ROYAUME DU MAROC
Université Mohammed V
- RABAT -
جامعة محمد الخامس
- الرباط -
Faculté des sciences
كلية العلوم

CENTRE D'ETUDES DOCTORALES - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

**№ d'ordre : 3519**

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : **Physique des Hautes Energies- Modélisation et Simulation**

Discipline : **Physique**

Spécialité : **Physique Mathématique**

**Présentée et soutenue le 15/09/2021 par :**

## OUARRAD Hala

# Contribution à l'étude des boîtes quantiques et leurs applications en photovoltaïque et nanomédecine

## JURY

| | | |
|---|---|---|
| SAHBAN Fatima | PES, Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat | Présidente |
| AHL LAAMARA Rachid | PH, Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat | Rapporteur/Examinateur |
| BENAISSA Mohammed | PES, Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat | Rapporteur/Examinateur |
| RAHMANI Khalid | PH, Faculté Polydisciplinaire, Université Sultan Moulay Slimane de Beni Mellal | Rapporteur/Examinateur |
| RAMADAN Fatima Zahra | PA, Ecole supèrieure de technologie de Salé, Université Mohammed V de Rabat | Invitée |
| DRISSI Lalla Btissam | PH, Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat | Directrice de thèse |

**Année Universitaire : 2020-2021**

**A mes parents, je dédie ce travail...**

# Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse doctorale ont été réalisés au sein du laboratoire de physique des Hautes Énergies, Modélisation et Simulation (LPHE-MS) du département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, sous l'encadrement de Madame DRISSI Lalla Btissam, Professeur habilité à la Faculté des Sciences de Rabat.

Dans un premier temps, je tiens à remercier ma directrice de thèse Madame DRISSI Lalla Btissam, de m'avoir encadrée et de m'avoir proposé ce sujet de thèse. Merci énormément de m'avoir accueilli chaleureusement au sein du laboratoire LPHE-MS, de m'avoir conseillée et surtout de m'avoir toujours écoutée et encouragée. Merci de sa disponibilité, sa réactivité, son professionnalisme, son expérience et son savoir-faire qui m'ont été d'une grande aide.

Je tiens à remercier énormément Madame SAHBAN Fatima, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de présider le jury et me faire l'honneur de participer à cette soutenance. Je la remercie également pour son aide, sa clairvoyance et sa grande rigueur.

Je témoigne de ma profonde gratitude à Monsieur AHL LAAMARA Rachid, Professeur habilité à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Merci énormément pour sa disponibilité, son aide et son accompagnement dès ma première inscription en Master au sein du laboratoire LPHE-MS.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur BENAISSA Mohammed, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir pris la peine de lire mon texte et aussi d'avoir bien voulu rapporter ce travail. Ses questions, ses remarques et ses commentaires m'ont été d'une grande aide pour améliorer la qualité de mon manuscrit de thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur RAHMANI Khalid, Professeur habilité à la faculté polydisciplinaire de Beni Mellal, qui a pris la peine de se déplacer et qui a bien voulu accepter d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie particulièrement Madame RAMADAN Fatima Zahra, Professeur assistante à l'école supérieure de technologie de Salé, pour tout le soutien qu'elle m'a apporté durant ces longues années, pour son aide précieuse et sa présence dans les moments les plus difficiles. Merci de m'avoir encouragée, de m'avoir toujours écoutée. Merci également de toutes les ressources bibliographiques qu'elle a mis à ma disposition.

Je tiens à remercier du fond du cœur mes parents que j'aime énormément. Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans leur présence et leur soutien infini. Je leur exprime

ma grande reconnaissance pour leurs sacrifices. Ils n'ont jamais cessé de m'encourager et m'ont toujours soutenu dans les moments les plus difficiles. Leur présence est pour moi une grande source d'affection et d'encouragement.

Je voue une grande reconnaissance à mes deux sœurs Safae et Hiba, et mes deux frères Hamza et Bilal. Merci de m'avoir supportée, encouragée et aidée durant ces longues années de thèse. Merci d'être à mes côtés à tout moment et à tout instant.

Qu'ils soient remerciés tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci infiniment ...

# *Résumé*

Cette thèse est une contribution à l'étude des boîtes quantiques et leurs applications en photovoltaïque et en nanomédecine, par l'usage des méthodes de simulation numérique. Dans un premier lieu, nous avons commencé par présenter l'ensemble des outils théoriques permettant d'étudier les propriétés optoélectroniques des nanomatériaux en générale et des boîtes quantiques en particulier, tels que les approximations de la DFT et la TDDFT, l'approximation GW et l'équation de Bethe-Salpeter. Nous avons également décrit l'ensemble des propriétés caractérisant les boîtes quantiques issues du graphène, ses analogues et ses dérivées, notamment le confinement quantique suivant les trois directions de l'espace, l'énergie de gap ajustable et l'excellente photoluminescence. Les méthodes de fabrication et les applications potentielles de ces nanomatériaux ont été également discutées. Le mécanisme de photoluminescence caractérisant les boîtes quantiques ainsi que l'ensemble des processus photophysiques qui peuvent avoir lieu au niveau de ces nanomatériaux ont été bien décrits. Dans le contexte de nos contributions dans le domaine, les simulations numériques effectuées et les résultats obtenus confirment que cette nouvelle famille de nanomatériaux peut constituer la base de plusieurs applications dans différents domaines, particulièrement la nanomédecine et la photovoltaïque.

**Mots-clefs:** Boîtes quantiques, nanomatériaux 2D, propriétés optoélectroniques, photoluminescence , nanomédecine , photovoltaïque , DFT , TDDFT , GW, BSE.

Author: **OUARRAD Hala**

Supervisors: **Prof. DRISSI Lalla Btissam**

Title: **Contribution to the study of quantum dots and their applications in photovoltaic and nanomedecine**

# *Abstract*

This thesis is a contribution to the study of quantum dots and their applications in photovoltaics and nanomedecine, within the framework of ab initio methods. First, we started by presenting all the theoretical tools allowing to study the physical properties of nanomaterials in general and quantum dots in particular, such as the DFT and TDDFT approximations, the GW approximation and the Bethe-Salpeter equation. Furthermore, we described all the properties characterizing quantum dots derived from graphene, its analogues and its derivatives, in particular quantum confinement in the three directions of space, the adjustable gap energy and the excellent photoluminescence. Synthesis methods and potential applications of these nanomaterials were also discussed. The photoluminescence mechanism characterizing quantum dots as well as all the photophysical processes that can occur in these nanomaterials have been well described. In the context of our contributions to the field, the numerical simulations carried out and the results obtained confirm that this new family of nanomaterials can be at the base of several applications in different fields, particularly nanomedicine and photovoltaics.

**Keywords:** Quantum dots, 2D nanomaterials, optoelectronic properties, photoluminescence, nanomedecine, photovoltaics, DFT, TDDFT, GW, BSE.

# Table des matières

**Introduction générale** **1**

**I Généralités sur les méthodes de simulation numérique** **7**
I.1 Résolution de l'équation de Schrödinger . . . 7
I.1.1 Hamiltonien moléculaire . . . 7
I.1.2 Approximation Born-Oppenheimer . . . 8
I.1.3 Principe variationnel . . . 9
I.1.4 Approximation Hartree-Fock . . . 9
I.1.5 Corrélations électroniques . . . 11
I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . 12
I.2.1 Densité électronique . . . 12
I.2.2 Théorie de Thomas-Fermi . . . 13
I.2.3 Théorèmes de Hohenberg-Kohn . . . 14
I.2.4 Approche de Kohn-Sham . . . 16
I.2.5 Approximations de la DFT . . . 18
I.3 DFT dépendante du temps (TDDFT) . . . 24
I.3.1 Equation de Schrödinger dépendante du temps . . . 24
I.3.2 Théorème de Runge-Gross . . . 25
I.3.3 Équation de Kohn-Sham dépendante du temps . . . 26
I.3.4 Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps . 26
I.4 Conclusion . . . 27

**II Effets excitoniques et mécanisme de photoluminescence** **29**
II.1 Théorie des pérturbations à plusieurs coprs . . . 29
II.1.1 Spectroscopie théorique . . . 29
II.1.2 Théorie des fonctions de Green . . . 32
II.1.3 Equation de Dyson: Opérateur Self-énergie . . . 35
II.1.4 Equations de Hedin et approximation GW . . . 37
II.2 Effets excitoniques . . . 41
II.2.1 Processus optiques . . . 41
II.2.2 Excitons . . . 44
II.2.3 Equation de Bethe-Salpeter (BSE) . . . 45
II.3 Mécanisme de Photoluminescence . . . 48
II.3.1 Etat singulet et état triplet . . . 48
II.3.2 Diagramme de Jablonski . . . 49
II.3.3 Énergie du splitting singulet-triplet . . . 52
II.4 Conclusion . . . 58

**III Nanostructures de graphène** **59**
III.1 Physique du graphène . . . 59
III.1.1 Structure cristallographique et hybridation . . . 60
III.1.2 Modèle des liaisons fortes . . . 63
III.1.3 Propriétés optiques et transport . . . 66
III.2 Dérivées du graphène . . . 71
III.2.1 Graphène hydrogéné (graphane) . . . 72
III.2.2 Graphène oxydé (oxyde de graphène) . . . 74
III.2.3 Nanorubans de graphène . . . 75
III.3 Boîtes quantiques de graphène . . . 78
III.3.1 Généralités sur les boîtes quantiques . . . 78
III.3.2 Synthèse et caractérisation . . . 81
III.3.3 Modélisation et simulation . . . 86
III.3.4 Applications . . . 97
III.4 Conclusion . . . 103

**IV Nouveaux matériaux à structure hexagonales** **105**
IV.1 Monocouches en nid d'abeille . . . 105
IV.1.1 Analogues de graphène . . . 105
IV.1.2 Composés 2D hexagonales . . . 107
IV.1.3 Hybrides à base de carbone . . . 111
IV.2 Boîtes quantiques . . . 114
IV.2.1 Méthodes de synthèse . . . 114
IV.2.2 Effet de la taille . . . 116
IV.2.3 Effet de la modification chimique . . . 117
IV.3 Domaine d'application de boîtes quantiques hexagonales . . . 124
IV.3.1 Dispositifs de stockage d'énergie . . . 124
IV.3.2 Bioimagerie . . . 125
IV.3.3 Photocatalyse . . . 126
IV.4 Conclusion . . . 126

**Conclusion générale** **127**

**Bibliographie** **129**

**Contribution I: Manipulation des propriétés optoélectroniques de la famille des boîtes quantiques à base de graphène $C_{16-x}Si_xH_{10}$** **143**

**Contribution II: Modification des caractéristiques optoélectroniques des boîtes quantiques hybrides via la variation de la taille** **155**

**Contribution III: Étude des propriétés optoélectroniques et de photoluminescence des boîtes quantiques de graphène et de silicène pour le diagnostic nanomédical** **165**

**Contribution IX: Ingénierie de boîtes quantiques de l'hybride du graphène-silicène pour la fabrication des cellules photovoltaïques de troisième génération** **177**

# Introduction générale

Depuis sa découverte expérimentale en 2004, le graphène est devenu un sujet d'intérêt intense pour les recherches scientifiques théoriques et expérimentales [1, 2]. Ce nanocristal bidimensionnel (2D) d'épaisseur monoatomique est constitué d'atomes de carbone arrangées dans une structure hexagonale en nid-d'abeilles. En raison de ses propriétés uniques [3–6], y compris l'excellente conductivité, la mobilité élevée des porteurs de charge (200.000 $cm^2/V.s$), l'effet Hall quantique et la très grande élasticité, ce nanomatériau bidimensionnel s'est procuré d'énormes attentions pour l'exploiter dans plusieurs domaines comme celui électronique, optoélectroniques, photovoltaïques, ainsi que celui du stockage d'énergie [7–9].
Bien que le graphène constitue un nouveau matériau merveilleux qui devrait façonner presque tous les aspects des technologies futures, il représente quelques inconvénients qui peuvent limiter son utilisation dans plusieurs applications. D'abord, l'absence de la bande interdite dans la structure électronique du graphène représente un vrai obstacle empêchant pratiquement son incorporation dans certains dispositifs électroniques et logiques. De plus, la faible absorption caractérisant ce matériau diminue les chances de son emploi dans des applications optoélectroniques. Ceci a incité les chercheurs à trouver des méthodes pour surmonter les entraves relatives à ce nanomatériau [10, 11].

La fabrication des matériaux analogues au graphène comme le silicène (Si), le germanène (Ge) ou encore les nanomatériaux hybrides à savoir l'hybride du graphène-silicène (CSi) et le germanène carbide (GeC) [12–14], a représenté une alternative très réussite pour dépasser les limites entravant l'exploitation de ce matériau bidimensionnel.

Par ailleurs, parmi les méthodes largement utilisées pour modifier ou améliorer les propriétés physiques des nanomatériaux est la réduction de la dimensionnalité. Cette dernière représente une caractéristique décisive pour les matériaux. Autrement dit, une même substance peut présenter des propriétés physiques différentes dépendant de sa dimensionnalité qui peut être ou bien 0,1,2 ou 3D. Cette technique de modification morphologique a permet la synthétisation d'une nouvelle famille de nanomatériaux unidimensionnels et zéro dimensionnels, à travers la réduction de la dimensionnalité du graphène bidimensionnel, notamment, les nanorubans et les boîtes quantiques (BQ) respectivement [15, 16].

Les nanorubans de graphène sont des nanomatériaux unidimensionnels obtenus en découpant une monocouche de graphène suivant une direction particulière. Il en existe deux types : des nanorubans aux bords fauteuils représentant un gap inversement proportionnel à leur largeur, et des nanorubans aux bords zigzag avec une bande interdite nulle représentant toujours un inconvénient majeur pour une diversité de dispositifs optoélectroniques [17, 18]. La réduction d'une dimension supplémentaire mène à la fabrication des boîtes quantiques.

Les boîtes quantiques de graphène (BQG) sont des fragments zéro dimensionnels dérivés du graphène bidimensionnel et qui sont suffisamment petits pour présenter des effets de confinement quantique suivant les trois directions de l'espace [19–22]. Lors de

la conversion du graphène 2D en BQG, sa nature semi-métallique qui a largement entravé son utilisation pratique, sera facilement surmontée. De plus, les BQG ont montré des comportements spéciaux à savoir, la discrétisation de la structure de bande électronique, les propriétés semiconductrices typiques ainsi que l'excellente caractéristique de photoluminescence, sans oublier bien sûr la faible toxicité et la stabilité chimique élevée ou encore la résistance contre le photoblanchiment [23–27]. L'ajustabilité de ces composantes dépendant des modifications morphologiques et chimiques au niveau de la structure des BQG.

Depuis leur première définition en 2008, en tant que "nano-graphène" avec une largeur latérale jusqu'à quelques nanomètres, les BQG ont attiré une grande attention et un certain nombre de méthodes ont été développées afin de les synthétiser. En général, les approches peuvent être divisées en deux groupes : les méthodes descendantes (top-down) et les méthodes ascendantes (bottom-up)[28, 29]. Dans les méthodes descendantes, les BQG sont généralement synthétisées à travers le découpage des précurseurs de grandes dimensionnalités, tels que le graphite, le charbon, l'oxyde de graphène, les nanotubes de carbone... Alternativement, dans les méthodes ascendantes, de petites molécules naturelles ou artificielles sont utilisées comme substances premières pour construire des BQG. Ces deuxièmes méthodes ont plus d'avantages par rapport aux premiers, comme la manipulation précise de la morphologie ou de la fonctionnalisation des bords et de la surface des BQG [30–33].

Les boîtes quantiques présentent des propriétés attractives permettant leur intégration dans différentes applications potentielles et dans différents domaines comme la nanomédecine à savoir la biodétection, la bioimagerie, l'administration des médicaments, la thérapie photodynamique, le traitement des cancers..., et les domaines de l'optoélectronique et du stockage d'énergie, plus précisément, les dispositifs photovoltaïques, les piles à combustible, les diodes électroluminescentes, les photocatalyseurs... Toutes ces applications confirment l'émergence des BQ dérivées du graphène 2D, la chose qui nous a conduit, dans ce travail de recherche, à construire et étudier une nouvelle série des BQ, il s'agit de celles construites à partir des analogues et des dérivées du graphène 2D [34–38].

Afin de mieux comprendre le comportement caractérisant les BQ et l'adapter aux applications appropriées, il est nécessaire d'étudier et décrire leur propriétés physiques y compris celles structurales, optoélectroniques ainsi que la photoluminescence. Pour cette raison, plusieurs méthodes théoriques et informatiques basées sur la mécanique quantique ont été développées, permettant essentiellement l'étude du comportement physique des systèmes à plusieurs corps, contenant de nombreux électrons en interaction. Le présent travail de thèse s'intéresse particulièrement à l'utilisation des méthodes ab initio dans des simulations numériques pour l'étude et la manipulation des BQ dérivées des matériaux 2D. Ces méthodes qui consistent à résoudre des équations de la mécanique quantique, permettent de prédire le comportement des matériaux et d'analyser et interpréter les résultats obtenus à travers les études expérimentales. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus largement employées en calcul ab initio, vu qu'elle garantie une meilleure description des propriétés de l'état fondamental de nombreux systèmes, en termes de la densité électronique [39, 40]. Pourtant, la DFT reste toujours une théorie de l'état fondamentale puisqu'elle ne tient pas en compte les propriétés de l'état excité. Par conséquent, les résultats obtenus sont généralement sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux.

Dans le but d'améliorer les résultats obtenus via la DFT, la théorie de perturbation à plusieurs corps mise en œuvre au sein de l'approximation GW [41] représente une alternative appropriée avec laquelle les propriétés des états excités peuvent être prises en compte. Explicitement, basée sur les fonctions de Green et l'interaction coulombienne écrantée, l'approximation GW permet d'accéder aux propriétés liées à l'état excité du système étudié et de déterminer l'ensemble de ses observables.

Afin de traiter les interactions excitoniques se produisant entre les électrons et les trous, Bethe et Salpeter ont établi en 1951 une équation dite équation de Bethe-Salpeter (BSE) [42, 43]. Cette dernière représente une autre étape au-delà de la DFT pour étudier les propriétés optiques des quasiparticules. D'autre part, les propriétés optoélectroniques des BQ peuvent être décrites via la DFT dépendante du temps. C'est une théorie de la mécanique quantique utilisée pour étudier les propriétés et la dynamique des systèmes à plusieurs corps en présence de potentiels dépendant du temps, tels que les champs électrique ou magnétique. L'effet de ces champs sur les solides peut être traité à travers la TDDFT pour extraire des caractéristiques telles que les énergies d'excitation, les propriétés de réponse dépendant de la fréquence et les spectres de photoabsorption [44]. Par conséquent, cette approche permet l'étude du comportement optique des nanomatériaux et de prédire les phénomènes photophysiques qui peuvent avoir lieu dans les molécules et les solides.

Ce travail de thèse est une contribution à l'étude des propriétés exceptionnelles des boîtes quantiques dérivées des matériaux 2D à travers la simulation numérique en employant les méthodes ab initio. Le manuscrit s'articule autour de la manipulation du comportement optoélectronique et de photoluminescence des boîtes quantiques à base de graphène et ses analogues, en fonction des modifications morphologiques et chimiques. Le travail est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre consiste à présenter les méthodes ab initio utilisées dans ce travail pour étudier les propriétés physiques de notre nanomatériau. Nous avons commencé d'abord par donner une brève description des approximations permettant de simplifier l'équation de Schrödinger à plusieurs corps, en particulier, l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock qui ont montré plusieurs limites. Ces dernières ont été surmontées en employant des approximations basées sur la DFT, et améliorées en utilisant des fonctionnelles hybrides employées au sein de la TDDFT.

Dans le deuxième chapitre, nous avons abordé l'approximation GW qui permet de traiter les propriétés liées aux états excités afin de corriger les énergies obtenues à travers la DFT. Ensuite, nous avons traité les méthodes permettant de décrire les propriétés optiques et excitoniques dans nos systèmes. Tout d'abord, nous avons donné une description des processus optiques se produisant dans les nanomatériaux. Nous avons aussi abordé le concept d'exciton et nous avons présenté brièvement l'approche BSE permettant de traiter les interactions entre les quasiparticules. D'autre part, nous avons défini le mécanisme de photoluminescence. L'étude de la théorie de photoluminescence permet la compréhension du comportement des premiers états excités singulet et triplet, et ainsi la prédiction des processus photophysiques.

Une description détaillée des propriétés structurales, électroniques et optiques des nanostructures de graphène a été présentée dans la première partie du troisième chapitre. Commençant par le graphène, un matériau 2D avec des propriétés intéressantes, mais possédant un gap nul, limitant ses applications aux dispositifs électroniques

comme les transistors à effet de champ. Pour cette raison, plusieurs méthodes ont été adoptées pour contrôler les propriétés électroniques du graphène comme la réalisation de nouveaux nanomatériaux à travers la modification chimique comme le graphane et le graphène oxydé, ou encore via la réduction de la dimensionnalité. Cette dernière technique a induit la fabrication d'une nouvelle famille de nanométariaux à savoir les nanorubans (zigzag et armchair) et les boîtes quantiques de graphène (BQG). La deuxième partie de ce chapitre est dédié à la description ainsi que l'étude des BQG étant un matériau zero-dimensionnel au propriété fascinantes comme le confinement quantique suivant les trois direction, l'excellente photoluminescence et les propriétés optoélectroniques ajustables ouvrant la voie vers de nombreuses applications potentielles dans plusieurs domaine comme le nanomédecine et les dispositifs énergétiques.

Le quatrième chapitre a été consacré à donner une description précise des BQ dérivées des nanomatériaux 2D (BQ2D) à structure hexagonale. Pour ce fait, nous avons commencé par décrie l'ensemble des propriétés caractérisant les monocouches en nid d'abeille telles que les analogues de graphène et hybrides à bases de carbone. Ensuite, nous avant traiter d'une façon détaillée les méthodes majeures permettant de manipuler les propriétés optoéléctroniques des BQ2D, en mettant l'accent sur celles réalisés durant ce travail de recherche, et présentant ainsi les résultats de nos contributions dans le domaine. Et nous avons terminé par donner certaines applications pertinentes de ces BQ2D.

La première contribution décrit la variation des propriétés structurales, électroniques et optiques dans les boîtes quantiques désignées à travers la substitution, commençant par celle à base de graphène, passant par celle à base de CSi et arrivant aux BQ à base de silicène.

La deuxième contribution consiste à démontrer l'impact de la variation de la taille, la configuration des bords et le matériau de base sur les propriétés physiques optoélectroniques.

La troisième contribution vise la fabrication des BQ pour l'usage dans des dispositifs de diagnostic nanomedical. Pour ce fait, la fonctionnalisation des bords avec des molécules organiques a permet de construire une série des BQ avec une variété de propriétés optoélectroniques et une photoluminescence variant de la région ultraviolette vers la région infrarouge du spectre de la lumière.

La quatrième contribution suggère l'utilisation des BQ à base de CSi dans les dispositifs photovoltaïques tenant compte des propriétés exceptionnels qu'elles présentent, comme l'énergie de gap ajustable en fonction des groupes fonctionnels employés.

Toutes nos contributions sont réalisées dans le cadre des méthodes ab initio DFT, GW, BSE et TDDFT.

## Liste de contributions et communications

Durant ces années de travail et de recherche continus, nous avons pu réaliser sept contributions portant sur la simulation des propriétés optoélectroniques et de photoluminescence des BQ dérivées des nanomatériaux 2D. Parmi ces contributions, quatre sont publiées et trois restent encore soumises. Nous avons également participé à plusieurs activités scientifiques nationales et internationales via des communications orales et des posters. La liste des contributions et communications est la suivante :

**Contributions**

- H. Ouarrad, F.Z. Ramadan and L.B. Drissi. Engineering silicon-carbide quantum dots for third generation photovoltaic cells. Optics Express, 28(24), 36656-36667 (2020).
- L.B. Drissi, H. Ouarrad, F.Z. Ramadan. and W. Fritzsche. Graphene and silicene quantum dots for nanomedical diagnostics. RSC Advances, 10(2) 801-811 (2020).
- H. Ouarrad, F.Z. Ramadan and L.B. Drissi. Size engineering optoelectronic features of C, Si and CSi hybrid diamond-shaped quantum dots. RSC Advances, 9(49), 28609-28617 (2019).
- F.Z. Ramadan, H. Ouarrad and L.B. Drissi. Tuning Optoelectronic Properties of the Graphene-Based Quantum Dots $C_{16-x}$ $Si_x$ $H_{10}$ Family. The Journal of Physical Chemistry A, 122(22), 5016-5025 (2018).

**Communications et posters**

- Poster sur : "Tailoring the optoelectronic behaviour of hybrid quantum dots", à International workshop on advanced applications of emergent materials, le 4,5,6 et 7 Décembre 2019 à la Faculté des Sciences-Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- "Chemotherapy side effects", à Falling Walls Lab Morocco, le 16 Juillet 2019 à la Faculté des Sciences-Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- "Fluorescent quantum dots from 2D nanomaterials for in vitro and in vivo bioimaging", à Mediterranean' International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, le 2,3 et 4 Mai 2019 à la Faculté des Sciences-Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- "Sexism in Science", à Falling Walls Lab Morocco, le 26 Septembre 2018 à la présidence de l'Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- "The role of substitution in tuning the electronic and optical properties of graphene quantum dots", aux Journées Nationales des doctorants et des jeunes chercheurs, le 18,19 et 20 Juillet 2018 à la Faculté des Sciences-Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- "The effect of chemical modification on the electronic and optical properties of graphene and graphene-like quantum dots" à Moroccan-German Conference On Modeling and Simulationg at Nanoscale, du 19 au 20 Décembre 2017 à la Faculté des Sciences-Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- Poster sur : "Many body effects study of electronic and optical properties of graphene quantum dots" aux Journées Nationales des Doctorants et des Jeunes Chercheurs, du 18 au 20 juillet 2017 à l'Ecole Normale Supérieure de L'Enseignement Technique de Rabat, Rabat, Maroc.
- "Size dependent electronic and optical properties in graphene quantum dots", à la Quatrième École sur la Théorie de l'Information et la Cryptographie Quantiques, le 10 Juin 2017 à la Faculté des Sciences-Université Mohammed V, Rabat, Maroc.

# Chapitre I

# Généralités sur les méthodes de simulation numérique

Une multitude d'informations sur les propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires peut être obtenue suite à la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, cette tâche semble difficile à accomplir dans le cas des systèmes à plusieurs corps, vu qu'ils impliquent de nombreux électrons en interaction. Cette contrainte a donné naissance à de nombreuses méthodes théoriques et informatiques, telles que les méthodes ab initio, utilisées aujourd'hui pour décrire les corrélations électroniques dans les matériaux. Dans ce contexte, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus largement utilisées en calcul ab initio, permettant une meilleure description des propriétés de l'état fondamental de nombreux systèmes, en termes de la densité électronique [40]. Pourtant, cette approche a quelques limites comme la sous-estimation de l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs et des isolants par rapport à l'expérience [42], ce qui nécessite d'aller au-delà de la DFT et d'utiliser de nouvelles approches basées sur la théorie des perturbations à plusieurs corps. Dans ce chapitre, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée dans l'étude de la structure électronique, à savoir la DFT. Par la suite, nous allons introduire les fonctionnelles hybrides ainsi que la méthode TDDFT, permettant d'améliorer les résultats de la DFT.

## I.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

### I.1.1 Hamiltonien moléculaire

Dans un monde où toutes nos activités sont gouvernées par les matériaux qui le construisent, l'étude des propriétés physiques de ces derniers semble nécessaire pour pouvoir les utiliser à notre avantage et améliorer notre mode de vie. Ces matériaux sont constitués de nuages d'électrons qui fluctuent autour d'un réseau de noyaux, où l'ensemble des particules interagissent les unes avec les autres. Ainsi, on peut dire que les caractéristiques principales de ces matériaux proviennent essentiellement de leurs propriétés électroniques [45].
Dans un système donné (atome, molécule, ou solide), l'interaction entre N électrons et M noyaux peut être décrite à travers la résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps, exprimée par [46] :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi(\vec{r},\vec{R}), \tag{I.1}$$

où $\Psi$ et $E$ représentent la fonction d'onde et l'énergie totale du système, $\vec{r}$ et $\vec{R}$ sont les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement et $\hat{H}$ définit l'opérateur Hamiltonien donné par l'équation :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \tag{I.2}$$

où i,j,..., et A,B,..., désignent les N électrons et les M noyaux respectivement. Les deux premiers termes de l'équation I.2 définissent les opérateurs d'é nergie cinétique des électrons $\hat{T}_e$ et des noyaux $\hat{T}_n$. Les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées : terme d'attraction électron-noyau $\hat{V}_{en}$, terme de répulsion électron-électron $\hat{V}_{ee}$ et terme de répulsion noyau-noyau $\hat{V}_{nn}$.
Par conséquent, l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$ peut être exprimé sous une forme condensée :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}. \tag{I.3}$$

Une solution exacte de l'équation I.1 paraît impossible dans le cas de systèmes à plusieurs corps. Plus précisément, la résolution de l'équation de Schrödinger peut être effectuée de manière analytique pour des systèmes simples (exemple : un seul noyau et un seul électron), mais même cela n'est pas exactement facile. En conséquence, avoir un groupe d'électrons et de noyaux crée un problème analytiquement insoluble. Il est donc nécessaire de faire appel à des procédures simplificatrices afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

### I.1.2 Approximation Born-Oppenheimer

Partant du fait que les noyaux sont beaucoup plus massifs (1836 fois plus grande) que les électrons, on peut dire classiquement qu'ils se déplacent très lentement. Ce constat était à l'origine d'une approximation qui a beaucoup contribué à la simplification de l'équation de Schrödinger, à savoir l'approximation Born-Oppenheimer. Cette dernière a été introduite pour la première fois en 1927 par Max Born et J. Robert Oppenheimer [47], et consiste essentiellement à séparer le mouvement des électrons d'un système du mouvement des noyaux. Par conséquent, la fonction d'onde du système est exprimée en tant que produit de la fonction d'onde électronique et de celle nucléaire :

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \psi_e(\vec{r})\psi_n(\vec{R}). \tag{I.4}$$

Puisque les noyaux sont considérés fixes, leur énergie cinétique est donc nulle et leur énergie potentielle est considérée comme une constante. L'hamiltonien exprimé par l'équation I.3 se réduira en un hamiltonien électronique défini par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}. \tag{I.5}$$

Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation Born-Oppenheimer s'effectue de façon à ce que la fonction d'onde électronique $\psi_e$ dépend explicitement des coordonnées $\vec{r}$ et paramétriquement des $\vec{R}$ :

$$\hat{H}_e(\vec{r},\vec{R})\psi_e(\vec{r},\vec{R}) = E_e(\vec{R})\psi_e(\vec{r},\vec{R}), \tag{I.6}$$

avec $E_e$ est l'énergie des électrons. Bien que l'approximation Born-Oppenheimer simplifie de façon significative l'équation de Schrödinger, il reste encore difficile de la résoudre en présence de N électrons en interactions. De plus, cette approximation atteint ses limites lorsqu'on traite par exemple des problèmes de collisions. Afin de réaliser de façon effective la résolution de l'équation, de nouvelles approximations seront mises en œuvre dans la suite de ce chapitre.

### I.1.3 Principe variationnel

Le principe variationnel est une méthode pour résoudre une équation aux valeurs propres complexe qui donne une procédure pour approcher d'une façon systématique la fonction d'onde $\Psi_0$ de l'état fondamental, c'est-à-dire, l'état de plus basse énergie $E_0$ (la valeur propre la plus basse de $\hat{H}$). La valeur moyenne d'un observable représenté par l'opérateur correspondant peut être obtenue à partir de la fonction d'onde. Pour l'énergie, en utilisant une fonction normalisée quelconque $\Psi_{test}$, on a donc :

$$\langle E_{test} \rangle = \int ... \int \Psi^{\star}_{test} \hat{H} \Psi_{test} dx_1 dx_2 ... dx_N \tag{I.7}$$

Le principe variationnel établit que l'énergie exacte de l'état fondamental du système, $E_0$, est une limite inférieure de l'énergie calculée via l'équation (I.7) :

$$E_{test} \geq E_0 \tag{I.8}$$

Ainsi, le principe variationnel donne une méthode pour se rapprocher systématiquement de l'énergie de l'état fondamental d'un système, même si cette dernière est inconnue. Pour n'importe quel choix de $\Psi_{test}$, la valeur moyenne calculée sera toujours plus haute que l'énergie exacte de l'état fondamental, et ceci constitue un critère pour décider laquelle parmi plusieurs est la meilleure approximation à la fonction d'onde exacte. Plus $\Psi_{test}$ ressemble à $\Psi_0$, plus $E_{test}$ sera proche de $E_0$. La fonction qui donne l'énergie la plus basse sera donc la meilleure fonction décrivant le système dans le niveau d'approximation choisi ou sous la forme fonctionnelle choisie. On peut choisir $\Psi_{test}$ de sorte qu'elle ne dépende que de quelques paramètres arbitraires, appelés paramètres variationnels. L'énergie $E_{test}$ en dépendra aussi, et l'on peut donc minimiser l'intégrale variationnelle (I.7) par rapport à ces paramètres. Cette procédure mène à un système d'équations dont la solution donne les valeurs des paramètres pour lesquelles la valeur calculée de $E_{test}$ est la plus proche de l'énergie exacte. On approche ainsi l'énergie exacte de l'état fondamental $E_0$ en trouvant la meilleure solution possible parmi les fonctions de test constituant une famille de même forme fonctionnelle.

### I.1.4 Approximation Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock est l'une des théories approximatives les plus simples et les plus communément utilisées pour résoudre l'équation électronique de Schrödinger I.6 obtenue à travers la simplification de l'équation de Schrödinger à plusieurs I.1 en invoquant l'approximation Born-Oppenheimer. Cette méthode représente également la base de la théorie de l'orbite moléculaire, qui postule que le mouvement de chaque électron peut être décrit par une fonction à une seule particule (orbitale) qui ne dépend pas explicitement des mouvements instantanés des autres électrons.

Afin de comprendre l'idée de base de la théorie de Hartree-Fock [48, 49], Nous commençons par traiter le problème électronique de l'atome le plus simple : l'hydrogène. Nous imaginons que si nous ajoutions un autre électron à l'hydrogène pour obtenir $H^-$, il serait peut-être raisonnable de prétendre que les électrons n'interagissent pas entre eux (c.-à-d. $\hat{V}_{ee} = 0$). Si cela était vrai, alors l'hamiltonien serait séparable et la fonction d'onde électronique totale $\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ décrivant les mouvements des deux électrons serait simplement le produit de deux fonctions d'onde d'atome d'hydrogène, $\psi_H(\vec{r}_1)\psi_H(\vec{r}_2)$. Passant au cas général, c.-à-d. celui de N électrons, le produit des fonctions d'onde, dit de Hartree est exprimé par :

$$\psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)...\phi_N(\vec{r}_N). \tag{I.9}$$

Bien que cette forme fonctionnelle soit assez pratique, elle a un inconvénient majeur : elle ne satisfait pas au principe d'antisymétrie, selon lequel une fonction d'onde décrivant des fermions (ici les électrons) devrait être antisymétrique en ce qui concerne l'échange des coordonnées spatiales et de rotation :

$$\psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_i, ..., \vec{r}_j, ..., \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, ..., \vec{r}_j, ..., \vec{r}_i, ..., \vec{r}_N) \tag{I.10}$$

Afin de satisfaire la conditions d'antisymétrie, une forme plus sophistiquée que celle de la fonction d'onde de Hartree (I.9) est adoptée.
Il s'agit d'un produit antisymétrique de fonctions monoélectroniques $\phi_i(\vec{r}_i)$, s'écrivant sous forme d'un déterminant appelé déterminant de Slater $\Phi_{SD}$ :

$$\Phi_{SD} = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix},$$

où $1/\sqrt{N!}$ est le facteur de normalisation. Ceci signifie que pour un nombre arbitraire d'électrons, la fonction d'onde satisfait $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$ à la condition d'antisymétrie. En outre, les déterminants sont caractérisés par certaines propriétés générales : (i) Ils sont nuls si deux colonnes (ou lignes) sont égales ; cela est conforme au principe d'exclusion de Pauli. (ii) Si deux colonnes sont interchangées, le déterminant change de signe.
L'énergie variationnelle approximative correspondante à la fonction d'onde de Hartree-Fock, est exprimée par :

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H}_e | \Phi_{SD} \rangle. \tag{I.11}$$

L'hamiltonien électronique $\hat{H}_e$ peut être exprimé en notation simple par :

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{j>i} \hat{v}(i,j) + V_{nn}, \tag{I.12}$$

avec :

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}, \tag{I.13}$$

et :

$$\hat{v}(i,j) = \frac{1}{r_{ij}}. \tag{I.14}$$

Puisque $V_{nn}$ est une constante pour l'ensemble fixe de coordonnées nucléaires, elle sera ignorée dans le reste de calcul. L'énergie de Hartree-Fock (I.11) s'écrit :

$$E_{HF} = \sum_{i}^{N} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i>j}^{N} \left[ \langle \phi_i \phi_j | \hat{v} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{v} | \phi_i \phi_j \rangle \right], \tag{I.15}$$

où :

$$H_i = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle \tag{I.16}$$

définit l'opérateur mono-électronique de Fock associé à l'électron i.

$$J_{ij} = \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i \phi_j \rangle \quad \text{et} \quad K_{ij} = \langle \phi_j \phi_i | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_i \phi_j \rangle \tag{I.17}$$

correspondent respectivement aux opérateurs de Coulomb et d'échange. L'expression de l'énergie totale approximative est maintenant exprimée par :

$$E_{HF} = \sum_{i}^{N} H_i + \frac{1}{2} \sum_{i>j}^{N} (J_{ij} - K_{ij}) \tag{I.18}$$

Afin d'obtenir la meilleur estimation possible à l'équation I.18, nous emploierons le principe variationnel. Ce dernier consiste à minimiser l'énergie de Hartree-Fock de façon à ce que les orbitales $\phi_i$ restent orthonormées :

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \longrightarrow N} E[\Phi_{SD}]. \tag{I.19}$$

Ceci conduit à impliquer des multiplicateurs de Lagrange $\lambda_i$ dans les équations résultantes. Ces équations désignent les équations de Hartree-Fock, qui déterminent les meilleures orbitales de spin pour lesquels $E_{HF}$ atteint sa valeur minimale [49] :

$$F\phi_i = \lambda_i \phi_i, \quad i = 1, 2, ..., N. \tag{I.20}$$

$\hat{F}$ est l'opérateur de Fock qui désigne l'opérateur Hamiltonien effectif de Hartree-Fock. En utilisant les définitions de $H_i$, $J_{ij}$ et $K_{ij}$, il sera possible de déterminer l'expression de l'opérateur $F$ :

$$F = H_i + \sum_{j} (J_j - K_j). \tag{I.21}$$

La méthode Hartree-Fock représente une méthode effective permettant de résoudre l'équation de Schrödinger décrivant plusieurs systèmes (atomes, molécules, solides, nanostructures...) à travers la transformation du problème à N corps vers un problème à un seul corps. Pourtant, il ne prend pas en considération les corrélations électroniques associées aux systèmes à plusieurs corps en interaction. Afin d'inclure l'effet des interactions entre les électrons, il faut aller au-delà de la méthode Hartree-Fock.

### I.1.5 Corrélations électroniques

Physiquement le mouvement d'un électron n'est évidemment pas indépendant du mouvement des autres électrons en raison de la répulsion qu'il subit à cause de sa charge négative. En aucun cas un déterminant de Slater, utilisé dans la méthode de

Hartree-Fock, ne permet de rendre compte correctement de ce mouvement électronique corrélé. En effet, l'approximation HF n'exclut pas que deux électrons de spins opposés puissent se trouver au même endroit. Considérons un système dans lequel deux électrons occupent deux orbitales moléculaires $\phi_1$ et $\phi_2$ : nous pouvons écrire le déterminant de Slater associé et calculer la probabilité de trouver l'électron 1 en $r_1$ et l'électron 2 en $r_2$. En supposant que les fermions ont le même spin, la probabilité après "intégration" sur le spin, de trouver ces 2 particules au même endroit est nulle. En revanche, si les spins sont différents, la probabilité de trouver au même endroit les deux particules n'est pas nulle, ce qui est physiquement inacceptable. L'énergie due à cette corrélation est dite énergie de corrélation électronique est définie comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de la limite Hartree-fock.

## I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans la même année (1927) que la fonction Hartree a été proposée, Thomas et Fermi ont proposé un modèle statistique permettant de calculer l'énergie atomique par approximation de la distribution des électrons dans un atome [50, 51]. Ce modèle consiste principalement à exprimer l'énergie cinétique d'un atome par la fonction de la densité électronique. De plus, il inclut les deux termes classiques d'interactions électron-électron et électron-noyau, représentés en termes de densité électronique. Pourtant, il ne prend pas en compte l'énergie d'échange d'un atome, qui est une conclusion du principe de Pauli et un énoncé dans la théorie Hartree-Fock. Par conséquence, ce modèle reste insuffisant pour le traitement des systèmes à plusieurs corps, et constitue ainsi une bonne introduction à un formalisme plus puissant, il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
En 1964, Hohenberg et Kohn ont établit les théorèmes sur lesquels est fondée la DFT. Son idée principale consiste à substituer la fonction d'onde complexe à plusieurs électrons, composée de 3N variables (N est le nombre d'électrons, et chaque électron a 3 variables spatiales), par la fonctionnelle de densité électronique, qui ne contient que 3 variables. Donc, dans le nouveau système, nous ne traitons que de 3 variables au lieu des 3N difficiles à déterminer, ce qui est beaucoup plus facile à gérer. Hohenberg et Kohn ont proposé leur premier théorème, qui souligne que l'énergie de l'état fondamental dépend uniquement de la densité électronique, ce qui signifie que c'est une fonction de la densité électronique. Leur deuxième théorème a prouvé qu'en minimisant l'énergie du système en fonction de la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue. Dans cette partie, nous allons commencer par définir la densité électronique. Nous introduirons par la suite les théorèmes de Hohenberg-Kohn et l'équation de Kohn-Sham. Finalement, nous allons présenter les approximations de la DFT les plus employées.

### I.2.1 Densité électronique

En raison du principe d'incertitude d'Heisenberg à l'échelle atomique, la localisation exacte d'un électron ne peut pas être prévue. Par contre, sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $n(\vec{r})$. Cette densité est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées

$(x, y, z)$ de l'espace, exprimée comme suit :

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{x_1}, \vec{x_1}, ..., \vec{x_N})|^2 d\vec{x_1} d\vec{x_2} ... d\vec{x_N}. \tag{I.22}$$

Ainsi, on conclue que $n(\vec{r})$ désigne la probabilité de trouver l'un des N électrons dans un volume $d\vec{r}$. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace :

$$\begin{cases} n(\vec{r} \to \infty) = 0 \\ \int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases} \tag{I.23}$$

Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qu'on peut déterminer expérimentalement par biais de diffraction des rayons X. En analogie avec $\Psi$ qui dispose de beaucoup plus d'informations, $n(\vec{r})$ semble contenir d'informations suffisantes pour décrire un système. Par conséquence, plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basés sur cette quantité ont été proposés dont le plus exact a été énoncé sous forme de deux théorèmes de Hohenberg-Kohn.

### I.2.2 Théorie de Thomas-Fermi

En 1927, Thomas et Fermi ont eu l'idée qu'il serait possible d'approximer l'énergie d'un système de particules en utilisant la densité d'électrons dans un système [52]. Ce modèle était très superficiel et simpliste, car il a ignoré complètement les interactions d'échange et de corrélation entre les électrons. L'énergie de Thomas-Fermi a été donnée par [53] :

$$E_{TF}[n] = T_{TF}[n] + E_{ne}[n] + E_{ee}[n], \tag{I.24}$$

où $T_{TF}$ est l'énergie cinétique de Thomas-Fermi créée en utilisant le gaz d'électrons homogènes, $E_{ne}$ est la fonctionnelle d'interaction électron-noyau et $E_{ee}$ est l'énergie Hartree désignant l'interaction électron-électron [54], avec :

$$T_{TF}[n] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int n^{5/3}(\vec{r}) d^3r, \tag{I.25}$$

$$E_{ne}[n] = \sum_A \int \frac{Z_A}{r_{1,A}} n(\vec{r}) d\vec{r}, \tag{I.26}$$

$$E_{ee}[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r_1}) n(\vec{r_2})}{r_{1,2}} d\vec{r_1} d\vec{r_2}. \tag{I.27}$$

Comme aucun concept d'interactions dynamiques n'a été inclus par Thomas et Fermi, Dirac a ajouté un terme d'échange pour le gaz d'électrons homogène [53] :

$$K_D = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n^{4/3}(\vec{r}) d^3r \tag{I.28}$$

La soustraction de ce terme de l'énergie de Thomas-Fermi donne l'équation de Thomas Fermi-Dirac. Avant de continuer, il est important de noter que la corrélation n'est toujours pas incluse dans cette équation et nous sommes donc devant une équation incomplète.

### I.2.3 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964, un article historique de Hohenberg et Kohn est apparu traitant deux théorèmes qui représentent aujourd'hui les principaux piliers théoriques sur lesquels sont érigées tous les progrès actuels de la théorie de la fonctionnelle de la densité [39].

#### I.2.3.1 Premier théorème : Preuve d'existence

*Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, la densité est déterminée de manière unique. Autrement dit, le potentiel externe est une fonction unique de la densité.*

La preuve donnée par Hohenberg et Kohn initialement dans leur article (en 1964) est presque triviale, malgré qu'il fallait attendre environ 40 ans après établir le modèle de Thomas et Fermi pour la énoncer, et elle se présente comme suit [39] : Nous commençons par considérer deux potentiels externes $V_{ext}$ et $V'_{ext}$ qui diffèrent de plus d'une constante (puisque la fonction d'onde et donc la densité de charge est inchangée si une constante est ajoutée au potentiel, il faut exiger que les deux potentiels externes diffèrent non seulement par une constante) mais qui donnent tous deux naissance à la même densité électronique $n(\vec{r})$ associée aux états fondamentaux non dégénérés, correspondants à N particules. Ces deux potentiels externes font partie de deux Hamiltoniens qui ne diffèrent que par le potentiel externe,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad \text{et} \quad \hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}. \tag{I.29}$$

Évidemment, les deux hamiltoniens $\hat{H}$ et $\hat{H}'$ appartiennent à deux fonctions d'onde différentes, $\Psi$ et $\Psi'$, aux énergies correspondantes, $E_0$ et $E'_0$, respectivement, avec $E_0 \neq E'_0$. Cependant, nous supposons que les deux fonctions d'onde donnent lieu à la même densité électronique (ceci est évidement possible, car la prescription de la façon dont une densité est construite à partir d'une fonction d'onde en quadrature, c'est-à-dire l'équation I.22, n'est bien sûr pas unique). Nous exprimons cela schématiquement par :

$$V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow \quad n(\vec{r}) \quad \Leftarrow \Psi' \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow V'_{ext}$$

Par conséquent, $\Psi$ et $\Psi'$ sont différentes. De plus, $\Psi'$ peut être considérée comme fonction d'onde d'essai de $\hat{H}$. D'après le principe variationnel :

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \tag{I.30}$$

et puisque les deux opérateurs hamiltoniens ne diffèrent que par le potentiel externe, on a donc :

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle, \tag{I.31}$$

On obtient donc,

$$E_0 < E'_0 + \int n(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\vec{r}. \tag{I.32}$$

En échangeant les quantités comportant le prime " $'$ " avec les quantités qui ne le comporte pas et en répétant les étapes ci-dessus des équations I.30 à I.32, nous obtenons

l'équation suivante :

$$E'_0 < E_0 - \int n(\vec{r})\{\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}\}d\vec{r}. \tag{I.33}$$

En additionnant les équations I.32 et I.33, on obtient une contradiction,

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0 \quad \text{ou} \quad 0 < 0. \tag{I.34}$$

Ceci démontre qu'il ne peut pas y avoir deux $V_{ext}$ différents qui produisent la même densité électronique. En d'autres termes, la densité d'état fondamental spécifie de manière unique le potentiel externe.
Il en découle alors que l'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\vec{r})$, ainsi on peut écrire :

$$E[n] = T[n] + E_{ee}[n] + E_{ne}[n], \tag{I.35}$$

avec $T[n]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique, $E_{ee}[n]$ la fonctionnelle désignant l'interaction électron-électron et $E_{ne}[n]$ la fonctionnelle désignant l'interaction électron-noyau. L'énergie I.35 peut être exprimée sous forme d'une somme de deux parties : la première partie notée $F_{HK}[n]$, représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. Elle regroupe les termes indépendants du système et donnée par :

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n]. \tag{I.36}$$

Les expressions explicites des fonctionnelles $T[n]$ et $E_{ee}[n]$ sont inconnues. La deuxième partie comporte le terme d'interaction électron noyau et donnée par :

$$E_{ne}[n] = \int n(\vec{r})V_{ne}(\vec{r})d\vec{r}. \tag{I.37}$$

Ainsi, on arrive à écrire l'expression I.35 sous la forme,

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int n(\vec{r})V_{ne}d\vec{r}. \tag{I.38}$$

A ce stade-là, nous venons de montrer que la densité électronique de l'état fondamental est en principe suffisante pour la détermination de toutes les propriétés d'un système électronique. Pourtant, la question qui se pose est comment savoir que la densité obtenue est celle de l'état fondamental ? La réponse sur cette question est donnée par le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.

#### I.2.3.2 Deuxième théorème : Principe variationnel

*Une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[n]$ peut être définie en termes de densité. L'état fondamental exact est la valeur minimale globale de cette fonction.*

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn a donné une prescription formelle sur la manière de résoudre ce problème [39]. En termes simples, ce théorème déclare que $F_{HK}[n]$, la fonctionnelle qui fournit l'énergie de l'état fondamental du système, fournit l'énergie la plus faible si et seulement si la densité électronique représente la véritable densité d'état fondamental $n_0$. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E[n]$, exprimée comme

suit :

$$E_0 \leq E[\tilde{n}] = T[\tilde{n}] + E_{ee}[\tilde{n}] + E_{ne}[\tilde{n}] \tag{I.39}$$

En d'autres termes, ceci signifie que pour toute densité d'essai $\tilde{n}$, qui satisfait aux conditions aux limites nécessaires telles que :

$$\begin{cases} \tilde{n}(\vec{r}) \geq 0 \\ \int \tilde{n}(\vec{r})d\vec{r} = N, \end{cases} \tag{I.40}$$

et qui est associée à un potentiel externe $\tilde{V}_{ext}$, l'énergie obtenue à partir de la fonctionnelle donnée par l'équation I.35 représente une limite supérieure à la véritable énergie de l'état fondamental $E_0$. Ainsi, $E_0$ résulte si et seulement si la densité exacte de l'état fondamental est insérée dans l'équation I.38 [39]. Nous rappelons que toute densité d'essai $\tilde{n}$ définit son propre hamiltonien $\hat{\tilde{H}}$ et donc sa propre fonction d'onde $\tilde{\Psi}$. Cette fonction d'onde peut maintenant être considérée comme la fonction d'onde d'essai pour l'hamiltonien généré à partir du vrai potentiel externe $V_{ext}$. Ainsi, nous obtenons,

$$\langle\tilde{\Psi}|\hat{H}|\tilde{\Psi}\rangle = T[\tilde{n}] + E_{ee}[\tilde{n}] + \int \tilde{n}(\vec{r})V_{ext}d\vec{r} = E[\tilde{n}] \geq E_0[n_0] = \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle, \tag{I.41}$$

qu'est le résultat souhaité.
En résumant : tout d'abord, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe $V_{ext}$ sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental. En particulier, l'énergie de l'état fondamental associée à une densité $n$ est disponible via la fonctionnelle donnée par l'équation I.38. Deuxièmement, cette fonctionnelle atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental, c-a-d. pour $\tilde{n}(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})$.

### I.2.4 Approche de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont suggéré une méthode pour aborder la fonction universelle $F_{HK}$ de l'équation I.38, et envisager le fait qu'elle comporte des termes inconnus. Leur idée consiste principalement à déterminer approximativement une expression du terme de l'énergie cinétique. Ceci a été réalisé en remplaçant le système d'électrons en interaction par un autre système fictif sans interaction soumis à un potentiel fictif, tel que les deux systèmes aient la même densité dans l'état fondamental [40].

D'après les théorèmes de Hohenberg-Kohn, nous avons vu que l'énergie de l'état fondamental d'un système peut s'écrire sous la forme :

$$E_0 = \min_{n \to N} \left( F[n] + \int n(\vec{r})V_{ne}d\vec{r} \right) \tag{I.42}$$

où la fonctionnelle universelle $F[n]$ contient les contributions de l'énergie cinétique, de l'interaction classique de coulomb et de la partie non classique dues à la correction de l'auto-interaction, l'échange (c'est-à-dire l'antisymétrie) et les effets de corrélation électronique,

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + J[n(\vec{r})] + E_{nucl}[n(\vec{r})]. \tag{I.43}$$

Parmi ces termes, seul $J[n(\vec{r})]$ est connu, pourtant, les formes explicites de $T[n(\vec{r})]$ et $E_{nucl}[n(\vec{r})]$ restent inconnu. Pour résoudre ce problème, Kohn et Sham ont suggéré de calculer l'énergie cinétique exacte d'un système de particule sans interaction avec la même densité que le système réel en interaction.

$$T_{KS} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\langle\chi_i|\nabla^2|\chi_i\rangle. \tag{I.44}$$

On sait que les densités des deux systèmes sont égales :

$$n(\vec{r})_{KS} = \sum_{i}^{N}\sum_{s}|\chi_i(\vec{r},s)|^2 = n_0(\vec{r}). \tag{I.45}$$

où les $\chi_i$ sont les orbitales du système sans interaction.
Bien sûr, $T_{KS}$ n'est pas égal à la véritable énergie cinétique du système. Kohn et Sham ont expliqué cela en introduisant la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[n]$ qui contient tous les termes inconnus et qui s'écrit comme suit :

$$F[n] = T_{KS}[n] + J[n] + E_{XC}[n]. \tag{I.46}$$

L'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[n]$ est définie par :

$$E_{XC}[n] = (T[n] - T_{KS}[n]) + (E_{ee}[n] - J[n]). \tag{I.47}$$

A ce point là, la question qui se pose est : comment pouvons-nous déterminer de manière unique les orbitales dans notre système fictif ? En d'autres termes, comment définir un potentiel $V_{eff}$ tel qu'il nous fournisse un déterminant de Slater qui se caractérise par la même densité que notre système réel ? Pour résoudre ce problème, on exprime l'énergie du système en interaction, en fonction de l'énergie d'échange-corrélation :

$$\begin{aligned}
E[n] &= T_{KS}[n] + J[n] + E_{XC}[n] + E_{ne}[n] && \text{(I.48)}\\
E[n] &= T_{KS}[n] + \frac{1}{2}\int\int\frac{n(\vec{r_1})n(\vec{r_2})}{r_{1,2}}d\vec{r_1}d\vec{r_2} + E_{XC}[n] + \int V_{ne}n(\vec{r})d\vec{r} && \text{(I.49)}\\
&= -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\langle\chi_i|\nabla^2|\chi_i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N}\int\int|\chi_i(\vec{r_1})|^2\frac{1}{r_{1,2}}|\chi_j(\vec{r_2})|^2d\vec{r_1}d\vec{r_2} && \text{(I.50)}\\
&\quad + E_{XC}[n] - \sum_{i}^{N}\int\sum_{A}^{M}\frac{Z_A}{r_{1,A}}|\chi_i(\vec{r_1})|^2d\vec{r_1}. && \text{(I.51)}
\end{aligned}$$

$E_{XC}[n]$ représente le seul terme qui ne peut pas être remplacé par son expression explicite. On applique le principe variationnel, en posant la question : quelle est la condition que doivent remplir les orbitales $\chi$ pour minimiser l'énergie I.51 sous la contrainte usuelle $\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \delta_{ij}$.
Ainsi, nous obtenons les équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 d\vec{r_2} + \left[\int\frac{n_2}{r_{1,2}} + V_{XC}(r_1) - \sum_{A}^{M}\frac{Z_A}{r_{1,A}}\right]\right) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r_1)\right)\chi_i = \epsilon_i\chi_i \tag{I.52}$$

$$V_{eff}(r_1) = \int \frac{n_2}{r_{1,2}} d\vec{r_2} + + V_{XC}(r_1) - \sum_{A}^{M} \frac{Z_A}{r_{1,A}} \tag{I.53}$$

Un terme de l'équation ci-dessus nécessite quelques commentaires supplémentaires, à savoir $V_{XC}$, le potentiel dû à l'énergie de corrélation d'échange $E_{XC}$. Puisque nous ne savons pas comment cette énergie devrait être exprimée, nous n'avons pas une idée sur la forme explicite du potentiel correspondant. Par conséquent, $V_{XC}$ est simplement défini comme la dérivée fonctionnelle de $E_{XC}$ par rapport à $n$ :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \tag{I.54}$$

Il est très important de noter que les formes exactes de $E_{XC}$ et $V_{XC}$ ne sont pas connues. Ceci conduit à introduire de nouvelles approximations afin de trouver une expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation qui nous rapproche le plus de la solution exacte du problème à N corps.

## I.2.5 Approximations de la DFT

### I.2.5.1 Approximation de la densité locale

Jusqu'à présent, nous avons réalisé que l'utilité de la DFT demeure limitée et son importance semble moins considérable si on n'arrive pas à construire les approximations convenables pour déterminer une forme algébrique exacte de l'énergie d'échange-corrélation. Historiquement, la première approximation à utiliser était l'approximation de la densité locale (LDA), dont le point de départ est de considérer le système le plus simple à examiner : le gaz uniforme d'électrons dans lequel les électrons se déplacent sur une distribution positive de charge de sorte que l'ensemble total soit électriquement neutre. Dans cette approximation la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme [55] :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] d\vec{r}, \tag{I.55}$$

où $\varepsilon_{xc}^{LDA}$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $n(\vec{r})$, exprimée par :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \varepsilon_{x}^{LDA}[n(\vec{r})] + \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})], \tag{I.56}$$

avec $\varepsilon_{x}^{LDA}$ le terme d'échange et $\varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]$ le terme de corrélation.
L'énergie d'échange par particule pour ce système est donnée par :

$$\varepsilon_{x}^{LDA}(r_s) = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s}, \tag{I.57}$$

où $r_s$ est le rayon de Wigner-Seitz donné par :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(\vec{r})}\right)^{1/3} \tag{I.58}$$

Le rayon de Wigner-Seitz peut être interprété comme la plus petite distance moyenne que l'on peut parcourir à partir d'un électron sans rencontrer un autre. Cette quantité représente la même énergie d'échange que celle utilisée par Dirac (I.2.2) pour l'échange dans l'équation de Thomas-Fermi-Dirac, car les deux méthodes utilisent le gaz uniforme d'électrons.
La partie corrélation ne peut être exprimée de manière exacte. Pourtant, il est possible de la déterminer à travers des simulations du gaz d'électrons homogène par des calculs Monte Carlo quantiques réalisés par Ceperley et Alder [56].

L'efficacité et le succès de la méthode LDA ont été bien justifiés par son utilisation sur les atomes et les molécules et ses applications réussites. Son idée de base est de rendre possible l'estimation de l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats trouvés pour un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Certes, cette approximation semble raisonnable pour les systèmes où la densité varie lentement, mais cette condition n'est pas satisfaite en pratique puisqu'on se trouve devant une sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. Pour cette raison, une prochaine étape est nécessaire pour améliorer la performance de la LDA.

#### I.2.5.2 L'introduction du spin dans l'approche locale de la densité (LSDA)

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA où S désigne le spin électronique. L'introduction de ce dernier consiste à considérer deux populations $n\uparrow$ et $n\downarrow$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin ($\alpha$) pour l'échange et la corrélation : $v_{xc}^{\alpha}(\vec{r})$ (où $\alpha$ désigne l'orientation $\uparrow$ ou $\downarrow$). Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. Le terme $\varepsilon_{xc}$ est maintenant fonction des deux spins : $\varepsilon_{xc}[n\uparrow, n\downarrow]$. Il existe pour cette énergie différents schémas de paramétrisation. Ainsi, on définit l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[n\uparrow(\vec{r}), n\downarrow(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}[n\uparrow(\vec{r}), n\downarrow(\vec{r})]d^3\vec{r}, \tag{I.59}$$

Ici $\varepsilon_{xc}^{hom}[n\uparrow(\vec{r}), n\downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$[-\nabla^2 + v_{eff}^{\uparrow}(\vec{r}) - \varepsilon_i^{\uparrow}\psi_i(\vec{r})] = 0 \tag{I.60}$$

$$[-\nabla^2 + v_{eff}^{\downarrow}(\vec{r}) - \varepsilon_i^{\downarrow}\psi_i(\vec{r})] = 0 \tag{I.61}$$

Dans les équations I.60 et I.61 le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution "échange-corrélation". On écrit alors :

$$v_{eff}^{\uparrow}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow,\downarrow}{\delta n^{\uparrow}}(\vec{r}) \tag{I.62}$$

$$v_{eff}^{\downarrow}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow,\downarrow}{\delta n^{\downarrow}}(\vec{r}) \tag{I.63}$$

Enfin le nombre d'électrons de valence $Z_v$ et le moment magnétique $m$ sont donnés par :

$$Z_v = n(\uparrow) + n(\downarrow) \tag{I.64}$$

$$m = n(\uparrow) - n(\downarrow) \tag{I.65}$$

Il apparaît nettement que le moment magnétique est non nul si : $n(\uparrow) \neq n(\downarrow)$.

