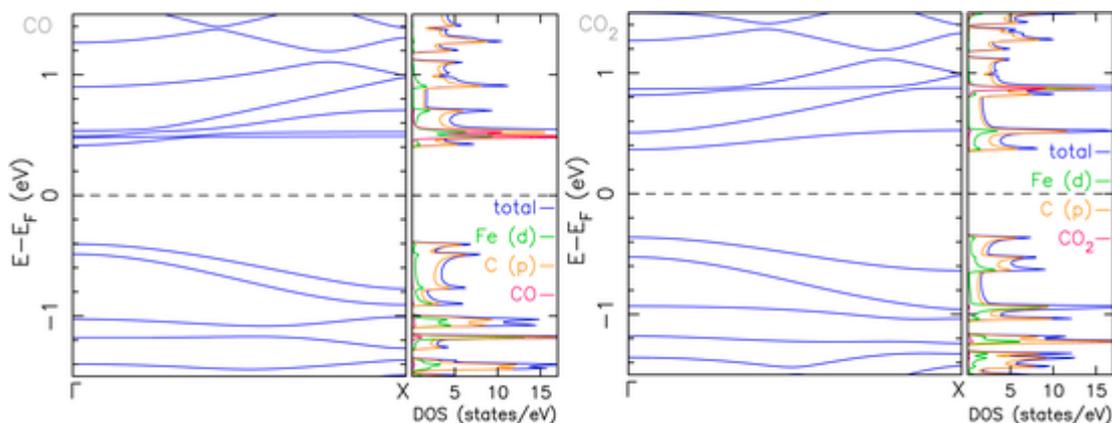


Fig. 4. Band structure along with DOS and the PDOS for Fe-AGNR with either a CO (left figure) or a CO₂ (right figure) molecule adsorbed on top of the Fe atom. The PDOS corresponds to the projection on the d orbitals of the Fe atom, the projection on the p orbitals of the C atoms and the projection on the orbitals of the CO or CO₂ molecule. The X point corresponds to $k_y = \pi/b$.

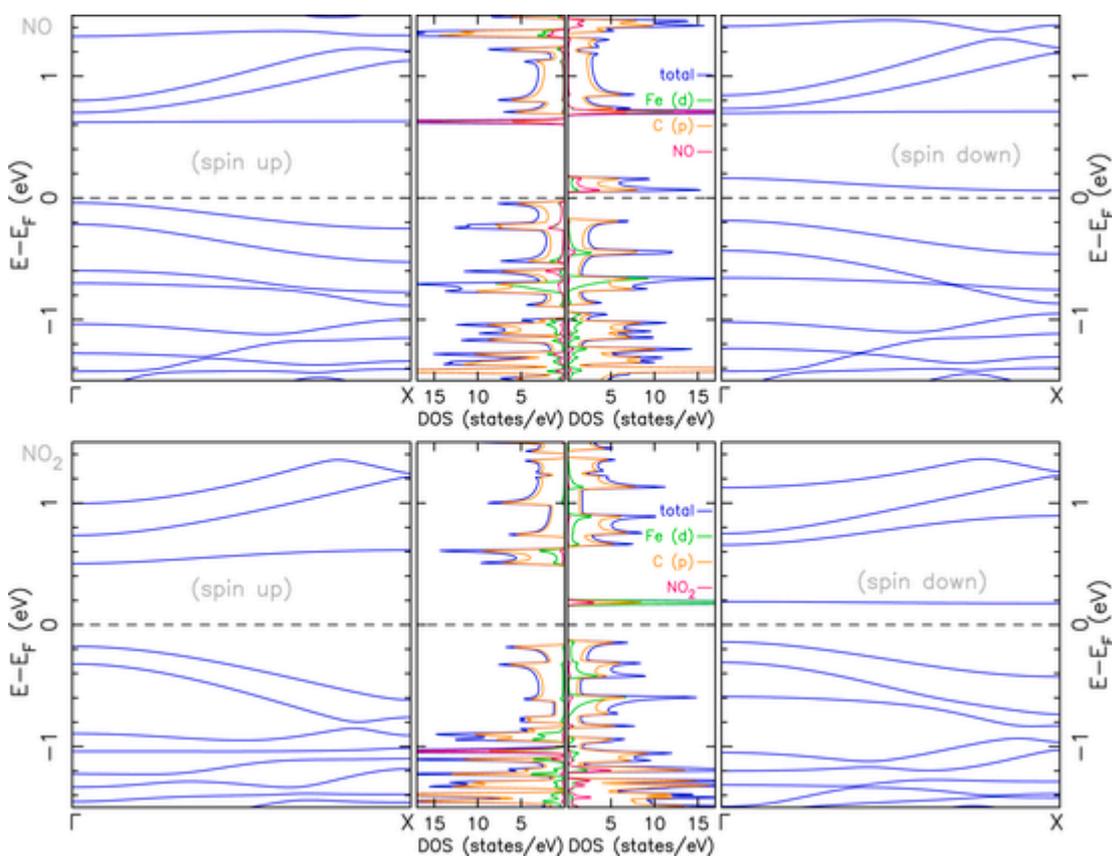


Fig. 5. Band structure along with the DOS and the PDOS for Fe-AGNR with either a NO (top figures) or a NO₂ (bottom figures) molecule adsorbed on top of the Fe atom. The systems are spin-polarized and thus both spins are represented. The PDOS corresponds to the projection on the d orbitals of the Fe atom, the projection on the p orbitals of the C atoms and the projection on the orbitals of the NO or NO₂ molecule. The X point corresponds to $k_y = \pi/b$.