La LSDA est importante pour la description des systèmes dans un champ magnétique externe. On ajoute alors un terme de la forme $\Sigma_i B(r_i).\epsilon_i$ (B champ magnétique, couplé au spin $\sigma$) à l'hamiltonien. Ceci permet par exemple d'accéder à la susceptibilité magnétique. Même en l'absence de champ magnétique, la description du système dans la LSDA est plus complète car les électrons de spins différents ont un degré de liberté de plus dans la distribution spatiale comme dans les méthodes type "Unrestricted Hartree-Fock". Si une différence $(n(\uparrow) - n(\downarrow))$ non nulle en résulte on peut décrire les phénomènes liés à l'apparition spontanée de moment magnétique comme le moment spin-only, le champ hyperfin dû au terme contact de Fermi.

### I.2.5.3 Améliorations sur l'approximation locale

#### I.2.5.3.1 Approximation du gradient généralisé

Les échecs du LDA pour les systèmes fortement inhomogènes ont conduit à l'adoption d'une nouvelle approximation qui tient en compte l'inhomogénéité de la densité électronique, cette approximation est dite approximation d'expansion par gradient (GEA) initiée par Kohn et Sham [40]. Puisque la LDA fonctionne toujours pour les systèmes où la densité varie lentement, l'idée était de l'utiliser comme point de départ et l'améliorer à travers la prise en compte du gradient de densité qui fournit une meilleure description des systèmes inhomogènes. Une façon d'obtenir la GEA est de partir du gaz uniforme d'électrons, d'introduire un potentiel externe $v(r)$ faible, variant lentement et d'augmenter l'énergie d'échange de corrélation en termes de gradients de la densité. Au second ordre, on obtient une fonctionnelle de la forme suivante :

$$E_{xc}^{GEA}[n] = E_{xc}^{LDA}[n] + \int C_{xc}(n(\vec{r})n(\vec{r})^{4/3}\left(\frac{\nabla n(\vec{r})}{n(\vec{r})^{4/3}}\right)dr, \tag{I.66}$$

where $C_{xc} = C_x + C_c(n)$ est la somme des coefficients d'échange et de corrélation de l'expansion par gradient du second ordre. Les résultats obtenus à travers l'utilisation de la GEA devraient être mieux par rapport ceux obtenus par la LDA à condition que le gradient de la densité réduit soit petit. Malheureusement, pour les systèmes réels, le gradient de la densité réduit peut être important dans certaines régions de l'espace, ainsi la GEA se révèle être une approximation moins efficace que la LDA.
L'échec de la GEA a conduit au développement d'approximations de gradient généralisées (GGA), initiées dans les années 1980, et données par la forme générique suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))dr, \tag{I.67}$$

Les GGA sont des approximations semi-locales dans le sens où la fonctionnelle $f$ utilise non seulement la valeur locale de la densité $n(\vec{r})$ mais aussi son gradient $\nabla n(\vec{r})$. Pour plus de simplicité, nous ne considérons ici que la forme indépendante du spin, mais en pratique les fonctionnelles GGA sont plus généralement formulées en termes de la densité de spin $(n\uparrow, n\downarrow)$ et de leurs gradients $(\nabla n\uparrow, \nabla n\downarrow)$. En pratique, $E_{xc}^{GGA}$ est généralement divisée en contributions d'échanges et de corrélations :

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}, \tag{I.68}$$

ainsi, de nombreuses fonctionnelles GGA ont été proposées comme la fonctionnelle d'échange B88, la fonctionnelle de corrélation LYP, la fonctionnelle d'échange-corrélation PW91 et la fonctionnelle d'échange corrélation PBE...

#### I.2.5.3.2 Approximation LSDA+U

Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la correction dite LSDA+U. U est un paramètre de répulsion électrostatique. L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons d comme plutôt localisés donc que les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans le cadre strict de la LSDA. Un terme supplémentaire au potentiel LSDA pour chacune des cinq orbitales d est ajouté utilisant un paramètre ajustable, l'interaction de Coulomb U, afin d'obtenir le bon gap.

### I.2.5.4 Fonctionnelle méta-GGA

Dans le but d'améliorer encore les performances des GGA, les fonctionnelles d'échange-corrélation meta-GGA (mGGA) prennent en compte la densité d'énergie cinétique des orbitales Kohn-Sham :

$$\tau = \frac{1}{2}\sum_i^{occ} |\nabla\psi_i|^2 \tag{I.69}$$

en plus de la dépendance du gradient de la densité déjà inclus dans les GGA. Le terme d'échange $E_x^{mGGA}$ peut s'écrire :

$$E_x^{mGGA} = \frac{-3}{4}\left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \int f(n, \nabla n, \tau) n^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{I.70}$$

La dépendance du terme d'échange au laplacien de la densité améliore beaucoup la précision de ces fonctionnelles. Cependant, la dépendance de la densité d'énergie cinétique pose des problèmes d'implémentation de ces fonctionnelles dans un schéma auto-cohérent pour le potentiel d'échange-corrélation, rendant la procédure SCF plus consommatrice de temps. D'autre part, la précision chimique n'a pas été encore atteinte et la principale partie à améliorer est l'échange. La question est donc : pourquoi utiliser une fonctionnelle d'échange approchée alors que nous savons calculer l'échange de manière exacte ?

#### I.2.5.5 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides représentent une catégorie d'approximations de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation dans la DFT. Elles incorporent une partie de l'échange exact de la théorie de Hartree-Fock avec le reste de l'énergie d'échange-corrélation d'autres sources (ab initio ou empirique), afin d'améliorer les performances à travers la correction de l'erreur de self-interaction (interaction de l'électron avec lui-même) et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations DFT-LDA et DFT-GGA, dans lesquelles elles ne sont pas prises en compte. La fonctionnelle d'énergie d'échange exacte est exprimée en termes d'orbitales de Kohn-Sham plutôt que de densité, elle est donc appelée une fonctionnelle de densité implicite.
L'approche hybride utilisée au sein de la DFT a été introduite par Axel Becke en 1993. L'hybridation avec l'échange Hartree-Fock (HF) (également appelé échange exact) fournit un schéma simple pour améliorer le calcul de nombreuses propriétés moléculaires, telles que les énergies d'atomisation, les longueurs de liaison et les fréquences de vibration, qui ont tendance à être mal décrites avec les fonctionnelles "ab initio " simples. Parmi les méthodes fréquemment utilisées :

**B3LYP :** L'une des versions les plus couramment utilisées est B3LYP, qui signifie "Becke,3 paramètres, Lee-Yang-Parr". Sa fonctionnelle d'échange-correlation est définie par [57] :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \tag{I.71}$$

où $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$ sont des quantités semiempiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. $E_x^{GGA}$ et $E_c^{GGA}$ sont des approximations de gradient généralisées et $E_c^{LDA}$ est l'approximation de la densité locale de corrélation fonctionnelle.
$B3$ est la fonctionnelle de corrélation d'échange de Becke qui utilise 3 paramètres pour mélanger la corrélation d'échange exacte Hartree-Fock et LYP est la fonction de corrélation Lee Yang et Parr qui récupère la corrélation électronique dynamique. Les trois paramètres définissant B3LYP ont été pris sans modification de l'ajustement original de Becke du fonctionnel B3PW91 analogue à un ensemble d'énergies d'atomisation, de potentiels d'ionisation, d'affinités de protons et d'énergies atomiques totales.
Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. Il a également été démontré qu'elle permet, contrairement aux GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition et de ligands. Cependant, elle est loin de mettre un point final aux problèmes liés à l'échange et à la corrélation en DFT. Un certain nombre de voies sont actuellement explorées afin de retirer le maximum de bénéfices de l'échange exact.
Des fonctionnelles hybrides dites "parameter-free" ont également été développées. Parmi celles-ci, on peut citer la fonctionnelle PBE0 (« 0 » pour « zéro paramètre ») pour laquelle le pourcentage d'échange HF introduit a été fixé à 25% à partir de considérations théoriques.

**PBE0 :** La fonctionnelle hybride PBE0 combine l'énergie d'échange Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et l'énergie d'échange Hartree-Fock dans un rapport défini de 3 : 1. L'énergie d'échange corrélation PBE0 est :

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_X^{HF} + \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_c^{PBE} \tag{I.72}$$

où $E_x^{HF}$ est la fonction d'échange exacte Hartree-Fock, $E_x^{PBE}$ est la fonctionnelle d'échange PBE, et $E_c^{PBE}$ est la fonctionnelle de corrélation PBE.

**Meta-hybride GGA :** Les fonctionnelles Meta-hybrides GGA représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux intérêts. Son concept est similaire à celui de l'approche des fonctionnelles hybrides, sauf qu'ici on part de la fonctionnelle meta-GGA au lieu de de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique.

Les performances des fonctionnelles hybrides sont comparables, et leurs résultats en général sont de très bonne qualité, pour un temps de calcul plus élevé que pour les fonctionnelles GGA.

#### I.2.5.6 Méthodes de calcul

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure électronique des solides. Celles-ci possèdent des avantages et inconvénients, de différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) et sont basées sur différentes approximations. Une partie de ces aspects a été discutée dans les sections précédentes. Dans ce travail de thèse nous avons choisi d'utiliser la méthode DFT-GGA implémentée dans le code Quantum espresso [58], afin d'effectuer les calculs des propriétés électroniques de l'état fondamental. Nous avons aussi utiliser la fonctionnelle hybride B3LYP implémentée dans le code ORCA [59], afin d'effectuer une comparaison entre les deux méthode. Les résultats obtenus à travers la DFT-GGA restent toujours sous-estimés par rapport à l'expérience ce qui nous a conduit à aller au-delà de la DFT pour bien prendre en compte les corrélations électroniques.

Malgré le progrès apporté par la DFT, cette dernière reste une théorie de l'état fondamental, donc elle n'inclue pas l'étude des propriétés liées à l'état excité. Par suite, les résultats obtenus sont généralement sous-estimés par rapport aux résultats expérimentaux (figure I.1). Dans la partie qui suit, nous allons traiter une théorie dite des perturbations à plusieurs corps (MBPT) [60, 61], avec laquelle les propriétés des états excités peuvent, plus directement, être prises en compte. La mise en œuvre de cette théorie au sein de l'approximation GW [41] pour l'énergie propre électronique est basée sur une évaluation perturbative avec des orbitales de Kohn-Sham et peut donc finalement être interprétée comme la fonctionnelle de densité souhaitée.

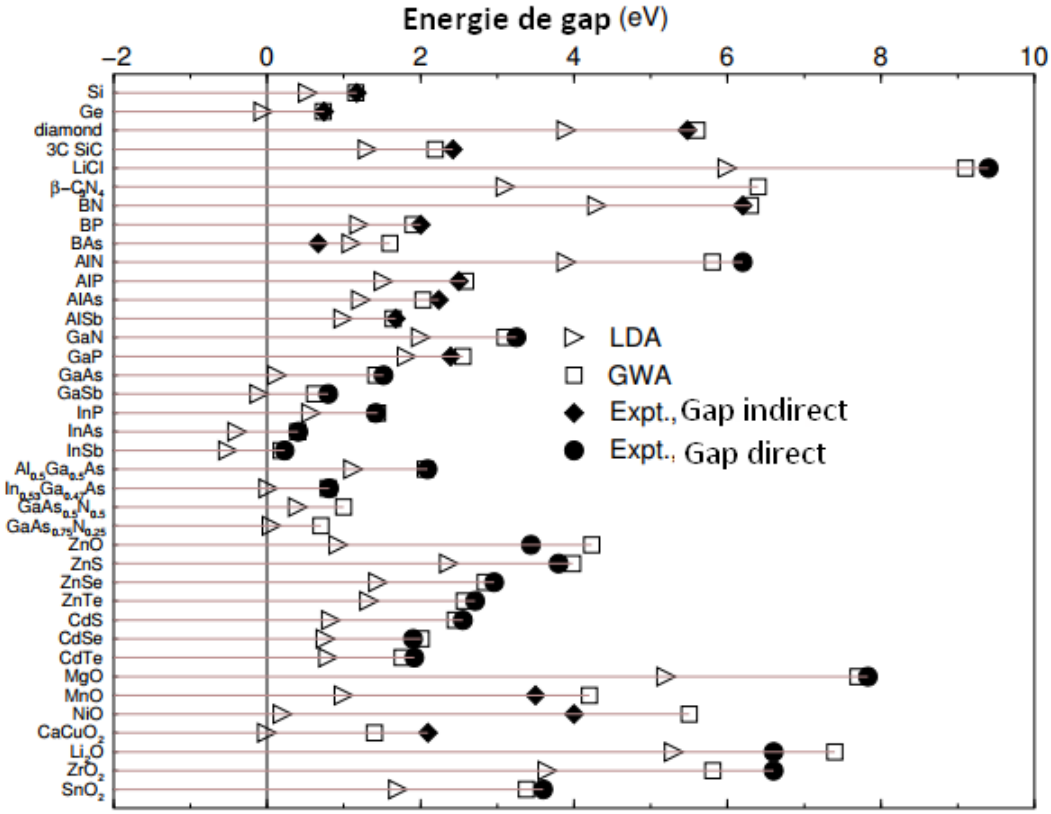



FIGURE I.1 – Comparaison des bandes interdites expérimentales et celles obtenues à travers les approximations DFT-LDA et GW [62].

## I.3 DFT dépendante du temps (TDDFT)

Dans cette partie, nous allons donner un aperçu très simple des idées sur lesquelles repose la DFT dépendante du temps (TDDFT) et montrer comment elle permet d'avoir accès aux transitions électroniques. Pour ce faire, il est nécessaire de reprendre le raisonnement à partir de l'équation de Schrödinger, qui sera ici présentée dans sa version dépendante du temps.

### I.3.1 Equation de Schrödinger dépendante du temps

L'évolution temporelle d'un système de particules en réponse à une perturbation suit l'équation de Schröndinger dépendante du temps :

$$i\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}(t)[\Psi(t)] \tag{I.73}$$

où $\Psi$ est la fonction d'onde dépendante du temps :$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N, t)$. Suivant la condition initial : $\Psi_0 = \Psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N, t = t_0)$.
L'hamiltonien dépendant du temps $\hat{H}(t)$ est alors donné par :

$$\hat{H}(t) = -\Delta_r + \hat{V}(\mathbf{r}, t) \tag{I.74}$$

Le laplacien étant un opérateur ne dépendant pas du temps, il reste inchangé. La perturbation (par exemple celle créée par un rayonnement laser) influence l'énergie potentielle du système et est donc incluse dans l'opérateur $\hat{V}(\mathbf{r},t)$ sous la forme d'un potentiel perturbatif :

$$\hat{V}(\mathbf{r},t) = \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{pert} \tag{I.75}$$

Le potentiel perturbatif total $\hat{V}_{pert}$ est le seul terme dépendant du temps dans l'hamiltonien, et il est pris comme somme des potentiels perturbatifs ressentis par chaque électron :

$$\hat{V}_{pert}(t) = \Sigma_{i=1}^{N_e} v_{pert}(\mathbf{r}_i,t) \tag{I.76}$$

On peut donc définir un potentiel dit « externe » ressenti par chaque électron, qui prend en compte ce potentiel perturbatif ainsi que le potentiel dû aux noyaux atomiques :

$$v_{ext}(\mathbf{r}_i,t) = v(\mathbf{r}_i) + v_{pert}(\mathbf{r}_i,t) \tag{I.77}$$

Tout comme dans le cas indépendant du temps, les fonctions d'onde vecteurs propres de l'équation (I.73) devront être polyélectroniques, antisymétriques, exprimées sous forme d'un déterminant de Slater et respecter les conditions aux limite. Dans le cadre de l'approche TDDFT, la densité électronique sera bien évidemment toujours la variable de choix, mais elle sera ici également dépendante du temps. Néanmoins, son intégration sur tout l'espace pour tout temps $t$ sera toujours égale au nombre total d'électrons $N_e$. De la même façon que les théorèmes de Hohenberg-Kohn légitiment l'application pratique de la DFT en lui établissant des fondements théoriques solides, un cadre théorique est nécessaire à la TDDFT.

### I.3.2 Théorème de Runge-Gross

Le théorème de Runge-Gross (1984) [63] est l'équivalent direct du premier théorème de Hohenberg-Kohn pour la TDDFT. En effet, il montre qu'à une densité électronique donnée est lié un unique potentiel externe $v_{ext}$. Le principe utilisé pour prouver ce théorème est le même que pour le théorème de Hohenberg-Kohn : il s'appuie sur un raisonnement par l'absurde. Le théorème stipule que pour un état initial donné, la densité dépendante du temps est une fonction unique du potentiel externe. Autrement dit, si on a deux densités $n(\mathbf{r},t)$ et $n'(\mathbf{r},t)$ évoluant à partir d'un état initial commun $\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N,t_0)$ sous l'influence de deux potentiels $v_{ext}(\mathbf{r},t)$ et $v'_{ext}(\mathbf{r},t)$, tous deux extensibles selon Taylor autour du temps initial $t_0$, alors ces deux densités vont différer si les potentiels diffèrent.

$$(\nexists c(t), v_{ext} + c(t) = v'_{ext}) \Rightarrow n \neq n' \tag{I.78}$$

Le théorème de Runge-Gross confirme ainsi que l'hamiltonien dépendant du temps est bien une fonctionnelle de la densité électronique dépendante du temps. En revanche, contrairement au cas de la DFT, il n'y a pas ici de principe variationnel vérifié par l'énergie du système. Cependant, il est possible de développer un principe variationnel sur une autre grandeur du système, appelée action, notée $\mathcal{A}$ et définie de la façon suivante :

$$\mathcal{A}[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi(t) | i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle dt \tag{I.79}$$

### I.3.3 Équation de Kohn-Sham dépendante du temps

L'approche Kohn-Sham pour la TDDFT suit sensiblement les mêmes principes que pour la DFT : on construit un hamiltonien monoélectronique que l'on exprime en fonction de la densité électronique, dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger monoélectronique :

$$i\frac{\partial\psi_i(\mathbf{r},t)}{\partial t} = h(t)(\mathbf{r},t) \tag{I.80}$$

L'expression explicite de l'hamiltonien est également construite à partir d'un système d'électrons non interagissant entre eux. [64] :

$$h_i(t) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{k=1}^{N_n}\frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_k|} + \int\frac{n'(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + v_{pert(\mathbf{r}_i},t) + \frac{\delta\mathcal{A}_{xc}}{\delta n} \tag{I.81}$$

L'expression de $h_i$ est semblable à celle de l'hamiltonien de Kohn-Sham, cependant ici vient s'ajouter un terme supplémentaire : le potentiel perturbatif $v_pert$. De plus, le potentiel lié à l'énergie d'échange et corrélation n'est plus $\frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$ mais fait maintenant intervenir le terme d'action $\mathcal{A}_{xc}$. Le même problème qu'en DFT se pose donc en TDDFT : l'expression exacte de $\mathcal{A}_{xc}$ n'est pas connue, et il convient donc de l'approximer. De plus, contrairement au cas DFT, les $N_e$ équations (I.80) sont très lourdes à résoudre. Pour ce faire, la plupart des logiciels de TDDFT utilisent la théorie de la réponse linéaire, dont le principe va être abordé dans la partie suivante.

### I.3.4 Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps

#### I.3.4.1 Théorie de la réponse linéaire

Le principe de la théorie de la réponse linéaire est de se placer dans l'espace des fréquences en faisant subir aux grandeurs dépendant du temps (densité électronique et potentiel) une transformation de Fourier. La dépendance en temps se traduit alors par une perturbation en fréquence subie par un terme indépendant de $\omega$. Dans le cas de la densité, ce terme indépendant de $\omega$ peut être interprété comme la densité électronique de l'état fondamental avant perturbation et est noté $n_{GS}$.

$$n(\mathbf{r},\omega) = n(\mathbf{r})_{GS} + \delta n(\mathbf{r},\omega) \tag{I.82}$$

$$v_{ext}(\mathbf{r},\omega) = v_{ext}(\mathbf{r})_{GS} + \delta v_{ext}(\mathbf{r},\omega) \tag{I.83}$$

De plus, dans ce cadre, une relation lie alors la perturbation de la densité électronique à la perturbation du potentiel externe à travers la fonction de réponse $\chi$ du système des électrons non interagissant entre eux.

#### I.3.4.2 Approximation adiabatique

On peut alors montrer que pour résoudre le problème, il est nécessaire et suffisant de trouver les pôles de la fonction de réponse $\chi$. Cela demande d'évaluer le potentiel lié à l'énergie d'échange et corrélation. On peut avoir accès à ce potentiel à travers

l'approximation adiabatique selon laquelle le système, à chaque pas de temps, est localement proche de l'équilibre. Dans ce cadre, en pratique, la procédure effectuée est la suivante : on fait un calcul de DFT simple qui nous donne les valeurs propres du système ($\varepsilon_i$) et les vecteurs propres associés ($\psi_i$). À partir de ces données, on peut calculer la fonction de réponse $\chi$. Il est ensuite nécessaire de calculer les pôles de cette fonction, ce qui nous permet de construire une nouvelle équation aux valeurs propres dont les solutions sont les énergies d'excitation du système, les vecteurs propres associés permettant ensuite d'accéder aux forces d'oscillateur correspondantes. L'approximation adiabatique est valide si le potentiel dépendant du temps change très lentement. Les électrons restent dans leur état fondamental instantané, c'est-à-dire à chaque instant $t$ ils sont dans l'état fondamental correspondant au potentiel à cet instant. En utilisant l'approximation adiabatique, toute fonctionnelle DFT peut être utilisée dans la TDDFT.

En pratique, tout comme pour la DFT, il convient donc pour effectuer un calcul de type TDDFT de spécifier quelle est la fonctionnelle d'échange et corrélation à utiliser. Les performances de la TDDFT sont bonnes, en particulier pour les fonctionnelles hybrides telles B3LYP. En général, les excitations de faible énergie sont les mieux modélisées, les excitations de plus haute énergie et les systèmes à transfert de charge s'avérant plus problématiques. Un critère empirique selon lequel la TDDFT fournit de bons résultats [65], les énergies d'excitations étudiées doivent être très inférieures au potentiel d'ionisation du système, et les orbitales vacantes étant peuplées par ces excitations ne doivent pas correspondre à des valeurs propres positives. Cependant, pour des raisons encore mal comprises, la fonctionnelle PBE0 semble moins affectée par ce type de problèmes.

## I.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu général sur les méthodes ab initio employées dans ce travail de recherche, pour étudier les propriétés physiques des matériaux. Dans un premier temps, nous avons commencé par décrire des approximations permettant de simplifier l'équation de Schrödinger à plusieurs corps, en particulier, l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock qui, malgré leur progrès, ont montré plusieurs limites. Ensuite, nous avons pu dépasser ce problème en adoptant des approximations basées sur une nouvelle théorie dite théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette dernière qui a montré des résultats pertinents reste toujours une approximation de l'état fondamental et ainsi une estimation des résultats par rapport à l'expérience sera inévitable. Pour cette raison, une nouvelle approche, sera traitée dans le deuxième chapitre, représentera une très bonne alternative pour la réalisation d'une étude exacte sur les propriétés des matériaux. Il s'agit de l'approximation GW.

# Chapitre II

# Effets excitoniques et mécanisme de photoluminescence

Les dispositifs optoélectroniques à base de dérivés et d'analogues du graphène sont à la base d'une nouvelle génération d'applications dont les systèmes de génération et de traitement d'informations, les cellules photovoltaïques ... Particulièrement, les boîtes quantiques issues de matériaux bidimensionnels et qui font l'objet de notre étude, se caractérisent principalement par des propriétés optiques très intéressantes qui leur ont permis d'intégrer des domaines d'applications qui paraissaient difficiles à atteindre comme les applications pharmaceutiques et biomédicales destinées au diagnostic ou encore au ciblage et à l'imagerie. Le présent chapitre décrit les propriétés caractérisant les boîtes quantiques, y compris les corrélations électroniques, les processus optiques, les effets excitoniques et le mécanisme de photoluminescence (PL), ainsi que les approches convenables permettant de les étudier, notamment l'approximation GW et l'équation BSE. Toutes ces propriétés seront abordées en fonction des facteurs qui peuvent agir sur eux et les ajuster comme les modifications morphologiques et celles chimiques.

## II.1 Théorie des pérturbations à plusieurs coprs

Les excitations électroniques sont à l'origine de la plupart des spectres couramment mesurés. Cependant, le calcul des premiers principes des états excités nécessite un effort plus important que celui fourni pour le calcul de l'état fondamental, qui peut être très efficacement réalisés par la théorie fonctionnelle de la densité. Parmi les outils théoriques qui ont bien décrit les excitations électroniques : la théorie des perturbations à plusieurs corps basée sur un ensemble d'équations de la fonction de Green. Les ingrédients clés dans cette théorie sont la self-énergie *Sigma* de l'électron et l'interaction électron-trou. Une bonne approximation de *Sigma* est obtenue à travers l'approche GW de Hedin, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité comme solution d'ordre zéro. Les calculs de GW des premiers principes pour les systèmes réels ont été effectués avec succès depuis les années 1980 [42].

### II.1.1 Spectroscopie théorique

#### II.1.1.1 Photoémission directe et inverse

Dans chaque expérience spectroscopique, on perturbe le système (par des photons entrants, des électrons, etc...) et on mesure la réponse du système à cette perturbation. On dit que le système dans ce cas est excité. Par conséquent, il n'est généralement

pas suffisant de calculer les propriétés de l'état fondamental pour interpréter ou prédire les résultats d'expériences telles que la photoémission, la perte d'énergie électronique, l'absorption, etc. La photoémission et l'absorption directes et inverses peuvent être considérées comme les spectroscopies prototypes que l'on désire décrire dans ce contexte. Ils sont schématisés sur la figure II.1 [42].

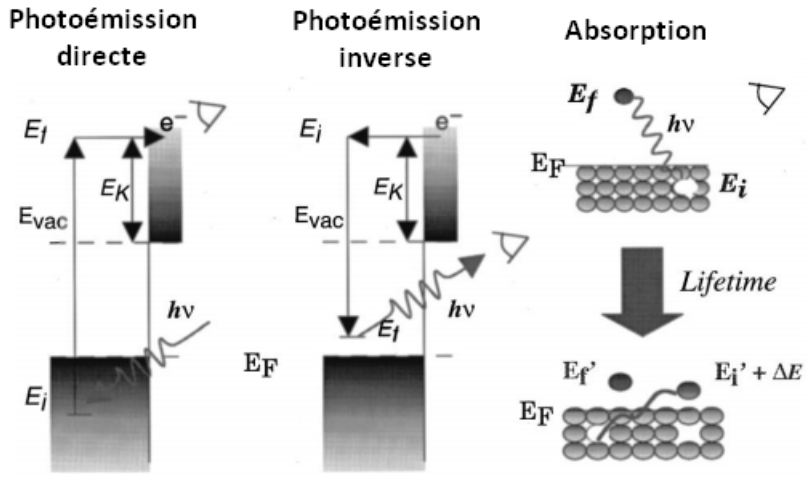



FIGURE II.1 – Représentation schématique des excitations impliquées dans la photoémission directe, la photoémission inverse et les spectroscopies d'absorption [42].

Les bandes interdites sont mesurées expérimentalement à travers la photoémission directe ou bien la photoémission inverse (figure II.1).Dans le processus de photoémission, le système absorbe un photon $\hbar\omega$, et un électron sera éjecté avec une énergie cinétique $E_k$ mesurée à une certaine distance. L'énergie de liaison de l'électron sera donc $\varepsilon_i = E_k - \hbar\omega$. Dans ce cas, on a considéré que ce photoélectron est complètement découplé du système. Mais en réalité, les électrons sont corrélés par l'interaction coulombienne, et l'éjection d'un électron est toujours un processus à plusieurs corps. Dans ce sens général, $\varepsilon_i$ est égale à la différence entre le l'énergie totale $E_0^N$ de $N$ électrons à l'état fondamental et l'énergie $E_i^{N-1}$ de $(N-1)$ électrons qui restent après l'émission. Par conséquent, comme première approche, on peut affirmer que la photoémission mesure la densité des états occupés. Par analogie, la photoémission inverse fournit des informations sur la densité des états inoccupés. En effet, elle représente le processus complémentaire : les électrons sont injectés dans le système, et l'énergie du photon émis est mesurée. Le nombre d'électrons dans le système augmente ainsi de $N$ à $N+1$ [62]. Dans les expériences d'absorption, un électron est excité d'un état occupé à un état de conduction. Ce processus ressemble à la somme d'une photoémission et d'une expérience de photoémission inverse (création d'un trou et d'un électron). Au lieu de cela, comme le montre la figure II.1, dans la mesure d'absorption, l'électron excité reste à l'intérieur du système et ne peut pas être supposé être un électron libre découplé des autres [42].
Alors que les résultats de photoémission directe et inverse sont souvent déjà bien décrits par la densité des états occupés et inoccupés, respectivement, on se rend compte que : **(i)** en absorption, la densité de probabilité jointe des états occupés et inoccupés doit

être considérée, **(ii)** même sur une petite gamme d'énergies d'excitation, les probabilités de transition peuvent varier considérablement et doivent être prises en compte, et **(iii)** l'électron excité et le trou ne peuvent pas être traités séparément, puisque l'électron sent la présence du trou. Le point **(iii)** constitue la principale difficulté pour une description correcte de ce type d'expérience [42, 62].

#### II.1.1.2 Concept de quasiparticule

Lorsqu'un électron, considéré indépendant, est injecté dans le système, l'interaction répulsive de Coulomb crée un trou autour de l'électron supplémentaire. De manière analogue, si un électron quitte le système, son trou de Coulomb va également disparaître. Pourtant, comme on a mentionné auparavant, les électrons sont fortement corrélés par l'interaction de coulomb, le mouvement d'un électron dépend du mouvement des trous et des autres électrons. Par conséquent, dans un système à plusieurs électrons dans son état fondamental, l'ajout (élimination) d'un électron en spectroscopie photoélectronique indirecte (directe) crée (annihile) un ensemble constitué de l'électron nu et de son trou de Coulomb de charge opposée. Cet ensemble se comporte à bien des égards comme une seule particule et est donc appelé "quasiparticule" [62].
Pour développer une compréhension plus intuitive des quasiparticules, il est judicieux d'adopter une image de l'espace réel. Le concept de quasiparticule peut être expliqué par analogie avec une foule de personnes, comme le montre la figure II.2. Explicitement, un groupe de personnes, comme lors d'un concert ou d'un festival, toutes entassées dans la même zone. Ne voulant pas trop se rapprocher les uns des autres pour préserver leur propre espace, les gens de la foule interagissent les uns avec les autres. Si une personne se rapproche trop d'une autre, leur répulsion mutuelle se charge de les séparer à nouveau. La description exacte de la foule nécessite l'emplacement de chaque personne à tout moment. C'est une tâche très difficile en raison des interactions constantes, ou répulsions, entre les individus. Cet ensemble de personnes et leurs fluctuations occasionnelles sont regroupés et étiquetés l'état fondamental [66].

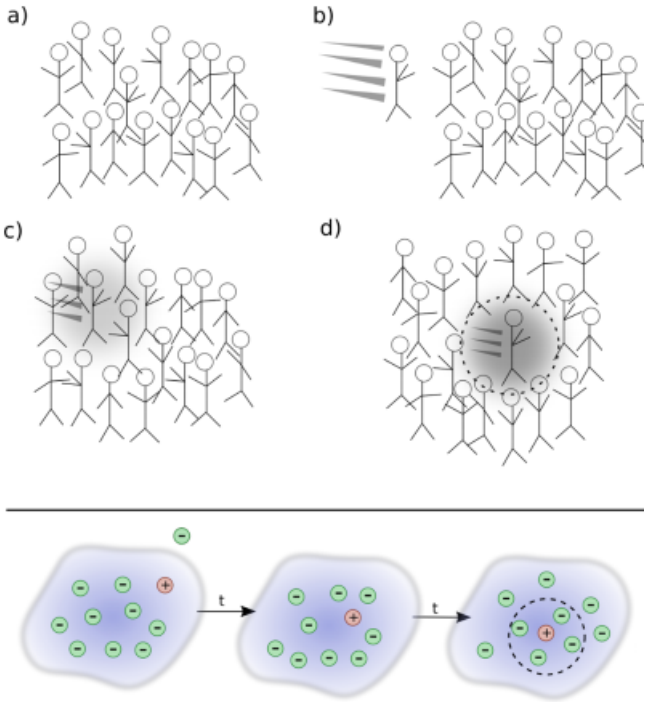



FIGURE II.2 – Représentation schématique des excitations impliquées dans la photoémission directe, la photoémission inverse et les spectroscopies d'absorption [66].

Une nouvelle personne arrive et pénètre la foule (figure II.2-b). On peut considérer cette nouvelle personne comme l'électron en photoémission inverse qui est injecté dans le système. La nouvelle personne entre dans une direction spécifique avec une certaine énergie. Lorsqu'il rejoint la foule, il interagit avec d'autres personnes tout en poursuivant sa trajectoire, comme le montre la figure figure II.2-c. Ces interactions répétées repoussent les personnes dans leur voisinage immédiat et forment un petit halo d'espace libre autour de la personne entrante. Les gens semblent s'éloigner de leur chemin au cours de leur voyage, formant un nuage de polarisation créé par l'absence d'autres personnes autour d'eux. Le mouvement de l'intrus et son nuage de polarisation peuvent être pris ensemble pour former un nouvel objet composite, une quasi-personne. De loin, on n'a pas besoin de décrire le mouvement précis de toutes les N + 1 personnes du groupe, mais seulement le mouvement de cette quasi-personne se propageant à travers la foule [66]. Par analogie, une quasiparticule peut alors être considérée comme une combinaison d'un électron ou d'un trou supplémentaire dans le système qui interagit avec son nuage de polarisation environnant (figure II.2- bas).

## II.1.2 Théorie des fonctions de Green

### II.1.2.1 Fonctions de Green

La théorie de la fonction de Green est en effet très utile puisqu'elle permet d'aborder, de façon directe, les problèmes de calcul des énergies d'excitation et d'ionisation, des énergies fondamentales, des éléments de la matrice de transition, des coefficients d'absorption et des polarisabilités dynamiques, ainsi que des sections efficaces élastiques et inélastiques des électrons. De plus, les théories de perturbation auto-cohérentes peuvent

être formulées en termes des fonctions de Green. Dans cette section, nous introduisons la fonction Green ordonnée dans le temps et examinons ses propriétés. Pour ce faire, nous utilisons la formulation de la seconde quantification de la mécanique quantique. Il est important de noter que ce formalisme fait intervenir des opérateurs de champ $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ et $\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r})$ qui décrivent respectivement l'annihilation et la création d'un électron à la position $\mathbf{r}$. La dépendance de spin ne sera pas prise en compte. Si nécessaire, le nombre quantique de spin peut simplement être ajouté aux formules en le considérant comme il fait partie de la coordonnée spatiale $\mathbf{r}$. La fonction de Green $G^e(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$ est définie de telle sorte que $i\hbar G^e(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$ est l'amplitude de probabilité pour la propagation d'un électron supplémentaire de $(\mathbf{r}', t')$ à $(\mathbf{r}, t)$ dans un système à plusieurs électrons. Ce processus amène le système de l'état fondamental $|\Psi_0^N(t')\rangle$ à N électrons à un état final $\hat{\psi}(\mathbf{r})U(t,t')\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}')|\Psi_0^N(t')\rangle$. L'état final est construit par l'action successive de l'opérateur de création d'électrons $\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}')$, l'opérateur d'évolution $\hat{U}(t,t') = \exp[-i\hat{H}(t-t')\hbar]$, qui fait passer le système de l'instant $t'$ à un instant $t > t'$, et l'opérateur d'annihilation d'électrons $\hat{\psi}(\mathbf{r})$. Comme l'amplitude de probabilité est donnée par le chevauchement de l'état final avec $|\Psi_0^N(t)\rangle$, la fonction Green devient :

$$G^e(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -\frac{i}{\hbar}\left\langle \Psi_0^N(t) \left| \hat{\psi}(\mathbf{r})\hat{U}(t,t')\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}') \right| \Psi_0^N(t') \right\rangle \theta(t-t') \tag{II.1}$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\left\langle \Psi_0^N \left| \hat{\psi}(\mathbf{r}t)\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}'t') \right| \Psi_0^N \right\rangle \theta(t-t'). \tag{II.2}$$

où $\theta(t-t')$ est la fonction marche d'escalier de Heaviside définie par :

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 1 & if \quad t > t', \\ 0 & if \quad t < t'. \end{cases} \tag{II.3}$$

Pour la dernière égalité dans l'équation II.2, nous sommes passés de l'approche de Schrödinger à celle d'Heisenberg, où l'expression est particulièrement simple. Les états et les opérateurs des deux approches sont liés par :

$$|\Psi_H\rangle = \hat{U}(0,t)|\Psi_s(t)\rangle \quad \text{and} \quad \hat{A}_H = \hat{U}(0,t)\hat{A}_S\hat{U}(t,0). \tag{II.4}$$

Dans ce qui suit, nous omettons toujours les indices S et H. De même, nous avons la fonction de Green :

$$G^h(\mathbf{r}'t', \mathbf{r}t) = -\frac{i}{\hbar}\left\langle \Psi_0^N \left| \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}'t')\hat{\psi}(\mathbf{r}t) \right| \Psi_0^N \right\rangle \theta(t'-t). \tag{II.5}$$

Pour la propagation d'un trou supplémentaire de $\mathbf{r}t$ à $\mathbf{r}'t'$. Pour des raisons de commodité, nous combinons les deux expressions dans une fonction de Green ordonnée dans le temps :

$$G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = G^e(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') - G^h(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -\frac{i}{\hbar}\langle \Psi_0^N | \hat{T}[\hat{\psi}(\mathbf{r}t)\hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{r}'t')] | \Psi_0^N \rangle, \tag{II.6}$$

où $\hat{T}$ est l'opérateur d'ordonnancement temporel qui réarrange une série d'opérateurs de champ dans l'ordre des arguments de temps ascendant de droite à gauche avec un facteur (-1) pour chaque permutation de paire. En fonction de l'ordre du temps,

l'équation II.6 décrit la propagation d'un électron ($t > t_0$) ou d'un trou ($t < t_0$). La densité électronique $n(\mathbf{r})$ peut être exprimée en termes de fonction Green par :

$$n(\mathbf{r}t) = \langle \Psi_0^N | \hat{\psi}(\mathbf{r}t)\hat{\psi}(\mathbf{r}t)|\Psi_0^N\rangle = -i\hbar G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}t+\eta), \tag{II.7}$$

ici et dans ce qui suit $\eta$ est un nombre positif infinitésimal. Il ne sert qu'à imposer l'ordre correct des opérateurs de champs. Là il présente un temps infinitésimal.
Considérons la fonction de Green ordonnée dans le temps $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \tau)$ d'un système stationnaire avec $\tau = t - t'$. Si on insère la relation de fermeture $\sum_i |\Psi_i^{N\pm1}\rangle\langle\Psi_i^{N\pm1}| = 1$, entre les deux opérateurs de champ de l'équation II.6, où $\left\{|\Psi_i^{N\pm1}\rangle\right\}$ est l'ensemble complet des vecteurs d'état du système de $(N \pm 1)$ particules, et par la suite on utilise les définitions :

$$\psi_i^{N-1}(\mathbf{r}) = \langle \Psi_i^{N-1}|\hat{\psi}(\mathbf{r})|\Psi_0^N\rangle \quad \text{et} \quad \psi_i^{N+1}(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0^N|\hat{\psi}(\mathbf{r})|\Psi_i^{N+1}\rangle, \tag{II.8}$$

avec les énergies d'excitation :

$$\epsilon_i^{N-1} = E_0^N - E_i^{N-1} \quad \text{et} \quad \epsilon_i^{N+1} = E_i^{N+1} - E_0^N, \tag{II.9}$$

On obtient donc :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) = -\frac{i}{\hbar}\sum_i \psi_i^{N+1}(\mathbf{r})\psi_i^{N+1^\star}(\mathbf{r}')e^{-i\epsilon_i^{N+1}\tau/\hbar}\theta(\tau) + \frac{i}{\hbar}\sum_i \psi_i^{N-1}(\mathbf{r})\psi_i^{N-1^\star}(\mathbf{r}')e^{-i\epsilon_i^{N-1}\tau/\hbar}\theta(-\tau). \tag{II.10}$$

Les sommes couvrent l'état fondamental et tous les états excités du système de particules $(N1)-$ et $(N+1)-$, respectivement. L'équation II.10 peut être interprétée comme suit : L'état après l'addition d'un électron ( $tau > 0$) est représenté par une combinaison linéaire d'états excités :

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')|\Psi_0^N\rangle = \sum_i \psi_i^{N+1^\star}(\mathbf{r}')|\Psi_i^{N+1}\rangle, \tag{II.11}$$

qui évoluent par la suite en fonction de leurs facteurs de phase respectifs $\exp(-i\epsilon_i^{N+1}\tau/\hbar)$. L'état résultant est ensuite examiné au point $\mathbf{r}$ par les projections $\psi_i^{N+1}(\mathbf{r})$. Le case $\tau < 0$ (propagation des trous) est analogue. Par conséquent, la fonction de Green contient bien le spectre d'excitation complet du système de particules $(N \pm 1)$. La transformation de Fourier de l'équation II.10 sur l'axe des fréquences à l'aide de la transformée de Fourier de la fonction marche d'escalier de Heaviside,

$$\theta(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\theta(\tau)e^{i\omega\tau-\eta|\tau|}d\tau = \frac{i}{2\pi(\omega+i\eta)}, \tag{II.12}$$

donne finalement la représentation de Lehmann de la fonction de Green :

$$G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \omega) = \sum_i \frac{\psi_i^{N+1}(\mathbf{r})\psi_i^{N+1^\star}(\mathbf{r})}{\hbar\omega - \epsilon_i^{N+1} + i\eta} + \sum_i \frac{\psi_i^{N-1}(\mathbf{r})\psi_i^{N-1^\star}(\mathbf{r})}{\hbar\omega - \epsilon_i^{N-1} + i\eta}. \tag{II.13}$$

La fonction de Green a des pôles aux énergies d'excitation de nombreuses particules $\epsilon_i^N \pm 1$. Ces énergies correspondent aux excitations d'un système de $(N-1)$ particules

et d'un système de $(N+1)$ particules et donc aux processus mesurés en spectroscopie photoélectronique directe et inverse. Dans le cas d'un système non-interactif (ou champs moyen), les $\psi_i^{N+1}(\mathbf{r})$ sont simplement les états inoccupés et les $\psi_i^{N-1}(\mathbf{r})$ les états occupés d'une seule particule, les $N \pm 1$ sont les énergies correspondantes de la particule unique. Afin de ne pas surcharger la notation, les exposants $(N \pm 1)$ ne seront plus utilisés [62].

#### II.1.2.2 Fonction spectrale

En relation avec l'équation II.10 on peut définir la fonction spectrale $A(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$, c'est-à-dire la densité des états excités (ou quasi-particules) qui contribuent à la propagation des porteurs de charge. Cette fonction contient les effets à N corps observés dans le signal de photoémission. Dans un système fini, cette densité est une série de fonctions delta aux énergies d'excitation, définie par :

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^\star(\mathbf{r}') \delta(\hbar\omega - \epsilon_i), \tag{II.14}$$

pondérée par les produits des projections correspondantes (équation II.8). Cela nous permet de réécrire l'équation II.13 comme une intégrale sur les fréquences :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)}{\hbar\omega - \hbar\omega' + sng(\hbar\omega' - \mu) i\eta} d\omega'. \tag{II.15}$$

avec $\max(\epsilon_i^{N-1}) \leq \mu \leq \min(\epsilon_i^{N+1})$. Dans un système infini $\mu$ correspond au potentiel chimique. L'inégalité $\max(\epsilon_i^{N-1}) \leq \min(\epsilon_i^{N+1})$ découle de la convexité de l'énergie totale en tant que fonction du nombre de particules, c'est-à-dire $E_0^{N-1} - E_0^N \geq E_0^N - E_0^{N+1}$ : la quantité d'énergie perdue en retirant un électron est supérieur à celle gagnée en ajoutant un électron. Avec l'identité :

$$\frac{1}{x \pm i\eta} = P\left(\frac{1}{x}\right) \pm i\pi\delta(x), \tag{II.16}$$

dans la limite $n \to 0^+$, où $P\left(\frac{1}{x}\right)$ est la valeur principale de $\frac{1}{x}$, on trouve que :

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = -sgn(\hbar\omega - \mu) \frac{1}{\pi} Im\, G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \tag{II.17}$$

On peut conclure que la fonction spectrale $A$ est une quantité liée à la partie imaginaire de la fonction de Green à une particule, et qui caractérise les corrélations électroniques dans le système. Lorsque la fonction de Green est calculée, toutes les propriétés physiques du système peuvent être trouvées [62].

### II.1.3 Equation de Dyson : Opérateur Self-énergie

Dans cette partie, nous allons voir que la détermination de la fonction de Green à une particule se ramène à la résolution d'une équation centrale de la théorie des fonctions de Green. Cette équation est appelée équation de Dyson, elle permet de relier la fonction de Green exacte, inconnue du problème, à la fonction de Green (connue) du système non-interagissant. Pour ce faire, on suppose que l'hamiltonien du système

perturbé est divisé en deux parties [67] :

$$H = H_0 + V, \tag{II.18}$$

la première partie $H_0$ désigne l'hamiltonien du système non perturbé, tandis que la deuxième $V$ représente le potentiel de perturbation. L'opérateur de Green associé aux hamiltoniens $H$ et $H_0$ est donc défini par :

$$G(E) = (E - H)^{-1} \quad , \quad G(E) = (E - H_0)^{-1} \tag{II.19}$$

l'opérateur de Green $G(E)$ du système perturbé est reliée à celui du système non perturbé $G_0$ par l'équation de Dyson comme suit :

$$\begin{aligned} G(E) &= G_0(E) + G(E)VG_0(E) && \text{(II.20)} \\ &= G_0(E) + G_0(E)VG(E) && \text{(II.21)} \\ &= G_0(E) + G_0(E)T(E)G_0(E). && \text{(II.22)} \end{aligned}$$

Dans l'équation II.22, on définit la matrice $T$, qui relie la fonction de Green $G$ perturbée à la fonction de Green non perturbée $G_0$, définie par :

$$T(E) = V + VG_0(E)T(E) \tag{II.23}$$

Pour un système de particules de Kohn-Sham, on peut obtenir les fonctions d'ondes et les énergies à travers la résolution de l'équation de Schrödinger associée, donnée par :

$$[\hat{h}_0(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) + V^{XC}[n](\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \tag{II.24}$$

Pour les quasiparticules, une équation analogue à celle du système de particules de Kohn-Sham II.24 sera établie :

$$[\hat{h}_0(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'\Sigma^{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \epsilon_i/\hbar)\psi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i\psi(\mathbf{r}'), \tag{II.25}$$

où $h_0$ est l'hamiltonien du système électronique sans interaction, $V^H$ est le potentiel de Hartree, $V^{XC}$ est le potentiel d'échange-corrélation, et $\Sigma$ est un opérateur non locale, non hermitien, et dépendant de l'énergie appelé opérateur self-énergie. De plus, la partie réelle de $\epsilon_i$ représente l'énergie de la quasiparticule, et la partie imaginaire représente l'inverse de la durée de vie de la quasi-particule. Il est clair que l'opérateur $\Sigma$ remplace l'opérateur $V^{XC}$. Cet opérateur permettra alors d'établir une relation entre les fonctions de Green du système interagissant $G$ et non interagissant $G_0$, il s'agit de l'équation de Dyson donnée par :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + \int\int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; \omega)\Sigma(\mathbf{r}', \mathbf{r}'''; \omega)G_0(\mathbf{r}''', \mathbf{r}'; \omega)d^3\mathbf{r}''d^3\mathbf{r}''', \tag{II.26}$$

Cette équation de Dyson peut être exprimée en termes d'une série géométrique sous la forme suivante :

$$G = G_0 + G_0\Sigma G_0 + G_0\Sigma G_0\Sigma G_0 + G_0\Sigma G_0\Sigma G_0\Sigma G_0 + ... \tag{II.27}$$

L'équation II.27 représente bien la théorie de la diffusion, où les différents termes de la série géométrique décrivent les processus de diffusion simples, doubles, triples, ... Outre, la self-énergie $\Sigma$ présente le terme de connexion entre le système non interagissant et le système interagissant [67].

### II.1.4 Equations de Hedin et approximation GW

Afin de calculer la self-énergie $\Sigma$ figurant dans l'équation de Dyson II.27, Hedin a proposé [41], en 1965, un ensemble de cinq équations qu'on déterminera de façon exacte dans cette partie. Pour ce faire, on considère les opérateurs de champ introduits dans la partie II.1.2, on peut ainsi ré-exprimer l'hamiltonien à plusieurs particules défini par [62] :

$$\hat{H} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2}\sum_{ij} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \tag{II.28}$$

où $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$ est le potentiel crée par le noyau atomique, $\nu(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = e^2/(4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ est l'interaction de Coulomb, $m$ la masse de l'électron, $e$ la charge de l'électron et $\varepsilon_0$ la constante diélectrique du vide, comme :

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{h}(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int\int \hat{\psi}(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}')v(\mathbf{r},\mathbf{r}')\hat{\psi}(\mathbf{r}')\hat{\psi}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}', \tag{II.29}$$

avec l'opérateur à une particule :

$$\hat{h}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \tag{II.30}$$

L'expression dans l'équation II.29 est juste une reformulation mathématique de l'équation II.28 et ne doit pas être confondue avec la valeur d'espérance quantique d'énergie dans la théorie de Hartree, même si elles sont semblable. A partir de l'équation du mouvement pour l'opérateur d'annihilation :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\psi}(\mathbf{r},t) = [\hat{\psi}(\mathbf{r},t), \hat{H}] = \hat{h}(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r},t) + \int v(\mathbf{r},\mathbf{r}')\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}',t)\hat{\psi}(\mathbf{r}',t)\hat{\psi}(\mathbf{r},t)d^3\mathbf{r}', \tag{II.31}$$

qui décrit l'évolution temporelle d'un opérateur de Heisenberg de la même manière que l'équation de Schrödinger qui décrit celle d'une fonction d'onde, on peut déduire directement l'équation de mouvement pour la fonction de Green :

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}G(\mathbf{r}t,\mathbf{r}'t') = &\int \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t') + \hat{h}(\mathbf{r})G(\mathbf{r}t,\mathbf{r}'t') \\ &- \frac{i}{\hbar}\int v(\mathbf{r},\mathbf{r}'')\langle\Psi_0^N|\hat{T}[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'',t)\hat{\psi}(\mathbf{r}'',t)\hat{\psi}(\mathbf{r},t)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}',t')]|\Psi_0^N\rangle d^3\mathbf{r}''. \end{aligned} \tag{II.32}$$

L'équation II.32 n'est pas une équation fermée, car elle implique la fonction de Green à deux particules

$$G(1234) = \frac{1}{\hbar^2}\langle\Psi_0^N|\hat{T}[\hat{\psi}(1)\hat{\psi}(2)\hat{\psi}^\dagger(3)\hat{\psi}^\dagger(4)]|\Psi_0^N\rangle \tag{II.33}$$

Ici et dans ce qui suit, nous désignons l'ensemble des coordonnées spatio-temporelles $\mathbf{r}, t)$ par un nombre naturel 1, etc, et nous définissons plus en détail :

$$\begin{aligned} \delta(12) &= \delta(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\delta(t_1 - t_2), && \text{(II.34)} \\ v(12) &= v(r_1, r_2)\delta(t_1 - t_2), && \text{(II.35)} \\ \int d1 &= \int d^3\boldsymbol{r_1} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1, && \text{(II.36)} \\ 1^+ &= (\boldsymbol{r}_1, t_1 + \eta), && \text{(II.37)} \end{aligned}$$

où $\eta$ est un temps positif infinitésimal. Avec la fonction de Green à deux particules II.33, nous pouvons réécrire l'équation II.32 comme :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t_1}G(12) = \delta(12) + \hat{h}(1)G(12) - i\hbar\int v(1^+3)G(1323^+)d3 \tag{II.38}$$

Afin d'utiliser la méthode de la dérivée fonctionnelle, nous introduisons un potentiel externe $U(1)$ qui est à nouveau remis à zéro à la fin. Bien sûr, toutes les quantités dépendent désormais de $U(1)$, tandis que les équations restent invariantes à condition de remplacer $\hat{1} \rightarrow \hat{1} + U(1)$. Nous pouvons utiliser la différenciation fonctionnelle pour définir un certain nombre de grandeurs utiles. La réaction de la densité aux changements du potentiel externe est régie par la fonction de réponse linéaire :

$$R(12) = \left.\frac{\delta n(1)}{\delta U(2)}\right|_{U=0} \tag{II.39}$$

Le potentiel d'essai et le potentiel de Coulomb créés par la charge induite peuvent être combinés en un potentiel effectif :

$$U_{eff} = U(1) + \int\int v(13)R(32)U(2)d2d3, \tag{II.40}$$

qui est lié à $U(1)$ via la fonction diélectrique inverse :

$$\varepsilon^{-1}(12) = \left.\frac{\delta U_{eff}(1)}{\delta U_2}\right|_{U=0} = \delta(12) + \int v(13)R(32)d3. \tag{II.41}$$

Avec la définition de la fonction de polarisation :

$$P(12) = \left.\frac{\partial n(1)}{\partial U_{eff}(2)}\right|_{U=0} \tag{II.42}$$

et par la règle de dérivation en chaîne, on obtient la série géométrique suivante :

$$\varepsilon^{-1}(12) = \delta(12) + \int v(13)P(34)v(45)P(52)d3d4d5 + ..., \tag{II.43}$$

qui peut facilement être inversé pour qu'on obtient :

$$\varepsilon(12) = \delta(12) - \int v(13)P(32)d3. \tag{II.44}$$

Si on prend le potentiel de Coulomb d'un électron en 2 comme potentiel d'essai, on obtient le potentiel écranté :

$$W(12) = \int \varepsilon^{-1}(13)v(32)d3 = v(12) + \int\int v(13)P(34)W(42)d3d4. \tag{II.45}$$

comme potentiel effectif à la position 1.
Poursuivant la dérivation, pour la dérivée fonctionnelle de la fonction de Green par rapport au potentiel d'essai, nous trouvons :

$$\left.\frac{\delta G(12)}{\delta U(3)}\right|_{U=0} = G(12)G(33^+) - G(1323^+) \tag{II.46}$$

Cela nous permet d'éliminer la fonction de Green à deux particules, l'intégrale de l'équation II.38 devient donc :

$$\begin{aligned} -i\hbar \int v(1^+3)G(1323^+)d3 &= -i\hbar \left(\int v(13)G(33^+)d3\right) G(12) + i\hbar \int v(1^+3)\frac{\delta G(12)}{\delta U(3)}d3 \\ &= V^H(1)G(12) + \int \Sigma(13)G(32)d3, \end{aligned} \tag{II.47}$$

où $V^H$ est le potentiel de Hartree et $\Sigma(12)$ est la self-énergie donnée par :

$$\begin{aligned} \Sigma(12) &= i\hbar \int\int v(1^+3)\frac{\delta G(14)}{\delta U(3)}G^{-1}(42)d3d4 \\ &= -i\hbar \int\int v(1^+3)G(14)\frac{\delta G^{-1}(42)}{\delta U(3)}d3d4 \\ &= i\hbar \int\int W(1^+3)G(14)\Gamma(42;3)d3d4. \end{aligned} \tag{II.48}$$

Pour la seconde identité, nous avons utilisé l'intégration partielle et pour la troisième la règle de dérivation en chaîne, la définition de l'interaction écrantée (équation (II.45) et celle de la fonction vertex est :

$$\Gamma(12;3) = -\left.\frac{\delta G^{-1}(12)}{\delta U_{eff}}\right|_{U=0} \tag{II.49}$$

Avec l'expression self-énergie (équation II.48) l'équation de mouvement pour la fonction de Green (équation II.38) devient :

$$\left[i\hbar\frac{\delta}{\delta t_1} - \hat{h}_0(1)\right] G(12) - \int \Sigma(13)G(32)d3 = \delta(12), \tag{II.50}$$

où nous avons incorporé le potentiel Hartree dans l'opérateur à une particule :

$$\hat{h}_0(1) = \hat{h}(1) + V^H(1) \tag{II.51}$$

La fonction delta sur le côté droit de l'équation II.49 démontre qu'il s'agit bien d'une fonction de Green au sens mathématique. Dans un système sans interaction, l'énergie

propre disparaît et l'équation II.49 devient :

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{h}_0(1)\right] G_0(12) = \delta(12). \tag{II.52}$$

La multiplication de l'équation II.49 par $G_0$ et l'équation II.52 par $G$ de la gauche suivie d'une intégration donne l'équation de Dyson :

$$G(12) = G_0(12) + \int\int G_0(13)\Sigma(34)G(42)d3d4. \tag{II.53}$$

Enfin, l'équation II.52 et l'équation II.53 nous permettent de réécrire la fonction vertex (équation II.49) comme suit :

$$\Gamma(12;3) = \delta(12)\delta(13) + \frac{\delta\Sigma(12)}{\delta U_{eff}(3)}, \tag{II.54}$$

et avec l'identité :

$$\begin{aligned}\frac{\delta\Sigma(12)}{\delta U_{eff}(3)} &= \frac{\delta}{\delta U_{eff}(3)}\int\int G(14)G^{-1}(45)G(52)d4d5 \\ &= 2\frac{\delta\Sigma(12)}{\delta U_{eff}(3)} + \int\int G(14)\frac{\delta G^{-1}(45)}{U_{eff}(3)}G(52)d4d5,\end{aligned} \tag{II.55}$$

on obtient,

$$\Gamma(12;3) = \delta(12)\delta(13) - \int\int\int\int \frac{\delta\Sigma(12)}{\delta G(45)}G(56)\Gamma(67;3)G(47)d4d5d6d7, \tag{II.56}$$

et de manière analogue :

$$P(12) = -i\hbar\frac{\partial G(11^+)}{\partial U_{eff}(2)} = -i\hbar\int\int G(13)\Gamma(34;2)G(41)d3d4. \tag{II.57}$$

Les équations II.45, II.53, II.48, II.56, II.57 constituent l'ensemble des équations intégro-différentielles de Hedin [62], dont la solution auto-cohérente, en principe, résout exactement le problème à plusieurs électrons. Malheureusement, ces équations ne sont pas seulement des relations numériques mais contiennent une dérivée fonctionnelle dans l'équation II.56. Par conséquent, les équations de Hedin ne peuvent pas être résolues de manière auto-cohérente par des codes informatiques, mais elles peuvent être itérées analytiquement afin de dériver des approximations utiles.
Hedin a donc proposé de négliger les effets d'ordre supérieur de la fonction vertex et prendre pour la fonction de vertex l'expression comme indiqué dans l'équation suivante :

$$\Gamma(12;3) = \delta(12)\delta(13). \tag{II.58}$$

Il en résulte ce que l'on appelle l'approximation GW, qui représente une approximation de la self-énergie, essentiellement basée sur deux fonctions qui sont la fonction de Green **G** et l'interaction Coulombienne écrantée **W**.
De même que l'équation II.58, des résultats d'ordre supérieur peuvent être déterminés

par des calculs itératifs. L'ensemble d'équations se simplifie en [41] :

$$P(12) = -i\hbar G_0(12)G_0(21), \tag{II.59}$$
$$W(12) = v(12) + \int\int v(13)P(34)W(42)d3d4, \tag{II.60}$$
$$\Sigma(12) = i\hbar G_0(12)W(1^+2), \tag{II.61}$$
$$G(12) = G_0(12) + \int\int G_0(13)\Sigma(34)G(42)d3d4. \tag{II.62}$$

# II.2 Effets excitoniques

## II.2.1 Processus optiques

Considérons le processus d'absorption de la lumière dans un matériau comme indiqué sur la figure II.3. Dans le processus de transition interbande, un électron passe d'un état d'énergie $E_i$ dans la bande inférieure à un état $E_f$ dans la bande supérieure par absorption d'un photon. On définit la loi de conservation de l'énergie comme suit [68] :

$$E_f = E_i + h\nu. \tag{II.63}$$

D'autre part, la figure II.4 illustre un matériau semiconducteur ou isolant avec des bandes de conduction et de valence séparées par l'énergie d'intervalle $E_g$. En outre, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, séparé par l'énergie du photon, se produisent à la même valeur de l'axe de l'impulsion cristalline, de sorte que la transition optique se produit en satisfaisant la conservation de l'impulsion. C'est ce qu'on appelle une transition directe. La densité conjointe des états de la bande de valence et des états de la bande de conduction, $D_{vc}$, pour la transition d'un électron par une énergie $h\nu$, est la probabilité qu'un état de la bande de valence soit occupé par un électron (inoccupé par un trou) combinée avec la probabilité qu'un état de la bande de conduction soit inoccupé par un électron. La densité conjointe des états $D_{vc}$ est donnée par [68] :

$$\begin{cases} D_{vc}(h\nu) = 0 & \text{pour} \quad h\nu < E_g \\ D_{vc}(h\nu)d(h\nu) = \dfrac{(2m^\star_{eh})^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}(h\nu - E)^{1/2}d(h\nu) & \text{pour} \quad h\nu > E_g, \end{cases} \tag{II.64}$$

avec $m^\star_{eh}$ est la masse réduite des électrons et des trous :

$$m^\star_{eh} = \frac{m^\star_e m^\star_h}{m^\star_e + m^\star_h}. \tag{II.65}$$

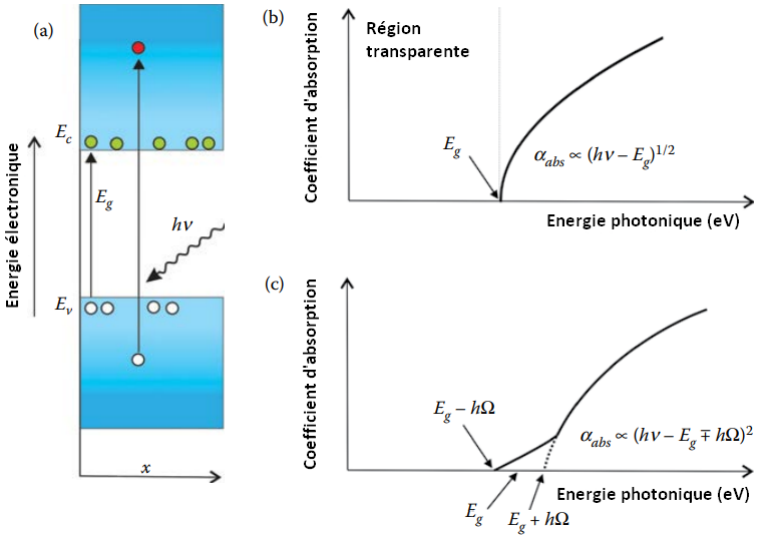



FIGURE II.3 – Illustration d'une transition électronique photoinduite à travers la bande interdite d'un semiconducteur, (b) le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie photonique pour un semiconducteur à gap direct, et (c) pour un semi-conducteur à bande interdite indirecte [68].

Évidemment, les photons d'énergie inférieure à $E_g$ ne peuvent pas être absorbés. Aux énergies $h\nu$ supérieures à la bande interdite, la densité conjointe d'états augmente. Par conséquent, les électrons photoexcités arrivent dans la bande de conduction avec des énergies supérieures à $E_c$, comme indiqué sur la figure II.4-a. Un électron dans un état à haute énergie dans la figure II.3-a est appelé un électron chaud, car il s'agit d'un état de très courte durée (environ 1 ps). Dans cette échelle de temps, l'électron perd de l'énergie cinétique et se refroidit jusqu'au bas de la bande par collisions avec les phonons.

Le caractère de liaison d'un semiconducteur détermine en grande partie les orbitales moléculaires impliquées dans les transitions électroniques optiques. Pour les solides ioniques, la bande de valence est généralement formée à partir des orbitales $p$ les plus occupées des anions, avec un mélange de niveaux $d$ dans une certaine mesure. La bande de conduction est formée par les niveaux $s$ du cation. Dans le cas des solides liés de manière covalente, la valence et la bande de conduction proviennent respectivement des états de liaison et d'anti-liaison des orbitales hybrides $sp^3$. Le coefficient d'absorption optique $\alpha$ est déterminé par le taux de transition $W_{i\to f}$ de l'état quantique initial à l'état quantique final par absorption d'un photon de fréquence $\nu$. La vitesse de transition est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$W_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}|M|^2 D_{vc}(h\nu) \tag{II.66}$$

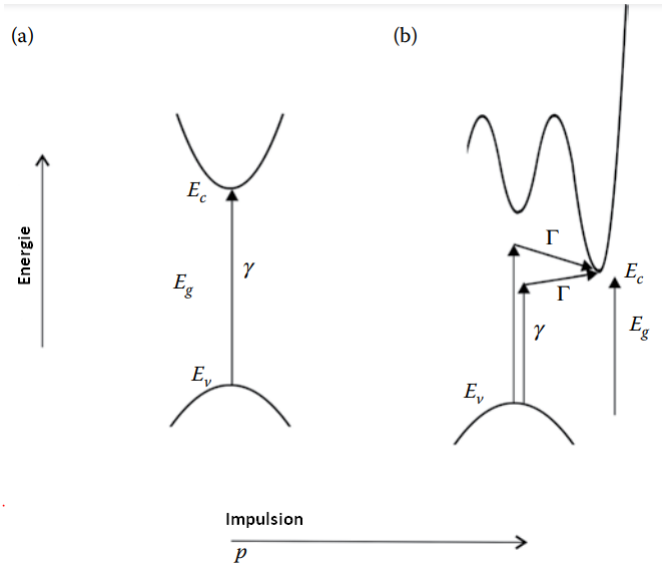



FIGURE II.4 – (a) Transition électronique d'énergie la plus petite de la bande de valence à la bande de conduction pour un semi-conducteur à bande interdite directe par absorption d'un photon $\gamma$. (b) Transitions électroniques dans un semi-conducteur à bande interdite indirecte par absorption d'un photon $\gamma$ et absorption ou émission simultanée d'un phonon $\Gamma$ [68].

La matrice M représente le moment dipolaire électrique pour la transition. De plus, la transition doit être autorisée par les règles de sélection qui dépendent de la symétrie cristalline. Selon l'équation II.66, le taux d'absorption est proportionnel à la densité conjointe d'états donnée par l'équation II.64. Par conséquent, nous obtenons la dépendance spectrale suivante :

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E)^{1/2}. \tag{II.67}$$

Dans les semiconducteurs où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction n'ont pas la même impulsion cristalline, la transition directe excitée par seulement un photon ne peut pas se produire, car le photon a un très petit moment linéaire. Cependant une transition indirecte est possible qui est assistée par des phonons, qui prennent la différence d'impulsion de l'électron dans les états final et initial. Ce processus est indiqué dans la figure II.4-b. La dépendance spectrale du coefficient d'absorption est :

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E \pm h\Omega)^2. \tag{II.68}$$

Ici, $E_g$ est la bande interdite indirecte et $h\Omega$ est l'énergie des phonons. Les signes $\pm$ dépendent du fait que le phonon est absorbé ou émis. La dépendance spectrale du coefficient d'absorption est illustrée à la figure II.3-c. Puisque l'événement d'absorption est une transition quantique à deux particules, le coefficient d'absorption pour le matériau à bande interdite indirecte est généralement beaucoup plus petit que pour les semiconducteurs à bande interdite directe.

En résumé, les semiconducteurs directs sont caractérisés par un processus d'absorption et une bande interdite $E_g$. Les photons avec des énergies inférieures à $E_g$ ne sont pas absorbés. Les photons avec des énergies plus grandes que $E_g$ sont absorbés avec une absorbance croissante à mesure que leur énergie augmente. Cependant, en pratique, les caractéristiques spectrales d'absorption des semiconducteurs peuvent être influencées par différents facteurs qui modifient les caractéristiques idéales mentionnées pour une bande interdite brusque, comme les transitions assistées par phonon en absorption indirecte qui produisent un pic d'absorption en dessous des énergies de la bande interdite [68].

### II.2.2 Excitons

Les électrons libres dans la bande de conduction et les trous libres dans la bande de valence d'un semiconducteur interagissent par l'attraction coulombienne et leur mouvement relatif est quantifié, à condition que cette interaction soit plus forte que la fluctuation thermique aléatoire (causée par les collisions de phonons). L'état de quasiparticule stable associé à cette interaction électron-trou est un exciton (figure II.5).

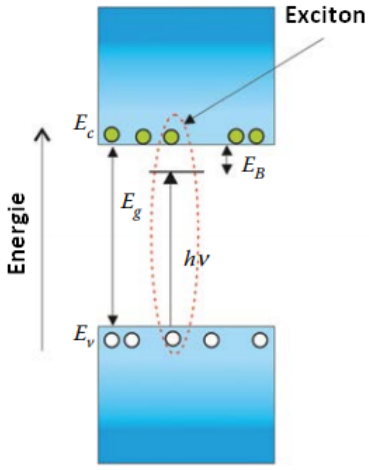



FIGURE II.5 – Illustration d'une transition excitonique photoinduite indiquant l'énergie de liaison de l'exciton [68].

Dans une première approximation, l'exciton peut être traité comme un atome d'hydrogène de masse réduite $m_{eh}$ en un milieu de constante diélectrique $\varepsilon_r$. En utilisant le modèle de Bohr, l'énergie de liaison du niveau $n_l$ par rapport à la limite d'ionisation est :

$$E_B(n_l) = -\frac{m^\star_{eh}}{m_0 \varepsilon_r^2} \frac{R_H}{n_l^2} = \frac{R_X}{n_l^2}, \tag{II.69}$$

où $m_0$ est la masse de l'électron libre non interagissant ; $R_H = 13,6eV$ est la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène, et :

$$R_X = \frac{m^\star_{eh}}{m_0 \varepsilon_r^2} R_H, \tag{II.70}$$

est connu comme l'effectif de Rydberg de l'exciton. La séparation moyenne entre un électron et un trou dans l'exciton $n_l = 1$ dit aussi rayon de Bohr effectif est donc définie comme :

$$a_X = \frac{m^\star_{eh}}{m_0}\frac{1}{\varepsilon_r^2}a_B \tag{II.71}$$

où $a_B = 0,053$ nm est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

### II.2.3 Equation de Bethe-Salpeter (BSE)

Le calcul des excitations à une particule, telles que les énergies d'addition et de suppression d'un seul électron mesuré en photoémission, nécessite d'aller au-delà de la DFT. Pour cette raison, l'approximation GW de Hedin est apparue comme un outil précieux. Les variables clés dans ce cas sont les fonctions de Green à une particule $G(12)$ et l'interaction écrantée de Coulomb $W(12)$. La fonction de Green à une particule peut être considérée comme une matrice de densité dynamique à un corps contenant plus d'informations que la simple densité, mais bien sûr beaucoup moins que la fonction d'onde à plusieurs corps. $G(12)$ peut être obtenu par la résolution des équations de Hedin, dont les détails sont présentés dans la section II.1. Outre les quantités pertinentes déjà accessibles via la densité, les fonctions de Green à une particule donnent également accès au spectre d'excitation à une seule particule (c'est-à-dire à la structure de bande) et à la fonction spectrale [69, 70].
la fonction de Green à une particule à l'état fondamental $|N, 0\rangle$ est définie par :

$$G_1(12) = -i\langle N, 0|T(\psi(1)\psi^+(2))|N, 0\rangle \tag{II.72}$$

D'autre part, les expériences d'absorption optique traitent les excitations à charge neutre, c-à-d les quasi-électrons et les quasi-trous en interaction, créés simultanément dans le système. Pour traiter ce genre d'interactions, il est nécessaire de faire appel à une fonction de Green à deux particules, $G_2(12; 34)$, qui décrit la propagation de ces deux quasi-particules simultanément. Elle est définie par :

$$G_2(12; 1'2') = -i\langle N, 0|T(\psi(1)\psi(2)\psi^+(2')\psi^+(1'))|N, 0\rangle, \tag{II.73}$$

qui implique quatre variables de temps. Grâce à l'ordre des quatre variables de temps apparaissant dans l'équation II.73, la fonction de Green à deux particules peut décrire la propagation de paires couplées particule-particule, particule-trou et trou-trou. Pour l'exciton, seuls les ordres $t_1, t_{1'} > t_2, t_{2'}$ et $t_1, t_{1'} < t_2, t_{2'}$ sont considérés.
La partie trou de cette fonction de Green à deux particules possède des pôles aux énergies des excitations de charge neutre. Une contraction de la partie réductible en quatre points de cette quantité conduit à la fonction de réponse en deux points qui détermine les spectres mesurables tels que l'absorption optique ou les spectres de perte d'énergie électronique (EELS).
La théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT) en général et l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) en particulier forment le cadre permettant de trouver des approximations appropriées pour les fonctions de Green à deux particules. Puisque le

formalisme BSE nécessite des équations à quatre points, la quantité clé est la susceptibilité à quatre points donnée par :

$$\chi(12) = -iL(12; 1^+2^+) \tag{II.74}$$

La fonction à quatre points $L$ est une fonction de corrélation à deux particules. On peut le calculer formellement à partir d'une fonction de Green $G$ à un corps en présence d'un potentiel externe $V_{pert}$ :

$$L(12; 1'2') = -i\frac{\delta G(12)}{\delta V_{pert}(1'2')}, \tag{II.75}$$

qui est définie comme la dérivé fonctionnelle de G par rapport à un perturbation non locale. Cette susceptibilité peut être exprimée en termes de la fonction de Green à deux particules et satisfait une équation de criblage de type Dyson connue sous le nom d'équation de Bethe-Salpeter [70] :

$$L(12; 1'2') = L_0(12, 1'2') + \int d3456 L_0(14; 1'3)[\Xi(35; 46)]L(62; 52'), \tag{II.76}$$

avec $L_0$ est la présentation de la fonction de Green à deux particules (électron-trou ) non interagissant, donnée par :

$$L(12; 1'2') = -G(12')G(21'). \tag{II.77}$$

Pour résoudre l'équation II.76, il faut approximer l'interaction de kernel $\Xi$ qui contient toutes les interactions irréductibles possibles entre l'électron et le trou décrites par la fonction de Green, donnée par :

$$i\Xi(35; 46) = v(36)\delta(34)\delta(56) + i\frac{\delta\Sigma(34)}{\delta G(65)}, \tag{II.78}$$

où $\Sigma(56)$ est la self-énergie, l'une des quantités définies dans les équations de Hedin. Ce potentiel efficace non local et dynamique décrit tous les effets d'échange et de corrélation dans le système. L'approximation GW consiste à définir :

$$\Sigma(56) = iG(56)W(65) \tag{II.79}$$

Dans l'approximation GW, le terme de kernel $\Xi(35; 46)$ est donné par :

$$i\Xi(35; 46) = v(36)\delta(34)\delta(56) - iW(3^+4)\delta(36)\delta(45), \tag{II.80}$$

Il se compose de deux contributions, le terme d'échange et le terme direct qui résultent respectivement du potentiel de Coulomb $v$ et du potentiel de Coulomb écrantée $W$. Pour le cas de $t_1$, $t_{1'} > t_2$, $t_{2'}$, et en utilisant les fonctions d'onde de la quasiparticule pour étendre les fonctions d'onde d'exciton, c'est-à-dire,

$$\phi_S = (\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{c,v} A^S_{vc}\psi_c(\mathbf{r})\psi^\star_v(\mathbf{r}'), \tag{II.81}$$

la BSE se transforme en un problème de valeur propre [71] :

$$(E_c - E_v)A^S_{vc} + \sum_{v'c'} \Xi^{AA}_{vc,v'c'}(\Omega_S)A^S_{v'c'} = \Omega_S A^S_{vc}, \tag{II.82}$$

avec :

$$\begin{aligned}\Xi^{AA}_{vc,v'c'}(\Omega_S) = \langle c,v|v|v',c'\rangle + \left(-\frac{i}{2\pi}\right) \\ \times \int_{-\infty^{+\infty}} d\omega \exp(i\omega\gamma)\langle c,v|W(\omega)|c',v'\rangle \\ \times \left[\frac{1}{\Omega_S - \omega - (E_{c'} - E_v) + i\eta} + \frac{1}{\Omega_S + \omega - (E_c - E_{v'}) + i\eta}\right],\end{aligned} \tag{II.83}$$

où la valeur propre $\Omega_S$ est l'énergie de l'exciton, $c(v)$ désigne la bande de conduction (valence), et $\gamma$ est un réel infinitésimal positif. Le premier terme de l'équation II.82 décrit la paire électron-trou non corrélée, tandis que le second terme rend compte de l'interaction entre la paire électron-trou liée. Le hamiltonien de l'équation II.82 est fonction de sa valeur propre. Sa solution nécessite des calculs auto-cohérents. La mise en œuvre pratique ne considère généralement la limite statique de l'hamiltonien de la BSE qu'en négligeant les effets d'écrantage dynamiques résultant des termes $\Omega_S - (E_{c'} - E_v)$ et $\Omega_S - (E_c - E_{v'})$.
Lorsque les ordres $t_1, t_{1'} > t_2, t_{2'}$ et $t_1, t_{1'} < t_2, t_{2'}$ sont pris en compte simultanément, la BSE se transforme en un ensemble d'équations de valeurs propres couplées :

$$\begin{cases}(E_c - E_v)A^S_{vc} + \sum_{v'c'} \Xi^{AA}_{vc,v'c'}(\Omega_S)A^S_{v'c'} + \sum_{v'c'} \Xi^{AB}_{vc,v'c'}(\Omega_S)B^S_{v'c'} = \Omega_S A^S_{vc} \\ (E_c - E_v)B^S_{vc} + \sum_{v'c'} \Xi^{BB}_{vc,v'c'}(\Omega_S)B^S_{v'c'} + \sum_{v'c'} \Xi^{BA}_{vc,v'c'}(\Omega_S)A^S_{v'c'} = -\Omega_S B^S_{vc}\end{cases}, \tag{II.84}$$

avec la fonction d'onde d'exciton exprimée par :

$$\phi_S(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_{c,v}\left[A^S_{vc}\psi_c(\mathbf{r})\psi^\star_v(\mathbf{r}') + B^S_{vc}\psi_v(\mathbf{r})\psi^\star_c(\mathbf{r}')\right] \tag{II.85}$$

Dans l'équation II.84, les blocs hors diagonale $\Xi^{AB}_{vc,v'c'}$ et $\Xi^{BA}_{vc,v'c'}\left(=\left[\Xi^{AB}_{vc,v'c'}\right]^\star\right)$ représentent le couplage entre les transitions résonnante ($v \to c$) et antirésonnante ($c \to v$). L'équation II.84 est généralement appelée la forme complète de la BSE, tandis que l'équation II.82 est appelé approximation de Tamm-Dancoff (TDA) à la BSE. Ce concept et la forme des équations sont similaires à ceux de la DFT dépendante du temps (TDDFT). Dans les calculs pratiques de la BSE, les orbitales à particule unique de la DFT sont utilisées pour établir les ensembles de base pour les fonctions d'onde d'exciton ; énergies des orbitales occupées et inoccupées apparaissant dans le premier terme de l'équation II.82 sont corrigés par la méthode GW ; le terme Kernel $\Xi$ peut être calculé avec précision. Tandis que le modèle plasmon-pôle est généralement appliqué dans le terme direct où une intégration sur l'énergie est impliquée comme indiqué dans l'équation II.83. Une implémentation typique de la BSE suit la procédure DFT $\to$ GW $\to$ BSE. Finalement, la solution de la BSE a donné des résultats très réussis dans le calcul des propriétés optiques de solides avec des excitons continus et liés, dans des systèmes massifs et nanostructurés.

## II.3 Mécanisme de Photoluminescence

La photoluminescence, l'émission de la lumière résultant de l'excitation des états électroniques suite à l'absorption de la lumière, représente un mécanisme très important dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques, à savoir la physique, la chimie, la science des matériaux, la biologie et la médecine. De nombreuses applications importantes basées sur la photoluminescence ont été développées, telles que la microscopie à fluorescence, les tubes et les lampes fluorescentes, les azurants optiques, les écrans plasma, les traceurs en hydrogéologie, les peintures fluorescentes et phosphorescentes, les étiquettes phosphorescentes, les panneaux de sécurité et la détection des contrefaçons (documents de sécurité, billets de banque, œuvres d'art). Le but de cette section est de décrire le mécanisme de photoluminescence et son rôle pertinent dans les boîtes quantiques.

Le terme luminescence a une origine latine (lumen = lumière). Il a été introduit pour la première fois sous le nom de luminescenz par le physicien allemand et l'historien des sciences Eilhard Wiedemann en 1888 pour tous les phénomènes de lumière qui ne sont pas uniquement conditionnés par l'augmentation de la température, c'est-à-dire l'incandescence. Avant de considérer l'évolution historique de la compréhension de la luminescence, il convient de noter que la définition actuelle de la luminescence est "une émission spontanée de rayonnement d'une espèce excitée électroniquement (ou d'une espèce excitée par vibration) n'est pas en équilibre thermique avec son environnement" [72]. Les différents types de luminescence sont classés selon le mode d'excitation. En particulier, la photoluminescence est l'émission de lumière provenant de la photoexcitation directe d'un système. La fluorescence, la phosphorescence et la fluorescence retardée sont des formes bien connues de photoluminescence. Il existe d'autres types de luminescence qui diffèrent par le mode d'excitation (chimiluminescence, bioluminescence, électroluminescence, cathodoluminescence, radioluminescence, sonoluminescence, thermoluminescence, triboluminescence) [72].

### II.3.1 Etat singulet et état triplet

Longtemps après l'introduction du terme fluorescence par G.G. Stokes au milieu du XIXe siècle [73], la distinction entre fluorescence et phosphorescence reposait sur la durée d'émission après la fin de l'excitation : la fluorescence était considérée comme une émission de lumière qui disparaît simultanément à la fin de l'excitation, alors qu'en phosphorescence, la lumière émise persiste après la fin de l'excitation. Mais un tel critère est insuffisant car il existe des systèmes qui possèdent une fluorescence à vie longue comme les sels d'europium bivalents, et d'autres qui ont une phosphorescence à courte durée de vie comme le sulfure de zinc. Pour ces deux systèmes, les durées sont comparables. La condition habituelle pour observer la phosphorescence est que l'espèce excitée passe par un état intermédiaire avant l'émission, comme l'énonce pour la première fois Francis Perrin en 1929 [74]. Plus précisément, dans le cadre de la photochimie moléculaire, on dit que la multiplicité de spin est retenue dans le cas de la fluorescence, alors que la phosphorescence implique un changement de multiplicité de spin, typiquement du triplet au singulet ou vice versa.
La compréhension de la différence entre la fluorescence et la phosphorescence nécessite la connaissance du spin électronique et les différences entre les états singulet et

triplet. Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux électrons dans un atome ne peuvent pas avoir les mêmes quatre nombres quantiques (n, l, ml, ms) et seulement deux électrons peuvent occuper chaque orbitale où ils doivent avoir des états de spin opposés. Ces états de spin opposés sont appelés appariement de spin. En raison de cet appariement de spin, la plupart des molécules ne présentent pas de champ magnétique et sont diamagnétiques.

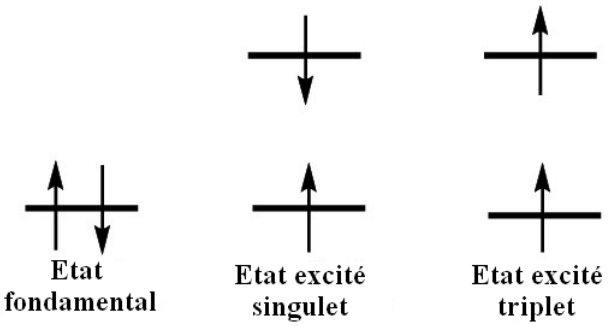



FIGURE II.6 – Représentation schématique des états singulet et triplet [75].

L'état singulet est défini lorsque tous les spins d'électrons sont appariés dans l'état électronique moléculaire et que les niveaux d'énergie électronique ne se divisent pas lorsque la molécule est exposée à un champ magnétique. Un singulet ou un triplet peut se former lorsqu'un électron est excité à un niveau d'énergie supérieur. Dans un état singulet excité, l'électron garde la même orientation de spin que dans l'état fondamental après son excitation (apparié). Lorsque tous les spins d'électrons sont appariés dans l'état électronique moléculaire, la multiplicité de spin $M = 2S + 1$ d'un état singulet est égale à 1 : $M = 2((+1/2) + (-1/2)) + 1 = 2(0) + 1 = 1$. Dans un état excité triplet, l'électron excité dans un premier temps vers un état excité singulet en gardant la même orientation de spin que l'état fondamental, change d'orientation de spin en effectuant une transition non permise vers un état excité triplet dite conversion inter-système. L'électron possédera donc la même orientation de spin (parallèle) à l'autre électron non apparié et la multiplicité de spin $M = 2S + 1$ d'un état triplet est égale à 3 : $M = 2((+1/2) + (+1/2)) + 1 = 2(1) + 1 = 3$. La différence entre les spins dans l'état singulet fondamental, celui excité, et du triplet excité est illustrée sur la figure II.6. Afin de mieux comprendre les processus photophysiques et les formes de photoluminescence, le diagramme de Jablonski (figure II.7) est fréquemment adopté.

## II.3.2 Diagramme de Jablonski

En 1933, Aleksander Jablonski, un universitaire polonais, a proposé un diagramme à trois niveaux d'énergie (figure II.7) pour tenter de décrire les phénomènes de luminescence typiques de nombreux composés organiques. Ce schéma est appelé diagramme de Jablonski [76].

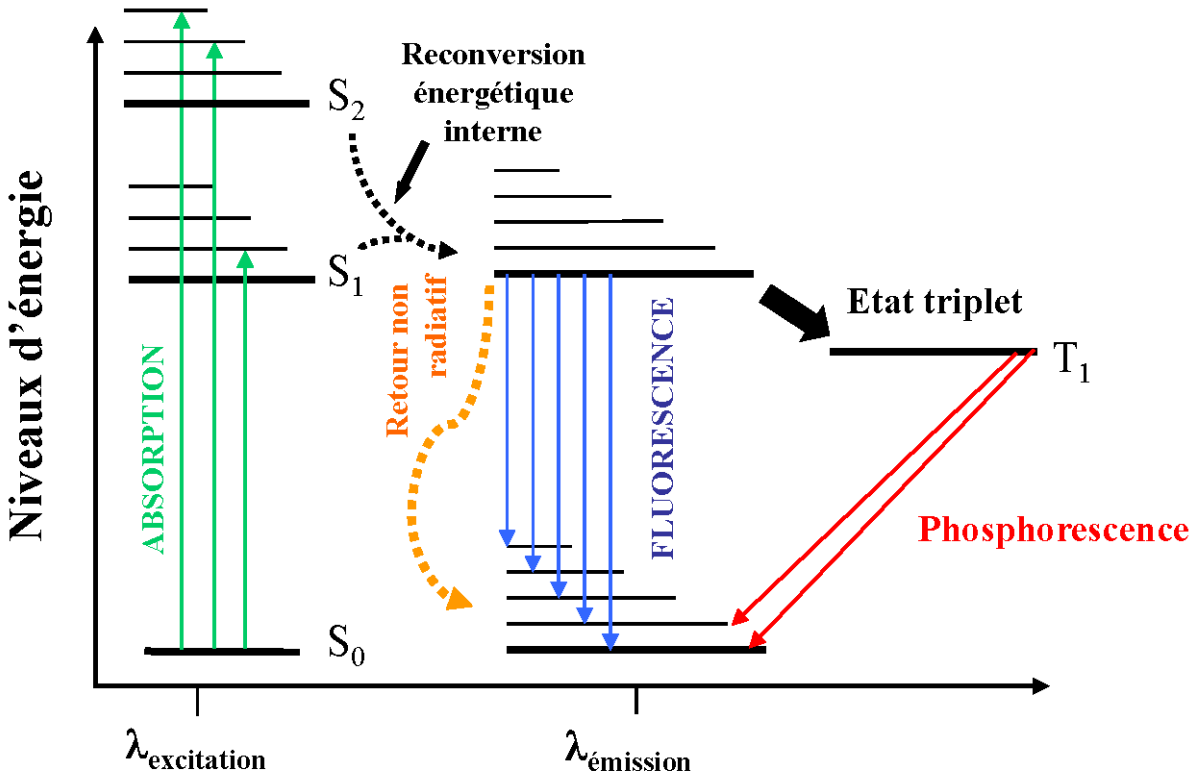



FIGURE II.7 – Diagramme de Jablonski partiel pour l'absorption, la fluorescence, la phosphorescence et la fluorescence retardée.

**Absorption** La première transition dans la plupart des diagrammes de Jablonski est l'absorption d'un photon d'une énergie particulière par la molécule d'intérêt. Ceci est indiqué sur la figure II.7 par une flèche droite (de couleur verte) pointant vers le haut. L'absorption est la méthode par laquelle un électron est excité d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur. L'énergie du photon est transférée à l'électron en particulier. Cet électron passe ensuite à un état propre différent correspondant à la quantité d'énergie transférée. Seules certaines longueurs d'onde de la lumière peuvent être absorbées, c'est-à-dire des longueurs d'onde qui ont des énergies qui correspondent à la différence d'énergie entre deux états propres différents de la molécule particulière. L'absorption est une transition très rapide, de l'ordre de $10^{-15}$ secondes. Une molécule peut être promue à plusieurs états vibrationnels pendant le processus d'excitation électronique, due aux collisions avec des molécules. Ceci conduit à un transfert d'énergie rapide et à une légère augmentation de la température [77].

**Relaxation vibrationnelle** Une fois qu'un électron est excité, il existe une multitude de façons dont l'énergie peut être dissipée. Le premier est la relaxation vibrationnelle qui représente un processus photophysique non radiatif par lequel l'énergie transférée par le photon à l'électron est cédée sous forme d'énergie cinétique. Ceci est

indiqué sur le diagramme de Jablonski par une flèche jaune entre les niveaux de vibration (figure II.7). Cette énergie cinétique peut rester dans la même molécule excitée, ou elle peut être transférée à d'autres molécules autour d'elle. Ce processus est également très rapide, de l'ordre de $10^{-14}$ et $10^{-11}$ secondes. Comme il s'agit d'une transition très rapide, il est extrêmement probable qu'elle se produise immédiatement après l'absorption. Cette relaxation se produit entre les niveaux vibrationnels, donc généralement les électrons ne changeront pas d'état électronique suite à ce processus.

**Conversion interne** Cependant, si les niveaux d'énergie vibrationnels chevauchent fortement avec les niveaux d'énergie électronique, il est possible que l'électron excité passe d'un niveau de vibration dans un état électronique à un autre niveau de vibration dans un état électronique inférieur. Ce processus est appelé conversion interne et est mécaniquement identique à la relaxation vibrationnelle. Il est également indiqué par une flèche jaune sur un diagramme de Jablonski, entre deux niveaux vibrationnels dans des états électroniques différents. La conversion interne se produit en raison du chevauchement des états d'énergie vibrationnel et électronique. La relaxation vibrationnelle et la conversion interne se produisent dans la plupart des perturbations, mais sont rarement la transition finale.

**Fluorescence** Un autre processus permettant à la molécule de gérer l'énergie reçue des photons consiste à émettre un photon. C'est ce qu'on appelle la fluorescence. Il est indiqué sur le diagramme de Jablonski (figure II.7) par une ligne droite de couleur rouge descendant sur l'axe énergétique entre les états électroniques. La fluorescence est un processus lent de l'ordre de $10^{-9}$ à $10^{-7}$ secondes. Bien que cette transition soit lente, c'est une transition permise, et l'électron garde la même multiplicité de spin que l'état fondamental. La fluorescence est souvent observée entre le premier état électronique excité et l'état fondamental d'une molécule particulière car à des énergies plus élevées, il est plus probable que l'énergie soit dissipée par conversion interne et relaxation vibrationnelle. L'énergie du photon émis lors du processus de fluorescence est la même énergie que la différence entre les états propres de la transition ; cependant, l'énergie des photons fluorescents est toujours inférieure à celle des photons d'excitation. Cette différence est due au fait que l'énergie est perdue lors de la conversion interne et de la relaxation vibrationnelle, où elle est transférée loin de l'électron. En raison du grand nombre de niveaux vibratoires qui peuvent être couplés dans la transition entre les états électroniques, l'émission mesurée est généralement répartie sur une gamme de longueurs d'onde.

**Conversion inter-système** Une autre voie par laquelle la molécule peut dissiper l'énergie reçu lors d'une photo-excitation est appelée conversion inter-système. Lors de ce processus, l'électron change de multiplicité de spin d'un état singulet excité à un état triplet excité. Ceci est indiqué sur la figure II.7 par une flèche bleue liant les deux colonnes d'états d'énergie. Il s'agit du processus le plus lent du diagramme de Jablonski, plusieurs ordres de grandeur plus lente que la fluorescence. Cette transition lente est une transition interdite, c'est-à-dire qu'une transition basée strictement sur des règles de sélection électroniques ne devrait pas se produire. Cependant, en couplant les facteurs vibrationnels dans les règles de sélection, la transition devient faiblement

autorisée. La conversion inter-système conduit à plusieurs itinéraires intéressants pour revenir à l'état électronique fondamental [78].

**Phosphorescence** L'un des résultat de la conversion inter-système est la transition directe dite phosphorescence, où se produit une transition radiative d'un état triplet excité à un état fondamental singulet. C'est aussi une transition très lente et interdite.

**Fluorescence retardée** Une autre possibilité est la fluorescence retardée. Il s'agit d'effectuer une transition de l'état excité triplet vers le premier état excité singulet, suivie par une transition vers l'état électronique fondamental. Il existe deux types de fluorescence retardée :

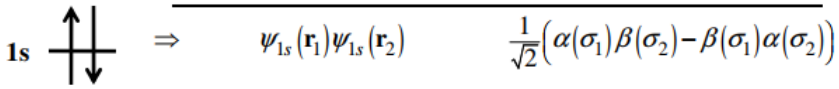
**Fluorescence retardée activée thermiquement :** se produit en raison d'un très petit gap/splitting entre les états excités singulet et triplet [44].

**Annihilation triplet-triplet :** processus de transfert d'énergie par collision appelé transfert d'énergie de Dexter.

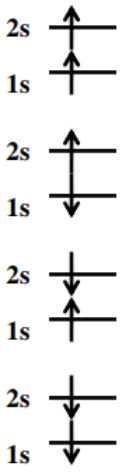
Afin d'avoir une idée sur le type du processus photophysique se produisant dans une molécule ou encore un matériau, ainsi que la migration et la population des excitons dans les états excités, il est primordial de calculer une quantité qui agit comme un moyen utile pour prévenir et moduler la photoluminescence dans différents systèmes, il s'agit de l'énergie du splitting des états excités singulet et triplet $\Delta_{ST}$ [44].

### II.3.3 Énergie du splitting singulet-triplet

Parmi les approximations qui donnent une description de l'énergie à l'état fondamental, on trouve le modèle de particules indépendantes qui permet de décrire les propriétés d'un système à une particule ainsi que d'autres à plusieurs particules. En utilisant la même prescription de particules indépendantes, nous pouvons trouver des fonctions d'onde pour les états excités et déterminer leurs énergies, leur dépendance du spin électronique... en examinant les fonctions d'onde elles-mêmes $\Psi$. Autrement dit, il y a beaucoup de choses que nous pouvons déterminer en regardant simplement $\Psi$ sans faire de calcul significatif.
En utilisant la configuration de l'état excité $1s2s$ de l'atome d'hélium He comme exemple. Pour l'état fondamental, nous avions :




Lors de la construction d'états excités, il est utile d'employer le diagramme utilisé auparavant pour décrire les configurations électroniques. Ensuite, il y a quatre configurations différentes que nous pouvons proposer :




| $\Psi_{Espace}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ | $\times$ | $\Psi_{spin}(\sigma_1,\sigma_2)$ |
|---|---|---|
| ? | | ? |
| ? | | ? |
| ? | | ? |
| ? | | ? |

Les points d'interrogation indiquent que nous devons déterminer les fonctions d'onde d'espace et de spin qui correspondent à ces diagrammes. Il est assez facile de trouver une estimation raisonnable pour chaque configuration. Par exemple, dans le premier cas, nous pourrions écrire une fonction d'onde comme :

$$\psi_{1s\alpha}(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_{2s\alpha}(\mathbf{r}_2\sigma_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \tag{II.86}$$

Cette fonction d'onde n'est pas antisymétrique. Nous pouvons utiliser le même diagramme pour écrire une fonction d'onde antisymétrique :

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_2)\alpha(\sigma_1))$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \times (\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)),$$

avec :

$$\Psi_{space} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) \tag{II.87}$$

$$\Psi_{spin} = \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2). \tag{II.88}$$

Appliquer le même principe à la configuration $1s\uparrow 2s\downarrow$ on obtient :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)) \neq \Psi_{space} \times \Psi_{spin} \tag{II.89}$$

Par conséquent, la configuration $1s\uparrow 2s\downarrow$ ne peut pas être séparée en termes de partie d'espace et de partie spin. On retrouve un résultat similaire pour $1s\downarrow 2s\uparrow$ :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_1)) \neq \Psi_{space} \times \Psi_{spin}. \tag{II.90}$$

La partie espace et la partie spin doivent être séparée ce qui pose un problème. La solution vient en réalisant que pour une configuration de couche ouverte comme le cas de l'atome He, les états $1s\uparrow 2s\downarrow$ et $1s\downarrow 2s\uparrow$ sont des états propres dégénérés et nous pouvons donc en faire toutes les combinaisons linéaires possibles, nous obtiendrons

toujours un état propre. Si nous faisons les combinaisons "+" et "-" de $1s\uparrow 2s\downarrow$ et $1s\downarrow 2s\uparrow$ nous obtenons :

$$\begin{aligned}\Rightarrow&(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)-\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1))\\&\pm(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)-\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_1)).\end{aligned} \tag{II.91}$$

$$\Rightarrow(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\mp\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1))\times(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\pm\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_1)). \tag{II.92}$$

Avec :

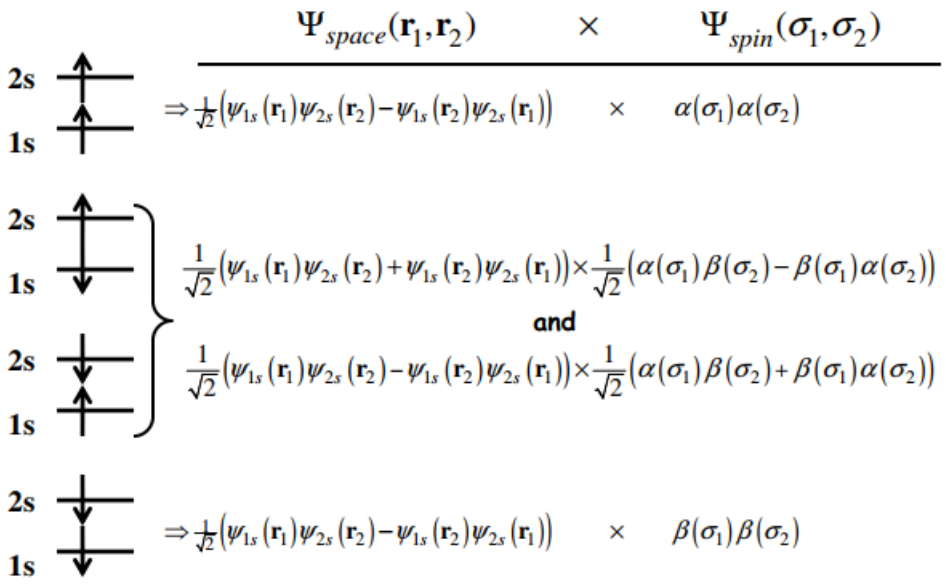
$$\Psi_{space} = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\mp\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \tag{II.93}$$

$$\Psi_{spin} = \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\pm\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_1). \tag{II.94}$$

Effectuer des manipulations similaires pour la configuration

$$1s\downarrow 2s\downarrow$$

et s'assurer que toutes les fonctions d'ondes spatiales et de spin sont individuellement normalisées nous permet de compléter le tableau ?? établi pour les états excités $1s2s$.




Nous remarquons plusieurs choses à propos de ces fonctions d'onde :

— Alors que la fonction d'onde globale est toujours antisymétrique par construction, la partie spatiale peut être soit antisymétrique (cas 1, 3 et 4), soit symétrique (cas 2) (tableau ??). Cet effet est compensé dans la partie spin, qui peut également être antisymétrique (cas 2) ou symétrique (cas 1, 3 et 4). La fonction d'onde résultante a toujours une partie symétrique multipliée par une partie antisymétrique, ce qui donne une fonction d'onde antisymétrique.

— La partie spin du cas 2 (tableau ??) est exactement la même que la partie spin de l'état fondamental de l'atome d'hélium. Ainsi, tout comme les électrons de l'état fondamental étaient "appariés", nous disons que les électrons du cas 2 sont appariés.

— Les parties spatiales de trois des états (cas 1, 3 et 4) sont les mêmes. Le cas 2 a une partie spatiale différente. Parce que l'hamiltonien ne dépend que des variables spatiales et non du spin, nous concluons immédiatement que 1,3 et 4 seront des états dégénérés, même si nous prenons en compte l'interaction électron-électron. L'état 2, cependant, aura généralement une énergie différente une fois que nous tiendrons compte des interactions. Dans le langage spectroscopique courant, les trois états dégénérés sont appelés un triplet et l'état unique est appelé un singulet. En outre, comme ces états proviennent d'états de spin dégénérés, ils sont appelés états de spin singulet et triplet.

Comme nous l'avons montré ci-dessus, nous nous attendons à ce que les états singulet et triplet aient des énergies différentes une fois que la répulsion des électrons est prise en compte. Notons que la fonction d'onde spatiale de l'état triplet est nulle lorsque les deux électrons sont à la même position :

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 \Rightarrow \Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) = 0, \tag{II.95}$$

alors que la fonction d'onde singulet est différente de zéro :

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 \Rightarrow \Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) = \sqrt{2}\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1), \tag{II.96}$$

Parce que les électrons se repoussent davantage lorsqu'ils sont proches les uns des autres, on s'attend donc à ce que l'énergie de l'état singulet ait plus de répulsion d'électrons et une énergie plus élevée. Cette règle se révèle être assez générale et s'appelle la règle de Hund : pour les états dégénérés sans interaction, la configuration avec la multiplicité de spin la plus élevée est la plus faible en énergie. Hund a en fait trois règles (dont c'est la première) concernant l'ordre des états dégénérés sans interaction. On s'attend donc à ce que l'énergie de l'état triplet soit inférieure.
Calculons les énergies des états excités singulet et triplet. Comme la partie spin n'a pas d'importance pour le calcul de l'énergie, elle ne sera pas prise en compte dans ce qui suit :

$$\begin{aligned}\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r} d\sigma &= \int \Psi_{space}\Psi^*_{spin}\hat{H}\Psi_{space}\Psi_{spin}d\mathbf{r}d\sigma \\ &= \int \Psi_{spin}\Psi^*_{spin}d\sigma \int \Psi^*_{space}\Psi_{space}d\mathbf{r} \\ &= \int \Psi^*_{space}\Psi_{space}d\mathbf{r}.\end{aligned} \tag{II.97}$$

L'influence de la fonction d'onde de spin est indirecte ; si la partie spin est antisymétrique (par exemple singulet), alors la partie spatiale doit être symétrique et vice versa. En simplifiant la notation algébrique, il est pratique de créer la notation abrégée évidente :

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s2s - 2s1s) \tag{II.98}$$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s2s + 2s1s). \tag{II.99}$$

Remplaçons dans l'équation II.97, nous obtiendrons :

$$\begin{aligned} E_{S/T} &= \int \Psi^*_{S/T} \hat{H} \Psi_{S/T} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2}(1s2s \pm 2s1s)\left(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)(1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2}(1s2s \pm 2s1s)\left(-2 - \frac{1}{2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right)(1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= -\frac{5}{2} + \frac{1}{2}(1s2s \pm 2s1s)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}(1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \tag{II.100}$$

Sur la deuxième ligne de l'équation II.100, nous avons utilisé le fait que $\Psi_S$ et $\Psi_T$ sont toutes les deux des états propres de l'hamiltonien de particule indépendante (par construction) et sur la troisième ligne, nous avons pris l'énergie de la particule indépendante en dehors de l'intégrale car $\Psi_S$ et $\Psi_T$ sont normalisés. Ainsi, nous voyons que l'énergie moyenne prend la forme familière de (énergie sans interaction) + (interactions). Le terme d'interaction peut être simplifié davantage :

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}\int (1s2s \pm 2s1s)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}(1s2s \pm 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\Rightarrow \frac{1}{2}\int (1s2s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 1s2s - 1s2s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 2s1s \\ &- 2s1s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 1s2s + 2s1s \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} 2s1s) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \tag{II.101}$$

Nous notons que les premier et dernier termes sont les mêmes si nous échangeons simplement les variables d'intégration fictives :

$$\begin{aligned} &\int 1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int 1s(\mathbf{r}_2)2s(\mathbf{r}_1)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}1s(\mathbf{r}_2)2s(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \equiv J_{12} \end{aligned} \tag{II.102}$$

De même, les deuxième et troisième termes sont similaires :

$$\begin{aligned} &\int 1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int 1s(\mathbf{r}_2)2s(\mathbf{r}_1)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}2s(\mathbf{r}_2)1s(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \int 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}1s(\mathbf{r}_2)2s(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \equiv K_{12}. \end{aligned} \tag{II.103}$$

Ces intégrales sont appelées respectivement intégrales de Coulomb ($J$) et d'échange ($K$). Les deux sont des nombres positifs (car ils proviennent de la répulsion des électrons) et il peut être rigoureusement prouvé que $J > K$ toujours (c'est-à-dire quelle que soit la forme fonctionnelle des fonctions d'onde 1 et 2). Ainsi, en termes de $J$ et

$K$, les énergies des états singulet et triplet deviennent :

$$E_S = -\frac{5}{2} + J_{12} + K_{12} \tag{II.104}$$

$$E_T = -\frac{5}{2} + J_{12} - K_{12} \tag{II.105}$$

On constate donc que l'état triplet possède une énergie inférieure à celle de l'état singulet selon les règles de Hund. L'énergie du splitting des états singulet et triplet est donc :

$$\Delta_{S-T} = E_S - E_T = 2K_{12}. \tag{II.106}$$

Comme il était mentionné à la fin de la partie II.3.2, $\Delta_{S-T}$ permet de prédire le type du phénomène photophysique se produisant dans une molécule ou un système [44].

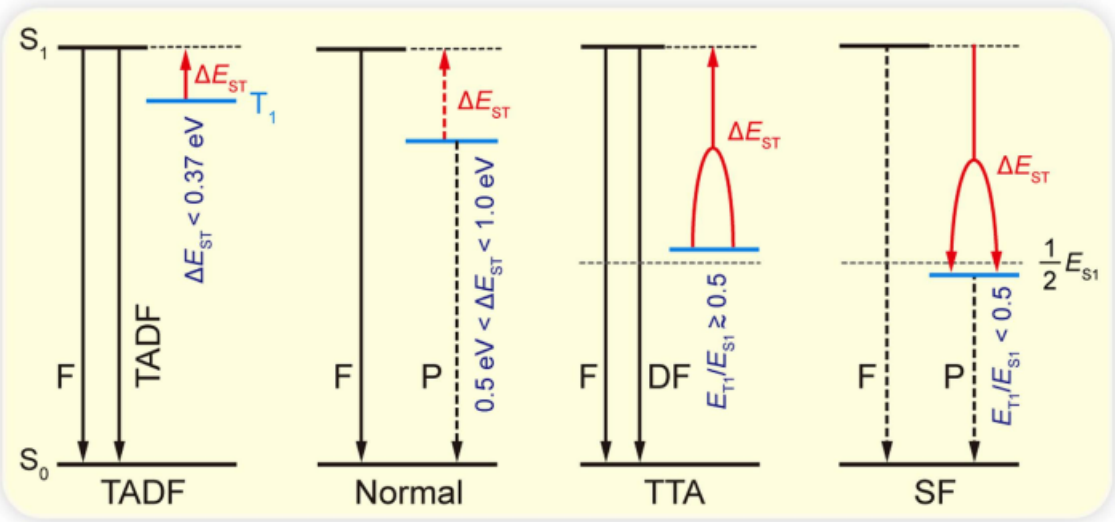



FIGURE II.8 – Diagrammes de niveau d'énergie illustrant des processus photophysiques diversifiés déterminés à travers le calcul de $\Delta_{S-T}$ entre les énergies des états excités du singulet le plus bas ($E_{S1}$) et du triplet ($E_{T1}$). F, P, DF, TADF, TTA, SF représentent respectivement la fluorescence, la phosphorescence, la fluorescence retardée, la fluorescence retardée activée thermiquement, l'annihilation triplet-triplet et la fission singulet. Les faibles émissions et transitions sont en pointillé [44].

Pour contrôler les états excités triplet / singulet d'une manière conçue pour une propriété optoélectronique souhaitée, la manipulation du splitting d'énergie singulet-triplet ($\Delta_{S-T}$) entre les premier états excités singulet ($S1$) et triplet ($T1$) est la clé. Typiquement sur la figure II.8, lorsque $\Delta_{S-T}$ est compris entre 0.5 et 1.0 eV, une fluorescence se produira par le matériau avec une faible probabilité d'avoir une phosphorescence. Dans les composés conventionnels, cette valeur se réduit ($\Delta_{S-T} \leq 0.37$ eV), une fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) aura lieu dans le système étudié. D'autre part, lorsque le $\Delta_{S-T} > 1$ et que l'énergie de deux excitons triplets est proche ou supérieure à un exciton singulet ($E_{T1}/E_{S1} \geq 0.5$),un processus d'annihilation triplet-triplet pourrait se produire. Le processus fission singulet, qui transforme un exciton singulet en deux excitons triplets sur les molécules voisines, se produise

lorsque l'énergie d'excitation $S1$ est comparable à deux fois l'énergie d'excitation $T1$ ($E_{T1}/E_{S1} < 0.5$) [44].

## II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'approximation GW basée sur la théorie de perturbations à plusieurs corps et les équations de Hedin, permettant de prendre les corrélations électroniques dans le système étudié et apporter des corrections à ses propriétés électroniques. Nous nous sommes également concentrés sur les phénomènes optiques communs se produisant dans les nanomatériaux. D'abord, nous avons commencé par traiter les propriétés optiques liées à l'interaction électron-trou afin de révéler les effets excitoniques caractérisant nos matériaux. Dans le même contexte, nous avons présenté l'équation de Bethe-Salpeter qui représente une autre étape au-delà de la DFT pour étudier les propriétés optiques des quasiparticules. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons décrit le mécanisme de photoluminescence et à travers l'étude de la théorie de photoluminescence, le comportement des premiers états excités singulet et triplet, et les processus photophysiques.

# Chapitre III

# Nanostructures de graphène

Depuis l'isolement d'une monocouche de graphène en 2004 [1, 3, 4, 79] et la découverte de ses caractéristiques et ses propriétés physiques intéressantes [2, 6], beaucoup de recherches ont été effectuées afin de réaliser d'autres nanomatériaux aux propriétés exotiques.
La réduction de la dimensionnalité représente l'une des méthodes cruciales, permettant la réalisation, la caractérisation et l'amélioration des propriétés physiques du graphène. Grâce à l'effet du confinement quantique des états électroniques, une structure ayant la même substance peut avoir un comportement physique complètement différent dépendant de sa dimensionnalité, notamment 3D, 2D, 1D, ou 0D. Récemment, le progrès de la nanotechnologie a favorisé une séries d'opportunités et a surmonté plusieurs défis afin de découvrir et de développer de nouveaux nanomatériaux issus du graphène, possédant des propriétés avantageuses, permettant la fabrication d'une nouvelle génération d'applications émergentes. Cette évolution continue a permis d'obtenir une nouvelle classe de nanocristaux fluorescents à caractéristiques étonnantes appelés " Boîtes Quantiques de Graphène" (BQG).
Dans ce chapitre ,nous allons commencer par donner un aperçu général sur les propriétés optoélectroniques du graphène et ses dérivées, puis nous allons examiner l'effet de la réduction de la dimensionnalité sur les propriétés du graphène à travers une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques et optiques des BQG. Nous allons également discuter l'importance de ces BQ dans les applications de l'optoélectronique, de stockage d'énergie et de la nanomédecine.

## III.1 Physique du graphène

L'étude du graphène a commencé pour la première fois en 1947 avec le physicien théoricien Wallace. Son objectif était de comprendre théoriquement les propriétés électroniques du graphite 3D [80]. En 1962, Boehm [81] a observé des fragments minces d'oxyde de graphite réduit et a identifié certains d'entre eux en tant que monocouches de carbone. De plus, il a introduit le terme "graphène" en 1986 [82]. Ce dernier n'est rien qu'une combinaison du mot graphite et du suffixe "ène" qui fait référence aux hydrocarbures polycycliques aromatiques. Pendant les années 80 et jusqu'à la fin des années 90, la fabrication des structures à base de graphène n'était pas le souci des scientifiques chercheurs, car leur défi principal était d'isoler des feuilles individuelles, suffisamment grandes pour identifier et caractériser la structure du graphène, ainsi que déterminer et analyser ses propriétés prometteuses. A cet égard, beaucoup d'efforts ont été consacrés pour réaliser expérimentalement des films minces à partir du graphite 3D.

Pourtant, aucune tentative n'a été réussite jusqu'à l'isolation d'une monocouche de graphène à travers l'exfoliation mécanique du graphite naturel, par Novoselov et Geim en 2004 [1]. Cette découverte a été couronnée du prix Nobel 2010 en physique, car elle représente le premier matériau bidimensionnel observé dans la nature, composé d'une couche unique d'atome de carbone C organisés dans une structure hexagonale similaire au nid d'abeille.

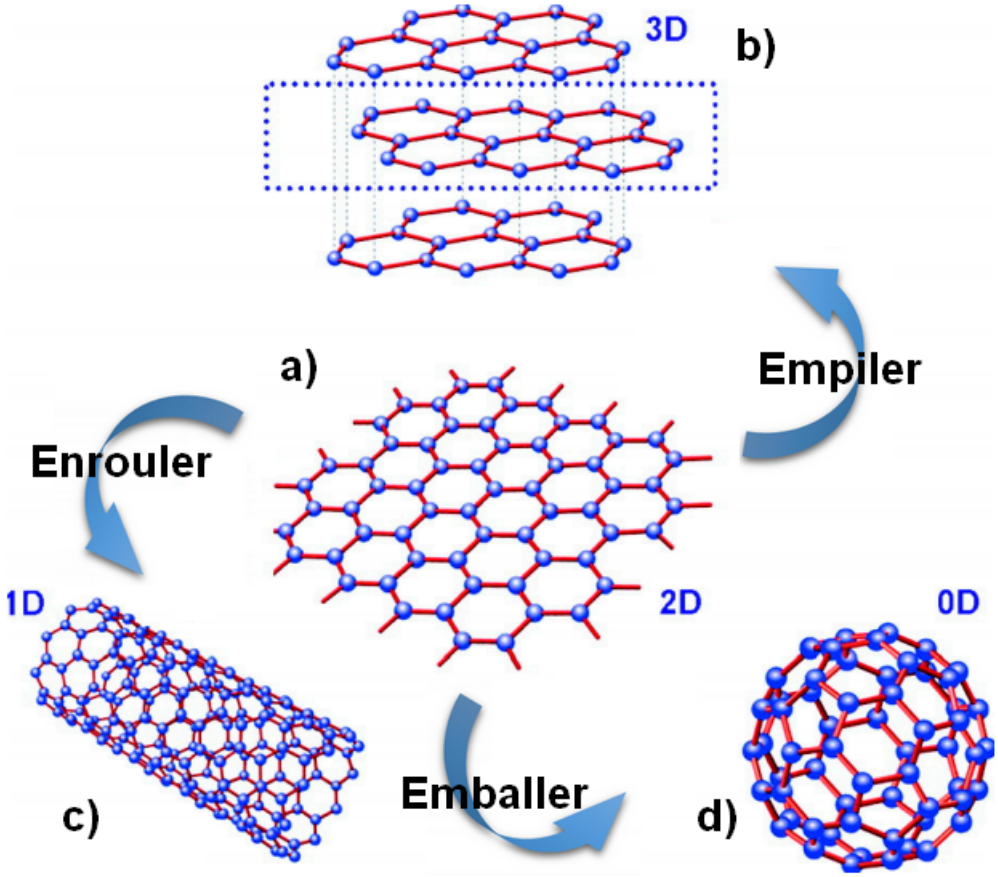



FIGURE III.1 – Représentation de certains allotropes de carbone qui peuvent être formés à partir du a) feuillet de graphène comme b) le graphite, c) les nanotubes de carbone et d) les fullerène [83].

Le graphène est la brique élémentaire à partir de laquelle sont formés de nombreux matériaux, certains d'eux existent depuis longtemps comme le graphite, les fullerènes (1985) [84] et les nanotubes de carbone (1991) [85] (figure III.1). Certains d'autres sont récemment synthétisés comme les nanorubans zigzag et fauteuil. Il possède des propriétés intéressantes qui ont révolutionné le domaine de la physique de la matière condensée et l'électronique. Sa mobilité et son transport électroniques très élevés, sa conductivité thermique et sa flexibilité mécanique font de lui un matériau idéal pour les applications de l'électronique.

### III.1.1 Structure cristallographique et hybridation

Le graphène est un cristal bidimensionnel d'épaisseur monoatomique, composé d'atomes de carbone arrangé dans une structure hexagonale [86]. Sa structure cristalline

peut être vue comme deux sous-réseaux triangulaires d'atomes A et B, interpénétrés entre eux (figure III.2). Les liaisons entre les atomes sont des liaisons covalentes et la distance inter-atomique du réseau est : a= 1.42 Å[87].

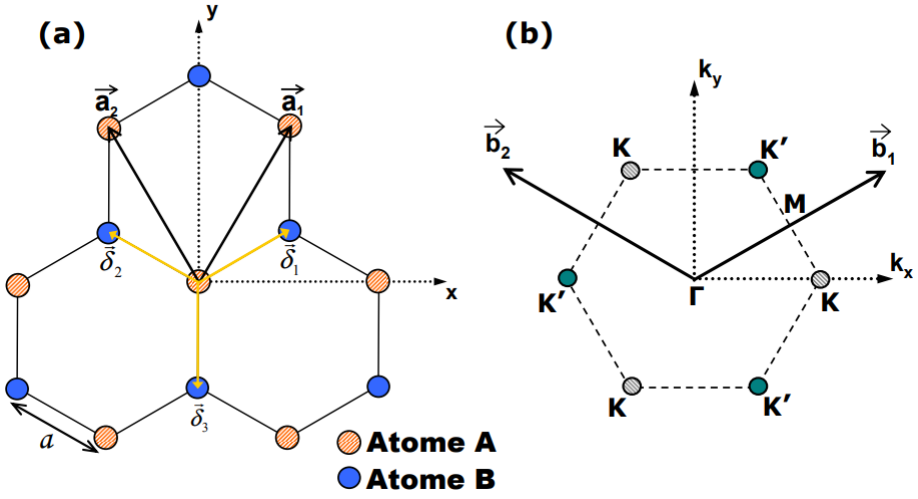



FIGURE III.2 – Réseau (a) direct et (b) réciproque du graphène pur [87].

Dans l'espace réel (figure III.2-a), la maille élémentaire est définie par les deux vecteurs de base $\vec{a_1}$ et $\vec{a_2}$ :

$$\vec{a_1} = a(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}), \qquad \vec{a_2} = a(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}). \tag{III.1}$$

La norme de ces vecteurs représente le paramètre de maille du graphène défini comme suit :

$$|a_1| = |a_2| = \sqrt{3a} \simeq 2.46\text{Å}$$

Les trois vecteurs qui relient un atome de type A avec ses trois proches voisins de type B sont définis par :

$$\vec{\delta_1} = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1) \tag{III.2}$$

$$\vec{\delta_2} = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 1) \tag{III.3}$$

$$\vec{\delta_3} = -a(0, 1). \tag{III.4}$$

Dans l'espace réciproque (figure III.2-b), les vecteurs de base $\vec{b_1}$ et $\vec{b_2}$ sont donnés par :

$$\vec{b_1} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}, \frac{1}{\sqrt{3}}), \qquad \vec{b_2} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}, -\frac{1}{\sqrt{3}}), \tag{III.5}$$

avec : $|b_1| = |b_2| = \dfrac{4\pi}{3a} \simeq 2.95$Å et l'angle entre $\vec{b_1}$ et $\vec{b_2}$ vaut 120°.
Ces vecteurs définissent une première zone de Brillouin hexagonale, dont les extrémités

K et K' sont deux points non équivalents définis par :

$$K = \frac{2\pi}{3a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}}), \qquad K' = \frac{2\pi}{3a}(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}). \tag{III.6}$$

Ces points non équivalents jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés électroniques du graphène. L'ensemble des résultats qui seront présentés dans la partie suivante de cette section, seront discutés sur la base de la structure de bande au voisinage des points K et K'.

Toute la particularité structurale et électronique du graphène provient de l'hybridation $sp^2$ de ses orbitales. La compréhension de ce phénomène commence par analyser la configuration électronique de l'atome de carbone C dans son état fondamentale ($1s^2 2s^2 2p^2$).

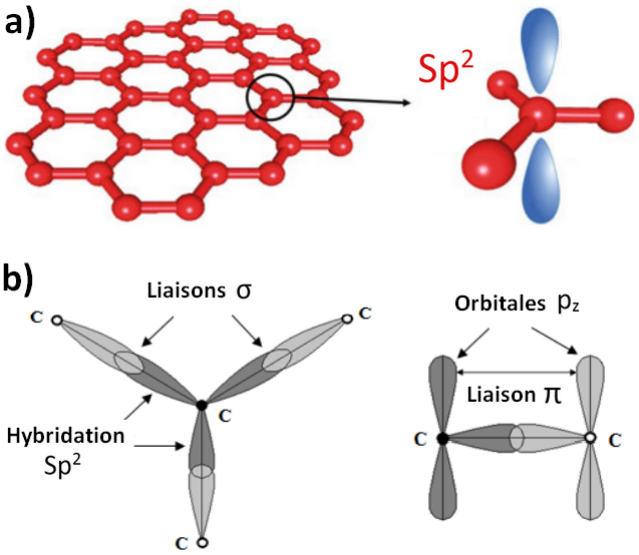



FIGURE III.3 – (a) Représentation schématique d'un réseau de graphène (à gauche) avec des liaisons atomiques (à droite) formées à partir des électrons de valence de l'atome de carbone. (b) Illustration des liaisons $\sigma$ et $\pi$ [9, 88].