properties with a single defect within the Landauer formalism. However, considering the large difference observed for the DOS between the 2 spins, we do expect a noticeable spin dependence on the scattering processes.

4. Transport properties

The transport properties of Fe-AGNR with adsorbed molecules (CO, CO₂, NO and NO₂) are given in Fig. 6. The results for pristine AGNR and Fe-AGNR are presented as benchmarks to quantify the influence of the adsorbed molecules on either the valence or the conduction band. The basic idea underlying this work is to propose strategies, based on the

measurement of the electrical conductance, for the detection of gas molecules. For this reason the semiconducting devices considered here would need to be additionally p or n doped using either a co-dopant or by means of a field effect set-up [52,53] in order to tune the carrier concentration either of the valence or the conduction band.

The substitution of a carbon atom with an iron one is modifying significantly both the valence and the conduction band as pointed out in Ref. [34]. However, the influence of gas molecules as CO, NO or NO₂ adsorbed on it still needs to be addressed. When compared to the case of Fe-AGNR, the adsorption of the CO₂ molecule is modifying the transmission for both the valence and the conduction band. For the VB, the amplitude of the transmission of Fe-AGNR is significant when com-

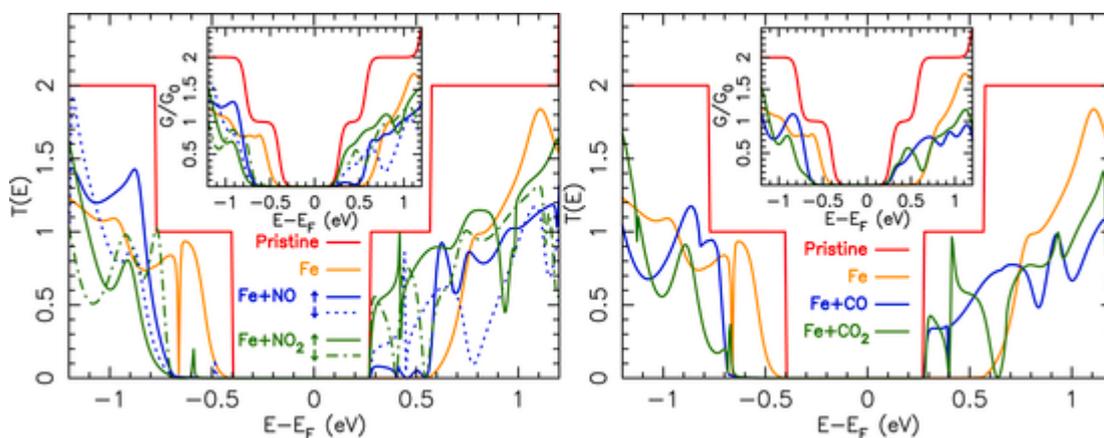


Fig. 6. Transmission and electrical conductance (in inset) as function of the energy for pristine AGNR, Fe-AGNR and Fe-AGNR with CO, CO₂, NO and NO₂ molecules adsorbed on top of the Fe atom. For NO and NO₂ molecules, both spins are represented. The conductance is given as a fraction of the quantum of conductance G_0 and is computed at $T = 300$ K.