Pour chaque atome C du plan de graphène, on peut noter que les deux électrons de cœur ne participent pas au processus de conduction. Seulement les quatre électrons de valence sont responsables des propriétés exotiques du graphène. Les trois électrons occupant les orbitales $s$, $p_x$ et $p_y$ présentent une hybridation $sp^2$. Ils se combinent pour former des liaisons $\sigma$ qui se trouvent dans le plan du graphène (figure III.3-b) [88]. Ces liaisons simples qui représentent les liaisons les plus fortes des liaisons covalentes, sont responsables de la stabilité structurale du graphène.
Le quatrième électron de valence qui occupe l'orbitale $p_z$ orthogonale au plan du graphène, s'hybride avec les premiers proches voisins pour former des liaisons $\pi$ (III.3-b) [9]. Les propriétés électroniques du graphène à basse énergie, découlent de ces liaisons puisqu'elles sont responsables de la formation des bandes de valence et de conduction.

### III.1.2 Modèle des liaisons fortes

Étant le premier cristal bidimensionnel monoatomique à être étudié, le graphène présente des propriétés électroniques inhabituelles faisant de lui une cible pour des énormes intérêts scientifiques [89]. La structure de bande électronique du graphène, au voisinage de niveau de Fermi, peut être calculée de manière simple en utilisant le modèle des liaisons fortes [80]. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger définie par :

$$H\xi_k = E\xi_k, \tag{III.7}$$

$H$ est l'hamiltonien d'un seul électron dans le graphène :

$$H = \frac{P^2}{2m} + \sum_R V(r-R), \tag{III.8}$$

avec $E$ est l'énergie propre, $P$ représente l'impulsion, $m$ est la masse de l'électron et $V$ représente le potentiel.
$\xi_k$ est la fonction d'onde du cristal, représentée sous forme de combinaison linéaire de fonctions d'onde de Bloch $\Psi_{A/B}$, associées aux deux sous réseaux A et B [6] :

$$\xi_k = \Psi_A \Phi_A^k(r) + \Psi_B \Phi_B^k(r). \tag{III.9}$$

Notons que $\Phi_{A/B}^r(r)$ représentent les états de Bloch correspondent aux atomes A et B, définis par :

$$\Phi_{A/B}^k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_{A/B}} \exp^{ikR_{A/B}} \chi(r - R_{A/B}), \tag{III.10}$$

$R_{A/B}$ sont les positions du nième atome type A/B, $r$ la position de l'électron, $\chi(r - R_{A/B})$ est la fonction de Wannier pour les atomes A et B, et N représente le nombre de cellules unitaires dans un feuillet de graphène.
En remplaçant $\xi_k$ par son expression, l'équation (III.7) se transforme en :

$$H(\Psi_A \Phi_A^k(r) + \Psi_B \Phi_B^k(r)) = E(\Psi_A \Phi_A^k(r) + \Psi_B \Phi_B^k(r)). \tag{III.11}$$

A l'aide d'un simple calcul d'intégration, l'équation (III.11) peut s'écrire en notation matricielle :

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix}, \tag{III.12}$$

où :

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix}, \tag{III.13}$$

$H_{ij}$ et $S_{ij}$ sont les matrices de transfert $H$ et de recouvrement $S$ respectivement, $i, j \in A, B$.
Le calcul de l'énergie de dispersion du graphène exige la diagonalisation de la matrice $H_{ij}$, dont les éléments sont définis par :

$$H_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{R_A, R'_A}^{N} \exp^{-ik(R_A - R'_A)} \int d^3r \chi^*(r - R_A) H \chi(r - R'_A). \tag{III.14}$$

Dans le graphène, tous les premiers proches voisins des atomes du sous réseau A sont les atomes de type B. Et comme seuls les premiers proches voisins sont considérés, on admet que $R_A = R'_A$ d'où :

$$H_{AA} = E_0, \tag{III.15}$$

avec $E_0$ est l'énergie de l'état $p_z$. De plus, le sous réseau A est équivalent au sous réseau B, donc :

$$H_{AA} = H_{BB} = E_0. \tag{III.16}$$

Dans l'approximation par premiers proches voisins, $E_0 = 0$ [88]. Donc on obtient :

$$H_{AA} = H_{BB} = 0. \tag{III.17}$$

Le terme $H_{AB}$ est défini par :

$$H_{AB} = \frac{1}{N}\sum_{R_A}^{N}\sum_{R_B}^{N} \exp^{-ik(R_A - R_B)} \int d^3r \chi^*(r - R_A) H \chi(r - R_B). \tag{III.18}$$

Chaque atome B a trois premiers proches voisins du sous réseau d'atomes A, donc la différence $R_A - R_B$ correspond au trois vecteurs $\delta_l$ (voir les équations III.2, III.3 et III.4), avec $l = 1, 2, 3$ (voir figure III.2).
L'expression de $H_{AB}$ devient :

$$H_{AB} = \frac{1}{N}\sum_{R_B}^{N}\sum_{\delta_l} \exp^{-ik\delta_l} \int d^3r \chi^*(r - \delta_l) H \chi(r), \tag{III.19}$$

$$\int d^3r \chi^*(r - \delta_l) H \chi(r) = -t, \tag{III.20}$$

avec $t$ est le paramètre de saut entre les premiers proches voisins. On obtient donc :

$$H_{AB} = -t\sum_{\delta_l} \exp^{-ik\delta_l} \tag{III.21}$$

$$= -tf(k), \tag{III.22}$$

$f(k)$ représente un facteur géométrique, calculer à partir des vecteurs $\delta_1$, $\delta_2$ et $\delta_3$ :

$$f(k) = \sqrt{1 + 4\cos^2(k_x \frac{\sqrt{3}a}{2}) + 4\cos(k_x \frac{\sqrt{3}a}{2})\cos(k_y \frac{3a}{2})}. \tag{III.23}$$

Alors, on obtient :

$$H_{AB} = H^*_{BA} = -tf^*(k). \tag{III.24}$$

Les éléments de la matrice $S_{ij}$ peuvent être calculés en effectuant le même calcul utilisé pour $H_{ij}$. On trouve donc :

$$H = \begin{pmatrix} 0 & -tf(k) \\ -tf^*(k) & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{III.25}$$

Pour calculer la valeur propre $E$ ; on doit résoudre l'équation :

$$\det(H - ES) = 0. \tag{III.26}$$

Finalement, on trouve la relation de dispersion d'une monocouche de graphène :

$$E = \pm t|f(k)|. \tag{III.27}$$

La structure de bande du graphène (III.4) peut être représentée à l'aide de la relation de dispersion (III.27) :

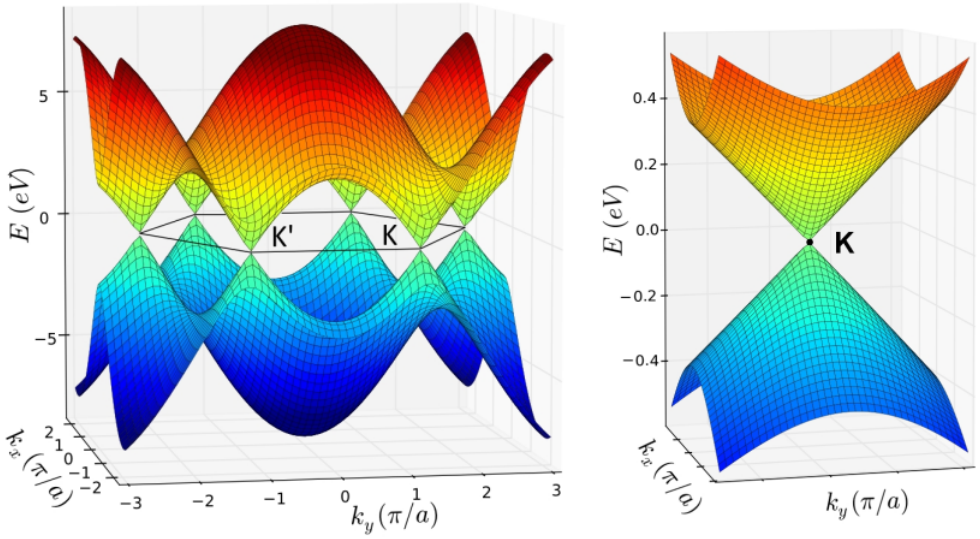



FIGURE III.4 – (Gauche) La structure de bande du graphène. (Droite) Agrandissement au point K [90].

On remarque que la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) se touchent en six points qui sont les points $K$ et $K'$ de la zone de Brillouin formant des cônes de Dirac [8]. De plus, Autour de ces points, la relation de dispersion est linéaire (éq.III.27). Donc, on déduit que le graphène est un semi-métal ou semiconducteur à gap nul [6].
Les porteurs de charge au voisinage du niveau de Fermi (trous et électrons) ont une masse nulle. Ils se comportent comme des particules relativistes (porteurs de Dirac) [86]. Si on effectue un développement au premier ordre de l'expression de l'énergie autour des points $K$ et $K'$ tel que : $k = K + \delta k$, la relation de dispersion (III.27) va se transformer en :

$$E(k) = \pm \nu_F |\delta k|, \tag{III.28}$$

avec $|\delta k|$ est le vecteur d'onde mesuré par rapport au point de Dirac et $\nu_F$ est la vitesse de Fermi donnée par :

$$\nu_F = \frac{3d}{2}\frac{t'}{\hbar} = 10^6 m/s. \tag{III.29}$$

En effet, malgré la faible densité de porteurs près du niveau de Fermi, leur nature relativiste entraîne une quantification de la conductivité. Ceci nous explique pourquoi ce matériau garde toujours un minimum de conductivité [10]. En plus, l'application d'un champs magnétique perpendiculairement au plan du graphène conduit à la formation des niveaux de Landau (figure III.5) qui entraînent un effet Hall quantique [5].

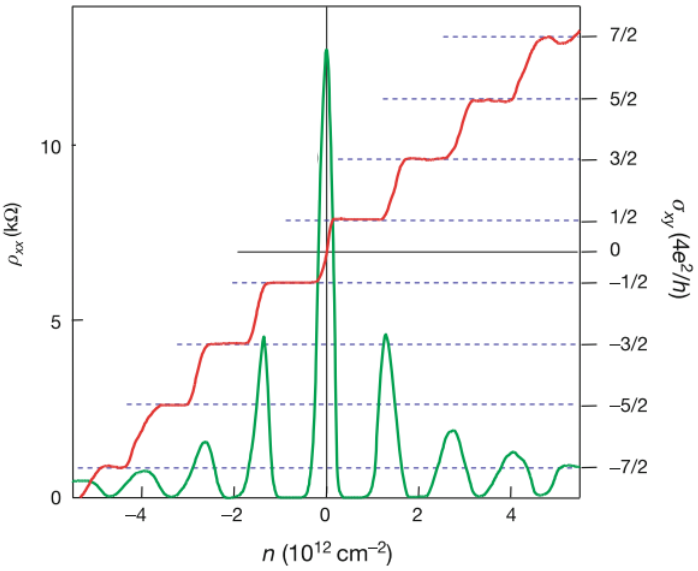



FIGURE III.5 – Observation expérimentale de l'effet Hall quantique inhabituel dans le graphène. (ligne rouge) la conductivité de Hall $\sigma_{xy}$ et (ligne verte) la résistivité longitudinale $\rho_{xx}$ du graphène en fonction de la densité de porteurs [4].

## III.1.3 Propriétés optiques et transport

### III.1.3.1 Propriétés optiques, excitoniques

Grâce à son épaisseur atomique, le graphène présente une transparence très élevée de 97.7%. L'opacité du graphène est définie par une constante fondamentale, dite la constante de la structure fine donnée par [91] :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \tag{III.30}$$

où $c$ représente la vitesse de la lumière dans le vide, $e$ est la charge électronique et $\hbar$ est la constante de Plank.
Ce matériau transparent (figure III.6) n'absorbe que $(1-T) \approx \pi\alpha = 2,3\%$ de la lumière visible dû à sa structure électronique unique, caractérisée par une conductivité $\sigma$ non nulle au voisinage du niveau de Fermi [92]. $T$ représente la transmittance du graphène définie par :

$$T \equiv (1 + \frac{2\pi\sigma}{C})^{-2} = (1 + \frac{1}{2}\pi\alpha)^{-2}. \tag{III.31}$$

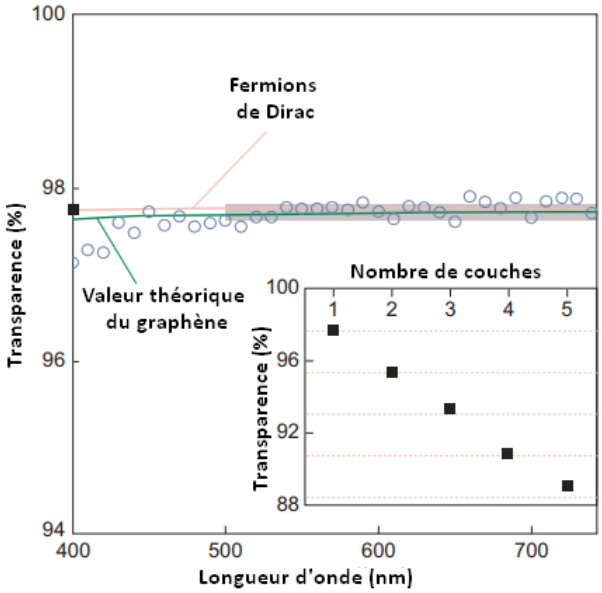



FIGURE III.6 – Transparence d'une monocouche de graphène en fonction de la longueur d'onde. Inséré : Transparence en fonction du nombre de couches du graphène. [92].

La mesure expérimentale du spectre d'absorption a montré que le coefficient d'absorption d'une monocouche de graphène est supérieur à celui de certains semi-conducteurs tels que l'arséniure de gallium (GaAs) ou le germanium (Ge) [7]. Les propriétés magnéto-optiques des multicouches de graphène ont été théoriquement étudiées par M. Koshino [93]. Il a été montré que l'absorption peut être calculée pour la monocouche, la bi-couches du graphène ou encore pour plusieurs couches (inséré III.6), afin de manipuler la transparence en fonction du nombre de couches. Les résultats théoriques et expérimentaux ont confirmé que la manipulation de l'épaisseur du graphène présente des propriétés optiques intéressantes. Selon la réfraction et l'interférence de la lumière, la monocouche du graphène est transparente, pourtant le graphène avec plusieurs couches présente des couleurs et des contrastes différents qui peuvent être utilisés pour distinguer le nombre de couches de ce matériau. Grâce à la transparence combinée avec la haute conductivité, le graphène présente une membrane conductrice transparente très compétitive qui pourrait remplacer de nombreuses membranes traditionnelles, telles que l'oxyde d'étain-indium et l'oxyde d'étain dopé au fluor. L'utilisation du graphène dans ce domaine pourrait résoudre le problème de la fragilité, de la pollution de l'environnement et des ressources limitées en indium. Une membrane à base de graphène pourrait être parfaite pour les cellules photovoltaïques [94].

### III.1.3.2 Propriété de photoluminescence

Le graphène bidimensionnel à été largement étudié pour ses propriétés intéressantes dans de nombreux cas uniques et ses potentiels d'application. Bien que beaucoup d'efforts aient été concentrés sur les caractéristiques électroniques du graphène 2D à une ou à quelques couches, leurs propriétés optiques, y compris en particulier la photoluminescence, ont attiré de plus en plus l'attention récente. Il est maintenant largement reconnu que les matériaux à base de graphène pourraient être photoluminescents sur

la région spectrale visible, s'étendant dans le proche IR, bien que mécaniquement diverses émissions observées expérimentalement puissent avoir des origines différentes. Une feuille de graphène monocouche "parfaite" (celle trouvée dans les simulations informatiques) ou presque parfaite n'est pas photoluminescente puisqu'elle ne possède pas de bande interdite électronique. Par conséquent, la création de bandes interdites d'énergie a été une stratégie populaire pour créer des émissions de fluorescence dans le graphène. 7 Il existe évidemment de nombreuses façons différentes pour créer ou induire les bandes interdites, telles que le découpage de feuilles de graphène en petits morceaux (ou la production directe des morceaux), la manipulation du réseau électronique pour former des "îlots" $sp^2$ dans une feuille de graphène (III.7), bien que la plupart d'entre eux soient également associés à des défauts structurels. En fait, on peut soutenir que la formation d'îlots est en elle-même le résultat de défauts spécifiquement conçus dans la feuille de graphène (III.7). En gros, la création de la photoluminescence nécessite la modification morphologique et chimique du matériau lui-même, ce qui induit la création de nouveaux nanomatériaux avec des propriétés de photoluminescence [95].

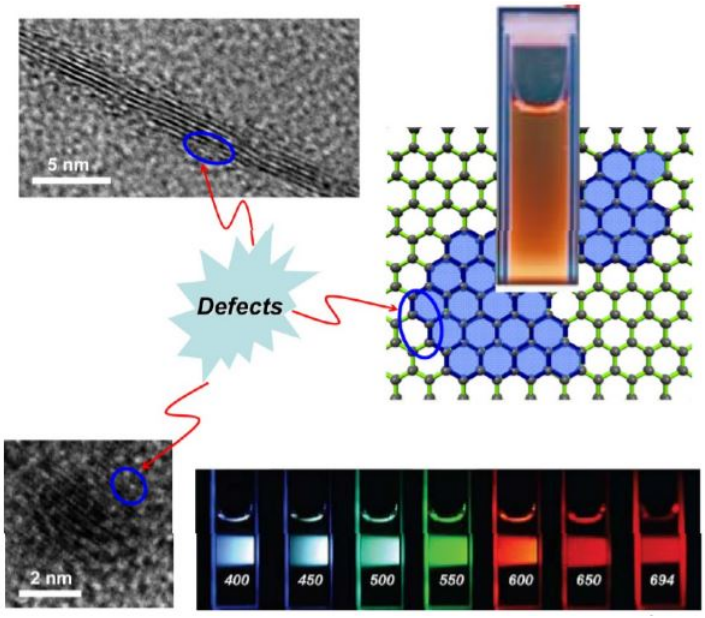



FIGURE III.7 – En haut : (à droite) îlots $sp^2$ isolés dans une feuille de graphène et fluorescence de la bande interdite en solution, (à gauche) graphène multicouche. En bas : (à gauche) nanoparticule de carbone avec des défauts de surface, (à droite) variations de couleur d'émission des "îlots" $sp^2$ [95].

### III.1.3.3 Propriété de transport

L'étude du transport électronique est un sujet qui s'intéresse à la description de la réponse d'électrons interagissant à la fois avec le réseau cristallin et avec eux-mêmes, à l'application d'un champ électrique, thermique ou encore magnétique. Dans cette partie, nous allons étudier le régime du transport balistique pour qu'on puisse comprendre le transport dans le graphène [89, 96].

#### III.1.3.3.1 Transport balistique et Modèle de Landauer Büttiker

Les conducteurs macroscopiques obéissent à la loi d'Ohm : la conductance $G$ d'un système est directement liée aux dimensions de ce système. Dans le cas d'un système bidimensionnel de largeur $W$ et de longueur $L$, la conductance s'écrit :

$$G = \sigma \frac{W}{L}, \tag{III.32}$$

avec la conductivité $\sigma = ne\mu$, $n$ est la densité des porteur de charge et $\mu$ est la mobilité. Un conducteur balistique est un conducteur où les électrons ne subissent pas des chocs avec les défauts présents dans l'échantillon, c.-à-d, lorsque le libre parcours moyen $l_e$, qui représente la distance entre deux défauts, est supérieur à la longueur $L$ de l'échantillon ($l_e >> L$). Le modèle de Landauer décrit le courant circulant dans un conducteur en termes de probabilité de transmission et permet d'expliquer la valeur de conductance non nulle observée expérimentalement dans les conducteurs balistiques. Cette conductance provient de l'interface entre le conducteur et les électrodes fournissant un courant électrique. Pour les électrodes de taille macroscopique, le courant est porté par une infinité de modes transverses, mais dans un conducteur mésoscopique, seulement un nombre limité de sous bandes peuvent porter ce courant [89].
Pour calculer la formule de Landauer, on va considérer un conducteur balistique unidimensionnel de longueur $L$ reliant deux réservoirs (des électrodes amenant le courant). Les électrodes sont "parfaites", c.-à-d. qu'on considère qu'il n'y a pas de réflexion des électrons allant du système vers les réservoirs. Ceci a pour conséquence que tous les électrons du vecteur d'onde $+k(-k)$ proviennent uniquement du réservoir de gauche (droite) et ces états se dépeuplent uniquement dans le réservoir de droite (gauche) (III.8). L'application d'un potentiel $\mu_1(\mu_2)$ sur l'électrode gauche (droite) va donc induire une modification du quasi niveau de Fermi des électrons de vecteur d'onde positif (négatif).
Afin de calculer le courant circulant dans un conducteur mésoscopique balistique, il faut commencer par calculer le courant qui peut être porté par un seul mode transverse. Considérons un mode transverse $j$ dont le nombre d'états $+k$ occupés, dépend de la distribution de Fermi-Dirac $f_j^+(E)$, le courant porté est défini par :

$$I_j = \frac{e}{L} \sum_k v f_j^+(E_j) = \frac{e}{L\hbar} \sum_k \frac{\partial E}{\partial k} f_j^+(E_j), \tag{III.33}$$

$$\sum_k \to 2 \times \frac{L}{2\pi} \int dk, \tag{III.34}$$

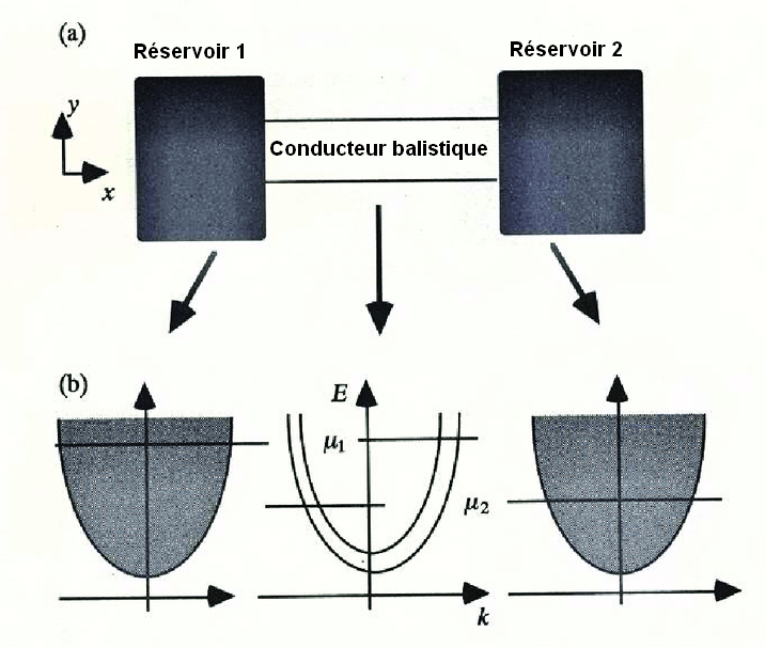



FIGURE III.8 – En haut : (a) Schéma d'un conducteur balistique connecté à deux réservoirs, (b) structure de bande électronique pour les réservoirs dont la densité d'état est continue, pourtant pour le conducteur, elle est discrète (seulement 2 bandes). Le potentiel $\mu_1(\mu_2)$ est appliqué au réservoirs de droite (gauche)[89].

Le facteur 2 est pour la dégénérescence de spin, on obtient donc :

$$I_j = \frac{2e}{h}\int_{E_j}^{\infty} f_j^+(E_j)dE_j, \tag{III.35}$$

Pour un transport à plusieurs sous bandes, le nombre de sous bandes participant au transport à l'énergie $E$ est défini par :

$$M(E) = \sum_k H(E - E_p), \tag{III.36}$$

avec $H$ est la fonction de Heaviside et $E_p$ est l'énergie de coupure d'une bande $p$ [96]. L'expression III.35 devient :

$$I = \sum_j I_j = \frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E)^+ M(E)dE. \tag{III.37}$$

Le conducteur étant soumis à une différence de potentiel $\mu_1 - \mu_2$, seuls les états +k compris entre $\mu_1$ et $\mu_2$ participent au transport. On obtient l'expression de la conductance :

$$I = \frac{2e^2}{h}M\frac{\mu_1 - \mu_2}{e} \Rightarrow G = \frac{2e^2}{h}M, \tag{III.38}$$

On constate que la conductance est égale au nombre des modes transverses multiplié par le quantum de conductance :

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \tag{III.39}$$

En généralisant ce formalisme, un coefficient de transmission $T$ s'est introduit dans le calcul. Ce coefficient correspond à la probabilité qu'un électron pénétrant par le réservoir de gauche à d'être transmis jusqu'au réservoir de droite.

$$G = \frac{2e^2}{h} MT \Rightarrow G = \frac{2e^2}{h} T_n. \tag{III.40}$$

La probabilité de transmission totale $T_n$ est donnée par les modes purement évanescents :

$$T_n = \left| \frac{1}{\cosh(q_n L)} \right|^2, \tag{III.41}$$

avec $q_n = \pi(n + 1/2)/W$ est le moment transversal.

#### III.1.3.3.2 Transport dans le graphène pur

Si on considère un échantillon de graphène sans désordre, de longueur $L$ et de largeur $W$, relié à deux réservoirs constitués de graphène dopé au potentiel $V$. L'expression de la conductivité selon l'approche de Landauer est [96] :

$$\sigma = \frac{L}{W} \frac{g_s g_v e^2}{h} \sum_{n=0}^{\infty} T_n, \tag{III.42}$$

La conductivité ne peut compter que sur le rapport $L/W$. Le fait remarquable est que pour $W >> L$, la sommation dans l'équation III.42 converge vers une valeur finie, la valeur universelle donnant la conductivité minimale balistique est :

$$\sigma = \frac{4e^2}{h} \sum \frac{L}{W \cosh[\pi(n + 1/2)L/W]} \rightarrow \frac{4e^2}{\pi h} \tag{III.43}$$

avec $g_s$ les dégénérescences de spin (égales à 2 pour le graphène), $g_v$ les dégénérescences de vallée (égales à 2 pour le graphène) et $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ le quantum de conductance.

Comme résultat, le graphène est un matériau dont les électrons sont des fermions de Dirac. En effet, malgré une densité de porteurs de charge très faible, la nature relativiste des porteurs dans ce matériau entraîne une quantification de la conductivité, ceci nous explique pourquoi le graphène garde toujours un minimum de conductivité [89].

## III.2 Dérivées du graphène

Malgré toutes les propriétés exceptionnelles que possède le graphène, sa semi-métallicité ainsi que sa faible absorption de lumière représentent des obstacles qui

empêchent son utilisation dans plusieurs applications. La modification chimique représente l'une des solutions favorables pour dépasser les inconvénients du graphène. Par conséquence, de nouveaux matériaux bidimensionnels dérivés du graphène ont été synthétisés, tels que le graphène hydrogéné (graphane), le graphène fluoré (fluorographène), le graphène oxydé (oxyde de graphène) et le graphène introduit par des chaînes acétyléniques (graphyne et graphdiyne). De plus, la réduction de la dimensionnalité du graphène 2D a été également adoptée afin de créer de nouveaux dérivés de dimensionnalité inférieure tels que les nanorubans et les boîtes quantiques. Dans cette partie, seuls le graphane, l'oxyde de graphène et les nanorubans zigzag et fauteuil seront rapportés.

### III.2.1 Graphène hydrogéné (graphane)

Le graphène hydrogéné ou graphane est une structure cristalline bidimensionnelle obtenue à travers l'hydrogénation complète d'un feuillet de graphène [97]. En effet, chaque atome de carbone de la monocouche de graphène est lié de manière covalente à un atome d'hydrogène en formant des liaisons C-H. Ces liaisons ne peuvent exister que si les atomes de carbone dans le graphène modifient leur hybridation $sp^2$ vers une hybridation $sp^3$. Par conséquent, les propriétés structurales et électroniques du graphène seront modifiées, donnant naissance à des nouvelles caractéristiques intrinsèques aux graphane. L'adsorption chimique de l'hydrogène des deux côtés du graphène peut être effectuée de quatre manières différentes, donnant naissance aux configurations les plus connues : "chaise", "bateau", "zigzag" et "fauteuil" [13].

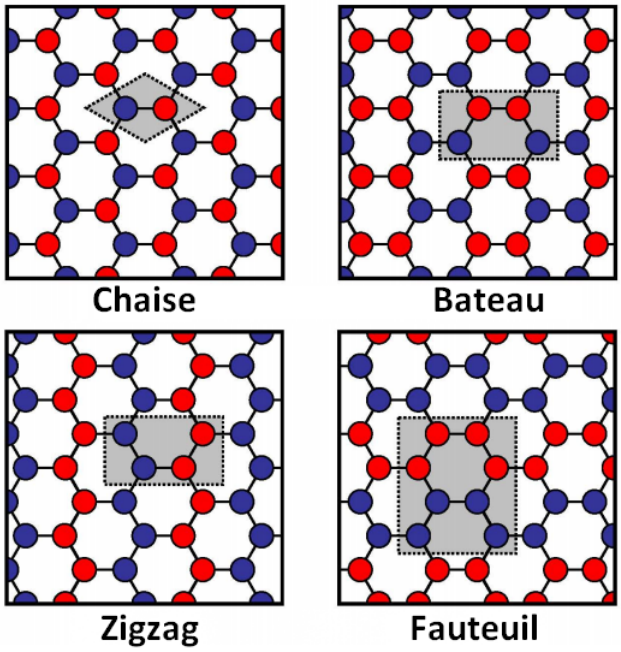



FIGURE III.9 – Représentation des quatre configurations de graphane. Les atomes bleu et rouge indiquent l'adsorption de H au-dessus et au-dessous de la couche de graphène respectivement [98].

L'étude théorique et expérimentale du graphane a révélé certaines propriétés structurales, électroniques et optiques intéressantes. Concernant la structure cristalline, le graphane ressemble beaucoup plus à la structure du diamant que le graphène, puisque

l'hybridation des atomes de carbone dans cette structure est la même que dans le diamant. De plus, la longueur de la liaison C-C pour les configurations de graphane (1.52Å) est similaire à celle du diamant (1.53Å).

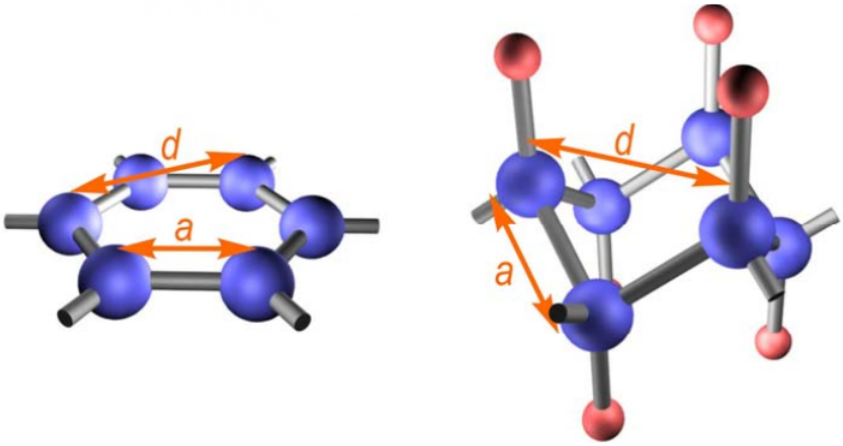



FIGURE III.10 – Représentation schématique de la structure cristalline du graphène (gauche) et du graphane (droite). Les atomes de carbone (hydrogène) sont représentés par des sphères en bleu (rouge). $a$ et $d$ représentent les distances entre premiers et deuxièmes proches voisins respectivement [97].

La longueur de la liaison C-H est d'environ 1.10Å. La formation de cette liaison est responsable de la structure non planaire du graphane (figure III.10) à cause du passage de l'hybridation $sp^2$ vers $sp^3$ [98].

| | Chaise | Bateau | Zigzag | Fauteuil |
|---|---|---|---|---|
| $E_f$ (eV) | -0.097 | -0.046 | -0.071 | -0.033 |
| $E_g^{GGA}$ (eV) | 3.70 | 3.61 | 3.58 | 3.61 |
| $E_g^{GW}$ (eV) | 6.05 | 4.58 | 5.30 | 4.65 |

TABLEAU III.1 – L'énergie de liaison $E_b$ et formation $E_f$ et L'énergie de gap $E_g$ GGA et GW pour les quatre configurations du graphane [99].

Dans le tableau (III.1), une étude de stabilité en fonction des quatre configurations de graphane est représentée. Il a été montré que la structure du graphane chaise est la plus stable, elle possède une énergie de formation très petite par rapport aux autres configurations. De plus, le graphane zigzag est plus stable que les configurations bateau et fauteuil [99].

Le graphane est un matériau semi-conducteur avec un gap direct (figure III.11-a). La valeur du gap calculée à l'aide de la DFT-GGA est d'environ 3.70 eV pour la structure la plus stable, notamment le graphane chaise (tableau III.1). Une précision encore plus grande sur l'énergie de gap électronique peut être obtenue tenant en compte les corrélations électroniques à travers l'approximation GW. Ces interactions à plusieurs corps augmentent l'énergie de gap du graphane d'environ 6.05 eV pour la configuration chaise. Les résultats des calculs GGA et GW indiqués sur le tableau (III.1) montrent la variation de l'énergie de gap en fonction des configurations. Il a été indiqué que

l'énergie de gap est plus ou moins indépendante de la configuration [97].

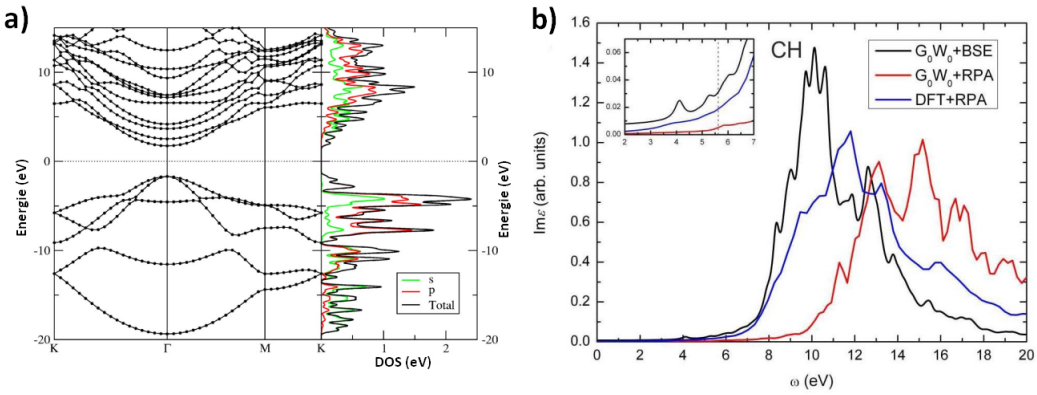



FIGURE III.11 – (a) Structure de bande (gauche) et densité d'états (droite) du graphane chaise [100]. (b) Spectre d'absorption du graphane [98].

Concernant les propriétés excitoniques du graphane, il a été montré que l'énergie de liaison de l'exciton calculée à travers la méthode GW+BSE est de 1.6 eV. La figure (III.11-b) illustre le spectre d'absorption (partie imaginaire de la fonction diélectrique) calculée en absence et en présence de l'interaction électron-trou.

### III.2.2 Graphène oxydé (oxyde de graphène)

L'oxyde de graphène (GO) est un matériau bidimensionnel obtenu à travers la fonctionnalisation de la surface du feuillet de graphène avec des groupes fonctionnels contenant l'atome de l'oxygène, tels que les groupes hydroxyle (-OH), carbonyle (C=O) et carboxyle (-COOH) (figure III.12) [101].

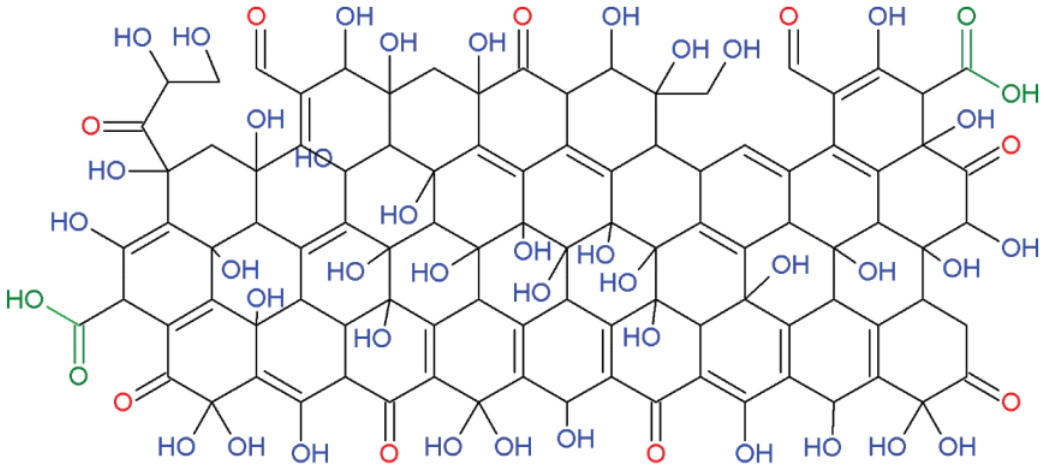


FIGURE III.12 – Représentation de la structure du graphène oxydé avec différents groupes fonctionnels : Hydroxyle (bleu), carbonyle (rouge) et carboxyle (vert) [102].

Le graphène oxydé est connu depuis longtemps, il a été réalisé expérimentalement avant l'isolation d'une monocouche de graphène. Son équivalent tridimensionnel est appelé oxyde de graphite. Ce dernier a attiré beaucoup d'intérêt depuis sa première synthétisation en 1855 par Brodie [103], dans le cadre des recherches visant à isoler une monocouche de graphène. L'oxyde de graphite a été ensuite exfoliée chimiquement en couches individuelles appelées oxyde de graphène. La réduction compléte du graphène oxydé (enlever complétement les atomes O) induit la fabrication du graphène [104].
L'oxyde de graphène possède une très faible conductivité électrique en raison de la rupture du système de liaison $sp^2$. La structure moléculaire a montré que les groupes (-OH) se trouvent sur les atomes C hybridés $sp^3$. Pourtant, les groupes (C=O) et (-COOH) s'attachent au carbones hybridés $sp^2$. Cela explique la nature hydrophile du graphène oxydé qui lui permet d'être facilement exfolié en solution aqueuse [14].
Les propriétés du graphène oxydé paraissent très prometteuses pour les applications de l'électronique et de la récupération d'énergie. Par exemple, l'énergie de gap dans le graphène complètement oxydé est d'environ 3 eV. Cette valeur dépend fortement de la qualité d'oxygène O dans le matériau, et elle peut être manipuler à travers la réduction chimique du matériaux [102].

### III.2.3 Nanorubans de graphène

Les nanorubans de graphène sont des nanomatériaux unidimensionnels obtenus en découpant une monocouche de graphène suivant une direction particulière. Ils ont été découverts par Mitsutaka Fujita [105], tout en examinant la taille nanométrique et les effets de bord du graphène. Ces structures ont été étudiées expérimentalement et théoriquement, en particulier pour leur nature quasi unidimensionnelle et leurs propriétés électroniques uniques [15], qui ont ouvert la voie vers plusieurs applications potentielles.

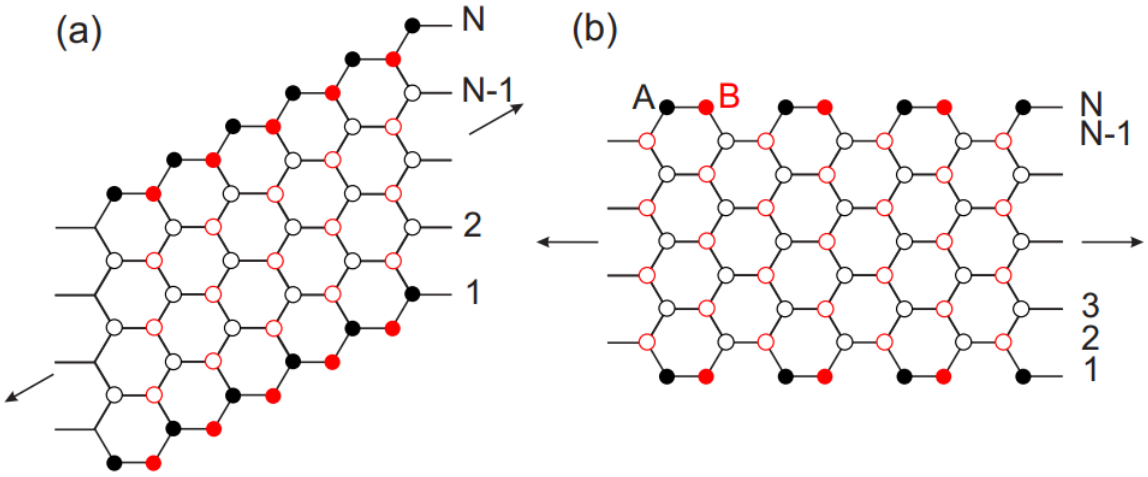



FIGURE III.13 – Représentation de la structure cristalline des nanorubans de graphène. Nanoruban (a) zigzag et (b) fauteuil. N définit la largeur du ruban [106].

La structure de bande des nanorubans est très sensible à la géométrie des bords ainsi que la largeur du ruban. Il existe deux types de rubans selon la configuration des bords (figure III.13) "Fauteuil" et "Zigzag". La différence d'orientation de ces deux

configurations dans le plan du graphene est de 30° [8]. Les calculs théoriques ont montré que les nanorubans sont caractérisés par un fort confinement quantique des porteurs de charge dans une dimension. De plus, ils ont indiqué la présence des états de bord localisés avec des énergies proches du niveau de Fermi pour les structures zigzag (figure III.15). En revanche, les états de bord sont absents pour les rubans fauteuil (figure III.14) [105].

Pour les nanorubans type zigzag, comme il est montré dans la figure (III.13-a), les bords sont formés des atomes de sous-réseau A ou B. La largeur du ruban est définie en terme de nombre de chaines zigzag $N_{zz}$ par l'expression suivante [96] :

$$W_{zz} = (N_{zz} - 1)\frac{3}{2}a. \tag{III.44}$$

La structure de bande électronique des nanorubans type zigzag ne peut pas être entièrement dérivée d'une projection directe de la structure de bande du graphène. Le nanoruban zigzag contient des états localisés qui se développent à énergie nulle. Ces états ne sont pas liés au confinement électronique.
La structure de bande des nanorubans zigzag est étudiée en utilisant l'hamiltonien de Dirac autour des points $K$ et $K'$ de la zone de Brillouin. L'expression de l'énergie propre :

$$\epsilon = \pm\hbar v_F\sqrt{k_y^2 + z^2}. \tag{III.45}$$

D'après la figure (III.15) obtenue en utilisant l'approche des liaisons fortes, on remarque que les BV et BC se rencontrent en $k = \pi$. Les bandes deviennent de plus en plus plates avec l'augmentation de la largeur du ruban. La bande de valence et la bande de conduction ne forment pas les cônes de Dirac. Donc, on dit que les nanorubans type zigzag sont métalliques quelques soient leurs largeurs.

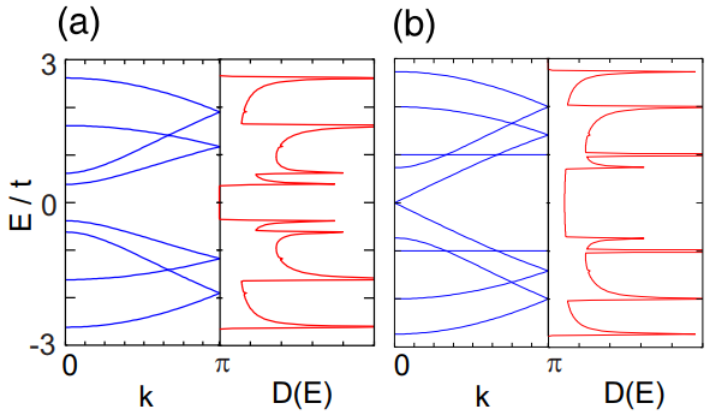
Dans la structure cristallographique du nanoruban fauteuil, les bords sont formés des atomes de sous-réseau A et des atomes de sous-réseau B par alternance. La largeur du ruban est définie en terme des lignes dimères $N_{ac}$ par l'expression suivante [96] :

$$W_{ac} = (N_{ac} - 1)\frac{\sqrt{3}}{2}a \tag{III.46}$$

La structure de bande d'un nanoruban aux bords armchair est constituée, comme celle de graphène, des deux sous-réseaux d'atomes A et B.
L'expression de l'énergie propre est donnée par :

$$\varepsilon = \pm\hbar v_F\sqrt{k_x^2 + k_n^2} \tag{III.47}$$

On constate que pour les nanorubans armchair, il n'existe pas des états de bords à énergie nulle. En utilisant l'expression (III.47), on étudie l'énergie du système au voisinage de $k_x = 0$. L'écart d'énergie dépend de la largeur des rubans selon trois familles $N_{ac} = 3m, 3m + 1 \text{ou} 3m + 2$ où $m$ est un entier. Lorsque la largeur du ruban est égale à $3m + 2$, sa structure ressemble aux cônes de Dirac au voisinage de point $K$ de la zone de Brillouin. Lorsque la largeur est égale à $3m$ ou $3m + 1$, le gap s'ouvre au point $K$ de la zone de Brillouin.
Le gap du ruban fauteuil est inversement proportionnel à la largeur (figure III.14).




(c)

| Energie de gap (eV) | Largeur |
|---|---|
| 0.7 | 2 - 3 |
| 1.1 - 1.4 | 1 - 2 |

FIGURE III.14 – Structure de bande et densité d'états des nanorubans fauteuil de largeur (a) N=4 et (b) N=5. (c) L'énergie de gap en fonction de la largeur des nanorubans fauteuil calculées par méthode DFT [106].

La figure (III.14) ainsi que le tableau accompagné, montrent que le gap du nanoruban fauteuil dépend fortement de sa largeur. On peut expliquer cela comme si la réduction de la dimensionnalité a augmenté le confinement des électrons dans le cristal, ce qui implique l'ouverture d'un gap.

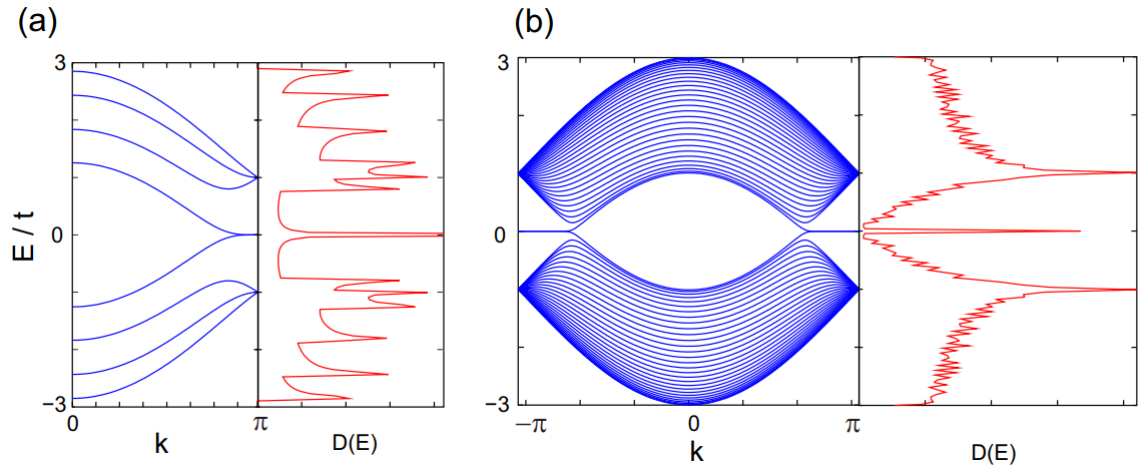



FIGURE III.15 – Structure de bande et densité d'états des nanorubans zigzag de largeur (a) N=4 et (b) N=10 [106].

Pour les nanorubans zigzag (figure III.15), les bandes deviennent de plus en plus plates au voisinage des points $K$ et $K'$ avec l'augmentation de la largeur du ruban. La bande de valence et la bande de conduction ne forment plus des cônes. Par conséquent, le matériau présente toujours un comportement métallique quelques soit sa largeur [105].

L'étude des propriétés excitoniques des nanorubans fauteuil et zigzag à travers la méthode GW+BSE a été effectuée afin d'examiner le comportement électronique et optique de ces matériaux en présence des interactions électron-électron (e-e) et électron-trou (e-h) [17, 18]. Pour les nanorubans fauteuil, la correction de la quasiparticule via GW a augmenté le gap LDA d'une façon très remarquable. Pour N=8, le gap LDA

qui vaut 0.28 eV, a augmenté vers 1.00 eV en utilisant l'approximation GW [17]. De plus, l'inclusion des effets excitoniques modifie considérablement la position du pic et l'intensité d'absorption trouvés en absence de l'interaction (e-h) (figure III.16-a), donnant lieu à des états excitoniques individuels avec une énergie de liaison de 0.58 eV pour N=8 [17].

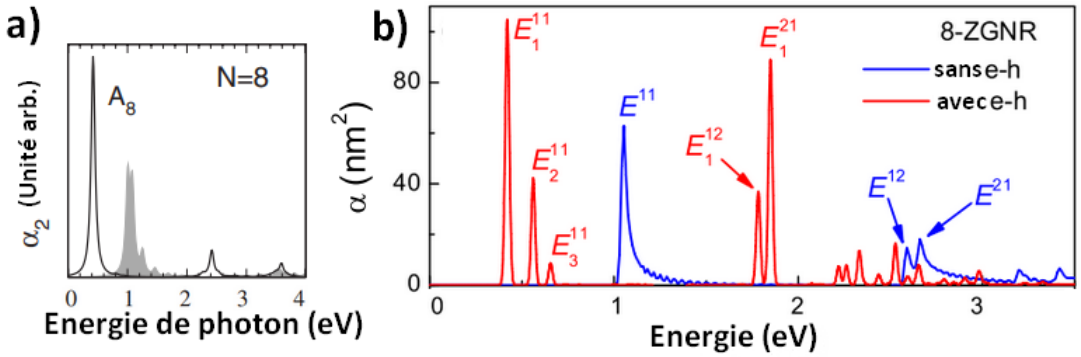



FIGURE III.16 – Spectres d'absorption en absence et en présence de l'interaction e-h pour (a) un nanoruban fauteuil et (b) un nanoruban zigzag de largeurs N=8. La zone en gris représente l'absorption en absence de l'interaction e-h [17, 18].

Les nanorubans zigzag présentent le même comportement excitonique trouvé pour les nanorubans fauteuil. La correction GW augmente l'énergie de gap de 0.34 eV à 1.10 eV pour N=8 [18]. L'énergie de liaison du premier exciton est de 0.43 et 0.50 eV pour N=8 et N=6 respectivement (figure III.16-b). Les résultats trouvés pour le nanoruban N=6 sont améliorées par rapport à N=8. Ceci est dû à l'effet du confinement quantique.

## III.3 Boîtes quantiques de graphène

Les BQ représentent des structures minuscules qui se sont récemment ajoutées à la famille des nanocristaux et ont attiré un intérêt considérable en raison de leurs caractéristiques fascinantes, permettant leur utilisation dans plusieurs applications potentielles, comme les dispositifs de stockage, les émetteurs de lumière et les dispositifs de communication. Les BQ offrent des propriétés optoélectroniques uniques grâce à la présence de l'effet du confinement quantique des porteurs de charge. Ceci représente leur particularité par rapport à d'autres nanomatériaux de dimensionnalité plus grande. Dans cette partie, nous allons présenter le progrès de ces nanostructures, décrivant ainsi leurs propriétés intéressantes et leur usage dans différentes applications.

### III.3.1 Généralités sur les boîtes quantiques

#### III.3.1.1 Évolution des boîtes quantiques

Les BQ représentent des structures semi-conductrices de taille nanométrique, dans lesquelles les porteurs de charge libres sont confinés dans une petite région suivant les trois directions de l'espace. La taille de la région est inférieure à la longueur d'onde des électrons, donc les états électroniques sont quantifiés en niveaux d'énergie discrets. La

figure III.17 montre l'évolution de la densité d'états D(E) en fonction de la réduction de la dimensionnalité des matériaux. Lorsque cette dernière diminue, la densité d'états D(E) devient de plus en plus moins continue jusqu'à ce qu'elle devient discrète, ce qui est le cas des BQ zéro-dimensionnelle, dont la densité ressemble à la fonction $\delta$ [107]. En raison du confinement quantique présent dans les BQ, ces dernières sont vues comme des atomes artificiels avec des propriétés étonnantes. En plus, le fait que l'énergie de gap et la photoluminescence dépendent fortement de la taille de ces nanocristaux, permet leur utilisation dans des applications potentielle de l'optoélectronique [108].

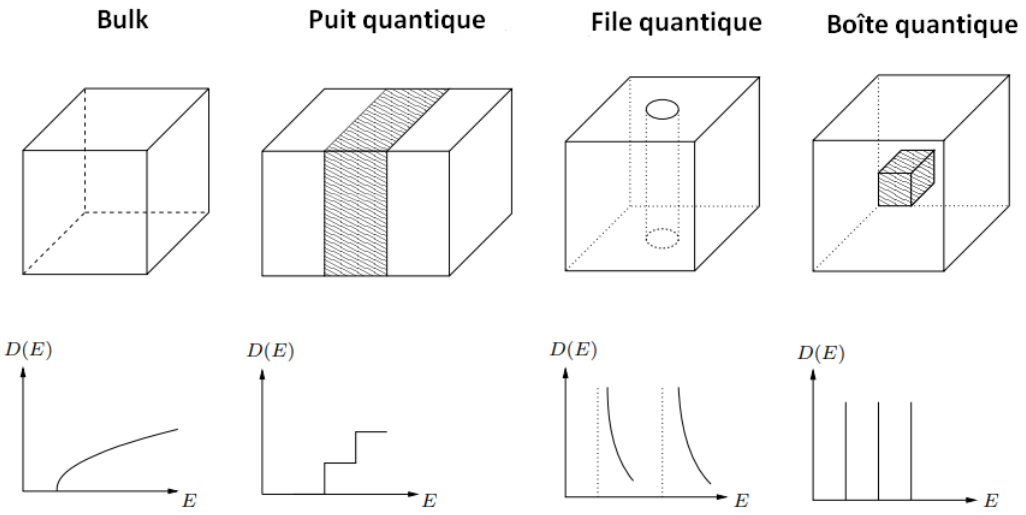



FIGURE III.17 – Représentation schématique de l'effet de la réduction de la dimensionnalité sur la densité électronique des états [107].

Au début des années 1980, les BQ sont apparues comme un sujet de recherche académique qui s'est emparé d'énormes intérêts scientifiques et industriels, surtout après la révolution technologique réalisée par les puits quantiques. C'était en 1981 que le physicien russe Alexey Ekimov a découvert des nanocristaux semi-conducteurs dans une matrice vitreuse [109]. Son travail a révélé l'effet du confinement quantique des porteurs de charge sur le comportement optique de ces nanostructures zéro-dimensionnelles connues aujourd'hui sous le nom des "Boîtes Quantiques" [110]. En 1983, Louis Brus a réussi l'identification des nanocristallites CdS dans une solution colloïdale [111], montrant ainsi que les propriétés optoélectroniques des BQ dépendent fortement de la variation de leurs tailles [112]. Dés lors, les boîtes quantiques ont connu une évolution très rapide et sont devenues l'objet principal des recherches scientifiques fondamentales en tant que système 0D. A l'époque, plusieurs calculs théoriques ont été publiés dans ce contexte [113]. Portant, leur comparaison aux résultats expérimentaux n'était pas possible puisque la fabrication des BQ avec des propriétés reproductibles a représenté un vrai obstacle. Ceci ressemblait à une tentative non réussie de confirmer la théorie émergente du confinement quantique tridimensionnel à travers des résultats expérimentaux fiables. Plus tard, la spectroscopie optique a été employée avec succès en tant que outil expérimental efficace pour étudier et analyser le comportement électronique des BQ [113]. Les BQSC ont été largement exploitée dans plusieurs applications comme les cellules photovoltaïques, les photodiodes, les ordinateurs quantiques, les dispositifs de stockage, les nanobatteries et d'autres applications intéressantes. Cependant, il a été

difficile de les utiliser dans les dispositifs nanomédicaux puisqu'elles comportent des éléments toxiques, comme le cadmium Cd, qui peuvent affecter négativement la santé des être-humains [114]. Les BQ à base de graphène (BQG) ont représenté une alternative prometteuse grâce à leur faible cytotoxicité. Depuis leur synthétisation en 2010 [114], elles ont montré des caractéristiques fascinantes comme la grande photostabilité, la petite taille, l'excellente biocompatibilité et la propriété de photoluminescence pertinente [19]. Ces nanocristaux offrent plusieurs possibilités de bioimagerie et de détection optique.

#### III.3.1.2 Confinement quantique

Suite à une excitation, se forme une paire "électron-trou", ou encore appelé exciton. La distance moyenne séparant l'électron et le trou est appelé rayon de Bohr. Il détermine l'énergie interdite à franchir pour obtenir cette exciton. Autrement dit, l'électron tend à retourner à son état fondamental, et souhaite se recombiner à son trou dans la bande de valence. Ce phénomène résulte en l'émission d'un photon d'énergie fixe, qui donnera lieu à une longueur d'onde précise. Lorsque le rayon de Bohr de l'exciton est de l'ordre de la taille du système, les effets du confinement quantique deviennent très considérables. Le déplacement de l'exciton est limité par les dimensions du système confiné et le chevauchement des fonctions d'onde de l'électron et du trou augmente. Par conséquent, la valeur du gap électronique augmente et la probabilité de transitions radiatives devient plus importante.
Selon la dimension du confinement, trois types de structures peuvent être définis (figure III.17) : puits quantique (PQ), fil quantique (FQ) et BQ. La taille du matériau est réduite suivant une seule direction spatiale dans un PQ et l'exciton est libre de se déplacer dans les deux directions qui restent, tandis que dans un FQ, la taille du matériau est réduite suivant deux directions spatiales, et ne laissant ainsi qu'une seule direction pour le mouvement de l'exciton. Dans une BQ, toutes les directions sont réduites, ce qui restreint la libre circulation de l'exciton dans toutes les directions. En raison de cet effet de confinement, la nature des excitons est modifiée, ce qui conduit à des propriétés optiques et électroniques distinguées que possèdent les BQ [115]. L'effet du confinement quantique dépend fortement de la taille du matériau étudié. Autrement-dit, plus la taille de la BQ est petite plus l'effet du confinement quantique est important, et ceci mène à l'augmentation de l'énergie de gap. En se basant sur les résultats expérimentaux d'Ekimov et Onushchenko [109], concernant l'effet de la taille sur l'absorption optique des nanocristallites CuCl (30 Å), Efros et Efros [116] ont proposé en 1982, un modèle ou l'énergie de gap $E_g$ d'un nanosolide de rayon $R$ s'exprime en fonction des effets du confinement quantique par :

$$E_g(R) = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu R^2}, \tag{III.48}$$

where $1/\mu = 1/m_e^* + m_h^*$ est un paramètre ajustable représentant la masse réduite d'une paire électron-trou.
Ce modèle a été ensuite étendu par Brus [117] et Kayanuma [118] pour inclure les termes d'interaction de Coulomb d'une paire e-h séparés d'une distance $R$ et l'énergie

de corrélation. L'expression de l'énergie de gap modifiée est donnée par :

$$E_g(R) = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\varepsilon_r R} + 0.284E_R, \tag{III.49}$$

où $E_R$ est l'énergie de Rydberg pour un semi-conducteur 3D :

$$E_R = \frac{\mu e^4}{2\varepsilon_r^2\varepsilon_0^2\hbar^2} = 13.56\left(\frac{\mu}{\varepsilon_r^2 m_e}\right)(eV). \tag{III.50}$$

Selon la théorie du confinement quantique, les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence sont confinés spatialement par la barrière de potentiel de la surface ou piégés par un puits de potentiel de la boîte quantique. En raison du confinement des électrons et des trous, la transition optique de la valence à la bande de conduction augmente en énergie, augmentant ainsi la bande interdite. L'énergie des porteurs de charge libres est responsable de la dilatation de la bande interdite, par conséquent, la largeur de la bande interdite augmente lorsque les dimensions caractéristiques du nanocristal diminuent [119].

## III.3.2 Synthèse et caractérisation

### III.3.2.1 Approches "top-down" et "bottom-up"

Jusqu'à présent, plusieurs méthodes ont été développées afin de synthétiser des BQG. En règle générale, Il existe deux grandes approches de synthèse des BQG que l'on peut classer en méthodes descendantes (top-down) et ascendantes (bottom-up) [120]. Dans le cas de l'approche top-down, les BQG sont généralement synthétisées à travers le clivage des précurseurs de grandes dimensionnalités, tels que le graphite, le carbone noir, le charbon, le graphène, l'oxyde de graphène et les nanotubes de carbone. Ces matériaux sont clivés en petits morceaux par oxydation chimique, exfoliation électrochimique, traitement hydrothermal/solvothermal, irradiation par micro-ondes, ultrasonication et sélection oxydation par plasma [121]. Ces approches impliquent un processus de découpage chimique non sélectif, qui ne permet pas un contrôle précis de la morphologie et de la distribution de la taille des BQ. Alternativement, pour les méthodes ascendantes, de petites molécules naturelles ou artificielles sont utilisées en tant que matières premières pour construire des BQG. Ils présentent l'avantage de permettre une manipulation précise de la taille et de la morphologie des BQG. L'approche bottum-up est caractérisée par le faible coût de fabrication et la grande disponibilité des ressources naturelles telles que la poudre du café, le lait naturel et l'extrait de la feuille de neem. Ces derniers sont largement utilisés pour fabriquer des BQG fluorescentes par des stratégies d'irradiation hydrothermale ou par micro-ondes [121]. Des composés organiques à faible coût, tels que l'acide citrique, l'acétyla-cétone, le glucose, le fructose, l'acide éthylène diamine tétra-acétique, l'acide glutamique et l'acide humique sont également les matériaux de départ les plus couramment utilisés pour la synthèse des BQG par pyrolyse ou irradiation par micro-ondes ou par traitement hydrothermal/solvothermal. De plus, en raison de leur structure similaire, les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont généralement considérés comme des fragments nanométriques de graphène, permettant la préparation des BQG mono-dispersées avec

une structure, une taille et une morphologie parfaitement adaptées aux plusieurs applications [122]. Dans cette partie, un bref aperçu des approches récentes pour la synthèse des BQG sera présenté.