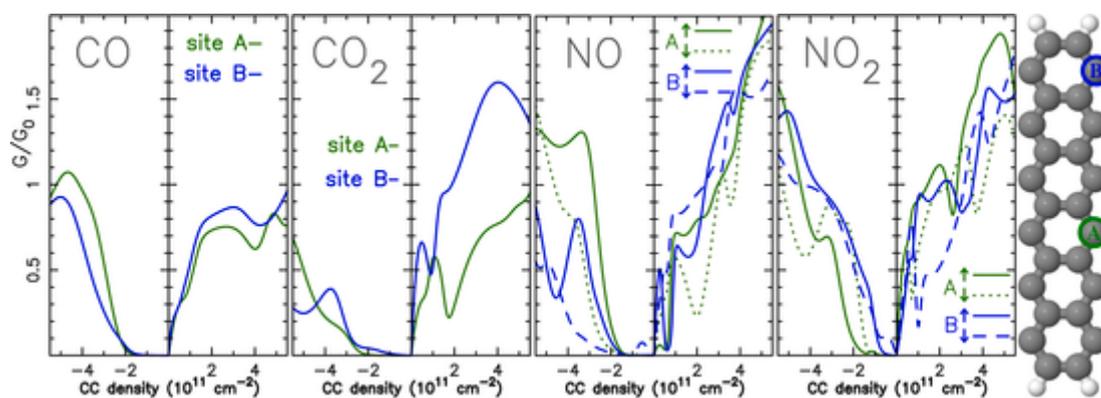


Fig. 7. Electrical conductance (as a fraction of the quantum of conductance G_0) at $T = 300$ K as function of the carrier charge (CC) density for Fe-AGNR with CO, CO₂, NO and NO₂ molecules (both spins for NO and NO₂) adsorbed on top of the Fe atom for 2 different substitution sites (denoted A and B). The site A is the one considered previously and the site B is located at the edge of the AGNR. Negative CC density corresponds to hole doping and positive CC density to electron doping. The right figure depicts an AGNR strip the 2 substitution sites.

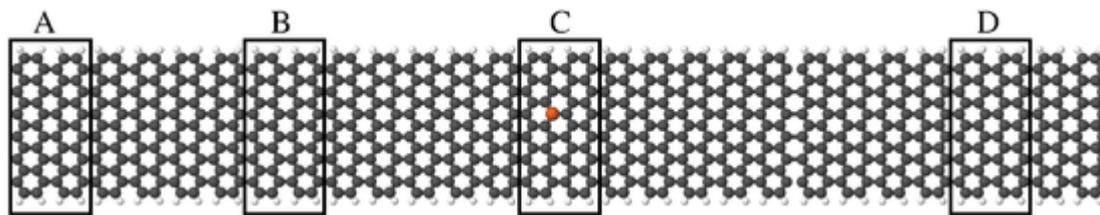


Fig. 8. Molecular representation of the Fe-AGNR device considered to compute the LDOS presented in Figs. 9 and 10. The labels A, B, C and D refer to the sections of the ribbon on which the LDOS is computed.

pared to pristine AGNR. However, with the CO₂ molecule, the transmission is fully suppressed. For the CB, the situation is reversed. Without the molecule the transmission is null, and with the molecule it becomes significant. This clearly proves that Fe-AGNR may play a crucial role for the detection of CO₂ molecules. The influence of the CO molecule is very similar to the one observed with CO₂. The conductance is a little bit larger for the valence band, which could be a way to discriminate the 2 molecules.

As already mentioned, NO and NO₂ molecules lead to a spin polarization and a large difference is observed on the transport properties between the 2 spins. For both molecules, a drastic reduction of the conduction is observed in the VB when compared to Fe-AGNR. At the bottom of the CB, the adsorption of both molecules tends to restore the conduction when compared to Fe-AGNR knowing that NO₂ is leading to a larger conduction than NO. A detection of NO₂ gas molecules using

this variation of the conductance at the bottom of the CB may be achievable. The differences between the two spins for NO₂ in the CB seem mainly related to the impurity bands (which have different energies for the 2 spins) which are leading to peaked reduction of the transmission. However, these variations are mostly blurred for the conductance at room temperature. For NO, the observed variations of the conductance at the bottom of the CB are smaller. However, a significant difference between the 2 spin is noticeable which could allow to detect the presence of NO molecules by measuring the difference between the conductance of the 2 spins.

In Fig. 7, the electrical conductance is given as function the carrier charge (CC) density which allows a direct comparison with experimental results [54]. The CC density is obtained by integration of the DOS. In order to have an insight on the influence of the substitution site, we have considered here 2 different sites for Fe substitution. The site A

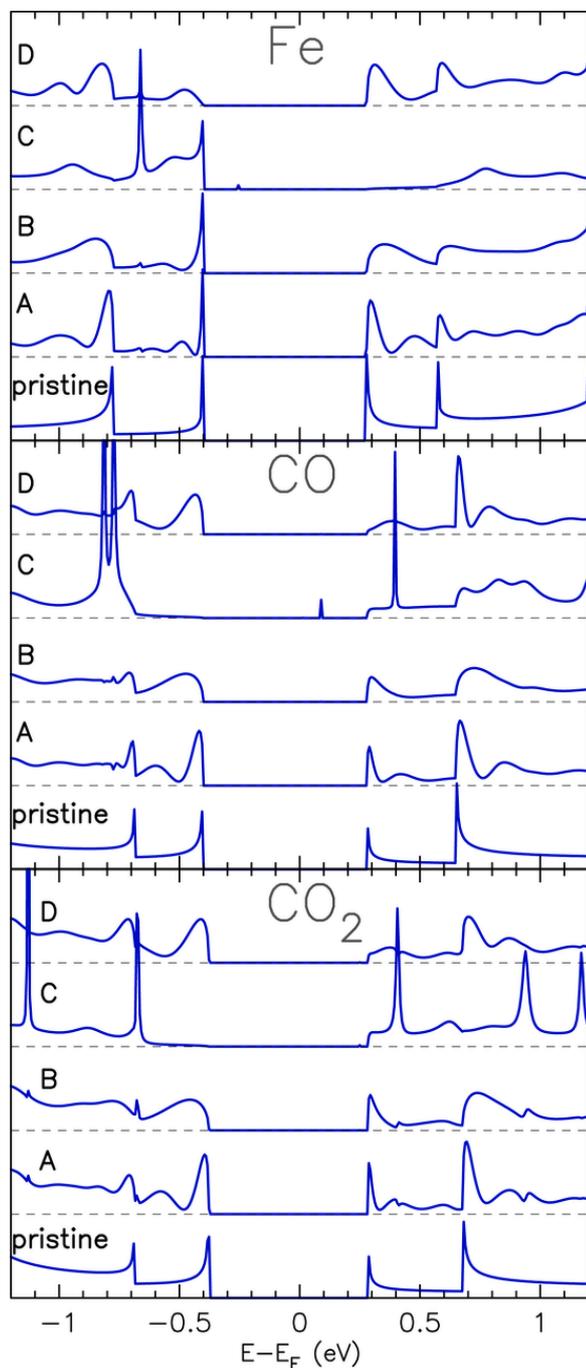


Fig. 9. Local density of states along the device corresponding to Fe-AGNR and Fe-AGNR with CO or CO₂ molecule adsorbed on top of the Fe atom. For each case, is plotted the LDOS in one of the two leads (equivalent to pristine AGNR and denoted “pristine”) and in 4 different sections of the device denoted A, B, C and D. These sections are depicted in Fig. 8.

(corresponding to the site considered so far) is at the center of the AGNR and the site B is at the edge of it. Both sites are leading to the same stable conformation for the molecules. It should be noted that the site B is more stable than the site A (the total energy difference between the site A and B is 350 meV). However, in the context of the common technique of focused electron beam irradiation [33] to obtain substitution Fe doping, the location of the original C vacancy, and thus of the Fe atom, is linked with the location of the electron beam irradiation and not with energetic considerations.

For CO the conductance is almost identical for both sites even at large CC density. For CO₂, a more significant influence of the site can be

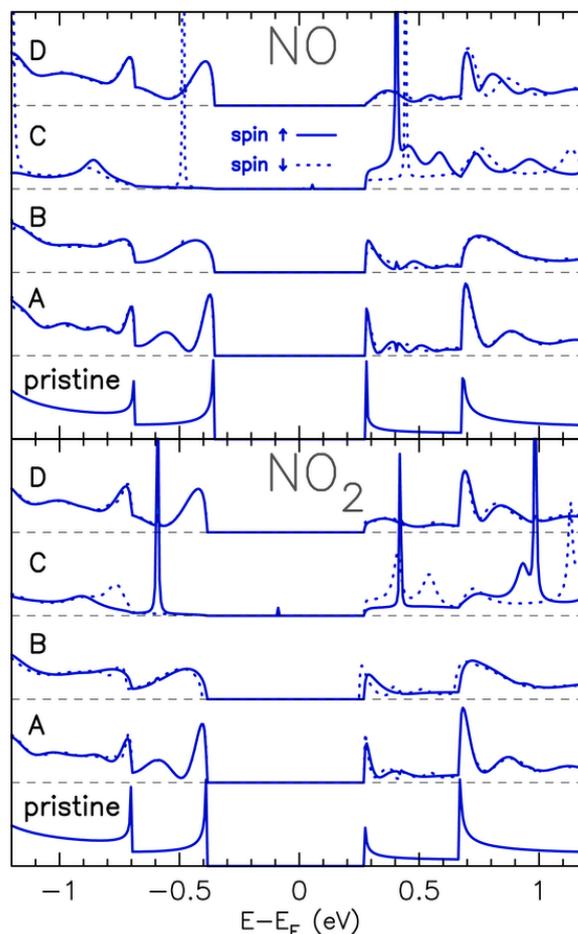


Fig. 10. Local density of states along the device corresponding to Fe-AGNR with NO or NO₂ molecule adsorbed on top of it. For each case is plotted the LDOS in one of the two leads (equivalent to pristine AGNR and denoted “pristine”) and in 4 different sections of the device denoted A, B, C and D. These sections are depicted in Fig. 8. The LDOS associated to the spin up is represented with solid lines and to the spin down with dotted lines.

noticed for electron doping above $2.10^{11} \text{ cm}^{-2}$. As already mentioned, the conductance for hole doping is significantly larger for CO than CO₂. For instance, with a CC density of $-4.10^{11} \text{ cm}^{-2}$, the conductance for CO is about $1 \times G_0$ and about $0.3 \times G_0$ for CO₂. For NO, the variation of the conductance between the 2 spins mentioned previously is also observed for the site B. It is a little bit less pronounced for electron doping. For NO₂, the two sites are leading to very similar results. However, the sharp variations induced by impurity states are slightly shifted and are more pronounced for the site B.