### Top-down

**Synthèse hydrothermale et solvothermale** La méthode de découpage hydrothermal comprend plusieurs étapes : des feuilles de l'oxyde de graphène thermiquement réduites sont typiquement utilisées comme précurseurs, traitées ensuite avec des agents oxydants comme le HNO3 pour introduire des polyépoxydes dans le réseau de carbone en tant que sites de clivage. Dans des conditions hydrothermales, les BQG sont finalement produites par découpage chimique et désoxydation dans un milieu alcalin (par exemple, NaOH, ammoniac) comme il est illustré dans la figure III.18. La méthode de découpage hydrothermale a permet la fabrication des BQG de diamètre 5-13 nm, caractérisées par une luminescence bleue et solubles dans l'eau, à partir du feuillet du graphène [123].

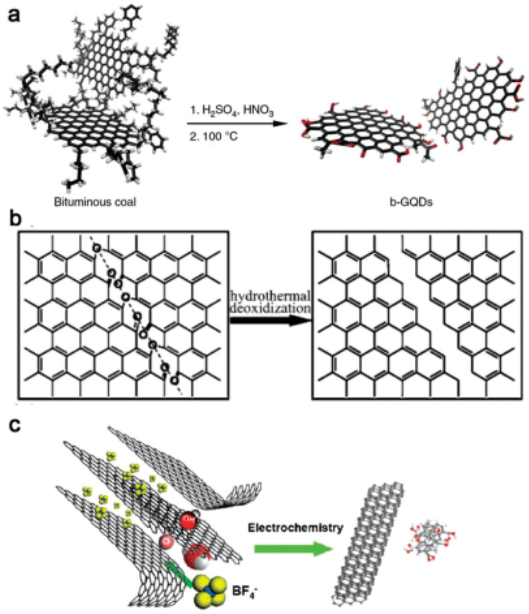



FIGURE III.18 – Fabrication top-down de BQG. Illustration schématique de (a) la synthèse ds BQG par oxydation acidique du charbon, (b) mécanisme de découpage hydrothermal des feuilles de graphène oxydées en BQG et (c) processus d'exfoliation électrochimique [122].

Dans le cas des réactions solvothermales, des solvants organiques (diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF) et benzène) sont utilisés au lieu de l'eau pour obtenir des BQG. La taille et la morphologie des BQG sont affectées par les propriétés physicochimiques des solvants. Dans une approche récente rapportée par [124], le DMF a été utilisé comme solvant pour fabriquer des BQG fluorescentes à partir de l'oxyde de graphène, sous ultrasons, suivi d'un chauffage à 200°C dans un autoclave en téflon.

**Découpage assistée par micro-ondes** Les techniques hydrothermales / solvothermales sont les processus les plus utilisés pour la synthèse des BQG, mais en raison de leurs protocoles de synthèse très lents, les chercheurs ont rapporté quelques procédures basées sur la synthèse assistée par micro-ondes. Cette technique présente à la fois les caractéristiques des processus hydrothermaux et micro-ondes. Des BQG dérivées du glucose ont été produites par la méthode hydrothermale assistée par micro-ondes. L'avantage de ce procédé est le chauffage rapide et homogène, ce qui permet l'obtention des particules de taille beaucoup plus uniforme. De plus, il ne nécessite aucun agent de passivation, seul le glucose est utilisé comme réactif, et sa taille peut être facilement modifiée en faisant varier la durée des micro-ondes [120].

**Exfoliation électrochimique** Les BQG peuvent également être fabriquées via l'exfoliation électrochimique des allotropes de carbone tels que les nanotubes, le graphite et le graphène oxydé. Il a été proposé que les radicaux -OH et -O formés par oxydation anodique de l'eau jouent le rôle des "ciseaux" électrochimiques nécessaires pour synthétiser des BQG (figure III.18) [120]. Cette stratégie a été employée afin de synthétiser des BQG de taille de 3–5 nm par une méthode électrochimique impliquant la fragmentation d'un film de graphène traité au plasma d'oxygène pour augmenter le caractère hydrophile. Les BQG synthétisés présentaient une luminescence verte et une stabilité accrue dans la dispersion dans l'eau [125].

**Nanolithographie** La nanolithographie est une technique de synthèse de haute précision. Pourtant, elle donne un faible rendement et nécessite un protocole expérimental coûteux. Par conséquent, très peu de rapports sont disponibles sur cette méthodologie. La lithographie par faisceau d'électrons à résolution ultra haute a été utilisées pour découper le graphène et synthétiser des nanomatériaux de dimensions précises [19]. D'autre part, une méthode de dépôt chimique en phase vapeur a été utilisée pour générer des BQG de taille uniforme à partir de copolymères séquencés auto-assemblés en tant que masque de gravure sur des films de graphène. Bien que la nanolithographie soit une méthode à faible rendement, elle produit des nanoparticules très uniformes permettant d'étudier les effets de taille et de fonctionnalisation [120].

### Bottom-up

**Pyrolyse** Dans cette méthode, les BQG sont formées à travers la carbonisation des petites molécules organiques. Cependant, les nanoparticules synthétisées représentent un faible rendement quantique. Des BQG formées à partir de l'hexa-perihexabenzocoronène (HBC) ont été rapportés par Liu [126]. Cette méthode a produit des BQG monodispersés sous forme de disque d'environ 60 nm et de 2 à 3 nm d'épaisseur. Les processus de pyrolyse, de non fonctionnalisation et d'oxydation sont illustrés dans la figure III.19. Les BQG sont également fabriquées à partir d'acide citrique et de glutathion en tant que produits de départ. Le glutathion est un tripeptide contenant du glutamate, de la cystéine et de la glycine. L'avantage principal du glutathion est sa biocompatibilité améliorée et son rendement quantique élevé. Dans cette méthode, un rendement de 33,6% a été obtenu, ce qui peut être attribué à la réaction d'amination entre le groupe amine du glutathion et les groupes époxi et carboxyl des BQG [120].

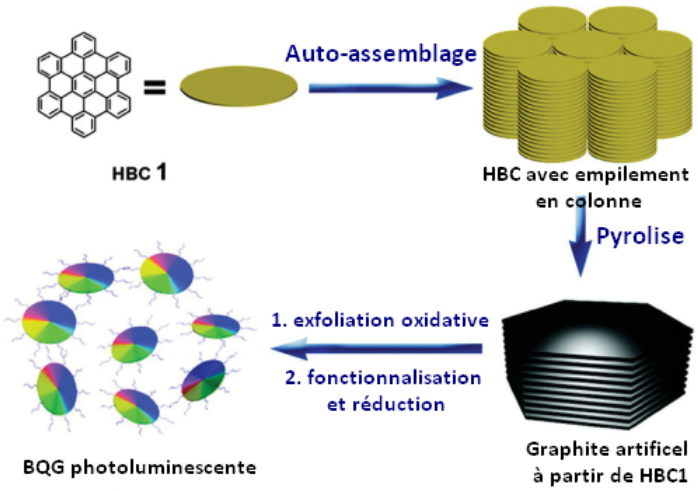



FIGURE III.19 – Illustration de la procédure de pyrolyse de HBC pour la synthèse des BQG [126].

**A partir des fullerènes** Une approche mécaniste pour préparer des BQG géométriquement bien définies sur une surface de ruthénium en utilisant des molécules C60 comme précurseurs, a été rapportée [127]. Le ruthénium (Ru) catalyse la réaction d'ouverture de la cage de C60 (figure III.20). La forte interaction C60–Ru induit la formation de lacunes dans la surface du monocristal de Ru et l'inclusion des molécules C60 dans cette surface. À haute température, les molécules incorporées se fragmentent et forment des nanoparticules de carbone qui se diffusent et se rassemblent pour former des BQG.

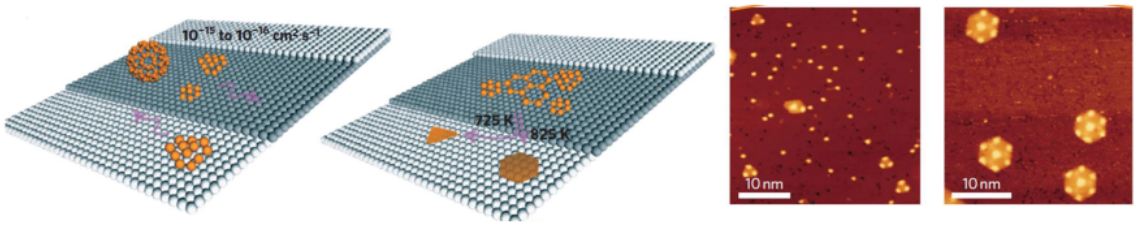



FIGURE III.20 – Illustration du mécanisme de croissance des BQG en utilisant C60. Les molécules C60 adsorbées sur le ruthénium se décomposent pour produire des nanoparticules de carbone à mobilité réduite [127].

### III.3.2.2 Toxicité et biocompatibilité

La toxicité des BQG est généralement mesurée et évaluée à travers des tests expérimentaux in vitro et in vivo (figure III.21-a). Les tests in vitro sont effectués sur des cellules vivantes prises des organes des êtres-humains ou des animaux. En revanche, les tests in vivo sont réalisés sur l'être vivant. Jusqu'à présent, des tests in vitro ont été réalisés sur différentes cellules humaines et animales. Les cellules les plus étudiées sont les cellules Hela (cellules cancéreuses du col de l'utérus), les cellules A549 (cellules cancéreuses du poumon), les cellules MCF-7 (cellules cancéreuses du sein), les

globules rouges et les cellules souches. En ce qui concerne les tests in vivo, Des souris, des Poisson-zèbres et des Caenorhabditis elegans ont été adoptés lors des tests [23].

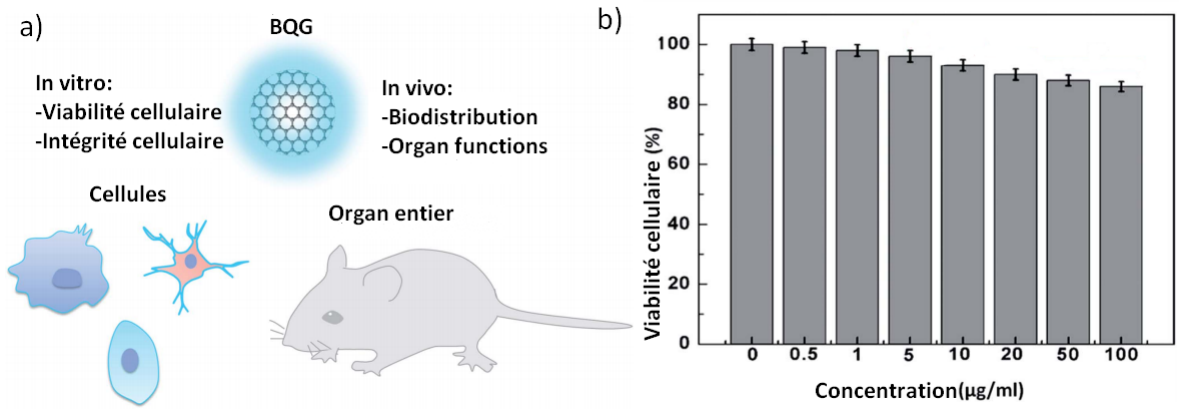



FIGURE III.21 – a) Explication schématique des tests de toxicité in vitro et in vivo [23]. b) Viabilité (test MTT) de cellules cancéreuses hépatiques humaines (cellules Huh7) avec différentes concentrations (0–100 mg $ml^{-1}$) de BQD après 24 h [128].

La toxicité in vitro est également appelée "cytotoxicité". Cette dernière est généralement évaluée à travers l'étude de la viabilité cellulaire. Afin d'obtenir des informations sur la capacité des cellules à maintenir la viabilité en présence des BQG, des tests comme MTT (bromure de 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium), LDH, ou encore ATP ont été employés. En effet, des BQG ont été synthétisés via une méthode descendante et ont montré une luminescence verte très importante. Dans les évaluations de cytotoxicité in vitro (figure III.21-b), les BQG obtenues ont été introduites dans des cellules hépatiques cancéreuses d'un être-humain (cellules HuH-7) et ont montré qu'elle n'imposent pas de toxicité considérable sur les cellules étudiées [128]. Pareillement, des BQG obtenues à partir de fibres de carbone, caractérisée par une photoluminescence multicolore dépendante de la taille et la température de préparation, présentent une faible cytotoxicité pour les cellules cancéreuses du sein d'un être-humain (MDA-MB-231 et T47D) [129]. L'étude de la cytotoxicité des BQG à photoluminescence bleue, préparés à travers une réaction hydrothermale a montré que les nanostructures n'imposent pas une toxicité considérable aux cellules HeLa [130]. En général, la majorité des tests de toxicité in vitro sur différentes cellules suggèrent que les BQG représentent un matériau faiblement cytotoxique.
Lorsque les tests de viabilité cellulaire in vitro confirment la faible cytotoxicité des BQG, le transfert vers des systèmes in vivo devient l'objectif principal. Les tests de toxicité in vivo s'intéressent principalement à la bio-distribution de la substance d'essai entre les organes de l'être vivant, la possibilité de son élimination après le diagnostic, et les dommages possibles aux organes (figure III.21-a)... Une dose bien définie de BQG est injectée dans le corps d'un être vivant (par exemple une souris), et surveillée pendant une durée donnée (par exemple 24h) [23]. Au cours de cette durée, la bio-distribution, l'accumulation organique et l'excrétion des BQG sont évaluées. La première étude systématique de toxicité in vivo a été réalisée par Nurunnabi [131]. Suite à une injection de BQG carboxylées caractérisées par une fluorescence verte, Nurunnabi et son groupe ont effectué une imagerie in vivo sur des souris. Le signal de fluorescence des BQG

injectées a été observé dans le même emplacement que la tumeur 12 heures après l'injection, indiquant que les BQG pourraient être utilisées dans l'imagerie superficielle des tissus afin de détecter, par exemple, un cancer de la peau (figure III.22). Cependant, le signal de fluorescence des BQG dans les tissus ou les organes profonds, tels que le cœur, le foie ou la rate, n'a pas pu être détecté in vivo en raison des courtes longueurs d'onde absorbées et émises par les BQG utilisées. Par conséquent, les BQG à photoluminescence PIR sont l'un des meilleurs candidats pour l'imagerie in vivo des tissus et des organes profonds. Par conséquent, elles ont été synthétisés et employées avec succès par Nurunnabi [132] et Wu [133].

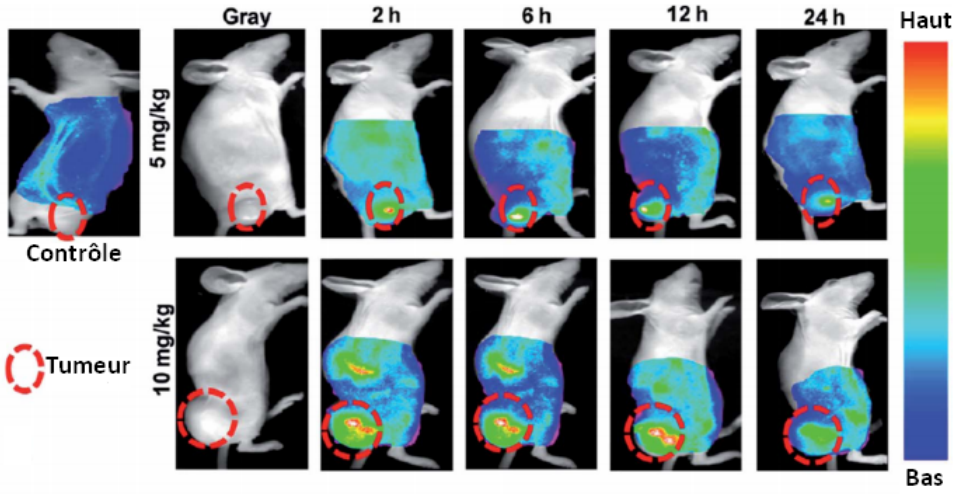



FIGURE III.22 – Bioimagerie in vivo de souris porteuses des tumeurs KB après injection des BQG (5 et 10 mg/kg) [23].

Seulement des faibles concentrations des BQG (50 $\mu$g/ml) doivent être utilisées pour le diagnostic médical, car les concentrations élevées (1 mg/ml) induisent une toxicité importante (figure III.21-b). À cet égard, il est impératif de trouver de nouvelles stratégies pour réduire la toxicité des BQG afin de les utiliser dans les applications biologiques et nanomédicales. La fonctionnalisation de la surface joue un rôle très important dans l'atténuation de la cytotoxicité des BQG. Une étude effectuée par Yuan et ses collègues sur des BQG fonctionnalisées a montré une faible cytotoxicité et une très bonne biocompatibilité même à des concentrations élevées (200 $\mu$g/ml) [134]. Leur analyse a prouvé que la fonctionnalisation de la surface représente une meilleure alternative pour atténuer la cytotoxicité des BQG.

## III.3.3 Modélisation et simulation

### III.3.3.1 Propriétés optoélectroniques et photoluminescence

Les BQG sont des fragments zéro dimensionnels à base de graphène, suffisamment petits pour présenter des effets de confinement quantique. Contrairement aux feuilles de graphène 2D, elles possèdent une énergie de gap ajustable, responsable des propriétés optoélectroniques uniques. Plus précisément, les BQG sont caractérisées par une forte absorption et une excellente photoluminescence dans la région UV-visible du spectre de lumière, dépendantes de la variation de plusieurs facteurs comme la taille, la forme,

la configuration des bords et la modification chimique y compris la fonctionnalisation, la substitution et la création des défauts. Par conséquent, elles ont progressivement acquis un énorme intérêt puisqu'elles représentent des meilleurs candidats pour plusieurs applications potentielles dans l'électronique, la biologie et la nanomédecine.

#### III.3.3.1.1 Effet de la taille, la forme et la configuration des bords

Les propriétés optoélectroniques des BQG dépendent fortement de la variation de la taille, la forme et la configuration des bords (zigzag/fauteuil). En utilisant une combinaison entre la méthode des liaisons fortes, la méthode Hartree Fock et la méthode d'interaction de configuration, une comparaison des propriétés électroniques et optiques de trois types de BQG, notamment hexagonale avec des bords fauteuil, hexagonale avec des bords zigzag et triangulaire avec des bords zigzag, a été effectuée [135].

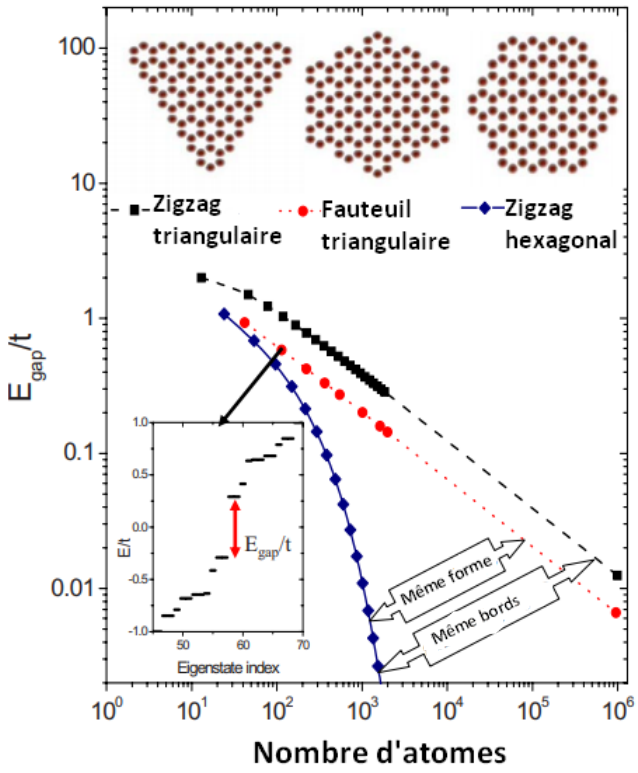
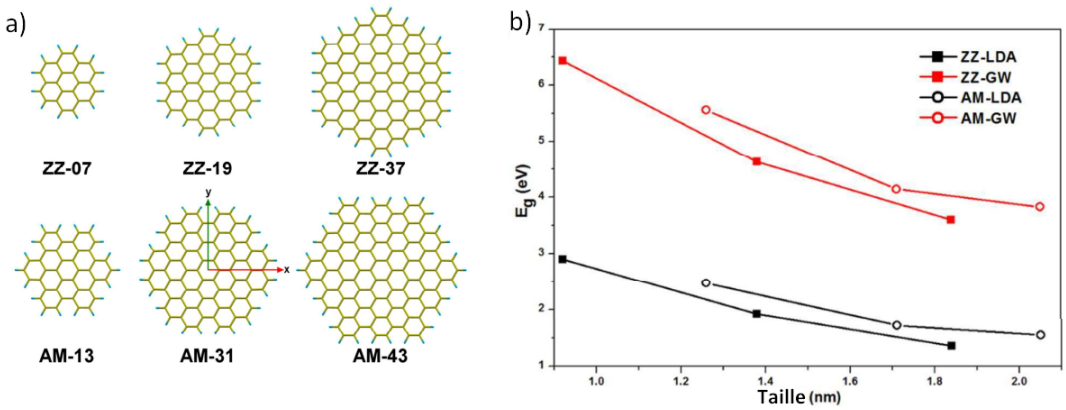



FIGURE III.23 – Énergie de gap en fonction du nombre total d'atomes N pour les BQG triangulaire et hexagonales. L'encart montre le spectre d'énergie au voisinage du niveau de Fermi pour la BQG hexagonal avec des bords fauteuil [135].

La figure III.23 montre que l'énergie de gap est inversement proportionnelle à la taille des BQG. Autrement-dit, plus le nombre d'atomes dans chaque structure augmente, plus l'énergie de gap diminue. Concernant la forme hexagonale, il est notable que l'énergie de gap des structures zigzag décroît rapidement avec l'augmentation du nombre d'atomes contrairement aux structures fauteuil. Ce résultat est attribué aux bords zigzag qui conduisent à des états localisés aux bords des BQG [135]. De plus,

la variation de la forme des structures affecte fortement leur énergie de gap. La transformation de la forme hexagonale en forme triangulaire tout en gardant les bords zigzag induit un changement remarquable dans le comportement électroniques des BQG comme le montre la figure III.23.
Par ailleurs, une étude des propriétés optoélectroniques des BQG hexagonales (figure III.24-a) dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle et la théorie de perturbation à plusieurs corps a été effectuée pour analyser l'effet de la taille, les bords et l'inclusion des interactions électron-électron et électron-trou sur les caractéristiques physiques des BQG étudiée [136].




| type | taille | $E_g$-LDA | $E_g$-*GW* | $E_b$ | rayon | $\Delta^{S-T}$ | overlap |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ZZ-07 | 0.92 | 2.90 | 6.43 | 2.17 | 0.43 | 1.63 | 0.786 |
| ZZ-19 | 1.38 | 1.92 | 4.64 | 1.57 | 0.48 | 1.22 | 0.783 |
| ZZ-37 | 1.84 | 1.36 | 3.60 | 1.24 | 0.57 | 1.00 | 0.781 |
| AM-13 | 1.26 | 2.47 | 5.56 | 1.98 | 0.46 | 1.58 | 0.770 |
| AM-31 | 1.71 | 1.73 | 4.15 | 1.39 | 0.50 | 0.94 | 0.781 |
| AM-43 | 2.05 | 1.55 | 3.83 | 1.37 | 0.71 | 0.62 | 0.769 |

FIGURE III.24 – a) Strutures cristallographiques des BQG hexagonales. b) Variation de l'énergie de gap en fonction de la taille et la configuration des bords des BQG. c) Taille des BQG, énergie de gap HOMO-LUMO aux niveaux LDA-DFT et GW, énergie de liaison, rayon de Bohr de l'exciton, splitting singulet-triplet et chevauchement des fonctions d'ondes de l'électron et du trou [136].

Deux classes des BQG fauteuils (AM) et zigzag (ZZ) sont considérées (figure III.24-a), et chaque classe comprend trois tailles différentes. De plus, les BQG avec des bords zigzag possèdent des coins fauteuil, tandis que les BQG avec des bords fauteuil ont des coins zigzag. Afin d'augmenter la stabilité des BQG étudiées, les bords sont complètement saturés d'atomes d'hydrogène.
La relation entre la variation de la taille et l'énergie de gap est illustrée sur la figure III.24-b. Les valeurs des gaps LDA-DFT et GW montrent tous les deux le même comportement, notamment, l'énergie de gap diminue avec l'augmentation de la taille des

BQG zigzag et fauteuil séparément, grâce au confinement quantique fortement présent dans les petite configurations. De plus, l'énergie de gap des BQG zigzag diminue rapidement grâce aux états des bords caractérisant les bords zigzag. Le tableau III.24-c résume les résultats obtenus pour les structures étudiées. L'énergie de gap GW de la structure ZZ-07, également appelé coronène, est de 6.43 eV, en bon accord avec la valeur expérimentale 6.82 eV. Lorsque les effets à plusieurs corps sont considérés via l'approche GW, l'énergie de gap LDA-DFT subit une augmentation significative. Ces corrections de quasiparticules sont beaucoup plus grandes que celles d'autres allotropes de carbone de plus grande dimensionnalité, telles le diamant, les nanotubes et les nanorubans fauteuil 9-AGNR et 15-AGNR [136].

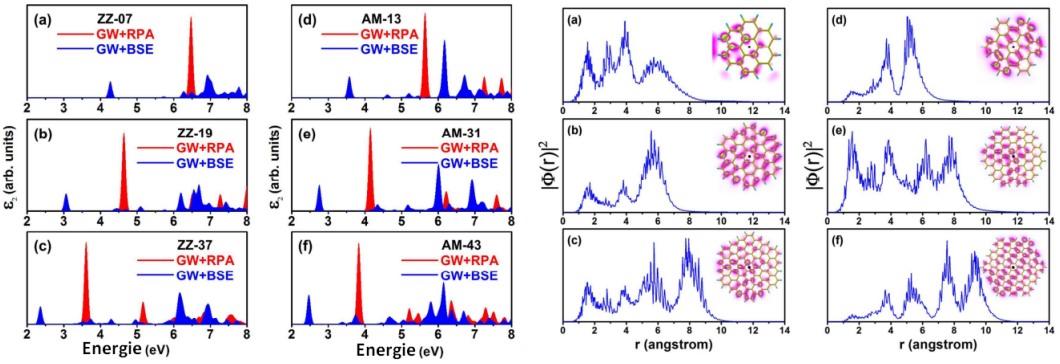



FIGURE III.25 – Gauche : Spectres d'absorption calculés via GW+RPA (sans interaction électron-trou) et GW+BSE (avec interaction électron-trou. Droite : Distribution électronique radiale de l'exciton [136].

Les spectres d'absorption (figure III.25-a) se déplacent vers des valeurs d'énergies plus petites lorsque l'interaction électron-trou est considérée via l'approche GW+BSE, avec l'apparition de nouveaux pics émergeant, correspondant à une série d'excitons actifs. Les énergies de liaison des excitons sont beaucoup plus grandes que celles d'autres allotropes du carbone de plus grande dimensionnalité. Le rayon de Bohr de l'exciton augmente d'une façon monotone avec l'augmentation de la taille des BQG fauteuils et zigzag (figure III.25-b). Pour les excitons de rayon plus petit, l'électron et le trou sont confinés dans une zone plus étroite, ce qui entraîne une interaction plus forte et, éventuellement, une énergie de liaison de l'exciton plus importante. Il convient de noter que la géométrie des bords est également d'une grande importance dans la détermination de l'énergie de liaison, car l'énergie de liaison de l'exciton pour AM-43 est supérieure à celle de ZZ-37 malgré son rayon d'exciton plus grand [136].
D'autre part, le splitting singulet-triplet est plus grande que celui d'autres allotropes de carbone de dimensionnalité supérieure due au grand chevauchement électron-trou, ce qui réduit la probabilité de transition non radiative d'un état singulet à un état triplet et donne un rendement luminescent élevé. Ceci indique que les BQG représentent des candidat prometteurs pour les applications optoélectroniques, comme les dispositifs luminescents et photovoltaïques [136].

#### III.3.3.1.2 Effet de la modification chimique

La modification chimique peut servir à contrôler les propriétés photophysiques et physicochimiques des BQG telles que la photoluminescence et la biocompatibilité. Ce

processus sert également à réduire la recombinaison e-h non radiative des BQG ce qui induit l'amélioration des propriétés optoélectroniques. De plus, il a été démontré que la modification chimique soit à travers la fonctionnalisation, la substitution, l'adsorption ou la création des défauts peut produire des BQG nouvelles possédants des caractéristiques totalement différentes de celles pures comme le rendement quantique très important [19].

**Fonctionnalisation des bords et de surface**

La théorie de la densité fonctionnelle dépendante du temps (TDDFT) a été employée pour étudier l'effet de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, notamment, -COOH, -COC-, -OH, -CHO et -OCH3, sur les BQG. Les spectres d'absorption et l'énergie de gap des orbitales moléculaires frontières HOMO-LUMO sont analysés de manière quantitative pour révéler l'influence des groupes étudiés, y compris leurs emplacements et leurs quantités, sur les propriétés optoélectroniques des BQG [137].

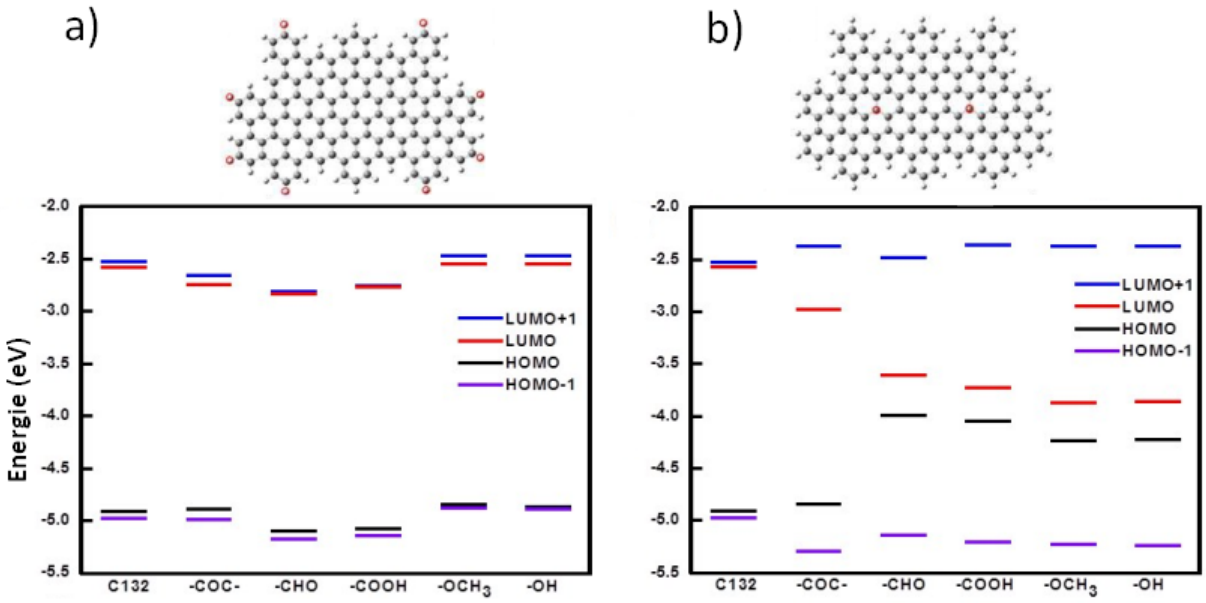
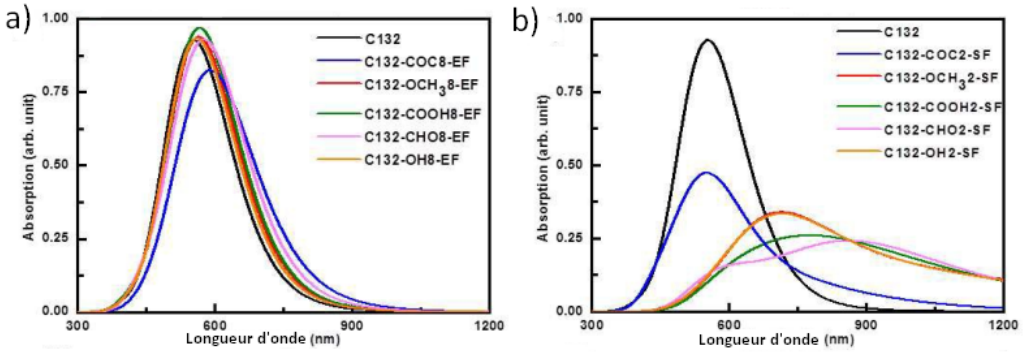



FIGURE III.26 – Représentation de la structure moléculaire et des diagrammes énergétiques des BQG avec fonctionnalisation a) des bords et b) de la surface [137].

La figure III.26 illustre la variation de l'énergie de gap HOMO-LUMO en fonction des groupes fonctionnels étudiés. En général, les groupes donneurs d'électrons tels que -COC-, -OH et -OCH3 augmentent l'énergie du HOMO, tandis que les groupes accepteurs d'électrons tels que -CHO et -COOH réduisent l'énergie du LUMO, ce qui entraîne une diminution de l'énergie de gap HOMO-LUMO [137]. La comparaison des résultats des figures III.26-a et III.26-b, montre que la réduction de l'énergie de gap des configurations contenant des groupes fonctionnelles sur le plan de la surface est plus remarquable que celles fonctionnalisées au niveau des bords. Comme le montre la figure III.26-a, l'énergie de gap de la BQG pure est égale à 2.34 eV, tandis que l'énergie des BQG possédants des bords fonctionnalisées avec -OH, - COOH, -OCH3, -CHO et -COC- est égale à 2.32, 2.31, 2.30, 2.27, 2.27, et 2.15 eV , respectivement. Pour les

structures fonctionnalisées au niveau du plan de la surface, l'énergie de gap est égale à 0.36, 0.32, 0.37, 0.39, and 1.86 eV pour -OH, -COOH, -OCH3, -CHO, and -COC- respectivement [137]. Par conséquent, l'effet de la fonctionnalisation des bord est mineur par rapport à la fonctionnalisation de la surface. De plus, il est notable que les énergies de gap des BQG fonctionnalisées en surface et en bordure sont presque opposées.




c)

| BQG | Excitation dominante | Energie d'excitation (eV) | Longueur d'onde | Intensité de fluctuations | Coefficient de transition | Valeurs propres associées |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C132 | S3 | 2.21 | 559.83 | 3.22 | H-1 → L 0.51 | 0.53 |
| | | | | | H → L+1 -0.49 | 0.47 |
| C132-COC8-EF | S3 | 2.06 | 601.53 | 2.81 | H-1 → L 0.50 | 0.51 |
| | | | | | H → L+1 0.49 | 0.49 |
| C132-COOH8-EF | S3 | 2.16 | 573.47 | 3.32 | H-1 → L 0.54 | 0.59 |
| | | | | | H → L+1 -0.45 | 0.41 |
| C132-COC2-SF | S5 | 2.23 | 556.63 | 2.00 | H-1 → L 0.30 | 0.79 |
| | | | | | H → L+2 0.63 | 0.20 |
| C132-COOH2-SF | S6 | 1.53 | 812.15 | 0.60 | H-4 → L -0.31 | |
| | | | | | H-2 → L -0.15 | 0.76 |
| | | | | | H → L+2 0.60 | 0.24 |
| | | | | | H → L+3 0.11 | |

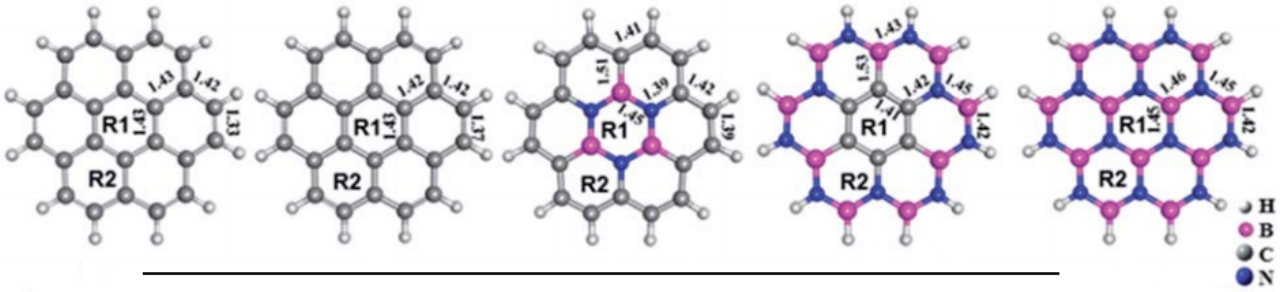
FIGURE III.27 – Spectres d'absorption des BQG avec fonctionalisation a) des bords et b) de la surface. c) Energies d'excitation, longueurs d'onde, intensité des fluctuations, coefficients de transition et valeurs propres associées à l'excitation dominée dans les BQG [137].

Les spectres d'absorption calculés pour les BQG pure et fonctionnalisées sont représentés sur la figure III.27-a,b. L'énergie d'absorption, les longueurs d'onde et les intensités de fluctuations sont également énumérés dans le tableau III.27-c. Les spectres d'absorption montrent que les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène peuvent provoquer un décalage vers le rouge des pics d'absorption. Le maximum d'absorption BQG C123 dans l'eau est de 559,83 nm. Tandis que les maximums d'absorption calculés pour les BQG fonctionnalisées au niveau les bords avec -OH, -OCH3, -COOH, -CHO et -COC- sont respectivement 567,90, 572,11, 573,46, 585,08 et 601,53 nm [137]. Comme le montre la figure III.27-a, ces pics présentent un décalage très léger vers le rouge. De plus, le groupe -COOH augmente l'intensité d'absorption de ces BQG, alors que le -CO réduit l'intensité de manière évidente. D'autre part, les propriétés optiques des BQG fonctionnalisées aux niveau de la surface sont modifiées de manière significative, comme le montre la figure III.27-b. Les maximums d'absorption de ces BQG fonctionnalisées avec -COC-, -OH, -OCH3, -COOH et -CHO sont respectivement de

556,63, 736,51, 734,07, 861,00 et 874,74 nm. Apparemment, la fonctionnalisation de la surface diminue fortement l'intensité d'absorption. Notamment, la BQG C132-COC2-SF possède la plus forte intensité d'adsorption, mais le maximum d'absorption calculé ne change presque pas. Cela indique que les groupes contenant de l'oxygène situés sur le plan de surface ont des effets multiples sur les propriétés optiques, tandis que les substitutions des bords ont un impact limité [137].

**Substitution et cœur-coquille**

Les propriétés électroniques et optiques des BQG hexagonales substituées avec des atomes de bore (B) et d'azote (N) sont analysées en utilisant la DFT. Le coronène représente une petite structure à base de graphène utilisée pour comparer les réponses structure-propriétés des BQ pure et substituées. La substitution du coronène mène à l'obtention de trois nouvelles structures, notamment une BQG avec un cœur à base de BN (mid-BN-coronène), une BQG avec une coquille à base de BN (péri-BN-coronène) et une BQ à base de BN ou BN-coronène (figure III.28). Les résultats montrent des propriétés optoélectroniques ajustables en fonction des concentrations et de positions de substituant (BN) [138].

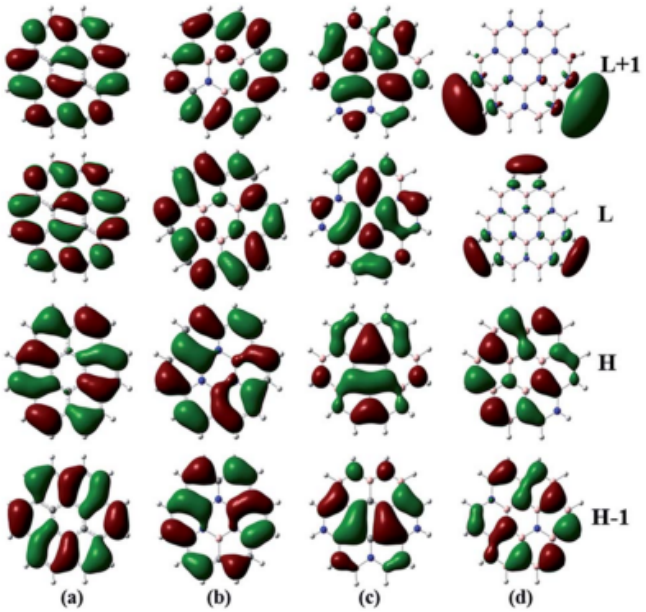



| System | $E_b^m$ (eV par atome) | $E_f$ (eV par atome) | $\Delta E_{H-L}$ (eV) |
|---|---|---|---|
| Coronene | −6.87 | −6.87 | 4.02 |
| Mid-BN-coronene | −6.60 | −6.41 | 3.28 |
| Peri-BN-coronene | −6.19 | −5.61 | 5.26 |
| Full-BN-coronene | −6.09 | −5.31 | 6.64 |

FIGURE III.28 – (Haut) Structures moléculaires des BQG et BQBN pures et des BQ substituées. (Bas) Énergie de liaison, énergie de formation (Ef) et énergie de gap HOMO-LUMO [138].

L'étude de stabilité montre que le coronène pure a une grande énergie de liaison négative (6,87 eV) ce qui induit que cette structure est la plus stable, alors que son analogue BN présente une énergie de liaison moins négative (6,09 eV), ce qui reflète sa faible rigidité structurelle. Les deux autres structures (mid-BN-coronène et péri-BN-coronène) présentent des énergies de liaison intermédiaires. Les résultats montre aussi qu'une grande concentration d'atome de carbone entraîne une grande stabilité structurelle (tableau III.28). De plus, l'énergie de formation du coronène pure est égale à son énergie de liaison, et l'énergie de formation obtenue pour le mid-BN-coronène

(6,41 eV par atome) et le péri-BN-coronène (5,61 eV par atome) se situe entre celle du coronène pure (6,87 eV par atome) et du BN-coronène (5,31 eV par atome).




| Systèmes | Energie de transition (eV) | Intensité de fluctuations | OMO → UMO | $\Delta E_{H-L}$ (eV) |
|---|---|---|---|---|
| **Monomers** | | | | |
| Coronene | 4.11 | 0.69 | H − 1 → L (0.39)<br>H → L + 1 (0.39) | 4.02 |
| | 4.11 | 0.69 | H − 1 → L + 1 (0.40)<br>H → L (0.39) | |
| Mid-BN-coronene | 3.60 | 0.89 | H − 1 → L + 1 (0.50)<br>H → L (0.50) | 3.28 |
| | 3.60 | 0.89 | H − 1 → L (0.50)<br>H → L + 1 (0.50) | |
| Peri-BN-coronene | 5.05 | 0.63 | H − 1 → L + 1 (0.49)<br>H → L (0.48) | 5.26 |
| | 5.05 | 0.63 | H − 1 → L (0.49) | |
| Full-BN-Coronene | 6.22 | 0.16 | H − 1 → L + 3 (0.41)<br>H → L + 4 (0.41) | 6.64 |
| | 6.22 | 0.16 | H − 1 → L + 4 (0.41)<br>H → L + 5 (0.41) | |

FIGURE III.29 – (Haut) Isosurfaces des orbitales moléculaires frontières (FMO) calculées pour (a) le coronène, (b) le BN-coronène, (c) le péri-BN-coronène et (d) le BN-coronène. (Bas) Energie de transition et intensité de fluctuations [138].

Les propriétés électroniques de ces systèmes dépend fortement de la concentration et la position de la substitution. L'énergie de gap entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire non-occupée la plus basse (LUMO) suit l'ordre suivant : BN-coronène > péri-BN-coronène > coronène > mid-BN-coronène. La variation de l'énergie de gap en fonction de la substitution affecte aussi la distribution des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, ainsi que la réactivité photochimique de la molécule. Le diagramme des orbitales moléculaires frontières (figure III.29-haut) montre que les HOMO et LUMO sont délocalisées sur toute la structure, à l'exception du BN-coronène, où le LUMO est entièrement localisé au niveau des bords. Cela explique la valeur de l'énergie de gap élevée. De plus, la plus petite valeur du gap est celle du mid-BN-coronène en raison de la grande délocalisation des électrons au niveau

des bords [138].
Pour mieux comprendre les caractéristiques optiques des structures étudiées, les propriétés de l'état excité ont été déterminées. Considérant les énergies d'excitation du coronène et des trois systèmes substitués avec des concentrations différentes de BN. Le coronène présente une photoluminescence dans la région bleue du spectre visible lorsqu'il est éclairé par une lumière ultraviolette. Un grand décalage de la longueur d'onde d'absorption est obtenu lorsque nous passons du coronène (301,68 nm) au BN-coronène (199,33 nm) (figure III.29-bas), tandis qu'une augmentation de la longueur d'onde est observée pour le BN-mid-coronène, avec une longueur d'onde égale à 344,30 nm [138]. Pour le péri-BN-coronène, l'énergie de transition trouvée est de 245,31 nm. L'absorption optique constatée pour le BN-mid-coronène est rationalisée par la grande délocalisation des électrons $\pi$ au niveau des bords. Cela est en bon accord avec la réduction du gap électronique pour ce système par rapport aux autres structures [138].

**Dopage par hétéroatomes**

Dans le cadre de la DFT et la TDDFT, une étude comparative de l'effet du dopage par hétéroatomes sur les propriétés optoélectroniques des BQG, tenant compte de leurs différents types et positions de dopage a été effectuée [139].

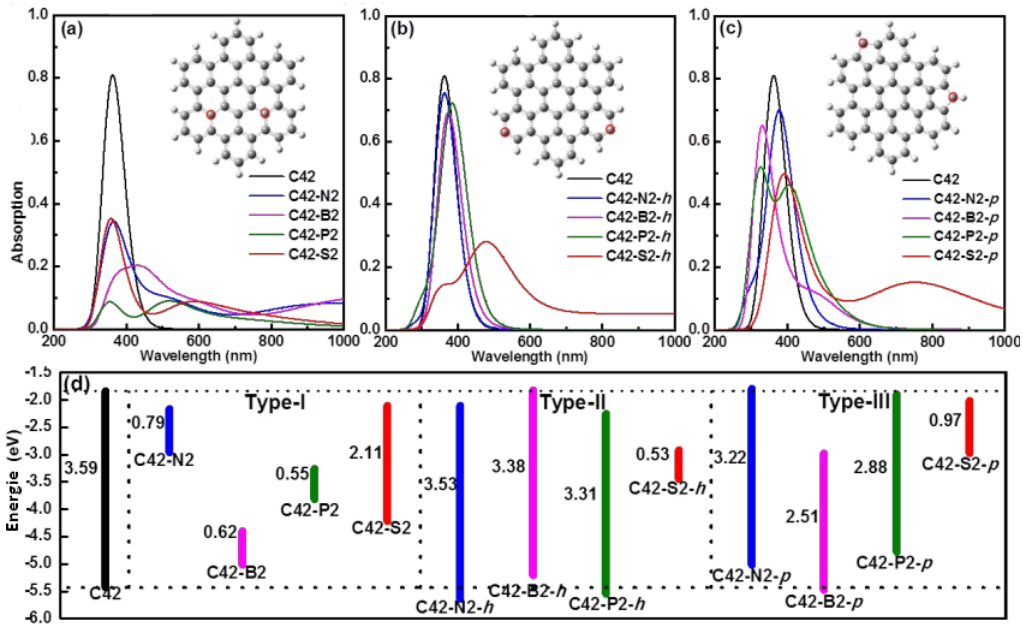



FIGURE III.30 – Spectres d'absorption calculés pour les BQG dopés avec différentes positions. Hétéroatomes dans (a) le plan de surface (type I) ; (b) le plan de bord avec anneau hexatomique (type II) et (c) anneau pentatomique (type III) ; les atomes de carbone marqués sont remplacés par les hétéroatomes (N/B/P/S),(d) l'énergie de gap HOMO-LUMO de BQG avec différents atomes et position [139].

Les spectres d'absorption des BQG pure et dopées par différents hétéroatomes (N/B/P/S) dans différentes positions (plan de surface, anneau hexatomique et anneau pentatomique au niveau du plan des bords) sont illustrés sur la figure III.30. Évidemment, l'énergie d'excitation de la BQG pure est de 363 nm, cette dernière est

modifiée lors du dopage. Les spectres d'absorption des structures type I présentent un décalage vers la région rouge du spectre solaire pour C42-B2 et C42-P2 alors qu'un décalage vers le bleu est remarqué pour C42-N2 et C42-S2. De plus, les intensités d'absorption ont diminué d'une manière remarquable (figure III.30-a). Pour les BQG dopées au niveau des bords, la situation est complètement différente. Les courbes des BQG dopés type II sont similaires à celles de la BQG pure (figure III.30-b), sauf pour la structure C42-S2-h, où le spectre d'absorption présente un décalage vers le rouge. Ce résultat est attribué à la taille de l'atome S et à ses électrons de valence supplémentaires. Pour les BQG type III (figure III.30-c), les dopages N et S entraînent un décalage du spectre d'absorption vers le rouge, alors que les dopages B et P entraînent un décalage vers le bleu. En gros, les propriétés optiques uniques des BQG peuvent être ajustées et manipulées à l'aide du dopage par hétéroatomes. Ceci est clairement révélé à travers les résultats trouvés, montrant l'effet important de différents hétéroatomes et leurs positions sur les propriétés d'absorption des BQG [139].
Les niveaux d'énergie des BQG pure et dopées sont illustrés dans la figure (figure III.30-d). La variation de l'énergie de gap HOMO-LUMO dépend également de la nature et la position des hétéroatomes. Par exemple, le gap HOMO-LUMO de C42-S2-h est différent de celui des trois autres BQG dopées (B/N/P) du même type, ce qui correspond au spectre d'absorption de la figure (figure III.30-b). Évidemment, les niveaux d'énergie des BQG sont ajustés directement en modifiant le type d'hétéroatomes et leurs positions. Ce processus représente un moyen très simple pour réduire l'énergie de gap HOMO-LUMO à travers l'augmentation du HOMO, la réduction du LUMO ou la compression des deux. Outre le type d'atomes de dopant, la déformation géométrique a été identifiée comme l'un des facteurs clés permettant de personnaliser les propriétés électroniques et optiques des BQG pures [139].

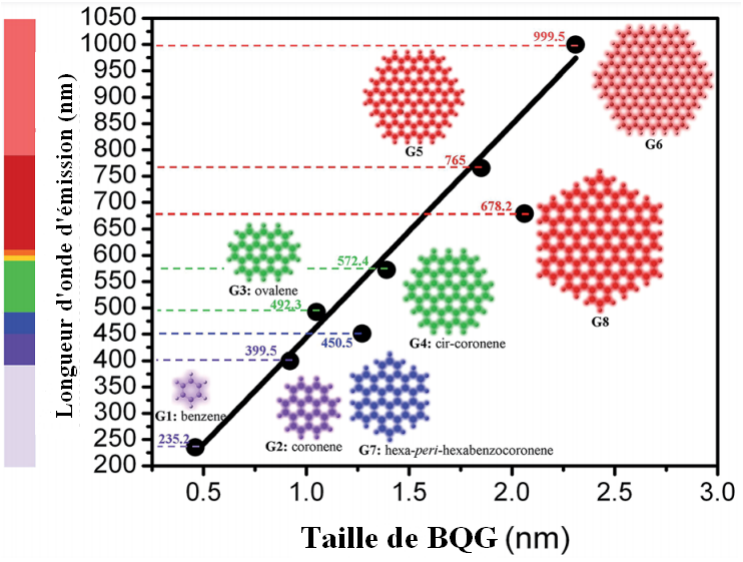



FIGURE III.31 – Longueur d'onde d'émission calculée en (nm) en fonction du diamètre des BQG.

#### III.3.3.1.3 Propriété de photoluminescence

La figure III.31 montre que la longueur d'onde d'émission d'une BQG est inversement proportionnel à sa taille. Les BQG (G1 – G6) émettent de la lumière sur une large gamme du spectre solaire variant de l'ultraviolet profond au proche infrarouge dépendant de la taille (de $0,46$ à $2,31$ nm). Spécifiquement, la plus petit BQG (benzène) émet à $235,2$ nm tandis que la plus grand BQG (de taille $2,31$ nm) émet à $999,5$ nm. La forte dépendance linéaire de la taille indique qu'en faisant varier le diamètre de la BQG de $0,89$ à $1,80$ nm, son émission couvre tout le spectre de la lumière visible ($400-770$ nm). Le graphène peut avoir des bords en zigzag ou fauteuil, qui présentent des propriétés de confinement quantique distinctes. Par conséquent, les états localisés dans le BQG à bords en zigzag réduisent l'énergie de la bande de conduction et réduisent ainsi la bande interdite. Ainsi, il est prévu que le bords fauteuil élargirait la bande interdite des BQG, ce qui induit une diminution de la longueur d'onde d'émission [140].

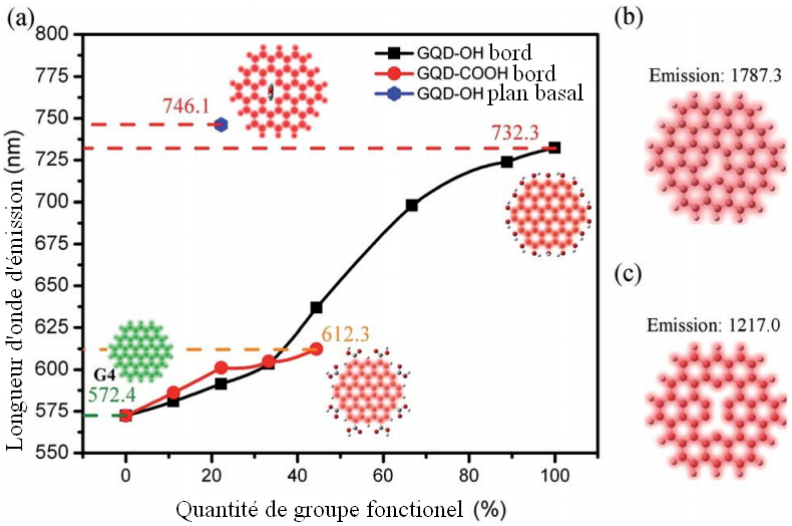



FIGURE III.32 – (a) Longueur d'onde d'émission de la BQG (G4) oxydée en fonction de la concentration des groupes -OH et -COOH dans la BQG. (b) et (c) BQG G4 avec défaut simple ou double, respectivement.

La figure III.33 montre que la fonctionnalisation des BQG par des groupes fonctionnels comme -OH ou -COOH augmente la longueur d'onde d'émission en raison de la réduction de la bande interdite d'une manière dépendante de la concentration des groupes -OH et -COOH dans la BQG. La décoration des atomes de carbone par les groupes -OH (variant de 0 à 100% de concentration) déplace l'émission de la zone verte du spectre de lumière (572,4 nm) vers la zone rouge (732,3 nm). Les groupes -COOH réduisent également la photoluminescence (figure III.33). L'effet de la fonctionnalisation peut changer en fonction de l'endroit de fonctionnalisation, que se soit bords ou plan basal [140].
Expérimentalement, différentes formes et tailles (diamètres d) des BQG estimées à partir des images HRTEM sont indiquées sur la figure III.32. Comme pour le cas de la taille, la forme des BQG présente un effet très important sur la variation de leur photoluminescence. Des BQG circulaires et elliptiques de tailles moyennes $\sim 5$ et $\sim 12$ nm sont produites à $d = 5$ et $d = 10$ nm, respectivement. Dans ces échantillons, les

BQG circulaires occupent plus de 50% du nombre total des BQD étudiées. À $d = 15$ nm, les BQG circulaires disparaissent et seuls les BQG elliptiques sont vues avec $\sim 1/3$ parmi eux sont déformés. À $d = 20$ nm, la plupart des BQG sont de forme hexagonale, mais $\sim 1/4$ parmi eux sont déformés avec des côtés incurvés.

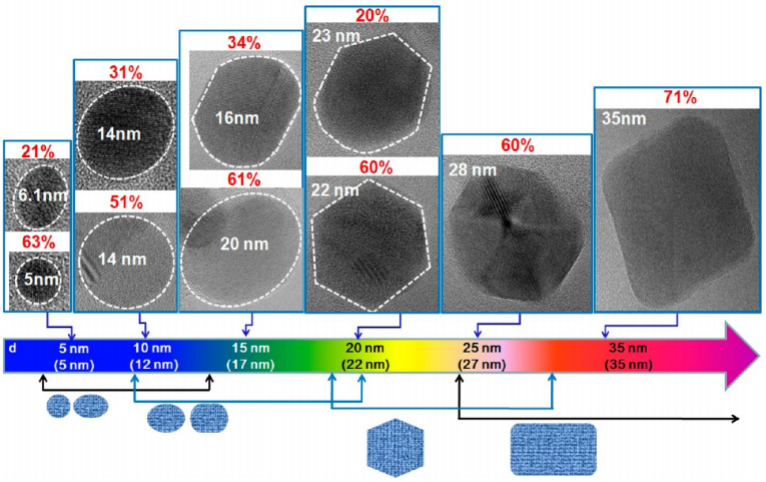



FIGURE III.33 – Images HRTEM de diférentes formes et tailles des BQG et leur zone de photoluminescence correspondante [141].

À $d = 25$ nm, la majeure partie des BQG sont encore de forme hexagonale avec certaines de forme irrégulière. À $d = 35$ nm, la plupart des BQG ont la forme d'un parallélogramme avec des sommets arrondis. Alors, il est clair que la forme d'une BQG dépend fortement de sa taille et induit une modification très important de la photoluminescence (figure III.32).

## III.3.4 Applications

Grâce à leurs excellentes propriétés physicochimiques, les BQG peuvent être à la base de nombreux dispositifs optoélectroniques et biologiques. Actuellement, les applications des BQG ont beaucoup évolué dans les domaines énergétiques comme la fabrication des cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes, ainsi que les domaines nanothérapeutiques et le diagnostic clinique comme la livraison des gènes et de médicaments, la bioimagerie in vitro et in vivo, le traitement des cancers... Dans ce contexte, nous allons mettre l'accent sur quelques applications émergentes des BQG.

### III.3.4.1 Nanomédecine

**Bioimagerie** Les BQSC traditionnelles comme le CdSe ou le CdS ont été exploitées pour des applications en imagerie cellulaire in vitro et in vivo. Pourtant, elles présentent une toxicité remarquable et des risques potentiels pour la santé et l'environnement, ce qui limite leur utilisation pour le diagnostic et le traitement médicaux surtout pour l'application in vivo. À cet égard, les BQG avec leur photoluminescence ajustable et leur nature respectueuse de l'environnement ont montré des caractéristiques remarquables notamment la solubilité aqueuse élevée, la faible cytotoxicité, l'excellente biocompatibilité et la forte photostabilité. Par conséquent, ils ont attiré beaucoup d'attention

surtout pour leurs applications potentielles dans le domaine biomédical en tant que agents d'imagerie fluorescents permettant de cibler le tracé des cellules cancéreuses dans le corps en temps réels [19]. Commençant par la bioimagerie in vitro, la possibilité d'utiliser des BQG pour cibler les cellules cancéreuses a été reportée pour la première fois par Zhu en 2011 [124]. Des BQG fluorescentes ont été préparées à partir du graphène oxydé (GO) et employées dans des essais expérimentaux d'absorption et de bioimagerie des cellules humaines d'ostéosarcome (MG-63) (figure III.34-a). Après incubation des cellules MG-63 avec des BQG à température 37°C dans un incubateur à $CO_2$ pendant 12h, des radiations fluorescentes de couleurs verte et jaune-verte, d'une longueur d'onde d'excitation de 405 et 488 nm respectivement (figure III.34-b&c), ont été clairement observées dans le cytoplasme cellulaire, indiquant la translocation des BQG à travers la membrane cellulaire. La faible cytotoxicité des BQG est également démontrée par des tests de viabilité cellulaire MTT (figure III.34-d) [37, 124].

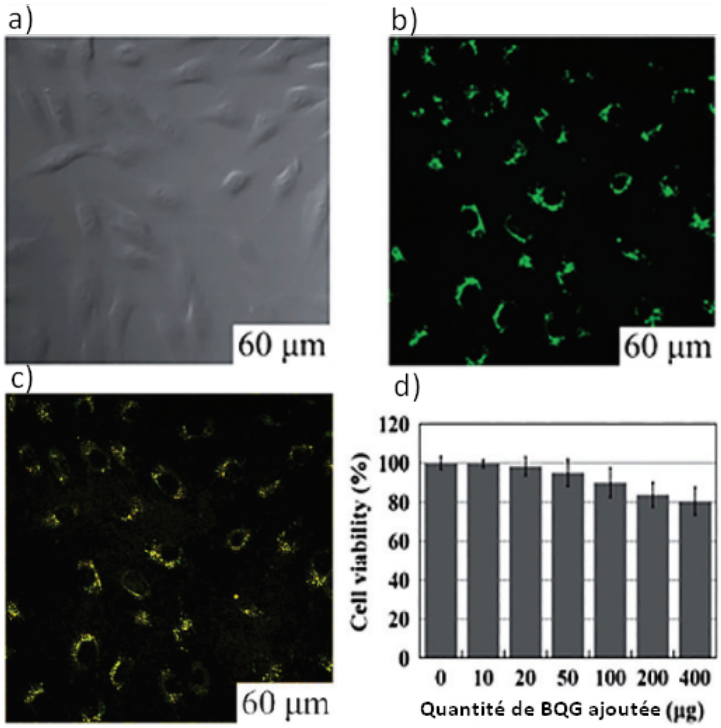



FIGURE III.34 – Biomagerie et toxicité cellulaires des BQG. (a)-(c) Cellules ciblées sous excitation 405 nm et 488 nm, respectivement. (d) Effet des BQG sur la viabilité des cellules MG-63 [124].