To have a better understanding of the transport properties let us now investigate the local density of states (LDOS) of the devices. It can be computed by means of the Green's function of the system [49,55]. Its expression under equilibrium condition is:

$$\rho_i = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [G_{ii}] , \quad (3)$$

where the subscript i refers to one of the atomic orbitals and G_{ii} to one of the diagonal elements of the Green's function. For a system with a single defect such as Fe-AGNR with or without molecules, the LDOS far away from the defect (in the leads for instance) is equivalent to the DOS of pristine AGNR. It will differ and unveil the presence of the defect only in the vicinity of it. To investigate the modifications induced to the LDOS by the defect, we have considered 4 different strips of the ribbon located all along the device. These strips are presented in Fig. 8. The LDOS of each strip is obtained by summing ρ_i (see Eq. (3)) over all

the atomic orbitals of the atoms of the strip. The strip denoted A is 5.2 nm away from the defect, the strip B is 2.6 nm away, the strip C includes the defect and the strip D is 4.3 nm away in the opposite direction.

The LDOS for Fe-AGNR with and without CO or CO₂ are given in Fig. 9. For comparison purposes, we also give the LDOS of one of the pristine lead (equivalent to pristine AGNR). The most noticeable influence of the defect with Fe-AGNR is on the CB. Fe is inducing a depletion of the LDOS on the strip C. This local gap is acting as a barrier for the transport, leading to the very poor transmission associated with this band observed in Fig. 6. Conversely, for the VB, the defect preserves the density in its neighborhood allowing a significant transport for this band. Concerning the influence of CO and CO₂ on the CB, they both tend to restore the LDOS in their vicinity. This is the main reason why the conductance is restored at the bottom of the CB with these two molecules. By contrast, they are inducing a reduction of the LDOS at the top of the VB and consequently a reduction of the conductance. It should be noted that the sharp peaks observed on the strip C for both CO and CO₂ correspond to impurity states. They induce some sharp variations of the transmission which are unnoticeable on the conductance at room temperature.

The LDOS with NO and NO₂ is given in Fig. 10. It should be mentioned that the spin polarization is only noticeable close to the molecules. The LDOS of the 2 spins tend to be almost identical for the strips A and D which are the further away from the defect. It is on the strip C (which includes the defect) that the difference is the most significant. Both molecules tend to suppress the LDOS at the top of the VB. The only noticeable LDOS on the strip C is due to impurity states. As already stated, this depletion of the LDOS is acting as a barrier leading to the null transmission observed with both NO and NO₂ in the VB. For the CB, the adsorption of the molecules restores the LDOS when compared to Fe-AGNR. However, the amplitude of the LDOS on the strip C is larger for NO than NO₂. For NO, this increase of the LDOS is related to impurity states as pointed out in Sec. 3 and is leading to a larger backscattering of the spin up.

5. Conclusion

In the present work, the possible strategies of toxic gas detection using semiconducting Fe doped armchair graphene nanoribbons are presented and the influence of the adsorption of gas molecules on the electronic and transport properties is discussed. We observe that Fe-AGNR is definitely a very good candidate for gas detection considering the high sensitivity of the electronic properties to the adsorption of molecules. For CO₂ and CO, the measurement of the conductance at the bottom of the CB seems a promising method to detect these molecules. The measurement of the conductance at the top of the VB could be a way to discriminate the 2 molecules considering that CO is leading to a larger conductance. NO and NO₂ molecules lead to a spin polarization of the system which is opening new perspectives to propose strategies for the detection of these molecules. For NO, we do observe a noticeable difference between the conductance of the 2 spins at the bottom of the CB. This difference could definitely be used to detect this kind of molecules using spin transport. On the other hand, with NO₂ a simple measurement of the variation of the conductance at the bottom of the CB seems the better option as the difference between the two spins is less obvious at room temperature.

CRedit authorship contribution statement

Hachemi Zitoune: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Christophe Adessi:** Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Writing – original draft, Writing – review