Dés lors, les BQG ont été utilisées pour marquer diverses cellules cancéreuses telles que les cellules HeLa, A-549, MHS, Huh7, MCF-7 et A2780. Toutes ces études suggéraient la faible cytotoxicité et l'excellente biocompatibilité de ces nanostructures. Par conséquent, elles pourraient être utilisées comme matériau convivial pour le ciblage et la bioimagerie [37]. Zhang et son groupe ont présenté une approche intéressante en utilisant des BQG pour marquer des cellules souches [142]. La capacité des BQG à pénétrer ces cellules sans réduire leur viabilité cellulaire a été également exploitée. Trois types différents de cellules souches ont été analysées (cellules de la neurosphère (NSC), cellules progénitrices du pancréas (CPP) et cellules progénitrices cardiaques) avec une concentration finale de 25 $\mu$g/ml. Une forte fluorescence a été observée dans

le cytoplasme des cellules souches, mais pas dans les noyaux. Les BQG ont subi une bonne pénétration dans les zones cytoplasmiques mais pas à l'intérieur du noyau de la cellule. Les auteurs ont également découvert que les BQG étaient capables de pénétrer facilement dans les cellules A549 et MCF-7 en présentant une faible cytotoxicité. Dans la plupart des cas, une imagerie PL à conversion vers le bas est rapportée [142].
Une fois le diagnostic est réalisé, l'intérêt majeur en bioimagerie consiste à pouvoir cibler le tracé des cellules cancéreuses dans le corps en temps réels. La bioimagerie in vivo permet de définir et de mesurer, au niveau macroscopique, les processus biologiques intervenant aux niveau des cellules à l'intérieur d'un organisme vivant. Wu et son groupe [133] ont injecté des BQG préparées par pyrolyse de l'acide L-glutamique, par voie sous-cutanée ou intramusculaire à des souris nues et ont obtenu des images claires de fluorescence in vivo (figure III.35). Les BQG utilisées ont montré une photoluminescence stable, forte et dépendante de l'excitation, avec un rendement quantique élevé de $\sim 54,5\%$ dans la région du spectre de lumière allant du bleu au PIR.

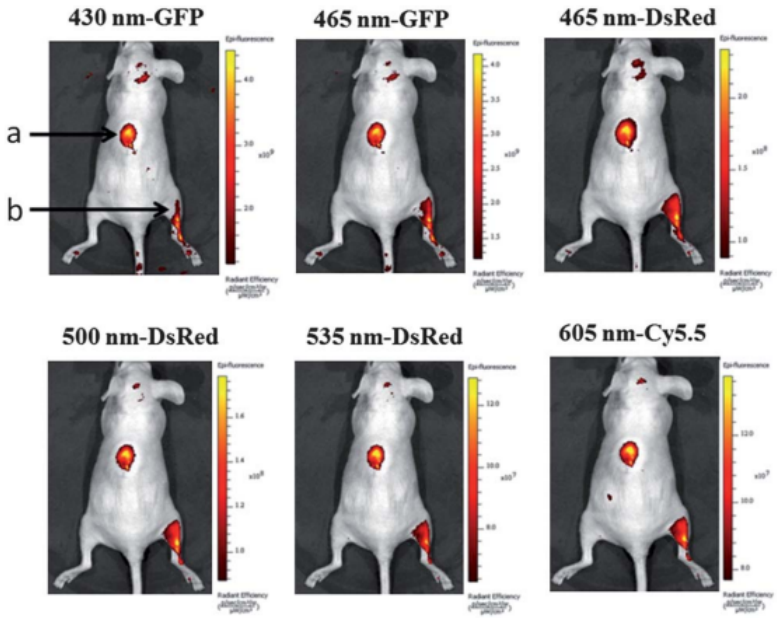



FIGURE III.35 – Imagerie par fluorescence in vivo de souris ayant reçu une injection de BQG par voie sous-cutanée (a) et intramusculaire (b). Les images ont été prises à différentes longueurs d'onde d'excitation et d'émission indiquées en haut de chaque image [133].

D'autre part, Roy et son groupe ont développé une nouvelle méthode en exploitant les propriétés photoluminescentes uniques des BQG dérivés de feuilles de plantes, modifiées avec de l'anticorps annexine V ($Ab_{A5}$) pour former des BQG ($Ab_{A5}$-BQG), permettant de marquer les cellules apoptotiques chez le poisson zèbre vivant (Danio rerio) [143]. En présence de cellules apoptotiques, les $Ab_{A5}$-BQG à l'intérieur du poisson zèbre émettent une photoluminescence vive (figure III.36). La toxicité et la biocompatibilité des BQG étudiées ont été également évaluées. Les résultats trouvés apparaissent indispensables pour le progrès des applications biomédicales in vivo des nanomatériaux à base de graphène.

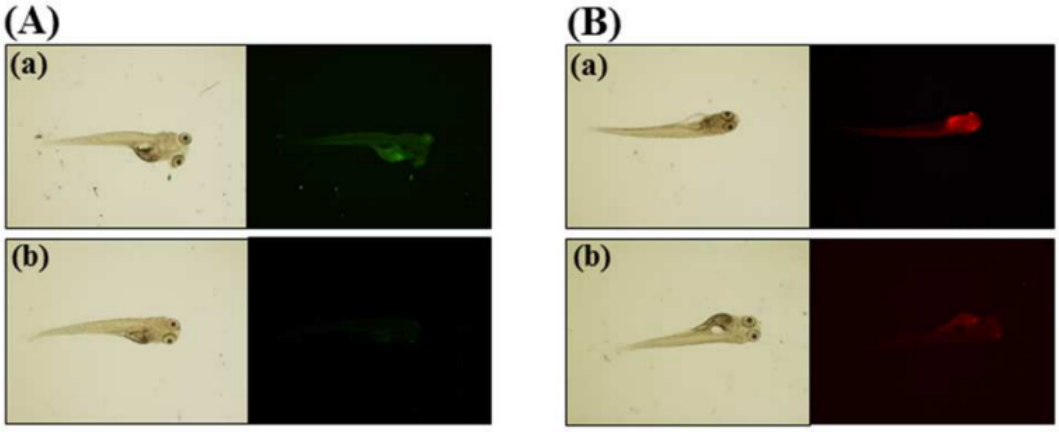



FIGURE III.36 – Bioimagerie de (A) (a) poissons zèbres transgéniques et (b) poissons zèbres sauvages, et (B) ciblage à l'aide de $Ab_{A5}$-BQG de (a) poissons zèbres transgéniques et (b) poisson zèbre sauvages lors de l'excitation avec (A) une lumière bleue (460-480 nm) et (B) une lumière verte (510–530 nm) [143].

**Biocapteur**

Les propriétés optoélectroniques exceptionnelles des BQG ont été largement exploitées pour détecter des ions, des glucides et des protéines biologiquement dans des solutions ou à l'intérieur des cellules, en se basant sur des mécanismes d'activation ou de désactivation de la photoluminescence. A savoir, l'ion $Fe^{3+}$ est un cofacteur essentiel de diverses protéines régulatrices. Pourtant, un excès de ces ions peut entraîner une surproduction de radicaux libres et donc une cytotoxicité. De plus, une concentration élevée de $Fe^{3+}$ dans les neurones est considérée comme un indicateur clé de la maladie de Parkinson. Afin de surmonter ce problème, des BQG fonctionnalisées avec $BMIM^+$ ont été utilisées pour détecter $Fe^{3+}$ en raison de la forte affinité de liaison de l'anneau imidazole de $BMIM^+$ à l'ion $Fe^{3+}$. Ce dernier agit comme un centre de coordination reliant plusieurs BQG ensemble, entraînant par conséquent une atténuation de la fluorescence. Une limite de détection de 7,22 $\mu$M ($\mu$mol/L) a été atteinte [144]. Dans une autre étude, des BQG dopées par l'azote $N$ ont été utilisées pour détecter $Fe^{3+}$, en se basant sur la coordination entre $Fe^{3+}$ et $N$ [145]. La corrélation linéaire entre l'extinction de la photoluminescence et la concentration de $Fe^{3+}$ varie entre 1 à 1945 $\mu$M avec une limite de détection de 90 nM.

**Livraison/délivrance de médicaments**

Les BQG sont devenues un support de médicament efficace pour les applications de "nanotheranostics" en raison de leurs propriétés uniques combinant celles des BQ et du feuillet de graphène. À ce jour, de nombreux rapports ont traité ces nanostructures en tant que porteurs de médicaments. Des BQG PEGylées (BQG-PEG) caractérisées par une fluorescence verte, portant la doxorubicine (DOX) pour le traitement du cancer ont été récemment synthétisées. La fonctionnalisation de surface par le PEG augmente la fluorescence et la solubilité des BQG [146]. En raison de la forte photoluminescence et de la grande capacité de transporter les médicaments (2.5 mg/mg), les BQG-PEG représentent un bon candidat en tant que porteur de médicaments.

Les BQG ont été également explorées en tant que marqueurs fluorescents dans la livraison de médicaments. Une capsule cœur-coquille multifonctionnelle contenant des BQG en-capsulées a été mise en point [147]. Ce système est essentiellement composé d'un cœur contenant l'huile d'olive pour le chargement du médicament paclitaxel et d'une coquille en $TiO_2$ pour supprimer la libération initiale du médicament. $Fe_3O_4$/BQG sont mis dans le cœur pour le ciblage magnétique et l'imagerie par fluorescence, respectivement. Les BQG agissent en tant que marqueurs fluorescents fournissant des informations optiques très importantes, permettant de suivre et surveiller le processus de transportation et de libération de médicament.
De même, des BQG ont été conjugués à la sérumalbumine humaine fonctionnalisée avec l'acide hyaluronique pour une bioimagerie simultanée et livraison ciblée de la gemcitabine aux cellules cancéreuses du pancréas [148].
En outre, des BQG conjuguées à l'acide folique (BQG-FA) ont été utilisées à la fois comme supports de médicaments pour une livraison ciblée de DOX aux cellules cancéreuses (Hela), ainsi que agents d'imagerie pour surveiller la libération des médicaments. La fluorescence rouge de DOX a été atténuée par l'existence des BQG lors du chargement de médicament. Le nano-assemblage BQG-FA-DOX était initialement distribué dans le cytoplasme, comme indiqué par la fluorescence verte des BQG. La libération ultérieure de DOX était indiquée par sa fluorescence observée à la fois dans le cytosol et le noyau des cellules [149].

**Activité antibactérienne et antioxydante**
Le mycoplasme est une source de contamination courante dans les cultures cellulaires et les échantillons cliniques, qui provoque une inflammation du poumon ou pneumonie, ainsi que d'autres troubles respiratoires.

Récemment, il a été découvert que les BQG fonctionnalisés avec des amines (BQG-amine) sont capables de rectifier l'inhibition de M. urealyticum sur la prolifération des cellules HeLa [150]. Le mécanisme de cytoprotection pourrait être lié à l'activité de type peroxydase des BQG-amine. Il convient de noter qu'une faible dose de BQG (10 $\mu gmL^{-1}$) est aussi efficace que l'agent de suppression des mycoplasmes commercial. D'autre part, des BQG ainsi qu'une faible dose de $H_2O_2$ se sont appliqués aux pansements pour la désinfection des blessures chez la souris. Les BQG convertissent le $H_2O_2$ à faible activité antibactérienne en radicaux -OH à forte activité antibactérienne et évitent l'accumulation indésirable de $H_2O_2$. Ce système est efficace pour une grande variété de bactéries à gram-négatif et à gram-positif [151].

### III.3.4.2 Dispositifs énergétiques

**Cellules photovoltaïques**
Les cellules photovoltaïques servent à convertir la lumière du soleil en énergie électrique, fournissant ainsi une source d'énergie propre et renouvelable, essentielle pour les communautés disposant de ressources limitées pour générer de l'électricité à l'aide de méthodes conventionnelles. Les caractéristiques des BQG, telles que la forte fluorescence, l'absorption intensive de la lumière UV ainsi que leur fabrication à faible coût, ont conduit à leur utilisation pour développer différentes cellules solaires et améliorer leurs performances [37]. L'une des techniques utilisées pour augmenter l'efficacité des cellules solaires traditionnelles fabriquées principalement du silicium est l'hybridation

avec des BQG. Grâce aux propriétés fascinantes de ces nanomatériaux 0D, l'efficacité de conversion a été augmentée de 16,55%. En outre, les composites BQG avec d'autres matériaux inorganiques, tels que le ZnO, le $TiO_2$ et certains matériaux solaires classiques, présentent une efficacité de conversion améliorée de 1,26%, 7,19% et 35% respectivement [19, 36]. Les BQG fonctionnalisées avec des molécules organiques ont été également employées pour augmenter la performance des cellules solaires. Les résultats ont montré que l'amélioration de l'absorbance optique à travers les groupes fonctionnels augmente le courant de court-circuit, tandis que l'amélioration de la conductivité des BQG entraîne une augmentation de l'efficacité de conversion jusqu'à 7,6%. En bref, les BQG ont été employées en tant que matériaux hybrides dans les cellules solaires inorganiques et organiques. Par conséquent, leurs performances et efficacité ont été améliorées par les propriétés spécifiques des BQG [36].

**Batterie de stockage d'énergie**

La plupart des sources d'énergie renouvelables nécessitent un stockage. Par conséquent, il est important de développer des batteries offrant une efficacité élevée, une durée de vie utile à long terme, un faible poids, une densité énergétique élevée et une stabilité à long terme pour faire face à la demande énergétique. Les excellentes propriétés des BQG, telles que leur surface importante et leur facilité à être fonctionnalisées, offrent de nombreux avantages pour les applications de stockage d'énergie. Les batteries aux ions Li et Na ont été largement étudiées en raison de leur grande capacité, de leur longue durée de vie et de leur faible coût. Cependant, les BQG peuvent être utilisés comme matériaux de transport pour améliorer les propriétés électriques de la batterie en les introduisant dans les électrolytes [152]. Dans ce contexte, $TiO_2$ hiérarchique incorporant des BQG a été fabriqué et appliqué à une batterie de lithium, montrant une capacité spécifique élevée en plus d'un excellent taux de capacité (160.1 $mAhg^{-1}$ à 10°C après 500 cycles). Il a été aussi démontré que les BQG peuvent améliorer la mobilité des ions Li dans un électrolyte polymère gel(GPE) dans les batteries Li-Ion offrant une capacité de décharge de 155 mAhg−1 [153]. Une autre expérience qui peut clairement expliquer le rôle important des BQG dans l'amélioration des performances d'une batterie Li-ion (d'une capacité spécifique de 780 mAhg−1) a été réalisée par Fan et ses collaborateurs [154]. Il est important de noter qu'une telle amélioration des performances en utilisant des BQG est très rentable. Par conséquent, l'application des BQG dans les batteries pour assurer un meilleur stockage de l'énergie est pratique et commercialement viable.

**Diodes électroluminescentes**

Les cellules photovoltaïques ne sont pas les seuls dispositifs à bénéficier de la mobilité élevée des électrons et des propriétés uniques de luminescence caractérisant les BQG. Pour cette raison, les BQG avec des longueurs d'onde d'émission indépendantes de la taille ont été synthétisés et ont montré une grande capacité à convertir efficacement la lumière bleue en lumière blanche. Cela démontre que les BQG possèdent des signatures électroniques intéressantes. Les chercheurs ont appliqué les BQG aux diodes électroluminescentes (LED) commercialisées et ont signalé un affaiblissement de l'intensité d'émission de la lumière bleue et l'apparition d'un pic large dans le spectre à 510 nm [155]. Ainsi, ils ont été capables de décaler l'émission bleue originale des LED à une couleur plus blanchâtre. D'autre part, des LED blanches ont été produite en appliquant

le matériau nanocomposite BQG-agar à une diode électroluminescente bleue commercialisée, montrant un rendement de conversion de la lumière de 61% et une stabilité de couleur supérieure à 100h [156].

**Pile à combustible**
La pile à combustible peut générer de l'électricité par une réaction électrochimique de l'hydrogène avec de l'oxygène. Contrairement à la batterie, la pile à combustible peut fournir une alimentation électrique continue tant qu'il existe une source constante de combustible et d'oxygène (généralement de l'air) pour entretenir la réaction chimique. Cette technologie énergétique est durable et écologique. Il existe différents types de piles à combustible, mais elles se composent toutes d'une anode et d'une cathode, qui sont des composants essentiels de la pile à combustible [157]. Dans le passé, les matériaux utilisés pour les électrodes étaient principalement constitués de métaux précieux tels que le Pd, le Pt, l'Ag, l'Au, etc. Des études récentes ont démontré l'utilisation de BQG fonctionnalisées en tant que électrodes de pile à combustible [19]. Le transfert de charge interne des BQG fonctionnalisées a permis d'améliorer l'activité catalytique et la stabilité. Depuis lors, les activités de recherche visant à exploiter les BQG fonctionnalisées comme matériaux cathodiques pour les piles à combustible.

## III.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés cristallographiques, électroniques et optiques du graphène et ses dérivés. Une description bien détaillée des propriétés physiques du graphène, ses caractéristiques spécifiques et ses points faibles a été donnée. Le gap nul et la faible absorption représentent les obstacles majeurs de ce matériau et limitent son exploitation dans des applications émergentes. Pour ce fait, la modification morphologique et chimique du graphène était la clé principale permettant la synthétisation du graphène sous de nombreuses formes et dimensionnalités. Ceci a induit la réalisation d'une nouvelle famille de nanomatériaux appelée boîtes quantiques de graphène. Cette dernière a attiré beaucoup d'attention et a été exploité dans plusieurs applications grâce aux propriétés prometteuses caractérisant les BQG comme le gap électronique non nul, la photoluminescence largement ajustables, la stabilité chimique et photosensible, la taille moléculaire modifiable, la faible toxicité et la solubilité élevée. Toutes ces propriétés ouvrent la voie vers une variétés d'applications nouvelles dans les domaines de la nanomédecine et de stockage d'énergie.

# Chapitre IV

# Nouveaux matériaux à structure hexagonales

Au cours de la dernière décennie, le graphène a créé des impacts considérables dans de nombreux domaines. Son succès a déclenché ou ravivé de grands intérêts pour d'autres nanomatériaux bidimensionnels (2D), notamment les analogues du graphène comme le silicène [158, 159] et le germanène [160]. Des composés 2D hexagonaux comme le phosphorène et le nitrure de bore hexagonale (BN) [161]. Des matériaux hybrides, à titre d'exemple, l'hybride du graphène-silicène (SiC) [162, 163] et le Germanium carbide (GeC) [164, 165]. Lorsque ces matériaux 2D se transforment en 0D, donnant des boîtes quantiques 2D (BQ2D), des propriétés améliorées ou nouvelles apparaissent en raison des effets de bord et de confinement quantique importants. Par rapport à leurs formes 2D natives, ces nouvelles classes de matériaux 0D offrent une meilleure capacité à s'hybrider avec d'autres nanomatériaux et une facilité remarquable à être dopé et fonctionnalisé. La recherche sur les BQ2D est à son stade infantile. Leurs propriétés sont encore mal comprises et les potentiels sont largement inexploités. Suite à cette raison, nous avons consacré ce travail de thèse à l'étude des propriétés optoélectroniques et de photoluminescence des BQ2D tout on exploitant les progrès des BQG.
Dans ce chapitre, nous allons commencer par donner une description des nanomatériaux 2D ayant une structure hexagonale. Ensuite, nous allons consacrer le reste du chapitre à l'étude des propriétés électroniques, optiques et de photoluminescences des BQ2D, soulignons leurs similitudes et leurs différences avec les BQG.
Avec une large gamme de propriétés extraordinaires, les BQ2D promettent une grande variété d'applications nouvelles. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous mettrons l'accent sur les applications énergétiques et biomédicales des BQ2D.

## IV.1 Monocouches en nid d'abeille

### IV.1.1 Analogues de graphène

Depuis la découverte des propriétés fascinantes du graphène monocouche, beaucoup d'efforts ont été consacrés pour synthétiser de nouveaux matériaux bidimensionnels analogues. Ces matériaux peuvent représenter des alternatives prometteuses pour les applications de l'optoélectroniques, tenant compte de leurs propriétés émergentes similaires ou meilleures que celles du graphène . Dans cette partie, nous allons présenter certains matériaux analogues, notamment le silicène, le germanène et le phosphorène, en mettant l'accent sur leurs propriétés physiques.

### IV.1.1.1 Monocouche de : silicène (Si) / germanène (Ge)

Les arrangements atomiques bidimensionnels construits à partir des éléments du groupe $IV$, plus précisément le silicium Si et le germanium Ge, sont caractérisés par une structure hexagonale en nid d'abeilles. Ces structures sont des analogues de graphène appelée : Silicène (figure IV.1-a) et Germanène (figure IV.1-b). Contrairement à la structure planaire du graphène, ces matériaux possèdent un réseau hexagonal déformé. Ceci est lié à la nature de l'hybridation dans chaque matériau. Pour le graphène, les atomes C sont hybridés $sp^2$, alors que les atomes Si et Ge présentent une hybridation $sp^2$-$sp^3$ [12].

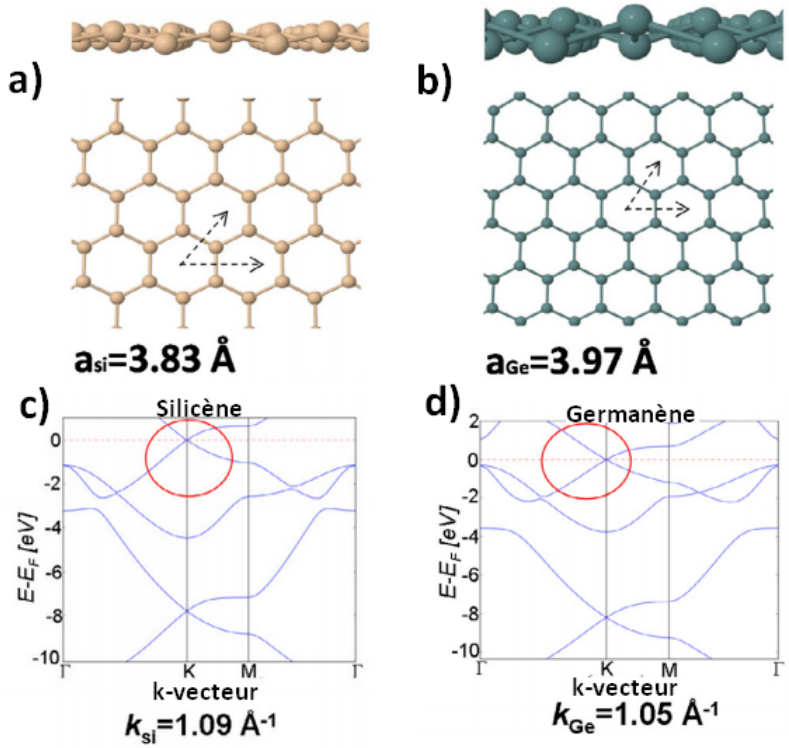



FIGURE IV.1 – Structure cristalline de a) silicène et b) germanène. Structure de bande de c) silicène et d) germanène [166].

Les calculs DFT ont prédit que les analogues de graphène sont stables malgré la faible déformation de leurs structures. Cette déformation est de 0.44 Å pour le silicène et 0.64 Å pour le germanène et la longueur des liaisons Si-Si et Ge-Ge est de 2.25 et 2.38 Å respectivement [166, 167]. De plus, il a été montré que ces deux analogues sont caractérisés par un comportement semi-métallique (figure IV.1-c et d). Similaire au graphène, les bandes de valence et de conduction de silicène et de germanène se touchent aux points $K$ et $K'$ formant ainsi des cônes de Dirac [168].

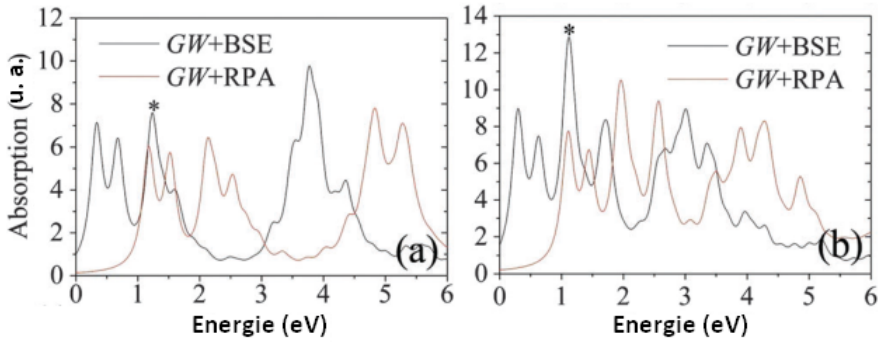



FIGURE IV.2 – Spectre d'absorption optique en présence et en absence de l'intéraction e-h pour a) le silicène et b) le germanène [168].

Les spectres d'absorption optique, associés à la partie imaginaire de la fonction diélectrique, ont été tracés pour les deux analogues en présence et en absence de l'interaction e-h à travers la méthode GW+BSE. Comme le montre la figure (IV.2-a), le premier exciton actif dans le silicène est situé à 1.23 eV. L'énergie de liaison, définie comme la différence entre l'énergie d'excitation et la correction de la quasiparticule est de 0.89 eV. En ce qui concerne le germanène (figure IV.2-b), le premier exciton actif se situe à 1.10 eV avec une énergie de liaison de 0.82 eV. En comparant avec le graphène dont le premier exciton actif se situe à 4.55 eV et l'énergie de liaison qui vaut 0.60 eV, on peut constater que le silicène et le germanène présentent des effets excitoniques plus considérables et plus forts que ceux du graphène [168, 169].

## IV.1.2 Composés 2D hexagonales

### IV.1.2.1 Nitrure de bore hexagonal (hBN)

Le nitrure de bore hexagonal est un matériau bidimensionnel obtenu à travers la substitution complète des atomes de carbone dans la monocouche du graphène par des atomes de bore B et d'azote N alternés (figure IV.3) [12].

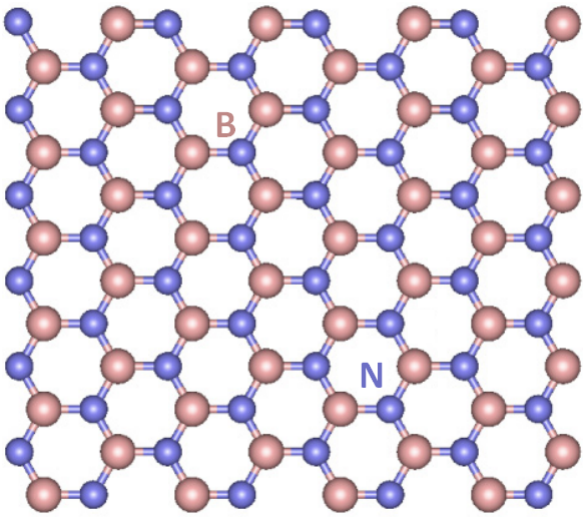



FIGURE IV.3 – Représentation de la structure cristalline de hBN [170].

Dans la structure en nid d'abeilles, les liaisons B-N sont des liaisons covalentes hybridées $sp^2$ comme le cas du graphène. Pourtant, et contrairement à la liaison C-C, la liaison B-N présente des caractéristiques ioniques dû à la différence d'électronégativité entre les atomes B et N.

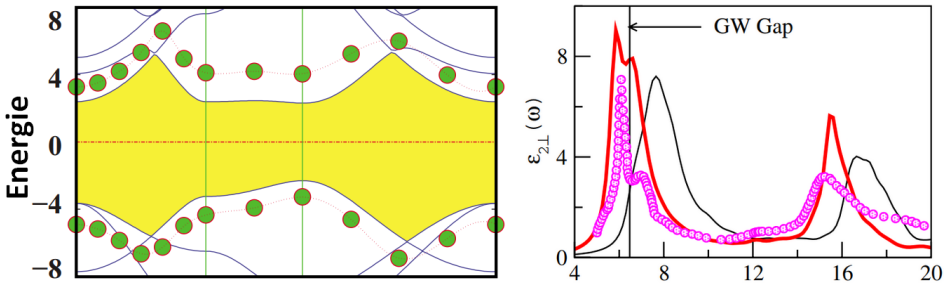



FIGURE IV.4 – (Gauche) Structure de bande de hBN, les cercles représentent la correction GW. (Droite) Absorption optique de hBN calculée en présence (ligne rouge) et en absence (ligne noire) de l'interaction e-h. Les cercles violets représentent des résultats expérimentaux [164, 171].

Les feuilles hBN ont des paramètres de réseau presque identiques à ceux des feuilles de graphène. En revanche, les propriétés électroniques, magnétiques et chimiques sont différentes. Par exemple, la feuille hBN est un isolant ou un semi-conducteur avec un gap qui est très important estimé de 4.0-5.0 eV par la méthode DFT (figure IV.4-a), contrairement au graphène qui a un gap nul [12]. Les calculs de la structure de bande dans le cadre de l'approximation GW on montré que le gap indirect du hBN est estimé à 5.95 eV et le premier gap direct à 6.47 eV [171].
Les résultats concernant les états excités de hBN ont été déterminés à travers la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter (BSE) afin de calculer les spectres d'absorption optique (figure IV.4-b). Il a été montré théoriquement et expérimentalement que l'énergie de liaison de l'exciton de hBN calculée à partir du gap direct est d'environ 0.7 eV [171, 172].

### IV.1.2.2 Dichalcogénure de métal de transition (TMD)

La dichalcogénure de métal de transition (TMD) est un matériau bidimensionnel composé d'une couche atomique mince de type $MX_2$, avec M un atome de type métal de transition (Mo, W...) et X un atome de type chalcogène (S, Se ou Te) (figure IV.5) [12].

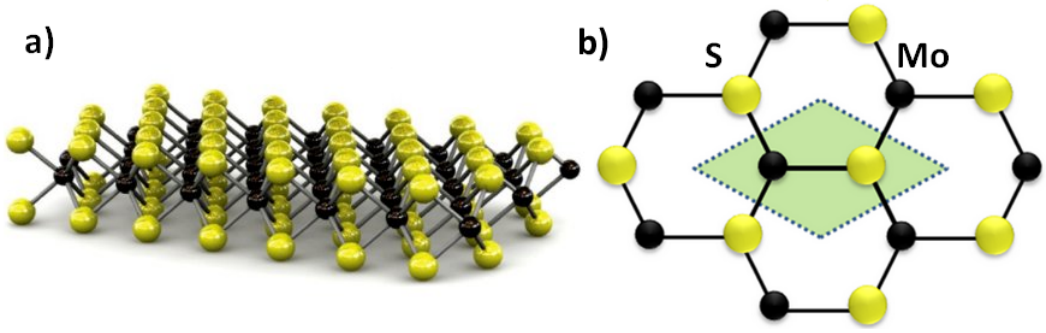



FIGURE IV.5 – Structure cristalline de $M_oS_2$ [12].

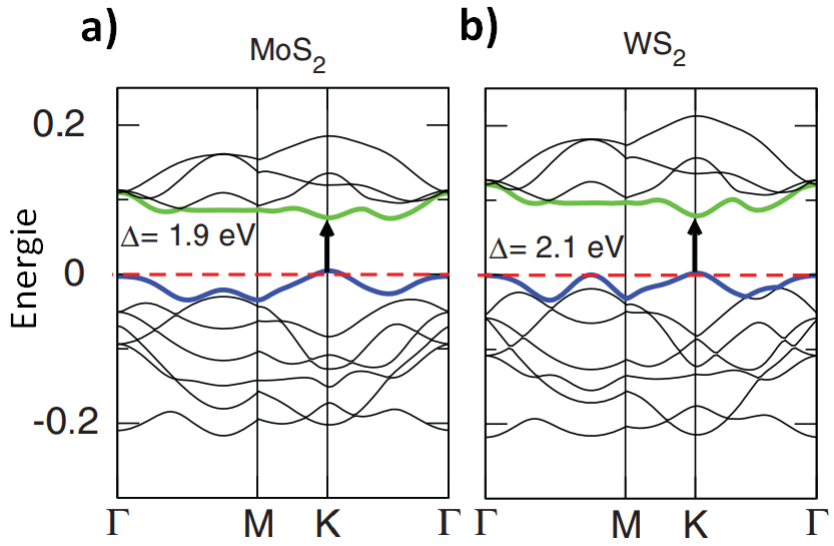



FIGURE IV.6 – Structure de bande de $MoS_2$ et $WS_2$ calculées à travers la méthode DFT [12].

L'étude DFT des propriétés électroniques des TMD, particulièrement $MoS_2$ et $WS_2$ a montré que que ces derniers sont des semiconducteurs (figure IV.6). $WS_2$ passe d'un gap indirect de 1.3 eV dans sa forme tridimensionnelle vers un gap directe de 2.1 eV dans sa forme bidimensionnel. Pourtant, indépendamment de la dimensionnalité, $NbS_2$ et $ReS_2$ restent métalliques. L'apparition d'un gap direct dans la structure de bande des monocouches de $MoS_2$ et $WS_2$ est dû au confinement quantique qui est également présent dans les monocouches de $MoSe_2$ et $MoTe_2$ avec un gap directe de 1.44 et 1.07 eV respectivement [173].

### IV.1.2.3 Monocouche de phosphorène 2D

Le phosphorène est une couche monoatomique bidimensionnelle obtenue à travers l'exfoliation du phosphore noir existant dans la nature. Comme le cas du graphite, le phosphore noir est constitué de couches minces de phosphorène empilées verticalement et maintenues par de faibles forces de van der Waals. Contrairement au graphène et aux autres matériaux 2D du groupe $IV$, le phosphorène possède une structure en nid d'abeille plissée (figure IV.7-a), où chaque atome de phosphore P est lié de manière covalente à trois autres atomes. Les liaisons entre les atomes P possèdent une hybridation $sp^3$. De plus, l'angle entre les liaisons est de 96.34° pour les deux atomes du même plan et 103.09° pour l'atome situé hors du plan, résultant d'une structure cristalline stable (figure IV.7-b) [174].

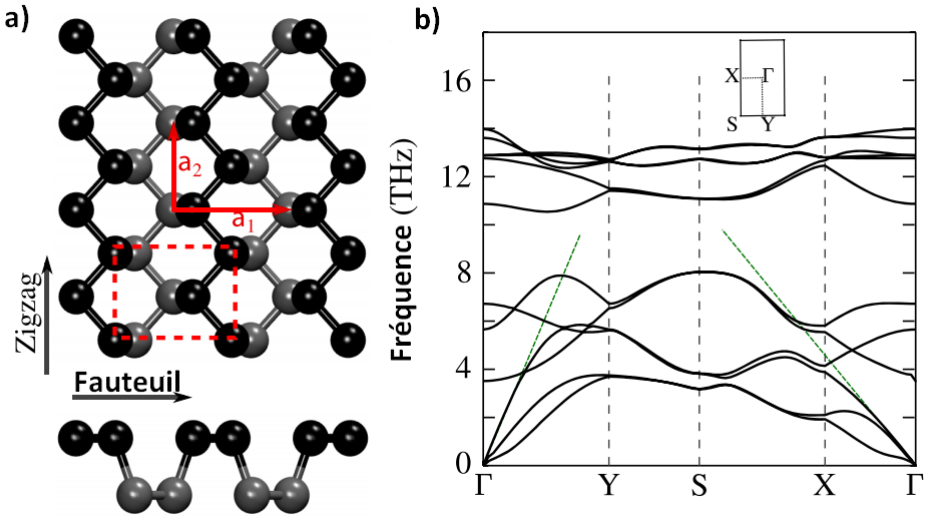



FIGURE IV.7 – a) Structure cristalline et b) dispersion des phonons du phosphorène noir [174].

Le phosphorène monocouche est un semi-conducteur avec un gap direct (figure IV.8-a) estimé théoriquement entre $0.8 - 2$ eV. La mobilité des porteurs de charge du phosphorène est de 1000 $cm^2\ V^{-1}s^{-1}$ à la température ambiante. Grâce à la faible énergie de gap et à la haute mobilité que possède le phosphorène, il présente un très bon candidat pour de nombreuses applications en optoélectronique [161].

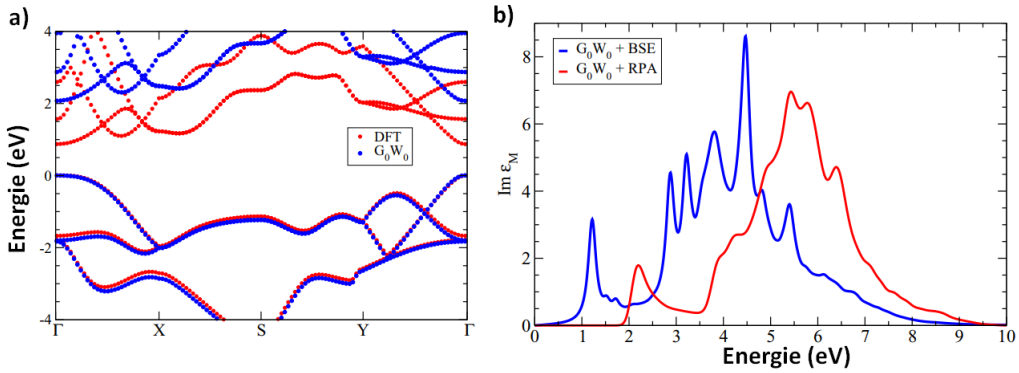



FIGURE IV.8 – a) Structure de bande et b) spectre d'absorption optique du phosphorène noir [175].

Concernant les effets excitoniques, l'inclusion de l'interaction e-h induit le déplacement du spectre d'absorption vers des énergies faibles (figure IV.8-b). Le premier exciton actif est situé à une énergie de 1.22 eV. Il représente le gap optique du phosphorène. Sachant que la correction GW est de 2.06 eV, l'énergie de liaison excitonique est donc de 0.84 eV. Cette valeur est en accord avec celle trouvée expérimentalement ($0.9 \pm 0.12$ eV). L'énergie de liaison excitonique élevée du phosphorène est due au confinement 2D des porteurs de charge (électrons et trous) [161].

### IV.1.3 Hybrides à base de carbone

Dans la partie précédente, nous avons vu que les analogues de graphène représentent des matériaux bidimensionnels avec des caractéristiques très intéressantes. Pourtant, certains d'entre eux se comportent comme le graphène. Exemple du silicene et du germanène qui possèdent également un gap nul, ce qui limite leur utilisation dans les applications de l'électronique. Parmi les méthodes qui ont aidé à dépasser cet obstacle : l'hybridation. Cette méthode consiste à combiner deux types d'atomes pour générer des matériaux bidimensionnels similaires aux graphène mais avec un gap non nul. Parmi ces matériaux hybrides, on trouve l'hybride de silicène/graphène (SiC), l'hybride de germanène/graphène (GeC), le nitrure de bore hexagonal (hBN) et les dichalcogénures de métaux de transition (TMD). Dans cette partie, nous allons traiter quelques propriétés physiques de ces matériaux, en effectuant une analogie avec le graphène et ses analogues.

#### IV.1.3.1 Hybride du graphène-silicène (SiC) / germanium carbide (GeC)

L'hybride de silicène/graphène (SiC) et de germanène/graphène (GeC) (figure IV.9) sont deux matériaux bidimensionnels disposés d'une structure hexagonale planaire, obtenues à travers une hybridation $sp^2$ entre les atomes C et X (X = Si ou Ge). Dans le réseau en nid d'abeille, les atomes C se situent sur les sites A et les atomes Si ou Ge sur les sites B [165, 176]. D'après les calculs DFT, les hybrides SiC et GeC sont des semiconducteurs avec un gap d'environ 2.52 eV et 2.09 eV respectivement [164].

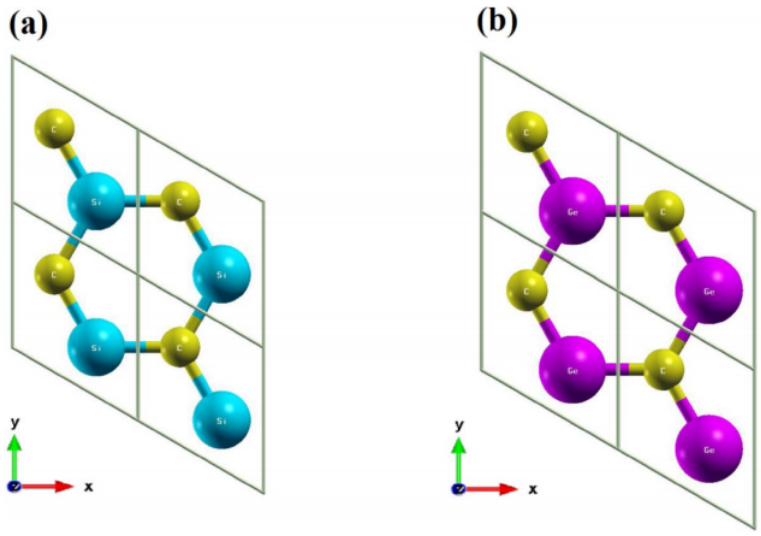



FIGURE IV.9 – Représentation de la structure cristalline de (a) SiC et de (b) GeC [177].

L'énergie de gap obtenue en utilisant l'approximation GW est de 4.19 eV et 3.83 eV pour SiC et GeC respectivement [164]. La différence est d'environ 19 % et 1.9% en utilisant les techniques GGA-DFT et GW (figure IV.10-Haut). Pour les deux approximations, l'énergie de gap est plus élevée pour SiC par rapport à GeC. Ceci est attribué au fait que l'atome de germanium est plus grand que celui de silicium [178].

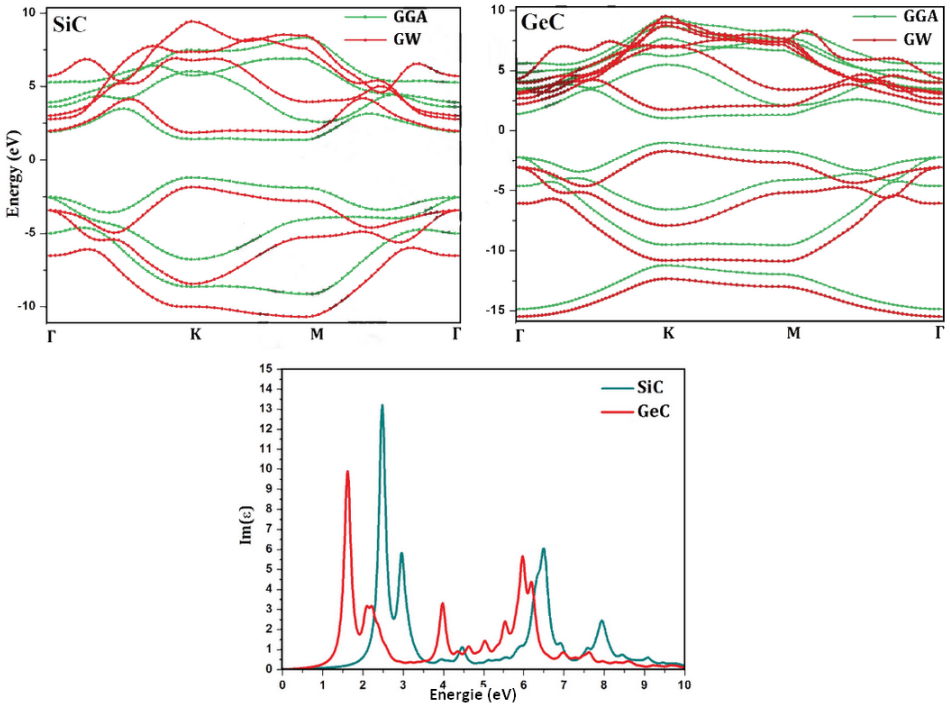



FIGURE IV.10 – (Haut) Structure de bande de SiC et de GeC calculée par les méthodes DFT et GW. (Bas) Spectre d'absorption optique de SiC et de GeC [178].

Dans SiC et GeC, les effets excitoniques sont plus importantes que dans le silicène, le germanène et le graphène avec une énergie de liaison de 1.05 eV pour SiC et 1.81 eV pour GeC (figure IV.10-Bas) [178]. Le comportement optique de GeC est plus considérable que celui de SiC. Tous ces résultats sont preuve que les hybrides SiC et GeC représentent de bons matériaux pour les applications de l'optoélectronique.

### IV.1.3.2 Ruthénium carbide bidimensionnel (RuC)

La conception et la réalisation de nouveaux matériaux 2D et de leurs fonctionnalités ont fait l'objet de recherches inspirées par la synthèse réussie du graphène et de nombreux autres matériaux 2D. Parmi ces nouveau matériaux 2D on cite le ruthénium carbide (RuC) (figure IV.11) caractérisé par un réseau hexagonal en nid d'abeille de type graphène à géométrie plane [179]. L'étude de stabilité de ce matériau montre que les spectres de dispersion de phonons affichent une structure dynamiquement stable. De plus, les calculs complets de dynamique moléculaire confirment la stabilité de la structure jusqu'à des températures élevées de presque 1000 K. Ce système est un semiconducteur à gap étroit avec une bande interdite de 53 meV (345 meV) obtenu par des calculs GGA-PBE (HSE). La bande interdite présente des changements significatifs par contrainte appliquée. D'autre part, les propriétés élastiques et optiques du système sont examinées sous sa forme monocouche. Les hétérostructures bicouche RuC/RuC, RuC/graphène et RuC/h-BN sont également étudiées. Le calcul la dispersion des phonons montre que la bicouche RuC est la plus stable dans une configuration d'empilement de type AA où les atomes Ru et C des deux couches ont des coordonnées latérales identiques. Les effets des substitutions atomiques sur les structures de bandes

électroniques, agissant comme dopage de type p et de type n, sont révélés. Le carbure de ruthénium, en tant que matériau 2D dynamiquement et thermiquement stable, est prometteur pour les applications en nanoélectronique [179].

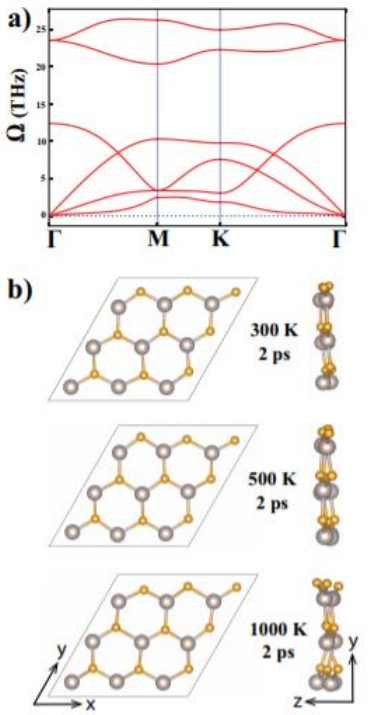



FIGURE IV.11 – (a) Courbes de dispersion de phonons de RuC. (b) Résultats de la simulation de dynamique moléculaire à température constante d'équilibre de RuC à 300, 500 et 1000K.

#### IV.1.3.3 Hétérostructure du graphène-borophène (BC)

L'hétérostructure du graphène-borophène a déclenché un regain d'intérêt en raison de ses effets synergiques entre deux couches différentes, ce qui contribue à des propriétés physiques souhaitables pour des applications potentielles étendues comme les capteurs d'humidité. Le borophène structurellement stable devient un candidat prometteur pour la construction d'hétérostructures bidimensionnelles (2D), mais il est rarement préparé par des conditions de synthèse appropriées expérimentalement. Pour ce fait, une nouvelle hétérostructure composée de borophène hydrogéné et de graphène est synthétisée (figure IV.12) [180].
Bien que le graphène et le borophène ne soient pas similaires en termes de constante de réseau et de symétrie cristalline, ils forment une structure 2D bicouches à propriétés intéressantes. Comme le montrent les calculs ab initio, les propriétés du graphène et du borophène dans la de l'hétérostrucrure du graphène-borophène (BC) sont modifiées, ce qui n'est pas si perceptible dans les héterostructures de van der Waals. Le spectre de phonons obtenu comprenant trois modes acoustiques indique qu'il existe des liaisons fortes entre les couches. BC a un module de Young élevé parmi tous les matériaux 2D, ce qui offre de nouvelles opportunités en nanoacoustoélectronique. Toutes ces fonctionnalités sont assez prometteuses pour la conception de nouveaux dispositifs basés sur la liaison covalente de matériaux 2D.

Le capteur d'humidité à hétérostructure en graphène-borophène fabriqué présente une sensibilité ultra-élevée, une réponse rapide et une stabilité à long terme. La sensibilité du capteur fabriqué à base de borophène est près de 700 fois plus élevée que celle du graphène vierge à une humidité relative de 85% HR. La sensibilité du capteur est la plus élevée parmi tous les capteurs chimirésistifs rapportés basés sur des matériaux 2D. En outre, les performances du capteur flexible borophène-graphène maintiennent une bonne stabilité après flexion, ce qui montre que les hétérostructures à base de borophène peuvent être appliquées dans l'électronique portable. La haute performance observée peut être attribuée au mécanisme de transfert de charge bien établi lors de l'adsorption de la molécule H2O [181].

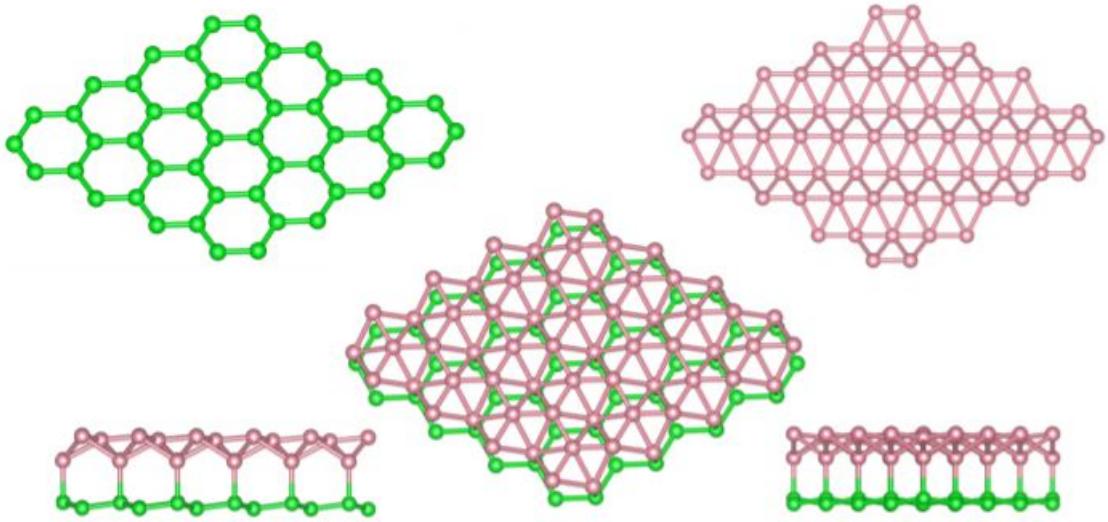


FIGURE IV.12 – Géométrie du réseau BC composé de graphène monocouche et de borophène 2D. La liaison peut résulter du partage d'électrons comme dans les liaisons covalentes [180].

# IV.2 Boîtes quantiques

## IV.2.1 Méthodes de synthèse

Différentes méthodes de synthèse ont été conçues pour synthétiser les BQG (voir la partie **??**, qui peuvent être bien employées pour préparer des BQ dérivées des nanomatériaux à structure hexagonale BQ2D. Comme pour les BQG, les méthodes de synthèse se répartissent en deux grands groupes : les approches descendantes et ascendantes. Puisque les propriétés des BQ2D sont extrêmement sensibles à la variation de la taille, à l'épaisseur, à la configuration des bords, aux groupes chimiques et aux dopants introduits lors de la synthèse, le développement de méthodes de synthèse évolutives et contrôlables est la clé de l'utilisation généralisée des BQ2D.

### IV.2.1.1 Méthodes descendantes

Les feuilles 2D exfoliées peuvent être décomposées en BQ2D à l'aide de moyens chimiques, électrochimiques ou physiques. Comme examiné en détail dans plusieurs

travaux, les BQG ont été synthétisés en utilisant la gravure chimique, le cisaillement électrochimique, le découpage hydrothermal/solvotherme, l'intercalation lithium/potassium, le traitement par ultrasons, et le broyage à billes. Certaines de ces méthodes de synthèse peuvent être facilement utilisées pour fabriquer d'autres types de BQ2D [182]. Par exemple, les BQ de hBN ont été fabriqués par une méthode précédemment utilisée pour la production à haut rendement des BQG, qui implique une intercalation de potassium, une désintercalation ultérieure via une courte exposition à l'air et une exfoliation finale via une réaction avec de l'éthanol-H2O sous ultrasonication. La technique solvothermique assistée par sonication a été appliquée pour la synthèse des BQ de hBN.
En raison de la faible force de van der Waals entre les couches TMD, les ultrasons, parfois avec l'aide d'un broyage ou d'un traitement solvothermique, peuvent être utilisés pour obtenir facilement des BQ de TMD (par exemple des BQ de $MoS_2$, $WS_2$, ...).
La méthode d'intercalation Li ou K a également été utilisée pour produire des BQ $WS_2$ et $MoS_2$ en tirant partie de la grande distance intercouche de ces matériaux TMD (d = 0,615-0,618 nm, beaucoup plus grand que celui du graphite). L'intercalation de métaux alcalins ne peut être effectuée que dans des conditions exemptes d'air et d'eau. Alternativement, l'intercalation d'ions H2SO4 ou $Na^+$ peut être utilisée pour synthétiser des BQ de $MoS_2$ ou $WS_2$ dans des conditions ambiantes et aqueuses.
Compte tenu de la nature sensible à l'air et à l'eau des BQ de phosphorène, une combinaison de broyage et de sonication sous protection de gaz inerte est utilisée pour leur synthèse. Récemment, des BQ de phosphorène hautement oxydés ont été synthétisés dans des conditions ambiantes par ultrasons [182].

#### IV.2.1.2 Méthodes ascendantes

Les BQ2D peuvent être assemblés chimiquement par des blocs de construction plus petits ou transformés à partir de précurseurs de tailles comparables. Les BQG ont été synthétisés avec précision à l'aide d'une synthèse organique par étapes, bien qu'avec un faible débit et des difficultés pour empêcher l'agrégation causée par une forte interaction $\pi - \pi$. Mais une réalisation similaire peut ne pas être possible pour d'autres BQ2D. Les BQG peuvent également être produits par pyrolyse/carbonisation ou réaction hydrothermale/solvothermique de petites molécules organiques [182]. Dans de tels processus, les hétéroatomes peuvent être hérités des molécules précurseurs, obtenant ainsi des effets de dopage intéressants. Bien qu'ils soient également constitués de carbone et d'azote, les propriétés structurelles et physicochimiques des BQ g-$C_3N_4$ sont significativement différentes de celles des BQG dopées par N. Par une approche de pyrolyse par micro-ondes, des BQ g-$C_3N_4$ avec un rendement quantique élevé de 35% ont été synthétisés avec du chlorhydrate de guanidine et de l'acide éthylènediaminetétraacétique comme précurseurs [182].
D'autre part, des BQ de $MoS_2$ solubles dans l'eau ont été synthétisées par une approche hydrothermale simple et unique, dans laquelle le molybdate d'ammonium et la thiourée ont été utilisés comme précurseurs de molybdène et de soufre, respectivement. De la N-acétyl-L-cystéine a été ajoutée comme agent de coiffage pour confiner la croissance hydrothermale de BQ $MoS_2$ monocouche [182].

## IV.2.2 Effet de la taille

### IV.2.2.1 Boîtes quantiques de SiC et de Si

Afin de bien manipuler les propriétés intéressantes des BQ de graphène de CSi et celles de Si, la modification morphologique y compris la taille et les bords présente une alternative prometteuse vu qu'elle permet l'obtention d'une nouvelle série de BQ aux caractéristiques nouvelles. Pour ce faire, nous avons réaliser une autre contribution portante sur l'augmentation de la taille des BQ étudiées auparavant [183]. Trois types de BQ sous forme de diamant ont été adaptées, à savoir les BQ de graphène (C), de silicène (Si) et de l'hybride de graphène-silicène (SiC), avec un nombre variable d'atomes de carbone et de silicium pour chaque taille (figure IV.13). Les BQ sous forme de diamant présentent un excellent nanomatériau pour examiner l'effet de la taille et des bords sur les propriétés optoélectroniques. Cette particularité provient de leur forme spécifique qui réunit les deux configurations de bord, à savoir les bords zigzag et les coins de fauteuil, ainsi que la forte dépendance des bords zigzag à la variation de taille [184]. Concernant la stabilité chimique et énergétique, les résultats

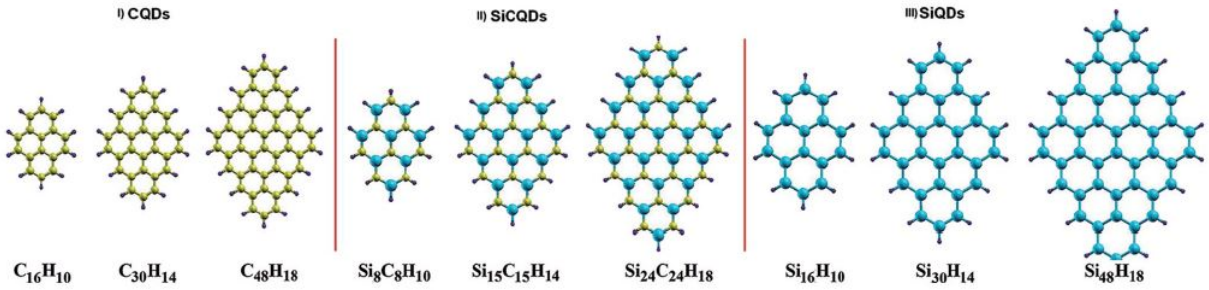



FIGURE IV.13 – Spectres d'absorption utilisant GW-RPA et GW-BSE pour la polarisation de la lumière le long des directions X et Y [184].

rapportant la dureté de nos matériaux montre que les molécules les plus dures ont un plus grand gap HOMO-LUMO, ce qui signifie une stabilité chimique plus élevée et une énergie d'excitation plus grande. Par conséquent, leur densité électronique est plus résistante aux changements structuraux. Dans notre cas, les CQD (BQ de graphène) sont les structures les plus stables ayant la plus faible réactivité globale, suivies par les configurations SiCQD (BQ de SiC). Cependant, les BQ de silicène présentent la dureté chimique la plus faible, ce qui signifie qu'ils sont les configurations les plus réactives. Dans chaque classe de QD, la plus grande dureté coïncide avec la plus petite taille qui est la structure la plus stable tandis que le plus grand des BQ a une électrophilicité la plus élevée. Par conséquent, ces BQ présentent le caractère favorable de l'électrophilie élevée requise pour un éventuel transport électronique et une conductivité électronique [184].

D'autre part, le confinement quantique significatif présent dans les plus petites configurations se traduit par une augmentation prononcée de l'énergie de gap HOMO-LUMO fournit par les calcul DFT-GGA et aussi après la correction via l'approximation GW (figure IV.14). Ce résultat fournit un indice de l'utilité de ces BQ dans la fabrication potentielle des dispositifs de transport électronique et de conductivité. De plus, le

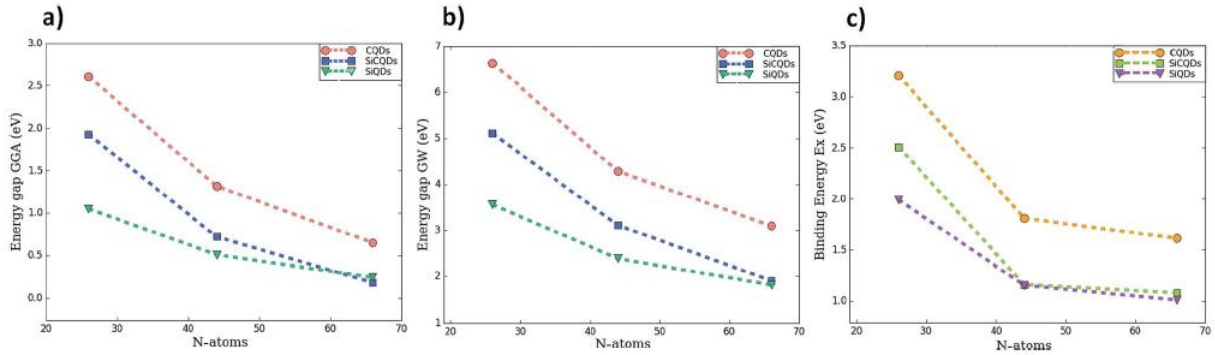



FIGURE IV.14 – La variation de l'énergie de gap HOMO-LUMO calculée par deux méthodes (a) GGA (b) GW, et (c) énergie de liaison des excitons en fonction du nombre d'atomes composant les BQ [184].

profil optique des systèmes s'est avéré dépendant de la taille en raison de la modification cruciale de l'énergie de liaison de l'exciton et du rayon de Bohr, également en raison de la suppression de l'anisotropie optique et du décalage des pics d'absorption vers des valeurs d'énergie plus basses avec l'augmentation de la taille. Les transitions radiatives des premiers états excités singulet au triplet semblent hautement prévisibles en raison des valeurs significative de l'énergie de splitting singulet-triplet, attribuée au fort chevauchement électron-trou. Tous les résultats de ce travail ont montré que les effets de confinement quantique et le matériau de base adaptent et contrôlent les propriétés optoélectroniques des BQ, offrant ainsi une diversité des caractéristiques requises pour une large gamme d'applications nanomédicales et optoélectroniques émergentes [184].

#### IV.2.2.2 Boîtes quantiques de TMD

Les BQ dérivées des TMD (BQTMD) ont largement démontré des propriétés intéressantes, permettant de les employer dans des applications optoélectroniques et photovoltaïques émergentes. En comparaison avec les feuillets bidimensionnels, les bandes interdites des BQTMD tendent à s'élargir en raison des effets de confinement quantique. A titre d'exemple, les BQ à base de $WS_2$ ($BQWS_2$) d'une taille qui varie entre 8 et 15 nm, possèdent une énergie de gap de 3.16 eV, plus grande que celle trouvée pour les feuilles 2D (2,1 eV) [185]. De même, les BQ à base de $MoS_2$ ont présenté une énergie de gap de 3.96 eV, qui est également plus grande que celle calculé pour les monocouches 2D (1,89 eV) [186]. En plus du confinement quantique dépendant de la taille, la bande interdite peut être fortement affecté par les défauts, les groupes fonctionnels et les dopants introduits lors de la synthétisation.

### IV.2.3 Effet de la modification chimique

#### IV.2.3.1 Effet de substitution

##### IV.2.3.1.1 Boîtes quantiques de SiC et de Si

Ce travail représente l'un de nos contributions à l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques et de photoluminescence des boîtes quantiques dérivées des nanomatériaux 2D [183].

Ce travail s'est appuyé sur l'obtention des BQ à base de l'hybride de graphène-silicène (CSi) puis la fabrication des boîtes quantiques à base de silicène 2D (Si). Le point de départ était une BQ de graphène $C_{16}H_{10}$ sous forme de diamant, possédant des bords zigzag et des coins fauteuils, saturées en hydrogène pour garantir la stabilité de nos structure. L'idée était de remplacer tous les atomes de carbone du sous-réseau A par des atomes de silicium jusqu'à l'obtention d'une BQ de CSi $C_8Si_8H_{10}$, et de reprendre la même opération sur le matériau obtenu, mais cette fois-ci en remplaçant les atomes de carbones de sous-réseau B pour obtenir une BQ de Si $Si_{16}H_{10}$. En plus de la BQ de graphène, on obtiendra 16 configurations représentées sur la figure (IV.15). La BQ de

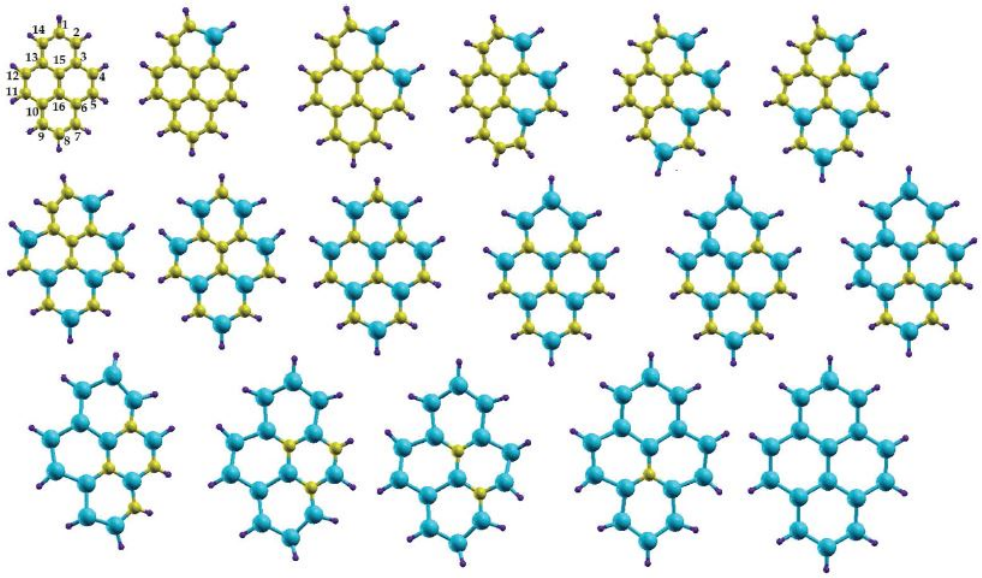


FIGURE IV.15 – Structures de points quantiques $C_{16-x}Si_xH_{10}$ avec $0 \leq x \leq 16$. Les boules jaunes et bleues représentent respectivement les atomes de C et de Si, tandis que les plus petits atomes correspondent à l'hydrogène [183].

plus grande taille est celle qui contient la concentration de silicium la plus élevée. Selon les calculs de l'énergie de formation, ainsi que l'étude de la dureté et l'électrophilicité (figure IV.17-a), toutes les structures étudiées ont montré une stabilité thermodynamique et chimique pertinentes, permettant de les réaliser expérimentalement.

Afin de bien garantir la stabilité de nos structures, une comparaison des liaisons entre le pyrene et notre BQ de graphène a été effectuée, montrons une large similarité aux résultats expérimentaux [183].

Concernant les propriétés électroniques, les graphes représentent la variation des gaps calculés par les méthodes GGA-DFT et GW, en fonction de la concentration du silicium en séparant les structures avec des concentrations paires de celles avec des concentrations impaires (figure IV.17-b et c).

Le gap paraît inversement proportionnel à la taille pour la majorité des structures simulées. De plus l'inclusion de la correction de la quasiparticule par le biais de l'approximation GW a augmenté les valeurs de gap de façon remarquable. Le comportement électronique inhabituel des structure 4,5,6 et 7 (figure IV.15) à été bien expliqué par la distribution de charge HOMO et LUMO représentée sur la figure (IV.16).

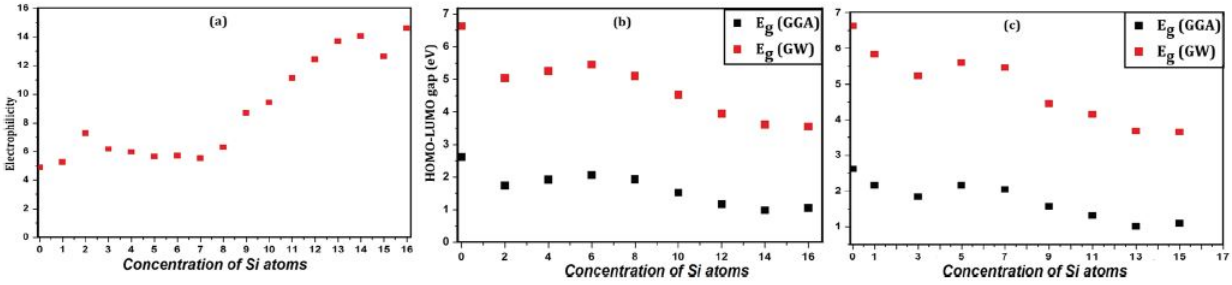



FIGURE IV.16 – (a) Electrophilicité et (b,c) Dépendance du gap HOMO-LUMO de la concentration d'atomes Si [183].

Pour les propriétés optiques (figure IV.17), l'absorption optique des matériaux étudiés a été déterminer en absence et en présence de l'interaction électron-trou (figure IV.17). L'inclusion des effets excitoniques influence dramatiquement l'absorption, plus précisément, lorsque la lumière incidente est polarisée suivant l'axe des x, l'intensité devient plus considérable. Sans oublier l'effet de la concentration des atomes de silicium dont l'augmentation implique le déplacement de spectres d'absorption vers d'énergies plus basses. Finalement, le comportement luminescent des BQ a été bien analysé via

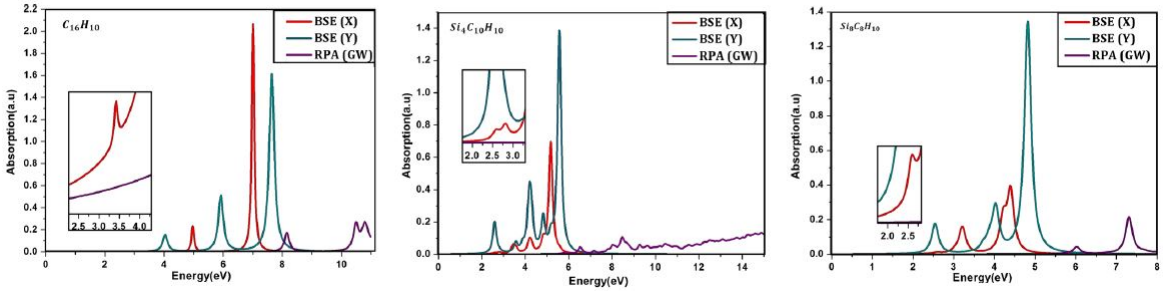



FIGURE IV.17 – Spectres d'absorption utilisant GW-RPA et GW-BSE pour la polarisation de la lumière le long des directions X et Y [183].

la détermination du splitting entre les états singulets et les états triplets. Tous les résultats trouvés ont montré que les systèmes réalisés présentent de bons candidats pour de nombreuses applications.

#### IV.2.3.1.2 Boîtes quantiques de nitrure de bore 2D

D'autre par, et suite au succès impressionnant réalisé par les BQG dans différents domaines, de nombreux efforts ont été consacrés afin de synthétiser de nouveaux homologues à partir des matériaux bidimensionnels, notamment le nitrure de bore diatomique hexagonal (hBN), le nitrure de carbone graphitique (g-$C_3N_4$), les dichalogénures de métaux de transition (TMD, par exemple $MoS_2$, $MoSe_2$, $WS_2$, $WSe_2$) et le phosphorène. Tous ces nanomatériaux sont caractérisés par de fortes liaisons covalentes et de faibles interactions de van der Waals entre les couches. Leurs formes 2D atomiquement minces peuvent donc exister de manière stable et présenter des propriétés distinctes permettant leur utilisation pour la fabrication des BQ.
Comme pour les BQG, les propriétés électroniques, magnétiques et optiques des BQ à base de hBN (BQhBN) sont accordables en fonction de plusieurs facteurs tels que

la forme, la taille, la configuration des bords (zigzag/fauteuil) et la modification chimique (figure IV.18-a). En effet, la passivation des bord avec de l'hydrogène joue un rôle très important dans la stabilisation thermique des BQhBN [187]. L'hydroxylation des bords est encore plus favorable au niveau du plan énergétique vue qu'elle entraîne une réduction très importante de la bande interdite électronique [188]. D'autre part, la substitution influe leur comportement électronique et magnétique. Le carbone représente un dopant favorablement énergétique pour les BQhBN, il préfère de manière énergétique remplacer l'élément minoritaire (B ou N) dans la région interne des BQ (figure IV.18-a). Sachant qu'une BQhBN possède un gap électronique plus grand que celui d'une BQG de la même taille, la substitution avec du carbone renforce la diminution de la bande interdite, en augmentant ainsi la longueur d'onde d'absorption de la région UV vers la région visible du spectre solaire (figure IV.18-b) [25, 187].

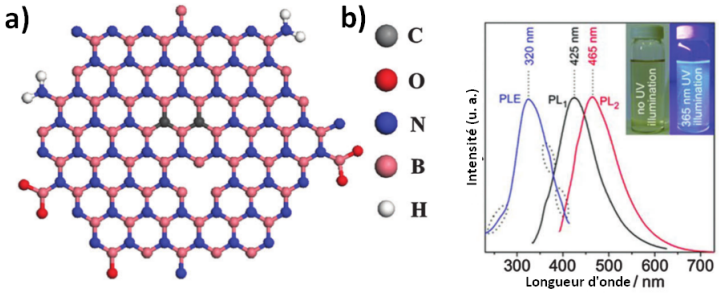



FIGURE IV.18 – a) Schéma d'une BQhBN modifiée chimiquement. b) Spectres de photoluminescence des BQhBN. (Encarts : Photographies des BQhBN avec et sans illumination UV) [182].

### IV.2.3.2 Effet de la fonctionnalisation

La fonctionnalisation représente l'une des méthodes efficaces permettant de réaliser une nouvelle famille de BQ et de les adapter aux différentes applications. Pour ce faire, nous avons employé nos structures réalisées dans les travaux précédent pour effectuer une décoration des atomes reliant les bords zigzag aux coins du fauteuil par les molécules (-CH−3,-OH et -COOH), afin d'obtenir un ajustement significatif des propriétés étudiées durant ce travail de thèse.

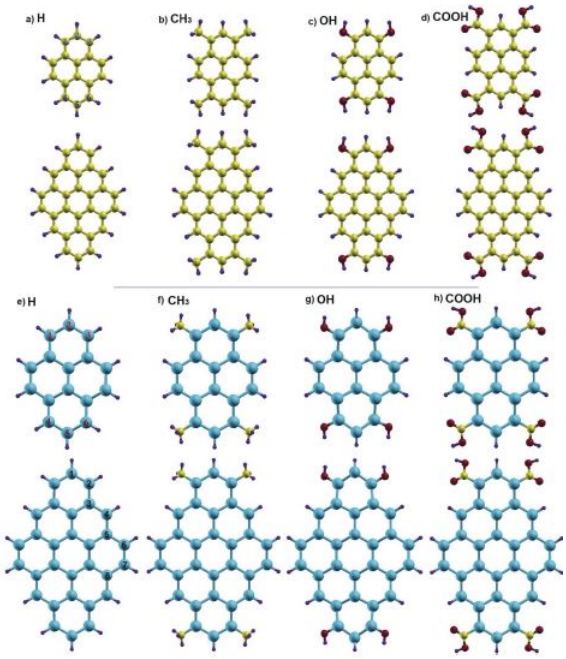



FIGURE IV.19 – Structures moléculaires des CQD et SiQD fonctionnalisées par H, -CH−3,-OH et -COOH. Les sphères jaunes, cyan, violettes et rouges représentent respectivement les atomes de carbone, de silicium, d'hydrogène et d'oxygène [189].

Les résultats de la simulation numérique des structures fonctionnalisées ont montré que les propriétés dépend fortement du matériau de base employé permettant ainsi d'exploiter chacun des BQ décorée pour l'application la plus convenable selon son comportement physique.

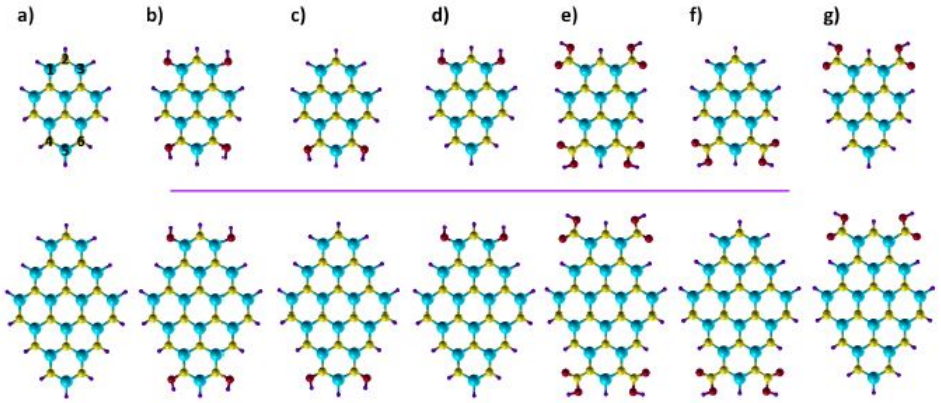



FIGURE IV.20 – Structures géométriques optimisées correspondant à a) des SiCQD pures et b-g) avec des molécules -OH et -COOH. Les sphères jaunes, cyan, violettes et rouges représentent respectivement les atomes de carbone, de silicium, d'hydrogène et d'oxygène. En b) et e), les quatre atomes de connexion hydrogénée sont fonctionnalisés. En c) et f), seuls les atomes de connexion de carbone sont fonctionnalisés et en d) et g) seuls les atomes de silicium sont décorés [190].

Les BQ représentées sur la figure (IV.19) ont montré des propriétés optoélectroniques et de photoluminescence permettant de les utiliser dans des dispositifs de diagnostic nanomédical [189]. Nos calculs effectués à travers les méthodes DFT-GGA et GW ont révélé que la concurrence entre la fonctionnalisation des bords et la distorsion de la géométrie a montré une influence considérable sur le gap HOMO-LUMO de certaines BQ (tableau IV.1), leur transfert de charge, leur comportement optique et leur énergie de liaison excitonique (tableau IV.2) par rapport à leurs homologues passivés en hydrogène.

| | Structures | $\alpha$(1,2,3) | $\beta$(4,5,6) | $\omega$ | Charge | $E_f$ | Frequency range | $E_g^{GGA}$ | $E_g^{GW}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | $C_{16}H_{10}$ | 120.42 | 120.42 | 4.91 | — | — | 101.07–3204.49 | 2.61 | 6.63 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 120.76 | 120.76 | 9.17 | — | — | 47.47–3203.81 | 1.32 | 4.28 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 117.4 | 117.4 | 14.60 | — | — | 27.21–2230.11 | 1.05 | 3.55 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 117.05 | 117.05 | 23.85 | — | — | 12.12–2228.90 | 0.506 | 2.38 |
| $CH_3$ | $C_{16}H_{10}$ | 123.05 | 123.05 | 4.56 | −0.051 | −5.406 | 64.85–3218.2 | 2.32 | 6.05 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 123.09 | 123.09 | 8.68 | −0.054 | −0.781 | 36.75–3201.61 | 1.20 | 4.02 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 119.72 | 119.72 | 11.29 | −0.106 | −4.475 | 23.59–3137.25 | 1.05 | 3.49 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 119.96 | | 22.78 | −0.102 | −3.218 | 10.65–3138.06 | 0.507 | 2.39 |
| OH | $C_{16}H_{10}$ | 120.66 | 120.66 | 3.38 | −0.237 | −12.038 | 69.61–3762.14 | 2.31 | 6.08 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 120.79 | 120.79 | 7.15 | −0.232 | −2.849 | 37.23–3759.88 | 1.19 | 4.05 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 105.46 | 105.46 | 14.08 | −0.231 | −14.974 | 21.88–3787.84 | 0.84 | 3.26 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 103.47 | 103.47 | 18.57 | −0.231 | −13.726 | 10.7–3786.27 | 0.55 | 2.46 |
| COOH | $C_{16}H_{10}$ | 122.94 | 122.94 | 10.99 | −0.078 | −8.593 | 13.18–3700.35 | 2.01 | 5.46 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 123.04 | 123.04 | 17.18 | −0.093 | −0.420 | 24.43–3698.48 | 1.06 | 3.78 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 116.14 | 116.14 | 17.55 | −0.149 | −6.942 | 17.32–3617.59 | 0.92 | 3.32 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 116.28 | 116.28 | 28.25 | −0.15 | −5.670 | 8.94–3617.67 | 0.46 | 2.32 |

TABLEAU IV.1 – Paramètres calculés pour les BQ fonctionnalisées : angles dièdres $\alpha$ et $\beta$, électrophilicité $\mu$ et transfert de charge aux groupes moléculaires. $E_g^{GGA}$ et $E_g^{GW}$ sont respectivement l'énergie de gap HOMO-LUMO obtenu par approximations GGA et GW [189].

De plus, le chevauchement important observé dans les BQ étudiés provient des valeurs significatives du splitting singulet-triplet. Par conséquent, il réduit le potentiel de transition non radiatif entre les états excités singulet et triplet et augmente les chances de processus photophysiques. De plus, la photoluminescence obtenue via les calculs TDDFT (tableau IV.2), s'étend sur une large gamme, partant du proche ultraviolet au visible pour les CQD et qui occupe une large gamme dans le proche infrarouge pour les SiQD, révèle l'utilisation potentielle des BQ fonctionnalisées in vivo quelques soit la profondeur des organes.

| | Structures | $I_X^b$ | $E_f$ | $E_{opt}^{abs}$ | $\lambda^{abs}$ | $E_{opt}^{em}$ | $\lambda^{em}$ | Stokes shift |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | $C_{16}H_{10}$ | 1 | | 3.746 | 331.00 | 3.412 | 363.4 | 0.334 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 3 | | 2.334 | 531.20 | 2.179 | 568.9 | 0.155 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 3 | | 1.606 | 771.80 | 1.532 | 809.2 | 0.074 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 9 | | 1.003 | 1235.8 | 0.970 | 1278.0 | 0.033 |
| $CH_3$ | $C_{16}H_{10}$ | 2 | −5.406 | 3.382 | 366.60 | 3.088 | 401.5 | 0.294 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 3 | 3.781 | 2.190 | 566.10 | 2.038 | 608.2 | 0.152 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 3 | −4.475 | 1.594 | 777.90 | 1.511 | 820.4 | 0.083 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 3 | −3.218 | 0.953 | 1300.9 | 0.719 | 1724.0 | 0.234 |
| OH | $C_{16}H_{10}$ | 3 | −12.038 | 3.310 | 374.60 | 3.059 | 405.3 | 0.251 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 3 | −2.849 | 2.223 | 557.70 | 2.081 | 595.8 | 0.142 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 4 | −14.974 | 1.277 | 970.60 | 0.844 | 1469.5 | 0.433 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 2 | −13.726 | 0.892 | 1389.5 | 0.716 | 1730.8 | 0.176 |
| COOH | $C_{16}H_{10}$ | 9 | −8.593 | 3.059 | 405.30 | 2.845 | 435.8 | 0.214 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 5 | 0.420 | 1.996 | 621.30 | 1.657 | 748.1 | 0.339 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 3 | −6.942 | 1.510 | 820.90 | 1.449 | 855.4 | 0.061 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 3 | −5.670 | 0.961 | 1290.5 | 0.745 | 1663.4 | 0.216 |

TABLEAU IV.2 – Le premier indice d'exciton lumineux $I_X$ et les paramètres calculés par TDDFT : $E_{abs}^{opt}$ et $E_{em}^{opt}$ représentent les énergies d'absorption et d'émission en (eV), $\lambda_{abs}$ et $\lambda_{em}$ sont les longueurs d'onde d'absorption et d'émission correspondantes en (nm). Le décalage de Stokes est en eV [189].

Concernant les BQ de SiC (figure IV.20), elles possèdent une géométrie structurale résistante aux distorsions potentielles apportées par la fonctionnalisation des bords. En ce qui concerne les propriétés électroniques, la fonctionnalisation complète des atomes de connexion conduit à une diminution du gap HOMO-LUMO, tandis que pour une demi-décoration, la variation du gap énergétique dépend de la position des substituants moléculaires. Cette propriété est attribuée à l'hybridation des orbitales moléculaires des frontières, résultant en divers comportements électroniques en fonction du processus de fonctionnalisation des bords adopté. En outre, il est montré que la plupart des

| Structures | $D_1$ | $D_2$ | $E_B$ | $\eta$ | $\mu$ | $\omega$ | $E_g^{GGA}$ | $E_g^{GW}$ | $\Delta_{X/C}$ | $\Delta_{X/Si}$ | $E_{opt}^X$ | $E_b^X$ | $\Delta_{S-T}^X$ | Transitions |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8Si_8H_{10}$ | 117.18 | 123.13 | - | 0.96 | 3.49 | 6.31 | 1.928 | 5.105 | - | - | 2.59 | 2.51 | 0.67 | H → L |
| $C_{15}Si_{15}H_{14}$ | 117.85 | 123.55 | - | 0.36 | 3.24 | 14.58 | 0.718 | 3.101 | - | - | 1.94 | 1.16 | 0.23 | H → L |
| OH-$C_8Si_8H_{10}$-OH | 114.81 | 125.89 | -13.72 | 0.87 | 2.62 | 3.95 | 1.748 | 4.944 | 0.80 | 1.04 | 2.05 | 2.89 | 0.34 | H → L+1, H → L+3 |
| OH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$-OH | 115.33 | 126.53 | -13.76 | 0.31 | 2.62 | 11.07 | 0.611 | 2.636 | 0.82 | 1.04 | 0.62 | 2.02 | 0.59 | H → L+1 |
| OH-$C_8Si_8H_{10}$ | 116.89 | 126.02 | -4.62 | 0.63 | 3.05 | 7.38 | 1.253 | 4.304 | 0.84 | - | 1.75 | 2.55 | 0.55 | H → L, H → L+3 |
| OH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$ | 117.92 | 125.38 | -4.63 | 0.16 | 2.90 | 26.28 | 0.327 | 2.536 | 0.79 | - | 0.72 | 1.81 | 1.01 | H → L+1, H → L+2 |
| OH-$Si_8C_8H_{10}$ | 114.91 | 122.93 | -9.13 | 1.21 | 2.06 | 3.87 | 2.411 | 5.546 | - | 1.05 | 2.61 | 3.03 | 0.43 | H → L+1, H-1 → L, H-2 → L |
| OH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$ | 115.74 | 123.86 | -9.23 | 0.58 | 2.95 | 7.50 | 1.166 | 3.832 | - | 1.03 | 1.69 | 2.14 | 0.26 | H → L+1 |
| COOH-$C_8Si_8H_{10}$-COOH | 116.64 | 122.53 | -9.27 | 0.82 | 4.15 | 10.50 | 1.647 | 4.916 | 0.23 | 1.11 | 2.56 | 2.35 | 0.44 | H → L |
| COOH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$-COOH | 117.20 | 123.09 | -9.28 | 0.34 | 3.79 | 21.12 | 0.657 | 3.410 | 0.30 | 1.16 | 1.32 | 2.08 | 0.37 | H-1 → L |
| COOH-$C_8Si_8H_{10}$ | 116.93 | 122.91 | -4.89 | 1.12 | 3.87 | 6.69 | 2.237 | 5.253 | 0.26 | - | 2.74 | 2.51 | 0.71 | H-1 → L, H → L+1, H-3 → L, H → L+2 |
| COOH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$ | 117.91 | 123.59 | -5.01 | 0.56 | 3.55 | 11.25 | 1.115 | 3.686 | 0.23 | - | 1.54 | 2.15 | 0.30 | H-1 → L |
| COOH-$Si_8C_8H_{10}$ | 116.66 | 122.54 | -4.40 | 0.64 | 3.81 | 11.34 | 1.288 | 4.626 | - | 1.03 | 2.20 | 2.42 | 0.54 | H → L |
| COOH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$ | 118.17 | 122.96 | -4.45 | 0.17 | 3.51 | 36.24 | 0.350 | 2.800 | - | 1.04 | 0.54 | 2.26 | 0.48 | H → L, H → L+3 |

TABLEAU IV.3 – Valeurs calculées des B : les angles sommitaux $D_1$ et $D_2$, les descripteurs globaux de réactivité : dureté $\eta$, potentiel chimique $\mu$ et électrophilicité $\omega$. Les énergies calculées : énergie de liaison $E_B$, gap HOMO-LUMO $E_g^{GGA}$ et $E_g^{GW}$ au niveau DFT et GW respectivement. Le transfert de charge du squelette SiC aux groupes fonctionnels (X = OH, COOH). L'énergie de liaison de l'exciton $E_b^X$, le gap optique $E_{opt}^X$ et la division d'énergie singulet-triplet $\Delta_{S-T}$. Toutes les énergies sont en eV. [190].

configurations sont caractérisées par une séparation de charge spatiale et un transfert

de charge important requis pour améliorer les performances du des BQ pures. Lorsque les quasiparticules sont prises en compte via GW , le gap s'est largement amélioré. Enfin, ce travail montre que la fonctionnalisation des bords est un outil précieux pour adapter la stabilité chimique, la réactivité, l'énergie de gap et le splitting singulet-triplet des SiCQD, ce qui les rend prometteuse pour les applications photovoltaïques, optoélectroniques et nanomédicales [190].

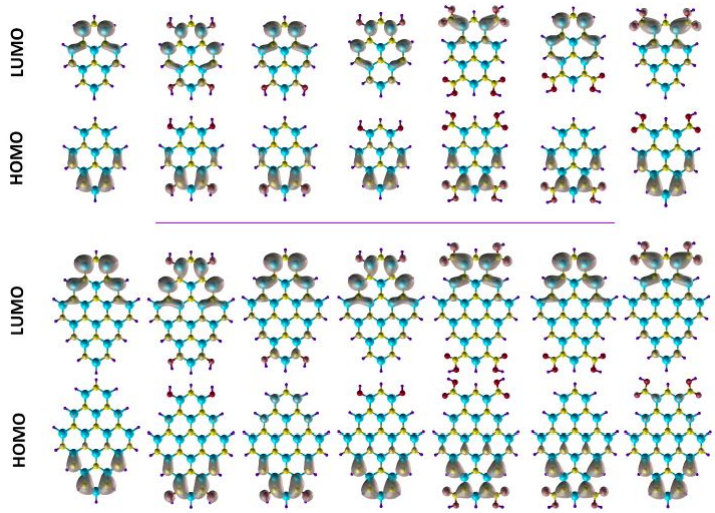



FIGURE IV.21 – Isosurfaces de densité de charge associées à HOMO et LUMO[190].

## IV.3 Domaine d'application de boîtes quantiques hexagonales

### IV.3.1 Dispositifs de stockage d'énergie

#### IV.3.1.1 Photovoltaïque

Profitant de certaines propriétés électroniques ou optiques (adsorption et émission), les BQ2D peuvent servir dans différents composants pour le photovoltaïque, notamment les couches actives, les couches de transport de trous, les sensibilisateurs, les catalyseurs ou les co-catalyseurs pour contre-électrodes. Par exemple, une cellule solaire à hétérojonction Si/GQD a été fabriqué en utilisant des BQG comme couche active, ce qui favorise la séparation électron-trou et supprime la recombinaison de charge. Le dispositif montre une efficacité de photoconversion (PCE) de 6,63 %, bien supérieure à celle du dispositif Si nu (2,26 %) ou du dispositif utilisant des feuilles GO comme couche active (3,99 %) [191].

#### IV.3.1.2 Supercondensateurs

Dans le hBN, la différence d'électronégativité entre les atomes B et N rend la liaison B–N partiellement ionique. Par conséquent, les atomes B et N ont des états d'oxydation différents, ce qui confère au hBN des propriétés pseudocapacitives inhérentes. La pseudocapacité des BQ hBN devrait être plus élevée en raison de l'abondance des sites

de bords active B et N. Le $B_xC_yN_z$ avec une teneur et une disposition réglables en B, C et N offre une large gamme de propriétés électrochimiques et un bon comportement supercapacitif. Les BQ de $B_xC_yN_z$ combleront l'écart entre les BQG et les BQ hBN.

Les films $MoS_2$ orientés vers les bords avec des morphologies spongieuses (via la réaction de la vapeur de soufre avec des films spongieux d'oxyde de Mo formés de manière anodique) montrent de bonnes performances supercapacitives contribuées par des bords actifs abondants, une intercalation de cations dans l'inter- et intra-couche de $MoS_2$, et la réaction redox entre différents états de valence de Mo. Il a été montré que la phase 1T chimiquement exfoliée des nanofeuillets de $MoS_2$ a des propriétés électrochimiques favorables pour les supercondensateurs, telles qu'une hydrophilie intrinsèque, une conductivité électrique élevée, la permission d'une intercalation efficace des cations (par exemple $H^+$, $Li^+$, $Na^+$ et $K^+$) et une aptitude à la haute tension) fonctionnement dans des électrolytes organiques non aqueux avec une excellente stabilité. Cependant, le potentiel des BQ de TMD dans les applications de supercondensateurs doit encore être exploré [182, 192].

## IV.3.2 Bioimagerie

Les BQ de phosphore noir (BQBP) ont été synthétisés à l'aide d'une méthode d'exfoliation liquide qui combinait la sonication par sonde et la sonication dans le bain. Avec une taille latérale d'environ 2,6 nm et une épaisseur d'environ 1,5 nm, les ultrapetites BQBP ont présenté une excellente performance photothermique NIR avec un grand coefficient d'extinction de 14,8 $Lg^{-1}$ $cm^{-1}$ à 808 nm, une efficacité de conversion photothermique de 28,4%, ainsi qu'une bonne photostabilité. Après la conjugaison au polymers PEG, les BQBP ont montré une stabilité accrue dans le milieu physiologique, et il n'y avait aucune toxicité observable pour différents types de cellules. La photoexcitation NIR des BQBP en présence de cellules cancéreuses C6 et MCF7 a conduit à une mort cellulaire significative, suggérant que les nanoparticules ont un grand potentiel en tant qu'agents photothermiques [193].

Par ailleurs, des BQ de nitrure de bore (BN) atomiquement minces ont été réalisées à partir de flocons de BN 3D. La majorité des BQ sont monocouches avec une taille latérale d'environ 10 nm. L'introduction de centres de défauts oxydés (par exemple, $BO^{-2}$, bord en zigzag de carbène, C a remplacé le point de vacance N) aux BN QDs fait émerger une luminescence bleu-vert, contrairement aux feuilles de BN étendues. L'émission la plus forte des BQ BN se produit à 425 nm avec une décroissance luminescente d'ordre nanoseconde, ce qui est bien adapté aux exigences des applications optoélectroniques et biologiques. De plus, avec la diminution de la taille, un fort confinement quantique a également été observé. La bande interdite optique directe des BQ BN a été estimée à environ 6,51 eV. Cette préparation réussie de BQ minces de BN oxydé et la découverte de leurs propriétés de fluorescence intéressantes pourraient ouvrir la voie à de nouvelles applications de BN dans une variété de domaines [194].

### IV.3.3 Photocatalyse

À l'aide d'un simple processus de coulée en gouttes en deux étapes, des BQ de $MoS_2$ ($\leq 2$ nm) ont été induites sur un film de nanoparticules d'or (AuNP).Une telle électrode démontre une réaction de réduction de l'oxygène (ORR) directe à quatre électrons avec une grande densité de courant limite et une petite surtension d'apparition, comparable à une électrode commerciale modifiée par catalyseur Pt/C. Les performances améliorées tirent partie de la petite surtension d'apparition du film AuNP et ont favorisé la deuxième étape de réduction de l'oxygène par les BQ $MoS_2$. Le composite surpasse les catalyseurs commerciaux Pt/C en termes de stabilité à long terme et de tolérance au méthanol. D'autre part, des BQ $MoS_2$ synthétisés par voie hydrothermique dans du graphène 3D poreux dopé par N en tant que catalyseurs ORR efficaces à. Les sites actifs bien exposés des BQ $MoS_2$ et la bonne conductivité du graphène 3D permettent un changement positif important à la fois du potentiel d'apparition (à 0,95 V) et du potentiel de crête (à 0,82 V), et une voie de transfert à quatre électrons avec une densité de courant encore plus élevée que les catalyseurs commerciaux Pt/C [195].

Bien que le phosphorène puisse adsorber la lumière visible en raison de sa petite bande interdite, il est très sensible à l'humidité et à l'oxygène et ne convient donc pas pour agir indépendamment comme photocatalyseur. Il a été démontré que les photocatalyseurs hybrides BP@$TiO_2$ ont une excellente activité et stabilité photocatalytiques. Il a également été démontré que le hBN peut grandement améliorer l'activité de photodégradation du $TiO_2$ pour le rhodamine B et le méthylène bleu car le hBN chargé négativement favorise l'immigration de trous photogénérés à la surface de $TiO_2$. Vraisemblablement, les BQ de phosphorène et les BQ de hBN doivent interagir plus intimement avec les nanoparticules de $TiO_2$ et créer une meilleure synergie dans la photocatalyse [182].

## IV.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés structurales et optoélectroniques des boîtes quantiques dérivées des matériaux bidimensionnels 2D. Pour ce fait, nous avons commencé par étudier les propriétés caractérisant les nanomatériaux 2D à structure hexagonale. Ensuite, nous avons décrit les propriétés structurales, électroniques et optiques des BQ2D et nous avons montré qu'elles peuvent être manipulées en fonction des modifications morphologiques et chimiques comme la variation de la taille, la fonctionnalisation, la substitution... Pour conclure, nous avons présenté certaines applications émergentes des boîtes quantiques dans plusieurs domaines comme la nanomédecine, la photovoltaïque et les dispositifs énergétiques.

# Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des propriétés optoélectroniques et de photoluminescence des boîtes quantiques BQ dérivées des matériaux bidimensionnels 2D, à savoir, le graphène, ses analogues, ses dérivées ainsi que les hybrides. L'étude réalisée sur ces nanomatériaux a été effectuée dans le cadre des méthodes ab initio. Plus précisément, les propriétés et le comportements des BQ 2D ont été analysés à travers l'utilisation de l'approximation GGA-DFT pour l'étude de l'état fondamental, et l'approximation GW-BSE pour l'étude de l'état excité. Le but principal derrière cette étude est d'adapter les boîtes quantiques, selon leurs propriétés variées, aux différentes applications dans plusieurs domaines comme la nanoélectronique, la photovoltaïque, le stockage d'énergie, la nanomédecine...

Le premier chapitre présente les outils théoriques permettant d'étudier les propriétés physiques des nanomatériaux en général, et employés dans ce travail de thèse pour le traitement des BQG en particulier. Dans un premier lieu, les approximations de Born Oppenheimer et de Hartree-Fock ont été développées. Leurs limites ont conduit vers la construction d'une nouvelle théorie pour une meilleur description de l'état fondamental : Il s'agit de la DFT. Cependant, la DFT reste une propriété restreint par l'état fondamental.

Afin de traiter les propriétés liées à l'état excité, ainsi que les interactions entre les quasiparticules, une nouvelle approximation est mise en jeu. L'approximation GW, basée sur les fonctions de Green et les équations de Hedin, a été bien développée dans le deuxième chapitre afin de décrire les propriétés de l'état excité des BQ dérivées des nanomatériaux 2D. De plus, les propriétés excitoniques ainsi que le mécanisme de photoluminescence ont été également abordés. L'étude des interactions entre les quasiparticules a nécessité d'aller au-delà de l'approximation GW et traiter l'équation de Bethe-salpeter (BSE) que permet l'étude de l'absorption optique, les énergies d'excitation et la fonction diélectrique. La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de la théorie de photoluminescence. Cette dernière est utilisée pour analyser le comportement des premiers états excités singulet et triplet, et pour prédire les processus photophysiques qui auront lieu dans les nanomatériaux.

Dans le troisième chapitre, une description détaillée des propriétés structurales, électroniques et optiques des nanostructures de graphène a été présentée. Dans un premier lieu, le graphène qui a possédé un entrave, notamment le gap nul, limitant ses applications aux dispositifs électroniques comme les transistors à effet de champ, a été traité. Plusieurs méthodes ont été adoptées pour contrôler les propriétés électroniques du graphène comme la réalisation de nouveaux nanomatériaux à travers la modification chimique ou encore via la réduction de la dimensionnalité. Cette dernière technique a donné lieu à un nouveau nanomatériau aux propriétés optoélectroniques intéressantes et qui représente le sujet de ce travail de thèse. Il s'agit des boîtes quantiques à bases de graphène (BQG). Ce nanomatériau a été également exploité dans le présent chapitre, montrons des propriétés optoélectroniques prometteuses pour une nouvelle génération d'applications. De plus, la faible toxicité et la stabilité chimique

élevée des BQG ouvrent la voie vers une nouvelle famille d'applications, il s'agit de la biodétection et la nanomédecine.

On se basant sur les progrès des BQG, le quatrième chapitre traite les boîtes quantiques dérivées des matériaux à structure hexagonale. D'abords, nous avons consacré la première partie de ce chapitre à présenter un ensemble des structures en nid abeille et à discuter leurs caractéristiques. Ensuite, nous avons décrit les BQ2D tout en effectuant une analogie avec les BQG. Comme les BQG, les BQ2D sont caractérisées par des propriétés optoélectroniques et de photoluminescence ajustables dépendant de leurs tailles, configurations des bords, formes, ainsi que des modifications chimiques comme la fonctionnalisation et la substitution. Ces caractéristiques permettent l'exploitation facile des BQ2D dans la biomédecine et la photovoltaïque.

Ce chapitre résume également nos contributions dans le domaine. Celles-ci portent sur l'exploitation des BQ dérivées des nanomatériaux 2D dans divers applications selon leurs propriétés caractéristiques.

La première contribution est une étude des propriétés structurales, électroniques et optiques d'une série de BQ dérivées obtenues à travers la substitution des atomes de carbone par ceux de silicone, commençant par une BQ de graphène et terminant par une autre à base de silicène.

La deuxième contribution a traité le comportement optoélectronique des BQ dérivées du graphène (C), de silicène (Si) et de l'hybride graphène-silicène (CSi), en fonction de la variation de la taille.

La troisième contribution a visé l'intégration des BQ 2D à base de graphène et de silicène dans le domaine du diagnostic nanomédical. Pour cette raison, la fonctionnalisation des bords de ces BQ avec des groupes fonctionnels sétait une alternative convenable pour manipuler leur photoluminescence ainsi que leur propriétés optoélectroniques.

La quatrième contribution a abordé l'utilisation des BQ à base de CSi dans des dispositifs photovoltaïques. Pour cela, une variété de BQ ont été conçues à travers la fonctionnalisation des bords par des groupe fonctionnels contenant de l'oxygène.

Toutes les propriétés traitées dans ce travail de thèse ont permet de valoriser le rôle des BQ à base des nanomatériaux 2D dans plusieurs domaines, surtout dans le domaine de la nanomédecine qui incite l'utilisation des nanomatériaux caractérisés par la biosécurité, la biocompatibilité et la non toxicité. Pour cette raison, il est nécessaire de simuler les propriétés physiques des BQ en interaction avec les systèmes biologiques, et principalement ceux relatifs aux humains et les conséquences de ces interactions.

# Bibliographie


[1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306** (2004) 666–669.

[2] A. K. Geim and K. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Mater.* **6** (2007) 183–191 [cond-mat/0702595v1].

[3] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature* **438** (2005) 201–204.

[4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* **438** (2005) 197–200.

[5] K. S. Novoselov *et al.*, Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, *Science* **315** (2007) 1379–1379.

[6] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics* **81** (2009) 109–162 [arXiv:0709.1163].

[7] P. Avouris and F. Xia, Graphene applications in electronics and photonics, *MRS Bulletin* **37** (2012) 1225–1234.

[8] M. I. M. I. Katsnelson, *Graphene : carbon in two dimensions.* Cambridge University Press, 2012.

[9] G. N. Dash, S. R. Pattanaik and S. Behera, Graphene for Electron Devices : The Panorama of a Decade, *IEEE Journal of the Electron Devices Society* **2** (2014) 77–104.

[10] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang and E. Rossi, Electronic transport in two-dimensional graphene, *Reviews of Modern Physics* **83** (2011) 407–470.

[11] V. N. Kotov, B. Uchoa, V. M. Pereira, F. Guinea and A. H. C. Neto, Electron-Electron Interactions in Graphene : Current Status and Perspectives, *Reviews of Modern Physics* **84** (2012) 1067.

[12] M. Xu, T. Liang, M. Shi and H. Chen, Graphene-Like Two-Dimensional Materials, *Chemical Reviews* **113** (2013) 3766–3798.

[13] M. Inagaki and F. Kang, Graphene derivatives : graphane, fluorographene, graphene oxide, graphyne and graphdiyne, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 13193–13206.

[14] B. L. Dasari, J. M. Nouri, D. Brabazon and S. Naher, Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties and their energy applications, *Energy* **140** (2017) 766–778.

[15] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki and M. Sigrist, Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons, *Physical Review B* **59** (1999) 8271–8282.

[16] A. P. Alivisatos, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, *Science* **271** (1996) 933–937.

[17] D. Prezzi, D. Varsano, A. Ruini, A. Marini and E. Molinari, Optical properties of graphene nanoribbons : The role of many-body effects, *Physical Review B* **77** (2008) 041404.

[18] L. Yang, M. L. Cohen and S. G. Louie, Magnetic Edge-State Excitons in Zigzag Graphene Nanoribbons, *Physical Review Letters* **101** (2008) 186401.

[19] M. Bacon, S. J. Bradley and T. Nann, Graphene Quantum Dots, *Particle & Particle Systems Characterization* **31** (2014) 415–428.

[20] A. Valizadeh, H. Mikaeili, M. Samiei, S. Farkhani, N. Zarghami, M. Kouhi, A. Akbarzadeh and S. Davaran, Quantum dots : synthesis, bioapplications, and toxicity, *Nanoscale Research Letters* **7** (2012) 480.

[21] Y. Li, H. Shu, X. Niu and J. Wang, Electronic and Optical Properties of Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots and the Underlying Mechanism, *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) 24950–24957.

[22] M. Zarenia, A. Chaves, G. A. Farias and F. M. Peeters, Energy levels of triangular and hexagonal graphene quantum dots : A comparative study between the tight-binding and Dirac equation approach, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **84** (2011) 245403 [arXiv:arXiv:1111.5702v1].

[23] S. Wang, I. S. Cole and Q. Li, The toxicity of graphene quantum dots, *RSC Adv.* **6** (2016) 89867–89878.

[24] S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang and B. Yang, The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots) : current state and future perspective, *Nano Research* **8** (2015) 355–381.

[25] S. S. R. K. C. Yamijala, A. Bandyopadhyay and S. K. Pati, Electronic properties of zigzag, armchair and their hybrid quantum dots of graphene and boron-nitride with and without substitution : A DFT study, *Chemical Physics Letters* **603** (2014) 28–32.

[26] R. Das, N. Dhar, A. Bandyopadhyay and D. Jana, Size dependent magnetic and optical properties in diamond shaped graphene quantum dots : A DFT study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **99** (2016) 34–42.

[27] T. Basak, H. Chakraborty and A. Shukla, Theory of linear optical absorption in diamond-shaped graphene quantum dots, *Physical Review B* **92** (2015) 205404.

[28] L.-s. Li and X. Yan, Colloidal Graphene Quantum Dots, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1** (2010) 2572–2576.

[29] X. Yan, X. Cui and L.-s. Li, Synthesis of Large, Stable Colloidal Graphene Quantum Dots with Tunable Size, *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010) 5944–5945.

[30] Z. Zeng, S. Chen, T. T. Y. Tan and F.-X. Xiao, Graphene quantum dots (GQDs) and its derivatives for multifarious photocatalysis and photoelectrocatalysis, *Catalysis Today* (2018) .

[31] X. Zhang *et al.*, A Facile and Universal Top-Down Method for Preparation of Monodisperse Transition-Metal Dichalcogenide Nanodots, *Angewandte Chemie International Edition* **54** (2015) 5425–5428.

[32] H. Liu, J. Qiu, R. Zhang, J. Li, Y. Sang, W. Tang and P. Rivera Gil, Fluorescent graphene quantum dots as traceable, pH-sensitive drug delivery systems, *International Journal of Nanomedicine* **10** (2015) 6709.

[33] D. Jiang *et al.*, Synthesis of Luminescent Graphene Quantum Dots with High Quantum Yield and Their Toxicity Study, *PLOS ONE* **10** (2015) e0144906.

[34] Z. Wang, H. Zeng and L. Sun, Graphene quantum dots : versatile photoluminescence for energy, biomedical, and environmental applications, *Journal of Materials Chemistry C* **3** (2015) 1157–1165.

[35] L. Winkless, Graphene quantum dots for multiple biomedical applications, *Materials Today* **19** (2016) 4.

[36] P. Tian, L. Tang, K. Teng and S. Lau, Graphene quantum dots from chemistry to applications, *Materials Today Chemistry* **10** (2018) 221–258.

[37] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang and C. Li, Graphene quantum dots : emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices, *Chemical Communications* **48** (2012) 3686.

[38] X. Li, M. Rui, J. Song, Z. Shen and H. Zeng, Carbon and Graphene Quantum Dots for Optoelectronic and Energy Devices : A Review, *Advanced Functional Materials* **25** (2015) .

[39] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *physical review* **136** (1964) .

[40] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* **140** (1965) A1133–A1138 [10.1103/PhysRev.140.A1133].

[41] L. Hedin, New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, *Physical Review* **139** (1965) A796–A823.

[42] G. Onida, L. Reining and A. Rubio, Electronic excitations : density-functional versus many-body Green's-function approaches, *Reviews of Modern Physics* **74** (2002) 601–659.

[43] C. Faber, P. Boulanger, I. Duchemin, C. Attaccalite and X. Blase, Many-body Green's function GW and Bethe-Salpeter study of the optical excitations in a paradigmatic model dipeptide, *The Journal of Chemical Physics* **139** (2013) 194308.

[44] T. Chen *et al.*, Understanding the Control of Singlet-Triplet Splitting for Organic Exciton Manipulating : A Combined Theoretical and Experimental Approach, *Scientific Reports* **5** (2015) 10923.

[45] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2009.

[46] L. Drissi, Notes de cours de DFT., *Université Mohammed V Agdal Faculté des sciences, Laboratoire de Physique des hautes énergies, Master Physique Mathématique* (2014) .

[47] M. Born and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik* **389** (1927) 457–484.

[48] 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** (1928) 89–110.

[49] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik* **61** (1930) 126–148.

[50] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23** (1927) 542–548.

[51] E. Fermi, Statistical method to determine some properties of atoms, *Rendiconti Lincei* **6** (1927) 602–607.

[52] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23** (1927) 542–548.

[53] C. Trindle and D. Shillady, *Electronic structure modeling : connections between theory and software*. 2008.

[54] R. Martin and R. Martin, *Electronic structure : basic theory and practical methods*. 2004.

[55] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.

[56] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters* **45** (1980) 566–569.

[57] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 5648–5652.

[58] P. Giannozzi *et al.*, QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 395502 [arXiv:0906.2569].

[59] S. B. Osman Bariş Malcioğlu, Ralph Gebauer, Dario Rocca, turboTDDFT – A code for the simulation of molecular spectra using the Liouville – Lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation, *Computer Physics Communications* **182** (2011) 1744–1754.

[60] G. D. Mahan, *Many-particle physics*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.

[61] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum theory of many-particle systems*. Dover Publications, 2003.

[62] C. Friedrich and A. Schindlmayr, Many-body perturbation theory : the GW approximation, *NIC series* **31** (2006) 335.

[63] E. Runge and E. K. U. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Physical Review Letters* **52** (1984) 997–1000.

[64] R. van Leeuwen, Beyond the Runge-Gross Theorem, pp. 17–31. 2006.

[65] M. E. CASIDA, Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules, pp. 155–192. 1995.

[66] D. Golze, M. Dvorak and P. Rinke, The GW Compendium : A Practical Guide to Theoretical Photoemission Spectroscopy, *Frontiers in Chemistry* **7** (2019) [arXiv:1912.04893].

[67] J. Zabloudil, R. Hammerling, L. Szunyogh and P. Weinberger, Electron Scattering in Solid Matter : a theoretical and computational treatise, *Springer Science & Business Media* **147** (2006) .

[68] J. Bisquert, *The Physics of Solar Cells*. CRC Press, Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, [2018], 2017.

[69] L. Reining, 10 Linear Response and More : the Bethe-Salpeter Equation, *Quantum Materials : Experiments and Theory* (2011) .

[70] X. Blase, I. Duchemin, D. Jacquemin and P.-F. Loos, The Bethe–Salpeter Equation Formalism : From Physics to Chemistry, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **11** (2020) 7371–7382.

[71] X. Leng, F. Jin, M. Wei and Y. Ma, GW method and Bethe-Salpeter equation for calculating electronic excitations, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **6** (2016) 532–550.

[72] S. E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006), *Pure and Applied Chemistry* **79** (2007) 293–465.

[73] G. G. Stokes, XXX. On the change of refrangibility of light, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **142** (1852) 463–562.

[74] B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory, *Journal of Chemical Education* **88** (2011) 731–738.

[75] J. L. F. J. Faria, M. P. Mariette and J. Faria, *Catalysis from Theory to Application : An Integrated Course : An Integrated Course*. Imprensa da Universidade de Coimbra/Coimbra University Press, 2008.

[76] D. Frackowiak, The Jablonski diagram, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2** (1988) 399.

[77] H. H. Jaffe and A. L. Miller, The fates of electronic excitation energy, *Journal of Chemical Education* **43** (1966) 469.

[78] E. B. Priestley and A. Haug, Phosphorescence Spectrum of Pure Crystalline Naphthalene, *The Journal of Chemical Physics* **49** (1968) 622–629.

[79] M. L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger and W. A. de Heer, Landau Level Spectroscopy of Ultrathin Graphite Layers, *Physical Review Letters* **97** (2006) 266405.

[80] P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Physical Review* **71** (1947) 622–634.

[81] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer and U. Hofmann, Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **316** (1962) 119–127.

[82] H. Boehm, R. Setton and E. Stumpp, Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. Report by a subgroup of the international committee for characterization and terminology of carbon and graphite on suggestions for rules for the nomenclature and terminology of graphite int, *Synthetic Metals* **11** (1985) 363–371.

[83] B. Garg, T. Bisht and Y.-C. Ling, Graphene-Based Nanomaterials as Heterogeneous Acid Catalysts : A Comprehensive Perspective, *Molecules* **19** (2014) 14582–14614.

[84] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, C60 : Buckminsterfullerene, *Nature* **318** (1985) 162–163.

[85] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354** (1991) 56–58.

[86] J.-N. Fuchs, M. O. Goerbig and B. Plaçais, Le graphène, *Reflets de la physique* (2011) 4–9.

[87] Varchon François, *Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium*. PhD thesis, L'université JOSEPH FOURIER, 2008.

[88] X. Li, S. P. Lau, L. Tang, R. Ji and P. Yang, Multicolour light emission from chlorine-doped graphene quantum dots, *Journal of Materials Chemistry C* **1** (2013) 7308–7313.

[89] J.-M. Poumirol, *Étude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétiques intenses*. PhD thesis, L'universtité de TOULOUSE, 2011.

[90] G. Albert, *Transport mésoscopique dans les nanostructures hybrides supraconducteur-graphène*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011.

[91] T. Aoyama, M. Hayakawa, T. Kinoshita and M. Nio, Tenth-Order QED Contribution to the Electron g-2 and an Improved Value of the Fine Structure Constant, *Physical Review Letters* **109** (2012) 111807.

[92] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science* **320** (2008) 1308–1308.

[93] M. Koshino and T. Ando, Magneto-optical properties of multilayer graphene, *Physical Review B* **77** (2008) 115313.

[94] Z. Zhen and H. Zhu, Structure and Properties of Graphene, in *Graphene*, pp. 1–12. Elsevier, 2018.

[95] L. Cao, M. J. Meziani, S. Sahu and Y.-P. Sun, Photoluminescence Properties of Graphene versus Other Carbon Nanomaterials, *Accounts of Chemical Research* **46** (2013) 171–180.

[96] R. Ribeiro, Magnéto-transport dans les nanorubans de graphène, *http ://www.theses.fr* (2013) .

[97] D. C. Elias *et al.*, Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation : Evidence for Graphane, *Science* **323** (2009) 610–613.

[98] H. Sahin, O. Leenaerts, S. K. Singh and F. M. Peeters, GraphAne : From Synthesis to Applications, arXiv:1502.05804.

[99] O. Leenaerts, H. Peelaers, A. D. Hernández-Nieves, B. Partoens and F. M. Peeters, First-principles investigation of graphene fluoride and graphane, *Physical Review B* **82** (2010) 195436.

[100] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari and G. D. Barber, Graphane : A two-dimensional hydrocarbon, *Physical Review B* **75** (2007) 153401.

[101] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 228–240.

[102] U. A. M. Romero, M. Á. V. Soto, L. L. Jiménez, J. Á. Quintana and S. A. P. García, Graphene Derivatives: Controlled Properties, Nanocomposites, and Energy Harvesting Applications, in *Graphene Materials - Structure, Properties and Modifications*. InTech, 2017.

[103] B. Brodie, Note sur un nouveau procédé pour la purification et la désagrégation du graphite, *Ann. Chim. Phys* **45** (1855) 351–353.

[104] R. B. Mathur, B. P. S. i. P. Singh and S. Pande, *Carbon nanomaterials : synthesis, structure, properties and applications*. 2017.

[105] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Edge state in graphene ribbons : Nanometer size effect and edge shape dependence, *Physical Review B* **54** (1996) 17954–17961.

[106] M. Mirzakhani, *Electronic properties and energy levels of graphene quantum dots*. PhD thesis, University of Antwerp, 2017.

[107] S. Schulz, *Electronic and Optical Properties of Quantum Dots : A Tight-Binding Approach*. PhD thesis, 2007.

[108] E. Goldmann, *From Structure to Spectra : Tight-Binding Theory of InGaAs Quantum Dots*. PhD thesis, Universität Bremen, 2014.

[109] A. Ekimov, A. O. J. Lett and U. 1981, Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals, *JETP Letters* (1981) .

[110] A. Ekimov, A. Efros and A. Onushchenko, Quantum size effect in semiconductor microcrystals, *Solid State Communications* **56** (1985) 921–924.

[111] R. Rossetti, S. Nakahara and L. E. Brus, Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution, *The Journal of Chemical Physics* **79** (1983) 1086–1088.

[112] L. E. Brus, Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state, *The Journal of Chemical Physics* **80** (1984) 4403–4409.

[113] U. Woggon, *Optical properties of semiconductor quantum dots*. Springer, 1997.

[114] L. Zhang, Y. Xing, N. He, Y. Zhang, Z. Lu, J. Zhang and Z. Zhang, Preparation of Graphene Quantum Dots for Bioimaging Application, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **12** (2012) 2924–2928.

[115] E. O. Chukwuocha, M. C. Onyeaju and T. S. T. Harry, Theoretical Studies on the Effect of Confinement on Quantum Dots Using the Brus Equation, *World Journal of Condensed Matter Physics* **02** (2012) 96–100.

[116] A. Efros and A. Efros, Interband absorption of light in a semiconductor sphere, *Soviet Physics Semiconductors-Ussr* **16** (1982) 772–775.

[117] L. Brus, On the development of bulk optical properties in small semiconductor crystallites, *Journal of Luminescence* **31-32** (1984) 381–384.

[118] Y. Kayanuma, Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape, *Physical Review B* **38** (1988) 9797–9805.

[119] C. Q. Sun *et al.*, An extended 'quantum confinement' theory : surface-coordination imperfection modifies the entire band structure of a nanosolid, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34** (2001) 3470–3479.

[120] P. N. Joshi, S. Kundu, S. K. Sanghi and D. Sarkar, Graphene Quantum Dots - From Emergence to Nanotheranostic Applications, in *Smart Drug Delivery System*. InTech, 2016.

[121] R. Zhang and Z. Ding, Recent Advances in Graphene Quantum Dots as Bioimaging Probes, *Journal of Analysis and Testing* **2** (2018) 45–60.

[122] X. T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K. Q. Luo and P. Chen, Glowing graphene quantum dots and carbon dots : Properties, syntheses, and biological applications, *Small* **11** (2015) 1620–1636.

[123] D. Pan, J. Zhang, Z. Li and M. Wu, Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots, *Advanced Materials* **22** (2010) 734–738.

[124] S. Zhu *et al.*, Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications, *Chemical Communications* **47** (2011) 6858.

[125] Y. Li, Y. Hu, Y. Zhao, G. Shi, L. Deng, Y. Hou and L. Qu, An Electrochemical Avenue to Green-Luminescent Graphene Quantum Dots as Potential Electron-Acceptors for Photovoltaics, *Advanced Materials* **23** (2011) 776–780.

[126] R. Liu, D. Wu, X. Feng and K. Müllen, Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology, *Journal of the American Chemical Society* **133** (2011) 15221–15223.

[127] J. Lu, P. S. E. Yeo, C. K. Gan, P. Wu and K. P. Loh, Transforming C60 molecules into graphene quantum dots, *Nature Nanotechnology* **6** (2011) 247–252.

[128] V. Kumar *et al.*, Facile, rapid and upscaled synthesis of green luminescent functional graphene quantum dots for bioimaging, *RSC Advances* **4** (2014) 21101.

[129] J. Peng *et al.*, Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers, *Nano Letters* **12** (2012) 844–849.

[130] X. Zhu, X. Xiao, X. Zuo, Y. Liang and J. Nan, Hydrothermal Preparation of Photoluminescent Graphene Quantum Dots Characterized Excitation-Independent Emission and its Application as a Bioimaging Reagent, *Particle & Particle Systems Characterization* **31** (2014) 801–809.

[131] M. Nurunnabi, Z. Khatun, K. M. Huh, S. Y. Park, D. Y. Lee, K. J. Cho and Y.-k. Lee, In Vivo Biodistribution and Toxicology of Carboxylated Graphene Quantum Dots, *ACS Nano* **7** (2013) 6858–6867.

[132] M. Nurunnabi, Z. Khatun, G. R. Reeck, D. Y. Lee and Y.-k. Lee, Near infra-red photoluminescent graphene nanoparticles greatly expand their use in noninvasive biomedical imaging, *Chemical Communications* **49** (2013) 5079.

[133] X. Wu, F. Tian, W. Wang, J. Chen, M. Wu and J. X. Zhao, Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using l-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing, *Journal of Materials Chemistry C* **1** (2013) 4676.

[134] X. Yuan, Z. Liu, Z. Guo, Y. Ji, M. Jin and X. Wang, Cellular distribution and cytotoxicity of graphene quantum dots with different functional groups, *Nanoscale Research Letters* **9** (2014) 108.

[135] A. D. Güçlü, P. Potasz and P. Hawrylak, Excitonic absorption in gate-controlled graphene quantum dots, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **82** (2010) 155445 [arXiv:1007.3527].

[136] Y. Li, H. Shu, S. Wang and J. Wang, Electronic and optical properties of graphene quantum dots : The role of many-body effects, *Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) 4983–4989.