& editing. **Lotfi Benchallal:** Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Madani Samah:** Conceptualization, Validation, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, World Scientific, 2009, pp. 11–19.
- [2] N.K. Jaiswal, P. Srivastava, Fe-doped armchair graphene nanoribbons for spintronic/interconnect applications, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 12 (5) (2013) 685–691.
- [3] G. Lalwani, W. Xing, B. Sitharaman, Enzymatic degradation of oxidized and reduced graphene nanoribbons by lignin peroxidase, *J. Mater. Chem. B* 2 (2014) 6354–6362.
- [4] A.S. Singh, S.S. Shendage, J.M. Nagarkar, Electrochemical synthesis of copper nanoparticles on nafion-graphene nanoribbons and its application for the synthesis of diaryl ethers, *Tetrahedron Lett.* 55 (35) (2014) 4917–4922.
- [5] E. Mahmoudi, H. Ali, M. Rezaei, A. Afkhami, A. Amine, H. Bagheri, A novel platform based on graphene nanoribbons/protein capped Au-Cu bimetallic nanoclusters: application to the sensitive electrochemical determination of bisphenol a, *Microchem. J.* 145 (2019) 242–251.
- [6] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (5696) (2004) 666–669.
- [7] S. Wang, P. Kailian Ang, Z. Wang, A.L.L. Tang, T. John, L. Thong, K.P. Loh, High mobility, printable, and solution-processed graphene electronics, *Nano Lett.* 10 (1) (2010) 92–98 PMID: 20025234.
- [8] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Comm un.* 146 (9) (2008) 351–355.
- [9] V. Barone, O. Hod, E. Gustavo, Scuseria, Electronic structure and stability of semi-conducting graphene nanoribbons, *Nano Lett.* 6 (12) (2006) 2748–2754 PMID: 17163699.
- [10] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphite, *Nat. Mater.* 6 (2007) 652–655.
- [11] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters, Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: a first-principles study, *Phys. Rev. B* 77 (Mar 2008) 125416.
- [12] M. Javad Kiani, M.T. Ahmadi, E. Akbari, H. Karimi, F.K. Che Harun, Graphene nanoribbon based gas sensor, *Advanced Computational Engineering and Experimenting II*, Volume 553 of Key Engineering Materials, vol. 7, Trans Tech Publications Ltd, 2013, pp. 7–11.
- [13] K.M. Cho, S.-Y. Cho, S. Chong, H.-J. Koh, D.W. Kim, J. Kim, H.-T. Jung, Edge-functionalized graphene nanoribbon chemical sensor: comparison with carbon nanotube and graphene, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (49) (2018) 42905–42914.
- [14] Y. You, J. Deng, X. Tan, N. Gorjizadeh, M. Yoshimura, S.C. Smith, V. Sahajwalla, R.K. Joshi, On the mechanism of gas adsorption for pristine, defective and functionalized graphene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 6051–6056.
- [15] M. Ali, S. Khan, F. Awwad, N. Tit, High gas-sensing selectivity of bilaterally edge-doped graphene nano-ribbons towards detecting NO₂, O₂ and SO₃ gas molecules: ab-initio investigation, *Appl. Surf. Sci.* 514 (2020) 145866.
- [16] L. Brey, H.A. Fertig, Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation, *Phys. Rev. B* 73 (Jun 2006) 235411.
- [17] Y.-W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Energy gaps in graphene nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* 97 (Nov 2006) 216803.
- [18] S.F.T. Enoki, K. Takai, Zigzag and armchair edges in graphene, *Carbon* (August 2012) 3141–3145 0.
- [19] S. Ihnatsenka, I.V. Zozoulenko, G. Kirczenow, Band-gap engineering and ballistic transport in edge-corrugated graphene nanoribbons, *Phys. Rev. B* 80 (Oct 2009) 155415.
- [20] H. Xu, T. Heinzl, I.V. Zozoulenko, Edge disorder and localization regimes in bilayer graphene nanoribbons, *Phys. Rev. B* 80 (Jul 2009) 045308.
- [21] J.R.A. Orloff, I.V. Zozoulenko, Effect of zigzag and armchair edges on the electronic transport in single layer and bilayer graphene nanoribbons with defects, *Phys. Rev. B* 88 (sept 2013) 125409.
- [22] Z. Ding, J. Jiang, H. Xing, H. Shu, R. Dong, X. Chen, W. Lu, Transport properties of graphene nanoribbon-based molecular devices, *J. Comput. Chem.* 32 (4) (2011) 737–741.
- [23] E.R. Mucciolo, A.H. Castro Neto, C.H. Lewenkopf, Conductance quantization and transport gaps in disordered graphene nanoribbons, *Phys. Rev. B* 79 (Feb 2009) 075407.
- [24] F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, Structural defects in

- graphene, *ACS Nano* 5 (Jan 2011).
- [25] M. Terrones, H. Terrones, L. Ruitao, M.S. Dresselhaus, The role of the defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons, *Rep. Prog. Phys.* 75 (May 2012) 062501.
- [26] E.J.G. Santos, A. Ayuela, D. Sánchez-Portal, First-principles study of substitutional metal impurities in graphene: structural, electronic and magnetic properties, *New J. Phys.* 12 (5) (may 2010) 053012.
- [27] S. Ihnatsenka, G. Kirczenow, Conductance quantization in strongly disordered graphene ribbons, *Phys. Rev. B* 80 (Nov 2009) 201407.
- [28] J. Park, H. Yang, K.-S. Park, E.-K. Lee, Effects of nonmagnetic impurities on the spin transport property of a graphene nanoribbon device, *J. Chem. Phys.* 130 (21) (2009) 214103.
- [29] J. Liu, Z.H. Zhang, X.Q. Deng, Z.Q. Fan, G.P. Tang, Electronic structures and transport properties of armchair graphene nanoribbons by ordered doping, *Org. Electron.* 18 (2015) 135–142.
- [30] L. Benchallal, S. Haffad, L. Lamiri, F. Boubenider, H. Zitoune, B. Kahouadji, M. Samah, Theoretical study of Ag doping-induced vacancies defects in armchair graphene, *Phys. B Condens. Matter* 538 (2018) 150–153.
- [31] L. Ma, J.-M. Zhang, K.-W. Xu, V. Ji, A first-principles study on gas sensing properties of graphene and Pd-doped graphene, *Appl. Surf. Sci.* 343 (2015) 121–127.
- [32] M. Zhou, Y.-H. Lu, Y.-Q. Cai, C. Zhang, Y.-P. Feng, Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene: a search for high-performance graphene-based catalysts and gas sensors, *Nanotechnology* 22 (38) (aug 2011) 385502.
- [33] A.W. Robertson, B. Montanari, K. He, J. Kim, C.S. Allen, Y.A. Wu, J. Olivier, J. Neethling, N. Harrison, A.I. Kirkland, J.H. Warner, Dynamics of single Fe atoms in graphene vacancies, *Nano Lett.* 13 (4) (2013) 1468–1475.
- [34] G.R. Berdiyrov, H. Abdullah, M. Al Ezzi, G.V. Rakhmatullayeva, H. Bahlouli, N. Tit, CO₂ adsorption on Fe-doped graphene nanoribbons: first principles electronic transport calculations, *AIP Adv.* 6 (12) (2016) 125102.
- [35] Z. Gao, Y. Sun, M. Li, W. Yang, X. Ding, Adsorption sensitivity of Fe decorated different graphene supports toward toxic gas molecules (CO and NO), *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 351–359.
- [36] F.W.N. Silva, A.L.M.T. Costa, L. Liu, E.B. Barros, Intense conductivity suppression by edge defects in zigzag MoS₂ and WSe₂ nanoribbons: a density functional based tight-binding study, *Nanotechnology* 27 (44) (2016) 445202.
- [37] F.W.N. Silva, E. Cruz-Silva, M. Terrones, H. Terrones, E.B. Barros, Transport properties through hexagonal boron nitride clusters embedded in graphene nanoribbons, *Nanotechnology* 27 (18) (2016) 185203.
- [38] L. Benchallal, S. Haffad, F. Boubenider, L. Lamiri, H. Zitoune, B. Kahouadji, M. Samah, Ab initio study of iron adatom-vacancies in armchair graphene nanoribbons, *Solid State Comm.* 276 (2018) 9–13.
- [39] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 2745–2779.
- [40] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [41] N. Troullier, J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993–2006.
- [42] B. Huang, Z. Li, Z. Liu, G. Zhou, S. Hao, J. Wu, B.-L. Gu, W. Duan, Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor, *J. Phys. Chem. C* 112 (35) (2008) 13442–13446.
- [43] D. Cortés-Arriagada, N. Villegas-Escobar, S. Miranda-Rojas, A. Toro-Labbé, Adsorption/desorption process of formaldehyde onto iron doped graphene: a theoretical exploration from density functional theory calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 4179–4189.
- [44] J.K. Zak, E. Negro, I.A. Rutkowska, B. Dembinska, V. Di Noto, P.J. Kulesza, Graphene-based nanostructures in electrocatalytic oxygen reduction, in: K. Wandelt (Ed.), *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, Oxford, 2018, pp. 651–659.
- [45] S.-L. Yan, M.-Q. Long, X.-J. Zhang, H. Xu, The effects of spin-filter and negative differential resistance on Fe-substituted zigzag graphene nanoribbons, *Phys. Lett.* 378 (13) (2014) 960–965.
- [46] S. GolafruzShahri, M.R. Roknabadi, N. Shahtahmasebi, M. Behdani, Ab-initio investigation of spin-dependent transport properties in Fe-doped armchair graphyne nanoribbons, *J. Magn. Mater.* 420 (2016) 56–61.
- [47] D.S. Fisher, P.A. Lee, Relation between conductivity and transmission matrix, *Phys. Rev. B* 23 (Jun 1981) 6851–6854.
- [48] C. Adessi, S. Roche, X. Blase, Reduced backscattering in potassium-doped nanotubes: ab initio and semiempirical simulations, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 125414.
- [49] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, S. Kurt, Density-functional method for nonequilibrium electron transport, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 165401.
- [50] B. Lotfi, H. Slimane, L. Lyes, B. Fouad, Z. Hachemi, K. Badis, S. Madani, Density functional theory study of gold doped armchair graphene nanoribbons with vacancies, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 15 (May 2018) 1484–1489.
- [51] R.C. Longo, J. Carr ete, L.J. Gallego, Magnetism of substitutional Fe impurities in graphene nanoribbons, *J. Chem. Phys.* 134 (2) (2011) 024704.
- [52] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors, *Science* 319 (5867) (2008) 1229–1232.
- [53] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, *Nature* 458 (2009) 877–880.
- [54] S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, M. Nagase, H. Hibino, Carrier transport mechanism in graphene on SiC(0001), *Phys. Rev. B* 84 (2011) 115458.
- [55] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2005.

Résumé

Le graphène, dopé avec des métaux de transition, est considéré comme un bon candidat pour la détection de petites molécules de gaz. Cela ouvre de nouvelles perspectives pour la configuration de capteurs de gaz à base de graphène. Dans le présent travail, les propriétés électroniques et de transport des molécules adsorbées sur la structure Fe-AGNR sont étudiées. Nous observons que l'adsorption de molécules de gaz sur le plan de Fe-AGNR modifie de manière significative les propriétés électroniques des bandes de valence et de conduction. De plus, les molécules adsorbées modifient la densité électronique locale des états du nanorubans de graphène, modifiant ainsi la conductivité qui est une quantité de sortie des capteurs à gaz. Nous observons également que les molécules adsorbées induisent des bandes d'impuretés spécifiques qui jouent un rôle dans les propriétés de transport. Enfin, compte tenu des variations constatées de la conductivité électrique induites par les molécules détectées, nous proposons plusieurs stratégies pour mettre en place des capteurs de gaz pour les molécules de CO, CO₂, NO et NO₂. Ces stratégies sont basées soit sur la mesure de la conductivité dans la bande de valence, soit sur la bande de conduction (en utilisant Fe-AGNR dopé p ou n) ou à la polarisation de spin induite par les molécules NO et NO₂.

Abstract

Graphene, when doped with transition metals, is considered, both experimentally and theoretically, as a good candidate for the detection of gas molecules as CO, CO₂, NO or NO₂. This opens new perspectives for gas sensor set-ups considering that devices based on two-dimensional graphene are more sensitive to detect molecules than solid-state gas sensors. In the present work, the electronic and transport properties of molecules adsorbed on Fe-AGNR are scrutinized using ab-initio calculations. We observe that the adsorption of gas molecules on Fe-AGNR changes significantly the electronic properties of both the valence and the conduction bands. Besides, the adsorbed molecules change the local electron density of states of the graphene nanoribbons, modifying thus the conductivity, being one of the main output quantity of the gas sensors. We also observe that the adsorbed molecules induce specific impurity band which play a role in the transport properties. Finally, considering the observed variations of electrical conductance induced by the molecules, we propose several strategies to set-up gas sensors for CO, CO₂, NO and NO₂ molecules. These strategies are either based on the measurement of the conductance in the valence or the conduction band (using either p or n-doped Fe-AGNR) or to the spin polarization induced by the NO and NO₂ molecules.

ملخص

يعتبر الجرافين، عند تنشيطه بالمعادن الانتقالية، من الناحية التجريبية والنظرية على حد سواء، مرشحاً جيداً للكشف عن جزيئات الغاز مثل CO، CO₂، NO أو NO₂. يفتح هذا آفاقاً جديدة لإعداد مستشعرات الغاز مع الأخذ في الاعتبار أن الأجهزة القائمة على الجرافين ثنائي الأبعاد أكثر حساسية لاكتشاف الجزيئات من مستشعرات الغاز ذات الحالة الصلبة. في العمل الحالي، يتم فحص الخصائص الإلكترونية وخصائص النقل للجزيئات الممتصة على مستوى الهيكل Fe-AGNR باستخدام حسابات ab-initio. نلاحظ أن امتصاص جزيئات الغاز على Fe-AGNR يغير بشكل كبير الخصائص الإلكترونية لكل من نطاقات التكافؤ والتوصيل. إلى جانب ذلك، فإن الجزيئات الممتصة تغير الكثافة الإلكترونية المحلية لحالات شرائط الجرافين النانوية، وتعدل بذلك الناقلية التي تعتبر واحدة من المقادير الرئيسية لأجهزة استشعار الغاز. نلاحظ أيضاً أن الجزيئات الممتصة تحفز نطاق شوائب معين و الذي يلعب دوراً في خصائص النقل. أخيراً، مع الأخذ في الاعتبار الاختلافات الملحوظة في التوصيل الكهربائي الناجم عن الجزيئات، نقترح عدة استراتيجيات لإعداد مستشعرات الغاز لجزيئات ثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون وأكسيد النيتروجين وأكسيد النيتروجين. تعتمد هذه الاستراتيجيات إما على قياس التوصيل في التكافؤ أو نطاق التوصيل (باستخدام Fe-AGNR منشط إما p أو n) أو على استقطاب الغزل الناجم عن جزيئات NO و NO₂.