[137] J. Feng, H. Dong, L. Yu and L. Dong, The optical and electronic properties of graphene quantum dots with oxygen-containing groups : a density functional theory study, *J. Mater. Chem. C* **5** (2017) 5984–5993.

[138] S. Sanyal, A. K. Manna and S. K. Pati, BN-decorated graphene nanoflakes with tunable opto-electronic and charge transport properties, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 2918–2928.

[139] J. Feng, H. Dong, B. Pang, F. Shao, C. Zhang, L. Yu and L. Dong, Theoretical study on the optical and electronic properties of graphene quantum dots doped with heteroatoms, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20** (2018) 15244–15252.

[140] M. A. Sk, A. Ananthanarayanan, L. Huang, K. H. Lim and P. Chen, Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 6954–6960.

[141] S. Kim *et al.*, Anomalous Behaviors of Visible Luminescence from Graphene Quantum Dots : Interplay between Size and Shape, *ACS Nano* **6** (2012) 8203–8208.

[142] M. Zhang *et al.*, Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells, *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 7461.

[143] P. Roy *et al.*, Photoluminescent graphene quantum dots for in vivo imaging of apoptotic cells, *Nanoscale* **7** (2015) 2504–2510.

[144] A. Ananthanarayanan *et al.*, Facile Synthesis of Graphene Quantum Dots from 3D Graphene and their Application for Fe 3+ Sensing, *Advanced Functional Materials* **24** (2014) 3021–3026.

[145] J. Ju and W. Chen, Synthesis of highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots for sensitive, label-free detection of Fe (III) in aqueous media, *Biosensors and Bioelectronics* **58** (2014) 219–225.

[146] Z. Wang *et al.*, Synthesis of strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for drug carrier, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **112** (2013) 192–196.

[147] X.-Z. Li, K.-L. Wu, Y. Ye and X.-W. Wei, Gas-assisted growth of boron-doped nickel nanotube arrays : rapid synthesis, growth mechanisms, tunable magnetic properties, and super-efficient reduction of 4-nitrophenol, *Nanoscale* **5** (2013) 3648.

[148] P. Nigam, S. Waghmode, M. Louis, S. Wangnoo, P. Chavan and D. Sarkar, Graphene quantum dots conjugated albumin nanoparticles for targeted drug delivery and imaging of pancreatic cancer, *J. Mater. Chem. B* **2** (2014) 3190–3195.

[149] X. Wang, X. Sun, J. Lao, H. He, T. Cheng, M. Wang, S. Wang and F. Huang, Multifunctional graphene quantum dots for simultaneous targeted cellular imaging and drug delivery, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **122** (2014) 638–644.

[150] F. Jiang *et al.*, Eco-friendly synthesis of size-controllable amine-functionalized graphene quantum dots with antimycoplasma properties, *Nanoscale* **5** (2013) 1137.

[151] H. Sun, N. Gao, K. Dong, J. Ren and X. Qu, Graphene Quantum Dots-Band-Aids Used for Wound Disinfection, *ACS Nano* **8** (2014) 6202–6210.

[152] D. Chao *et al.*, Graphene Quantum Dots Coated VO 2 Arrays for Highly Durable Electrodes for Li and Na Ion Batteries, *Nano Letters* **15** (2015) 565–573.

[153] Y.-M. Chen, S.-T. Hsu, Y.-H. Tseng, T.-F. Yeh, S.-S. Hou, J.-S. Jan, Y.-L. Lee and H. Teng, Minimization of Ion-Solvent Clusters in Gel Electrolytes Containing Graphene Oxide Quantum Dots for Lithium-Ion Batteries, *Small* **14** (2018) 1703571.

[154] C. Zhu *et al.*, Enhanced Lithium Storage Performance of CuO Nanowires by Coating of Graphene Quantum Dots, *Advanced Materials Interfaces* **2** (2015) 1400499.

[155] L. Tang *et al.*, Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots, *ACS Nano* **6** (2012) 5102–5110.

[156] C. M. Luk, L. B. Tang, W. F. Zhang, S. F. Yu, K. S. Teng and S. P. Lau, An efficient and stable fluorescent graphene quantum dot–agar composite as a converting material in white light emitting diodes, *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 22378.

[157] S. Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics* **135** (2000) 305–313.

[158] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet and G. Le Lay, Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110) : A possible formation of silicene, *Applied Physics Letters* **96** (2010) 183102.

[159] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet and B. Aufray, Epitaxial growth of a silicene sheet, *Applied Physics Letters* **97** (2010) 223109.

[160] M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio and G. Le Lay, Germanene : a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene, *New Journal of Physics* **16** (2014) 095002.

[161] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su and A. H. Castro Neto, Phosphorene : from theory to applications, *Nature Reviews Materials* **1** (2016) 16061.

[162] L. Sun, Y. Li, Z. Li, Q. Li, Z. Zhou, Z. Chen, J. Yang and J. G. Hou, Electronic structures of SiC nanoribbons, *The Journal of Chemical Physics* **129** (2008) 174114.

[163] L. B. Drissi, E. H. Saidi, M. Bousmina and O. Fassi-Fehri, DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** (2012) 485502.

[164] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger and S. Ciraci, Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds : First-principles calculations, *Physical Review B* **80** (2009) 155453.

[165] L. Drissi, F. Ramadan and N.-J. Kanga, Fluorination-control of electronic and magnetic properties in GeC-hybrid, *Chemical Physics Letters* **659** (2016) 148–153.

[166] A. Dimoulas, Silicene and germanene : Silicon and germanium in the "flatland", *Microelectronic Engineering* **131** (2015) 68–78.

[167] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram and M. Bhaskaran, Elemental Analogues of Graphene : Silicene, Germanene, Stanene, and Phosphorene, *Small* **11** (2015) 640–652.

[168] W. Wei, Y. Dai, B. Huang and T. Jacob, Many-body effects in silicene, silicane, germanene and germanane, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** (2013) 8789.

[169] L. Matthes, O. Pulci and F. Bechstedt, Optical properties of two-dimensional honeycomb crystals graphene, silicene, germanene, and tinene from first principles, *New Journal of Physics* **16** (2014) 105007.

[170] S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C. de Castilho and F. de Brito Mota, A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer, *Nanotechnology* **18** (2007) 495707.

[171] B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller and M. Alouani, Huge Excitonic Effects in Layered Hexagonal Boron Nitride, *Physical Review Letters* **96** (2006) 026402.

[172] T. C. Doan, J. Li, J. Y. Lin and H. X. Jiang, Bandgap and exciton binding energies of hexagonal boron nitride probed by photocurrent excitation spectroscopy, *Applied Physics Letters* **109** (2016) 122101.

[173] A. Kuc, N. Zibouche and T. Heine, Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide T S 2, *Physical Review B* **83** (2011) 245213.

[174] A. Jain and A. J. H. McGaughey, Strongly anisotropic in-plane thermal transport in single-layer black phosphorene, *Scientific Reports* **5** (2015) 8501.

[175] F. Ferreira and R. M. Ribeiro, Improvements in the GW and Bethe-Salpeter-equation calculations on phosphorene, *Physical Review B* **96** (2017) 115431.

[176] L. B. Drissi, F. Z. Ramadan, E. H. Saidi, M. Bousmina and O. Fassi-Fehri, Fluorination effects on electronic and magnetic properties of silicene/graphene hybrids, *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 104711.

[177] S. Majidi, N. B. Nezafat, D. P. Rai, A. Achour, H. Ghaziasadi, A. Sheykhian and S. Solaymani, Optical and electronic properties of pure and fully hydrogenated SiC and GeC nanosheets : first-principles study, *Optical and Quantum Electronics* **50** (2018) 292.

[178] L. B. Drissi, F. Z. Ramadan and N. B.-J. Kanga, Optoelectronic properties in 2D GeC and SiC hybrids : DFT and many body effect calculations, *Materials Research Express* **5** (2018) 015061.

[179] T. Gorkan, S. Demirci, S. Jahangirov, G. Gökoğlu and E. Aktürk, Two dimensional ruthenium carbide : structural and electronic features, *Physical Chemistry Chemical Physics* **22** (2020) 15488–15495.

[180] S. B. Osman Bariş Malcioğlu, Ralph Gebauer, Dario Rocca, turboTDDFT – A code for the simulation of molecular spectra using the Liouville – Lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation, *Computer Physics Communications* **182** (2011) 1744–1754.

[181] C. Hou, G. Tai, B. Liu, Z. Wu and Y. Yin, Borophene-graphene heterostructure : Preparation and ultrasensitive humidity sensing, *Nano Research* (2020) .

[182] X. Wang, G. Sun, N. Li and P. Chen, Quantum dots derived from two-dimensional materials and their applications for catalysis and energy, *Chem. Soc. Rev.* **45** (2016) –.

[183] F.-Z. Ramadan, H. Ouarrad and L. B. Drissi, Tuning Optoelectronic Properties of the Graphene-Based Quantum Dots C 16– x Si x H 10 Family, *The Journal of Physical Chemistry A* **122** (2018) 5016–5025.

[184] H. Ouarrad, F.-Z. Ramadan and L. B. Drissi, Size engineering optoelectronic features of C, Si and CSi hybrid diamond-shaped quantum dots, *RSC Advances* **9** (2019) 28609–28617.

[185] L. Lin, Y. Xu, S. Zhang, I. M. Ross, A. C. M. Ong and D. A. Allwood, Fabrication of Luminescent Monolayered Tungsten Dichalcogenides Quantum Dots with Giant Spin-Valley Coupling, *ACS Nano* **7** (2013) 8214–8223.

[186] H. Huang, C. Du, H. Shi, X. Feng, J. Li, Y. Tan and W. Song, Water-Soluble Monolayer Molybdenum Disulfide Quantum Dots with Upconversion Fluorescence, *Particle & Particle Systems Characterization* **32** (2015) 72–79.

[187] S. S. Yamijala, A. Bandyopadhyay and S. K. Pati, Structural Stability, Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Rectangular Graphene and Boron Nitride Quantum Dots : Effects of Size, Substitution, and Electric Field, *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 23295–23304.

[188] D. Krepel, L. Kalikhman-Razvozov and O. Hod, Edge Chemistry Effects on the Structural, Electronic, and Electric Response Properties of Boron Nitride Quantum Dots, *arXiv preprint arXiv :1404.4264* (2014) .

[189] L. B. Drissi, H. Ouarrad, F. Z. Ramadan and W. Fritzsche, Graphene and silicene quantum dots for nanomedical diagnostics, *RSC Advances* **10** (2020) 801–811.

[190] H. Ouarrad, F. Z. Ramadan and L. B. Drissi, Engineering silicon-carbide quantum dots for third generation photovoltaic cells, *Optics Express* **28** (2020) 36656.

[191] P. Gao, K. Ding, Y. Wang, K. Ruan, S. Diao, Q. Zhang, B. Sun and J. Jie, Crystalline Si/Graphene Quantum Dots Heterojunction Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 5164–5171.

[192] Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, C. Xiang and J. M. Tour, Edge-Oriented MoS 2 Nanoporous Films as Flexible Electrodes for Hydrogen Evolution Reactions and Supercapacitor Devices, *Advanced Materials* **26** (2014) 8163–8168.

[193] Z. Sun *et al.*, Ultrasmall Black Phosphorus Quantum Dots : Synthesis and Use as Photothermal Agents, *Angewandte Chemie International Edition* **54** (2015) 11526–11530.

[194] L. Lin, Y. Xu, S. Zhang, I. M. Ross, A. C. M. Ong and D. A. Allwood, Fabrication and Luminescence of Monolayered Boron Nitride Quantum Dots, *Small* **10** (2014) 60–65.

[195] C. Du, H. Huang, X. Feng, S. Wu and W. Song, Confining MoS 2 nanodots in 3D porous nitrogen-doped graphene with amendable ORR performance, *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015) 7616–7622.

# Contribution 1

# Manipulation des propriétés optoélectroniques de la famille des boîtes quantiques à base de graphène $C_{16-x}Si_xH_{10}$


## Résumé

Les propriétés électroniques et optiques des boîtes quantiques (BQ) de graphène, sous forme de diamant, ont été étudiées par le biais des méthodes ab initio, notamment, la théorie de la fonctionnelle de la densité et de la théorie des perturbations à plusieurs corps. L'énergie de formation, la dureté et l'électrophilicité montrent que toutes les structures, partant de la BQ de graphène et arrivant à celle de silicène, passant par 15 configurations nouvelles, sont énergétiquement stables. On constate également que certaines configurations sont réactives ce qui implique leur caractère favorable au transport électronique et à la conductivité. Les propriétés électroniques et optiques sont très sensibles au nombre et à la position des atomes de silicium ainsi qu'aux directions de polarisation de la lumière. De plus, l'effet du confinement quantique rendent l'énergie de liaison des excitons des BQ étudiées plus grande que celle de leurs allotropes de dimension supérieure tels que le silicène, le graphène et de CSi. Les propriétés trouvées durant ce travail sont également meilleures que celles trouvées pour d'autres formes de BQ, comme les BQ hexagonales et rectangulaires comme l'absorption optique qui varie sur toute la région ultraviolette-visible du spectre solaire, dépendant de la concentration du substituant. Les valeurs de la division singulet-triplet déterminées pour les deux différentes directions de polarisation (X et Y) indiquent que toutes les configurations ont un rendement quantique de fluorescence élevé par rapport au rendement des semiconducteurs, ce qui les rend très prometteurs pour diverses applications.

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A

Article

Cite This: J. Phys. Chem. A 2018, 122, 5016−5025

pubs.acs.org/JPCA

# Tuning Optoelectronic Properties of the Graphene-Based Quantum Dots $C_{16-x}Si_xH_{10}$ Family

F-Z. Ramadan,[†] H. Ouarrad,[†] and L. B. Drissi*[,†,‡]

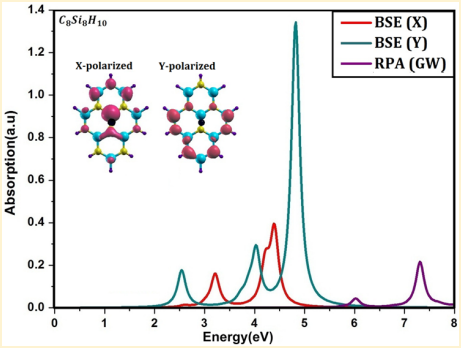
[†]LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University, 10090 Rabat, Morocco

[‡]CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University, 10090 Rabat, Morocco

Downloaded from pubs.acs.org by MEMORIAL UNIV OF NEWFOUNDLAND on 06/19/18. For personal use only.

J. Phys. Chem. A 2018.122:5016-5025.

**ABSTRACT:** The electronic and optical properties of graphene-based quantum dots (QDs) are investigated using DFT and many-body perturbation theory. Formation energy, hardeness and electrophilicity show that all structures, from pyrene to silicene QD passing through 15 CSi QD configurations, are energetically and chemically stable. It is also found that they are reactive which implies their favorable character for the possible electronic transport and conductivity. The electronic and optical properties are very sensitive to the number and position of the substituted silicon atoms as well as the directions of the light polarization. Moreover, quantum confinement effects make the exciton binding energy of CSi quantum dots larger than those of their higher dimensional allotropes such as silicene, graphene, and SiC sheet and nanotube. It is also higher those of other shapes of quantum dots like hexagonal graphene QDs and can be tailored from the ultraviolet region to the visible one. The values of the singlet−triplet splitting determined for the *X*- and *Y*-light polarized indicate that all configurations have a high fluorescence quantum yield compared to the yield of typical semiconductors, which makes them very promising for various applications such as the light-emitting diode material and nanomedicine.




## INTRODUCTION

Since the discovery of the exotic properties of graphene, 2D layered materials have gained renewed interest, which has made them promising candidates for the manufacture of a new generation of optoelectronic devices such as field effect transistors, photovoltaic cells, and electrodes for touch screens.[1−5] Similar to graphene, silicene displays excellent properties, like massless fermions at the Dirac point, high carrier mobility, very good electrical and thermal conductivities, strong chemical stability, high-frequency tunability, long-lived collective excitations, strong light confinement, and high mechanical strength.[6,7] Graphene and silicene are both zero-gap materials.[1,7] The zero band gap constitutes the major drawback that prevents the insertion of these 2D materials as active layers in the devices fabrication and strongly limits their applications in optoelectronics and photonics that require responsivity and photoluminescence.[8]

To open and control the gap in the 2D nanomaterial band structure,[9] different routes were investigated such as the functionalization of surfaces with hydrogen and halogen atoms.[10,11] Breaking the lattice symmetry by generating hybrids, like graphene−silicene (CSi), has also been studied. The graphene−silicene sheet has a direct band gap of 3.48 eV using the GW correction.[12] This hybrid was synthesized by adopting a multistep graphene assisted carbothermic method and postsonication purification.[13] The resulting material is stable in a planar honeycomb structure and the hybridization between the carbon and silicon atoms is of $sp^2$ type. Under excitonic effects, the 2D CSi hybrid shows strongly bound excitons with a high binding energy of 1.05 eV and a Bohr radius of 2.14 Å.[12] Outstanding light emitting ability in photoluminescence spectra of SiC sheet opens new door to LEDs.[14] The reflectivity spectra of CSi reveal its application as a transparent material in the optoelectronic industry.[15] In addition, the CSi sheet has been used recently for the high-performance humidity sensor.[16]

The nonzero bandgap can also be induced via quantum confinement by reducing the dimension of the 2D sheet to a 1D nanoribon or a 0D quantum dot (QD) by cutting one or two edges, respectively.[17−19] This generates QDs in different forms and shapes such as hexagonal,[20] triangular,[21] diamond,[22] rectangular,[23] and hybrid structures like the bootie and the cross-shaped quantum dots.[24] The hexagonal and triangular QDs exhibit either zigzag or armchair edges depending on their size, while the diamond-shaped QDs possess only zigzag edges. Rectangular and hybrid QDs show a mixture of edges. In general, QDs are characterized by pronounced quantum confinement effects since the charge carriers are confined in a small region (less than 10 nm) in the three directions of space.[25] Consequently, their physical properties, like electronic and optical ones, strongly depend on their size, their shape, and their edge configuration.[26,27] Compared to triangular graphene

Received: March 20, 2018
Revised: May 1, 2018
Published: May 6, 2018


© 2018 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02704
J. Phys. Chem. A 2018, 122, 5016−5025

dots, hexagonal GDs are more easily controllable by an applied external field.[28]

Graphene quantum dots (GQDs) are a new generation of graphene-derived nanomaterials.[28,29] In these zero-dimensional materials, the gap energy is affected by the size and the type of edge, which are either armchair or zigzag.[30] GQDs absorb light in a broad energy window ranging from IR to UV.[31] Chemical stability, excitation-dependent photoluminescence (PL) and low toxicity are unique properties making GQDs promising candidates for future applications in bioimaging, biosensors, and optoelectronics.[32,33] The functionalized edges affect the intensity of the absorption peaks[34] and tune the gap energy as well as the excitonic properties of the GQDs.[35] Full and partial edge substituted GQDs exhibit good NIR light absorbance, making them good candidates for the fabrication of efficient solar cells.[23] The ab initio studies of the interaction between graphene quantum dots (GQDs) and the $Li^+$, $Na^+$, and $Mg^{2+}$ ions shows that unlike the divalent ion $Mg^{2+}$, the monovalent ions $Li^+$ and $Na^+$ strongly affect the LUMO−HOMO gap.[36] Moreover, the interaction with the water molecule via the Van der Waals forces shows that the binding energy in the excited states is systematically higher than that in the ground state.[37] Therefore, the interaction with the molecules is one of the possibilities for tuning the chemical and physical properties of GQDs.[37,38]

A variety of "top-down" and "bottom-up" methods were used to synthesize GQDs.[39] The top-down methods involve chemical etching,[40] hydrothermal/solvothermal cutting,[41] electrochemical scissoring,[43] and thermal/microwave carbonization.[42] The bottom-up methods concern more the stepwise organic synthesis and the carbonization of organic precursors resulting in fluorescent GQDs. Synthesis using these two methods produces graphene quantum dots with polydispersity. The use of designed precursors such as intramolecular oxidative polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) makes it possible to obtain the desired shape and size GQDs.[22] Experimental studies report strong photoluminescence for GQDs[44] and show lower cytotoxicity in these materials compared to CdTe QDs.[45] These results, among others, render GQDs useful for many applications in optoelectronics, energy, and the environment. In nanomedicine, the GQDs identify the cancer cells and destroy them immediately.[46] Because of their good fluorescent light emission, GQDs are very useful as markers for cellular imaging, particularly for labeling human cancer cells.[47]

Finally, the GQDs exhibit interesting optoelectronic properties such the tunable fluorescence, which is missing in its counterpart graphene sheet. Pyrene, this GQD with 16 carbon atoms ($C_{16}H_{10}$), has the same unique optoelectronic properties of conventional quantum dots and is nontoxic, making it a very attractive candidate for a large range of new applications such as building block for medical equipment, molecular probes, optical sensors, and organic light-emitting devices.[48] To tune optoelectronic properties and tailor new materials with enhanced characteristics, one can use substitution that is a powerful way.

To study the effect of chemical modification on pyrene, this paper investigates 17 configurations of diamond-shaped quantum dots (DSQDs) $C_{16-x}Si_xH_{10}$ with $0 \le x \le 16$. The effects of quasi-particle (QP) corrections as well as the e−e correlation and the e−h interaction are also considered by employing the many-body perturbation theory within the GW (Green function G and screened Coulomb interaction W) approximation and the BSE (Bethe−Salpeter equation) approach. It is found that the concentration $x$ of Si atoms tunes the HOMO−LUMO energy. The GW approximation indicates that the gap energy decreases when going from pyrene ($C_{16}H_{10}$) to silicene QD ($Si_{16}H_{10}$) via the graphene−silicene hybrid QD ($C_8Si_8H_{10}$). Formation energy, electrophilicity, and hardness suggest that all structures are stable. It is also shown that the optical properties are very affected by the direction of light polarization as well as the positions and the number of substituted silicon atoms. The singlet−triplet splitting reveals that all structures have a high fluorescence quantum yield compared to typical semiconductor yields.

This paper is organized as follows: Computational Details outline the computational methods used. Results and Discussion are in the third section, and our Conclusion is drawn in the last section.

## COMPUTATIONAL DETAILS

The ground state properties are calculated using the Quantum Espresso (QE) simulation package[49] with the generalized gradient approximation (GGA) of the Perdew−Burke−Ernzerhof (PBE) exchange−correlation functional.[50] A norm-conserving pseudopotential description[51] of the electron−nucleus interaction was used. We apply a plane-wave basis set for the electronic wave functions and the charge density, with a kinetic energy cutoff of 65 Ry. To avoid the interactions between the periodic boundaries, the thickness of the vacuum space was fixed at 45 Å along the three directions. Due to the quasi-0D nature of the studied QDs, only the Γ-point was considered in all calculations. Starting from the GGA wave functions and Coulomb screening, the QP energies are calculated within many-body perturbation theory, by solving the Dayson equation

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}} + V_{\text{Hartree}} + \Sigma(E_{nk}^{\text{QP}})\right]\Psi_{nk}^{\text{QP}} = E_{nk}^{\text{QP}}\Psi_{nk}^{\text{QP}}$$

where $\Sigma(E_{nk}^{\text{QP}})$ is the self-energy operator defined as[53]

$$\Sigma(r_1,r_2,\omega) = \frac{i}{2\pi}\int e^{-i\delta\omega'} G(r_1,r_2,\omega+\omega')\, W(r_1,r_2,\omega')\, d\omega'$$

The QP energies are evaluated as perturbative corrections to the KS eigenvalues by the following equation:

$$E_{nk}^{\text{QP}} = E_{nk}^{\text{KS}} + \langle\psi_{nk}|\Sigma(E_{nk}^{\text{QP}}) - V_{\text{xc}}^{\text{KS}}|\psi_{nk}\rangle$$

where $V_{\text{xc}}^{\text{KS}}$ is the exchange−correlation potential in DFT, here treated as a small perturbation with respect to KS, so quasi-particle and KS orbitals $\psi_{nk}$ are equal. The GW approximation is very popular for the calculation of band structures in solids, and increasingly used also to describe nanostructures, and molecules. For more detail, see, e.g., refs 52 and 53.

The excitonic properties were calculated by solving the Bethe−Salpeter equation (BSE), which corresponds to a diagonalization of the following excitonic equation:[55]

$$(E_{ck}^{\text{QP}} - E_{vk}^{\text{QP}})A_{vck}^{\text{S}} + \Sigma_{k'c'v'}\langle vck|\Xi_{\text{e-h}}|v'c'k'\rangle A_{v'c'k'}^{S} = \Omega^{S}A_{vck}^{\text{S}}$$

where $A_{vck}^{\text{S}}$ are the exciton amplitudes, $\Omega^{\text{S}}$ are the excitation energies, and $\Xi_{\text{e-h}}$ is the kernel describing the screened interaction between excited electrons and holes

These non-self-consistent GW calculations and BSE are performed using the YAMBO program suite.[54] A total of 600 bands are used to build the dielectric matrix and Green function for all structures. The Coulomb potential was truncated at the edges of QDs in both GW and BSE calculations where just the



DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02704
J. Phys. Chem. A 2018, 122, 5016−5025

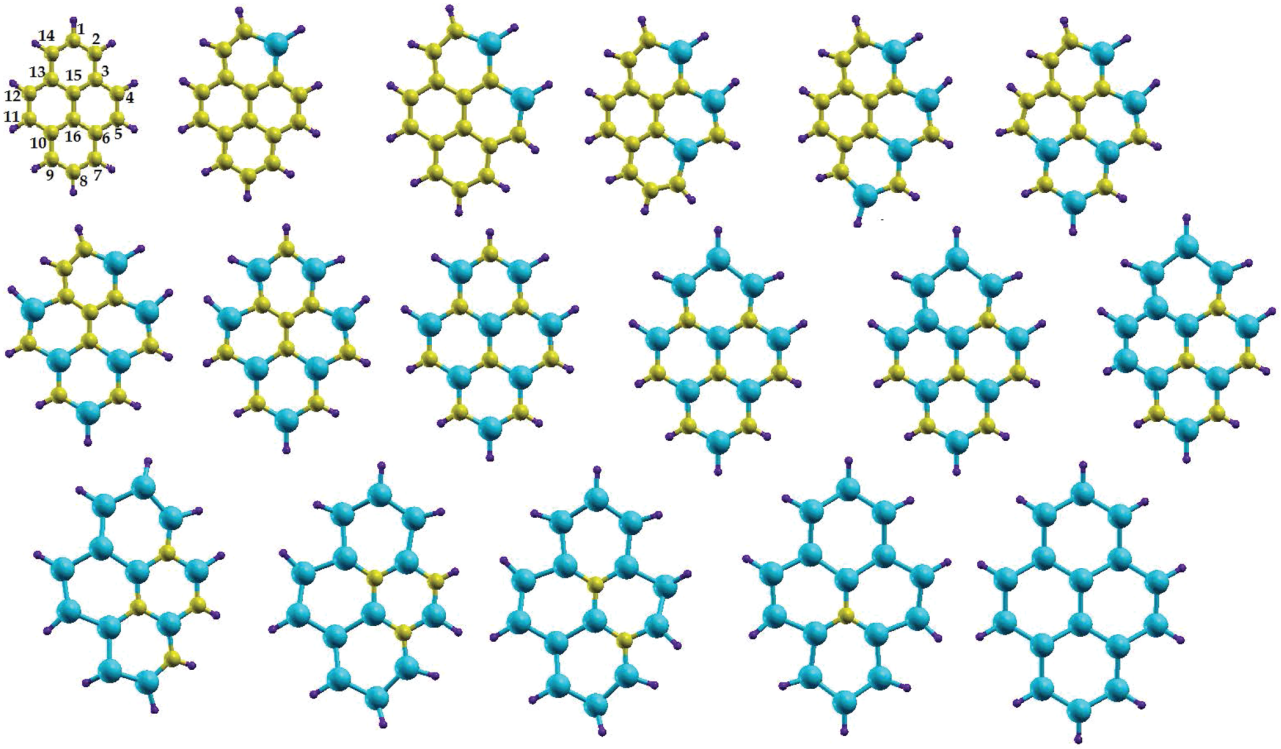



**Figure 1.** Structures of quantum dots $C_{16-x}Si_xH_{10}$ with $0 \leq x \leq 16$. Yellow and blue balls represent C and Si atoms, respectively, while the smallest atoms correspond to hydrogen.

Γ-point was used. To build the electron−hole interaction kernel, 200 bands were used.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Structural Properties.** This work focuses on diamond-shaped quantum dots that exhibit a mixture of zigzag edges and armchair corners. Starting with pyrene ($C_{16}H_{10}$), a series of 17 substituted diamond-shaped $C_{16-x}Si_xH_{10}$ is considered. As shown in Figure 1, the carbon atoms of the sublattice A and then the carbon atoms of the sublattice B are replaced by a number $x$ of Si atoms with $0 \leq x \leq 16$, which generates the 17 derivatives. When $x = 8$, the derivative is graphene−silicene hybrid quantum dot (DSCSiQD) $C_8Si_8H_{10}$; however, for $x = 16$, the new material is diamond-shaped silicene quantum dot (DSSiQD) $Si_{16}H_{10}$.

To test the validity of the computational method used in this work, we first produce results for the case of pyrene. As reported in Table 1, the bond lengths calculated by our method are in good agreement with the experimental values obtained using X-ray crystal diffraction.[56] The bond angles range between 118° and 121°, which means that every atom in the ring structure of pyrene is $sp^2$ hybridized. Notice that pyrene has $D_{2h}$ group symmetry which reduces the number of bond lengths to the six values shown in Table 1. The other interdistances can be deduced by applying exact symmetry. To illustrate this fact, the following interbonds are equivalent, namely, $C_2C_3 \equiv C_{13}C_{14} \equiv C_6C_7 \equiv C_{10}C_9$ and $C_1C_2 \equiv C_1C_{14} \equiv C_7C_8 \equiv C_8C_9$.

**Table 1. Optimized Values of Interdistance Bonds in Graphene Quantum Dot (Å)[a]**

| | $C_1-C_2$ | $C_2-C_3$ | $C_3-C_4$ | $C_4-C_5$ | $C_{15}-C_3$ | $C_{15}-C_{16}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| exp | 1.395 | 1.406 | 1.438 | 1.367 | 1.395 | 1.425 |
| our work | 1.396 | 1.4077 | 1.447 | 1.3707 | 1.431 | 1.426 |

[a]Experimental values were reported in ref 56.

Table 2 lists the calculated the dihedral angles $D(3,15,16,10)$ and $D(3,15,16,6)$ for all compounds, except $C_{16}H_{10}$, $Si_{16}H_{10}$, and $C_8Si_8H_{10}$ configurations, which exhibit good planarity. It is clear that as the number of silicon atoms becomes important than that of carbon atoms, the buckling in the optimized geometries $C_{16-x}Si_xH_{10}$ arises and increases with $x$. Furthermore, the size of the quantum dots also depends on the concentration of the silicon atoms. Indeed, the larger the size of the structures, the higher the concentration of Si. This change in structure is induced by the large atomic radius of silicon compared to that of the carbon atom.

**Energetic Stability.** In a first step to examine the relative stability of $C_{16-x}Si_xH_{10}$ QDs, the formation energy is calculated by using the following formula:

$$E_f = E_T + N_C E_C - N_{Si} E_{Si} - E_{DSSQDs}$$

where $N_C$ and $N_{Si}$ are the number of carbon and silicon atoms respectively, $E_{Si}$ and $E_C$, respectively, correspond to the energies of single silicon and single carbon atom, while $E_{SiQD}$ and $E_T$ represent the total energy of the pure silicene quantum dot and the total energy of the doped system $C_{16-x}Si_xH_{10}$. respectively.

As listed in Table 2, all configurations have a negative formation energy that indicates they are stable, in accordance with ref 23. It follows that, like pyrene, CSi QDs configurations could be synthesized in the experiment. Finally, the $C_8Si_8H_{10}$ QD is the most stable structure owing to its lower value of $E_f$.

**Chemical Stability.** Global hardness ($\eta$), chemical potential ($\mu$), and electrophilicity indices ($\chi$) are crucial



DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02704
J. Phys. Chem. A 2018, 122, 5016−5025

Table 2. Formation Energy $E_f$, HOMO−LUMO Band Gaps $E_g$ Calculated Using GGA and GW Approximations, Hardness $\eta$, Chemical Potential $\mu$, Electrophilicity $\omega$, First Exciton Binding Energy $E_b$ ,and Singlet−Triplet Splitting $\Delta_{S-T}$ [a]

| | $E_f$ | $D_1$ | $D_2$ | $E_g^{GGA}$ | $E_g^{GW}$ | $\mu$ | $\eta$ | $\omega$ | $E_b^X$ | $M_{e-h}^X$ | $R^X$ | $\Delta_{S-T}^X$ | $E_b^Y$ | $M_{e-h}^Y$ | $R^Y$ | $\Delta_{S-T}^Y$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{10}$ | | 180.00 | 180.00 | 2.61 | 6.63 | 3.58 | 1.30 | 4.91 | 3.21 | 0.253 | 2.169 | 1.27 | 2.651 | 0.223 | 2.544 | 1.891 |
| $C_{15}Si_1H_{10}$ | −3.33 | 179.89 | 179.914 | 2.16 | 5.83 | 3.37 | 1.08 | 5.25 | 2.85 | 0.23 | 2.418 | 1.35 | 2.387 | 0.207 | 2.780 | 1.875 |
| $C_{14}Si_2H_{10}$ | −2.88 | 179.994 | 179.987 | 1.74 | 5.04 | 3.56 | 0.87 | 7.26 | 2.44 | 0.221 | 2.664 | 1.401 | 2.435 | 0.221 | 2.665 | 1.436 |
| $C_{13}Si_3H_{10}$ | −3.25 | 179.90 | 179.914 | 1.83 | 5.23 | 3.35 | 0.91 | 6.16 | 2.4958 | 0.201 | 2.5705 | 1.147 | 2.49582 | 0.201 | 2.762 | 1.063 |
| $C_{12}Si_4H_{10}$ | −3.22 | 179.922 | 179.892 | 1.92 | 5.25 | 3.39 | 0.96 | 5.97 | 2.53 | 0.202 | 2.732 | 1.090 | 2.666 | 0.241 | 2.441 | 1.07 |
| $C_{11}Si_5H_{10}$ | −3.21 | 179.706 | 179.768 | 2.16 | 5.60 | 3.50 | 1.08 | 5.65 | 2.9 | 0.232 | 2.385 | 0.761 | 2.689 | 0.215 | 2.569 | 0.78 |
| $C_{10}Si_6H_{10}$ | −3.17 | 179.701 | 179.763 | 2.06 | 5.45 | 3.43 | 1.03 | 5.70 | 2.77 | 0.221 | 2.501 | 0.663 | 2.843 | 0.241 | 2.392 | 0.640 |
| $C_9Si_7H_{10}$ | −3.15 | 179.789 | 179.79 | 2.04 | 5.46 | 3.36 | 1.02 | 5.54 | 2.98 | 0.244 | 2.291 | 0.35 | 2.72 | 0.238 | 2.432 | 0.663 |
| $C_8Si_8H_{10}$ | −3.34 | 179.999 | 179.999 | 1.93 | 5.11 | 3.49 | 0.96 | 6.31 | 2.51 | 0.192 | 2.818 | 0.67 | 2.60 | 0.229 | 2.541 | 0.660 |
| $C_7Si_9H_{10}$ | −3.28 | 179.798 | 179.805 | 1.57 | 4.45 | 3.69 | 0.78 | 8.67 | 2.31 | 0.186 | 2.9825 | 1.048 | 2.544 | 0.235 | 2.527 | 0.832 |
| $C_6Si_{10}H_{10}$ | −2.01 | 179.805 | 179.805 | 1.52 | 4.52 | 3.78 | 0.76 | 9.43 | 2.30 | 0.262 | 2.360 | 1.10 | 2.618 | 0.246 | 2.4347 | 0.720 |
| $C_5Si_{11}H_{10}$ | −3.22 | 177.65 | 173.37 | 1.31 | 4.14 | 3.81 | 0.65 | 11.11 | 2.27 | 0.209 | 2.831 | 1.108 | 2.330 | 0.214 | 2.770 | 1.084 |
| $C_4Si_{12}H_{10}$ | −3.13 | 176.698 | 174.995 | 1.17 | 3.94 | 3.82 | 1.17 | 6.21 | 2.54 | 0.269 | 2.3651 | 0.484 | 2.265 | 0.214 | 2.812 | 1.001 |
| $C_3Si_{13}H_{10}$ | −3.017 | 173.681 | 174.995 | 1.01 | 3.68 | 3.73 | 0.50 | 13.71 | 2.26 | 0.243 | 2.640 | 0.854 | 2.140 | 0.205 | 2.950 | 1.037 |
| $C_2Si_{14}H_{10}$ | −2.68 | 173.951 | 172.388 | 0.98 | 3.61 | 3.71 | 0.49 | 14.04 | 2.29 | 0.248 | 2.596 | 0.758 | 2.20 | 0.238 | 2.704 | 0.714 |
| $C_1Si_{15}H_{10}$ | −2.42 | 172.675 | 172.63 | 1.09 | 3.65 | 3.72 | 0.54 | 12.64 | 2.52 | 0.2817 | 2.320 | 0.629 | 2.574 | 0.264 | 2.371 | 0.513 |
| $Si_{16}H_{10}$ | | 180.00 | 180.00 | 1.05 | 3.55 | 3.91 | 0.52 | 14.60 | 1.99 | 0.209 | 3.026 | 0.660 | 2.120 | 0.209 | 3.026 | 0.925 |

[a]All these parameters are in electronvolts. Radius of the exciton $R$ in angstroms. Effective mass $M_{e-h}$ in $m_0$. Dihedral angle $D_1$ ($D(3,15,16,10)$), $D_2$($D(3,15,16,6)$) in degrees. The parameters $\Delta_{S-T}$, $M_{e-h}$, and $R$ are calculated for the incident light polarized along $X$- and $Y$-directions.





DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02704
J. Phys. Chem. A 2018, 122, 5016−5025

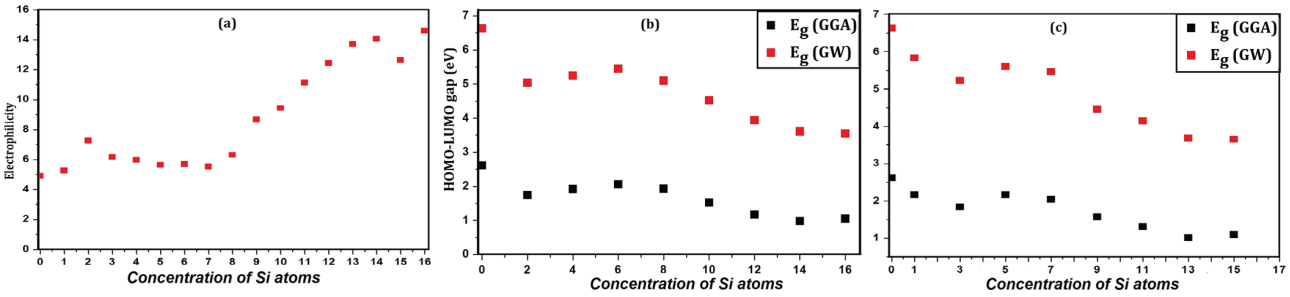



**Figure 2.** (a) Electrophilicity and (b, c) HOMO−LUMO gap dependence on the number of Si atoms. for the 17 configurations of CSi quantum dots.

parameters for predicting chemical stability and interpreting the reactivity of a molecular system. In an $N$-electron system with total energy ($E$) and external potential $v(\vec{r})$, the electronegativity ($\chi$), which satisfies $\chi = -\mu$, is defined as[57,58]

$$\chi = -\left(\frac{\delta E}{\delta N}\right)_{v(\vec{r})} = -\mu$$

while $\eta$ is given by

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2}\right)_{v(\vec{r})}$$

Using the finite difference method, the working equations for $\eta$ and $\mu$ are expressed as follows:[57,58]

$$\eta = \frac{I - A}{2} = \frac{E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}}}{2}$$

$$\mu = \frac{I + A}{2} = -\frac{E_{\mathrm{LUMO}} + E_{\mathrm{HOMO}}}{2}$$

where $E_{\mathrm{LUMO}}$ and $E_{\mathrm{HOMO}}$ are respectively the energy of the lowest unoccupied (LUMO) and the highest occupied (HOMO) molecular orbital. It can be deduced that configurations with a smaller gap between the HOMO and LUMO are characterized by lower chemical stability.

Finally, the electrophilicity index $\omega$ takes the following form[57,58]

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

This index gives the electrophilicity power of a molecule and measures the chemical stability of the system when it accepts an additional electrical charge. For low values of chemical hardness, electrophilicity ($\omega$) becomes high.

As shown in Table 2 and Figure 2a, electrophilicity increases from 4.91 to 14.60 eV when $x$ varies from 0 to 16. In particular, pyrene has the greatest hardeness $\eta$ and the smallest electrophilicity ($\omega$), which indicates that it is the most chemically stable configuration. However, the diamond-shaped silicene quantum dot that has the smallest gap, shows the smallest hardness and the greatest electrophilicity. This configuration is the most reactive, which implies its favorable character for the possible electronic transport and conductivity.

**Electronic Properties.** Table 2 summarizes the results of the energy gap obtained by employing the GGA-DFT formalism and the GW approximations. At the DFT level, the gaps range between 0.98 eV obtained for $C_2Si_{14}H_{10}$ and 2.61 eV found for pyrene. As the DFT calculation significantly underestimates the electronic properties of semiconductors and insulators, the GW approximation is one way to more accurately compute energy gaps in systems with highly diverse screening properties.[53] For SiC QDs, the GW corrections significantly increase the values of the gap energy that range now in the interval [3.55 eV, 6.64 eV]. More precisely, in the 2D SiC sheet, the gap is 2.46 eV using GGA, corrected to 3.48 eV after the GW corrections.[12] In the diamond-shaped SiC quantum dot ($C_8Si_8H_{10}$), the energy gap is 1.93 eV within the framework of DFT. This value increases to 5.11 eV after quasiparticle corrections. Compared to the case for 2D materials, the inclusion of the many-body effect in the GW approach greatly enlarges the increment in gap values (GGA vs GW) in QDs. This is due to the reduced dimensionality of the quantum dots. In particular, the strong confinement in these structures reduces the screening and increases the energy gap.[59]

It follows that the interesting change in the gaps of doped $C_{16-x}Si_xH_{10}$ QDs can be attributed to three main reasons: (i) the position of substituted atoms, either in zigzag edges or in armchair corners, (ii) the passivation or not of substituted atoms, and (iii) the number of substituted atoms in the systems.

The effect of the number $x$ of the substituted Si atoms on the gaps of $C_{16-x}Si_xH_{10}$ is displayed in Figure 2b,c. A pure graphene quantum dot shows the highest gap energy. When the number of substituted silicon atoms is odd, the gap decreases for $0 \leq x < 5$ and then increases slightly at $x = 5$, to continue to decrease for $5 \leq x \leq 15$. The same shape of the gap energy curve is observed for $x$ even with a small increase at $x = 6$ instead of $x = 5$ found when $x$ is odd. It follows that the smallest gap energy is observed in pure silicene QD.

To shed more light on the variation of the HOMO−LUMO gaps, Figure 3 presents the charge distribution of the HOMO and LUMO for different quantum dots. In the case of pyrene, they are entirely localized on the edge of the graphene quantum dot, in good agreement with ref 22. The same behavior is also observed for silicene quantum dots $Si_{16}H_{10}$. For configurations with the number $x$ of silicon between 6 and 10, the contribution to the charge density of the HOMO originates mainly from the carbon atomic sites 7 and 9. However, the electron density of LUMO comes mainly from silicon atomic sites 2 and 14. The atomic sites 4, 5, 11, and 12, which are at the armchair edge, contribute less in the electron density of HOMO and LUMO compared to atomic sites 2, 7, 9, and 14, which are at the zigzag edge. For HOMO, most of the electron density is concentrated on the carbon atoms as displayed for all SiC QDs in Figure 3. It is worth noting that the difference in electronegativity between atoms generally influences the strength with which each atom dominates the HOMO and the LUMO, as reported in detail in ref 60.



DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02704
J. Phys. Chem. A 2018, 122, 5016−5025

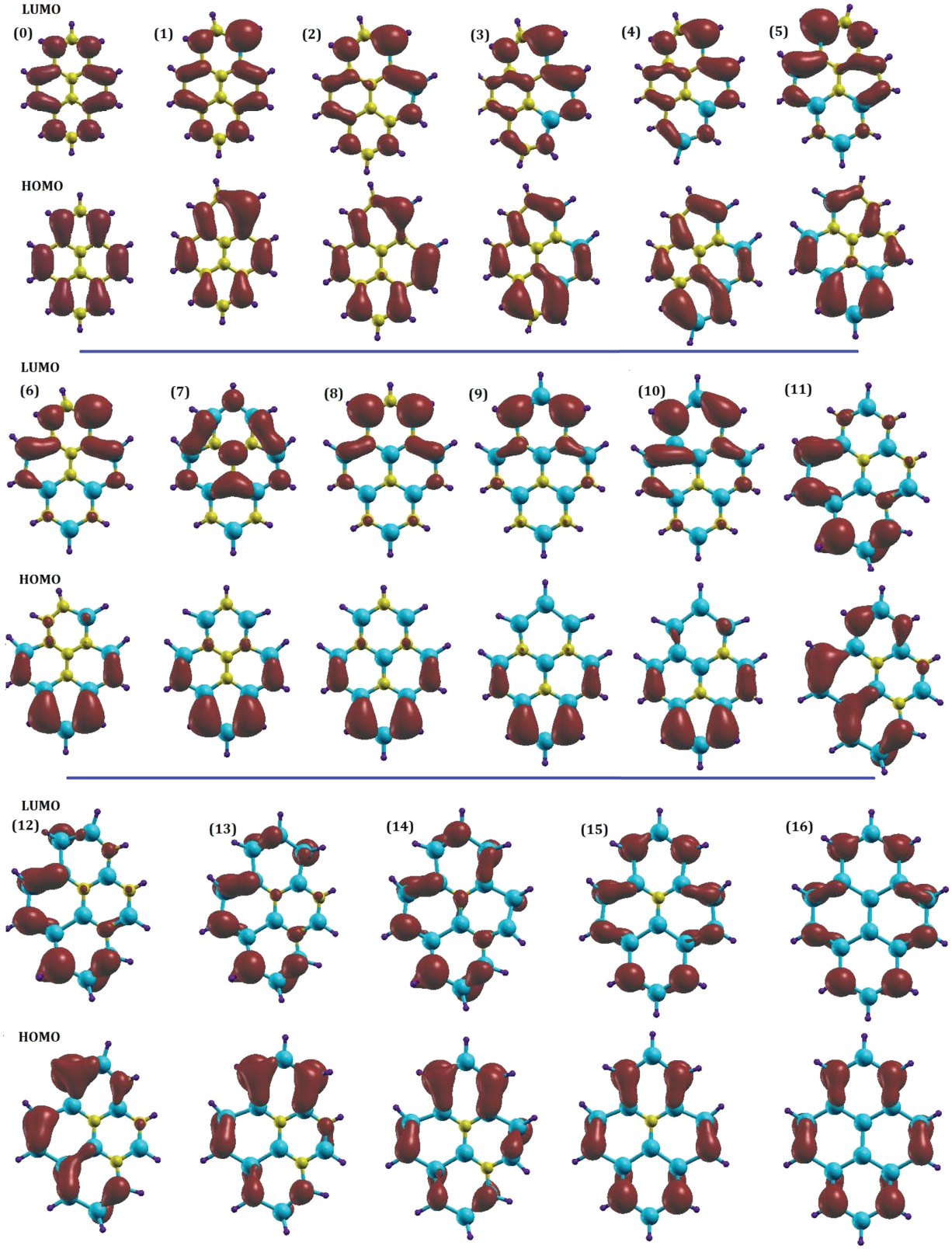



**Figure 3.** Isosurface charge densities for the lowest unoccupied (LUMO) and the highest occupied molecular orbital (HOMO).

**Optical Properties.** The optical absorption spectra are determined from the imaginary part of the dielectric function ($Im\varepsilon(\omega)$). Figure 4 plots $Im\varepsilon(\omega)$ for the configurations $C_{16}H_{10}$, $C_{10}Si_6H_{10}$, $C_8Si_8H_{10}$, $C_6Si_{10}H_{10}$, and $Si_{16}H_{10}$. The curves correspond to two cases, namely, (i) without the electron−hole interaction using GW+RPA (random phase approxima-



DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02704
J. Phys. Chem. A 2018, 122, 5016−5025

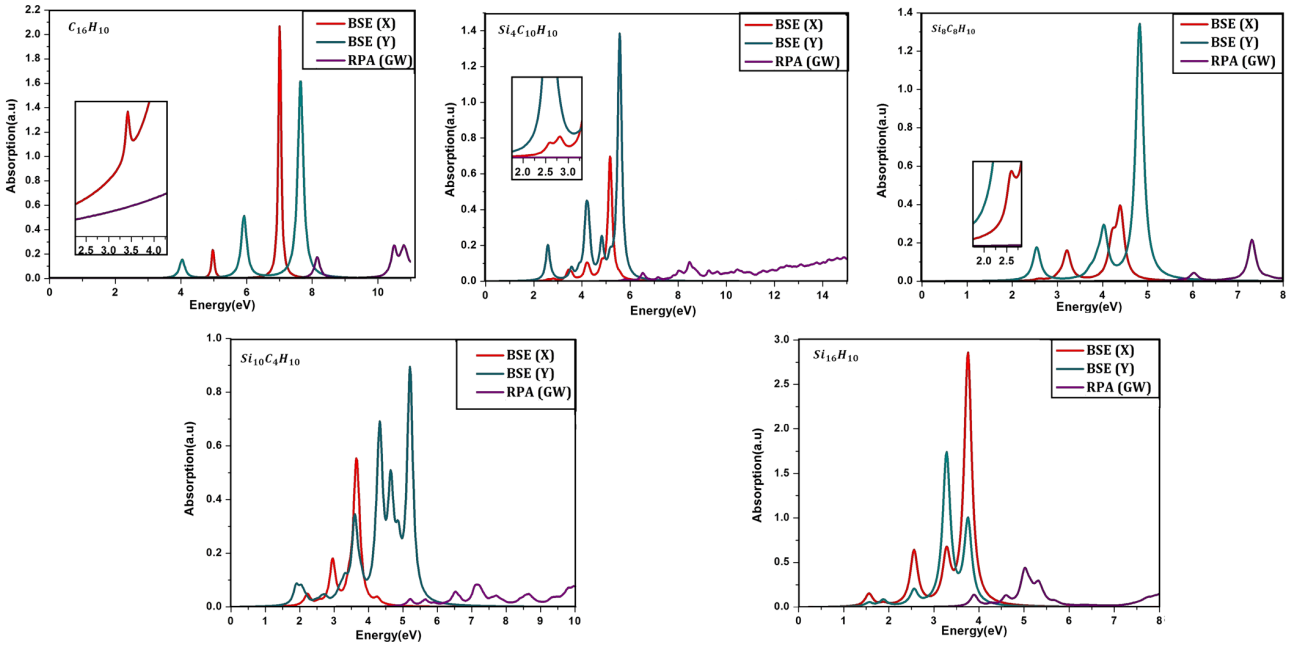



**Figure 4.** Absorption spectra using GW-RPA and GW-BSE for light polarization along the *X*- and *Y*-direction.

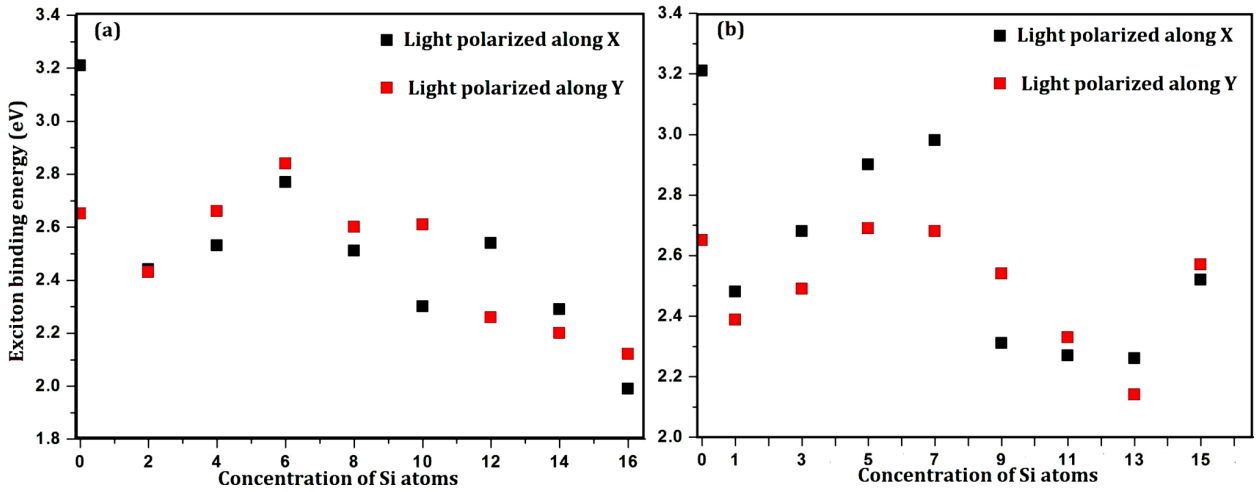



**Figure 5.** Binding energy for *X*- and *Y*-light polarized in term of the number (a) even and (b) odd of Si atoms in CSi quantum dots.

tion)[61] and (ii) with the electron−hole interaction by employing GW and the solution of the Bethe−Salpeter equation.[55] For incident light that is polarized along both *X*- and *Y*-directions, the e−h interactions dramatically alter the single-particle spectrum in all QDs. More precisely, the excitonic absorption edge is red-shifted and the relative absorption intensity is much higher for GW+BSE than for the GW+RPA ones. This result is in good agreement with the work that processed the silicon-doped graphene sheet.[62]

For the light *X*- and *Y*-light polarized, the peak positions aren not at the same energy, as shown in Figure 4, which indicates that the optical absorption is strongly anisotropic in $C_{16-x}Si_xH_{10}$ QDs. Compared to the case for *X*-polarized light, energy intensities are higher for light along the *Y*-direction in all configurations except for silicene QD and pyrene. Table 2 shows that, in pyrene, the first exciton is located at 3.42 and 3.98 eV, respectively, for light polarized along *X*- and *Y*-directions, which is in good agreement with 3.34 and 3.84 eV measured in experiment.[56] This result confirms the reliability of the many-body effects theoretical method. For the incident light polarized along the *X*- and *Y*-directions, the greatest binding energy of the first exciton $E_b$ is observed in the pyrene for *X* and in $C_{10}Si_6H_{10}$ for *Y*, respectively. Silicene QD ($Si_{16}H_{10}$) exhibits the smallest $E_b$ for *X*- and *Y*-light followed by $C_3Si_{13}H_{10}$ with $E_b^X$ = 2.26 eV and $E_b^Y$ = 2.14 eV. In spite of the fact that $Si_{16}H_{10}$ and $C_3Si_{13}H_{10}$ show the smallest energies $E_b$ of all $C_{16-x}Si_xH_{10}$configurations, these reported values remain well above the range [0.22, 0.77] eV obtained for the silicon-doped graphene sheet with different concentrations.[62] Moreover, $E_b^X$ reported for silicene QD ($Si_{16}H_{10}$) is 2.2 times larger than silicene monolayer.[29] In $C_8Si_8H_{10}$, the energy $E_b^X$ is 2.4 and 1.5 times greater than that for the SiC sheet and that for graphene QD with the hexagonal zigzag shape, respectively.[12,29] As a result, the reduced dimensionality makes the exciton binding


DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02704
J. Phys. Chem. A 2018, 122, 5016−5025

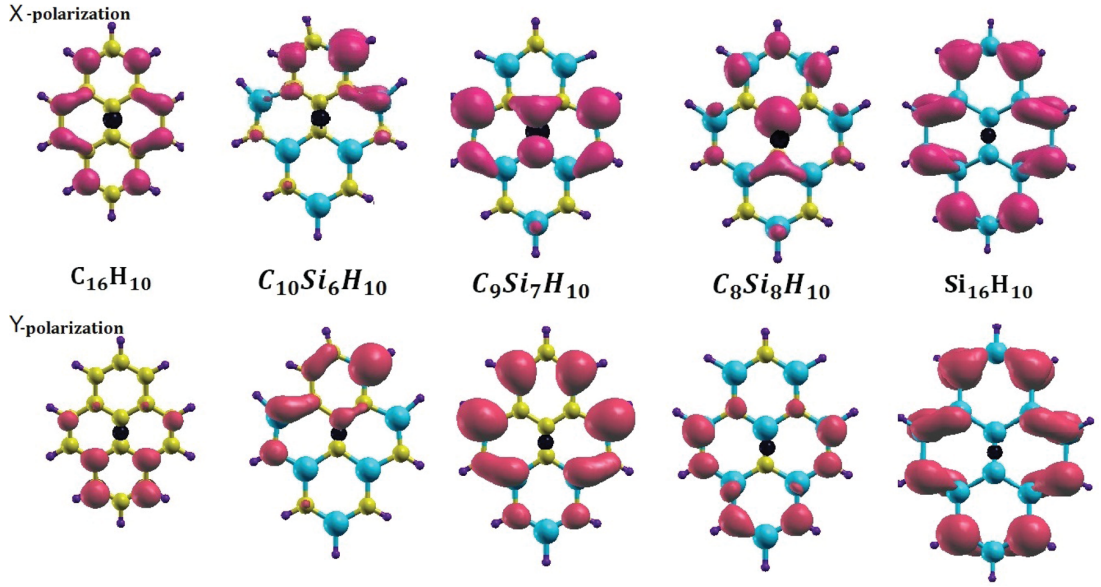



**Figure 6.** Electron probability distribution around the hole that is fixed at the center of QDs. The black dot represents the hole's position.

energies more sensitive to quantum confinement and decreased screening. Also note that the screening enlarges as the gap energy diminishes because the dielectric constant is inversely proportional to the gap energy.

Like the gap energy, the binding energy is also plotted for an even and odd number of silicon atoms. As shown in Figure 5 for the *X*- and *Y*-polarizations, the binding energy increases with the silicon number for $1 \leq x \leq 7$ then decreases for $x = 9$, 11, and 13. At $x = 15$, the binding energy starts to increase again because the first exciton of $C_1Si_{15}H_{10}$ is bright like $x = 7$ and unlike the dark one observed for $x = 9$, 11, and 13. The situation is quite different when $x$ is even. Indeed, the exciton binding energy increases (decreases) with the number of silicon $x$ for $0 < x \leq 6$ ($6 < x \leq 16$), except at $x = 12$ for *X*-light polarized and at $x = 10$ for *Y*-light polarized. Compared to that at $x = 8$, the binding energy at these concentrations is greater because the first exciton is bright.

Figure 6 presents the electrons probability distribution $|\Psi(r_e,r_h)|^2$ for the bound of the first active exciton in QD structures. The coordinate $r_e$ refers to the electron position and $r_h$ is the hole position that is localized slightly above the center of the quantum dots. The effective mass $M_{eff}$ of the exciton is expressed, in terms of Rydberg energy ($R_H$), the dielectric constant ($\varepsilon_r$) and the electron rest mass ($m_0$), as follows:

$$M_{eff} = \varepsilon_r^{\,2} \frac{E_b}{R_H} m_0$$

The Bohr radius of this core exciton can also be calculated with the following equation

$$R = a_H \frac{\varepsilon_r}{M_{eff}} m_0$$

where $a_H$ is Bohr radius of hydrogen atom.

As indicated in Table 2, the radius decreases as binding energy increases and vice versa. The smallest exciton radius is observed in pyrene for *X*-polarized light and in $C_1Si_{15}H_{10}$ for the electric field along *Y*-axis. Figure 6 shows that the exciton density is localized in the edge region of pyrene and of $C_1Si_{15}H_{10}$. This result demonstrates that excitation states are local excitation within the edge region of real space. However, the largest exciton radius is observed in $Si_{16}H_{10}$ QD for the electric field along the two directions *X* and *Y*. In all configurations, the electron density is localized near the dominating LUMO atoms for *X*-polarization and is predominant in HOMO for *Y*-polarized light as shown when Figure 6 and Figure 3 are compared.

Besides the singlet exciton, low-lying triplet states can also lead to a high fluorescence luminescent yield. BSE can be solved separately for singlet and triplet configurations when the spin−orbit term is negligible. However, if spin−orbit coupling is introduced, the singlet and triplet states are mixed in the electron−hole excitations. In pyrene $C_{16}H_{10}$, the singlet−triplet (ST) splitting is 1.27 eV when the light polarization is along the *X*-direction. This result is in accordance with experimental work.[63] The $Si_1C_{15}H_{10}$ QD shows the highest triplet−singlet gap energy, while the smallest one is found in the $C_9Si_7H_{10}$ configuration. This result is due to the overlap between HOMO and LUMO which is very weak in the case $C_9Si_7H_{10}$ and very strong in $C_{16}H_{10}$, as shown in Figure 3. It follows that the $C_{16-x}Si_xH_{10}$ QDs have larger singlet−triplet splitting than typical carbon-based semiconductors such as graphene[64] and carbon nanotubes.[65] Therefore, large singlet−triplet splitting means that triplet excitons cannot intersystem cross to emissive singlets and result in high fluorescence quantum yield. This renders these QDs promising materials for applications in nanomedicine and light-emitting diode materials. For incident light along the *Y*-axis, the splitting changes. Indeed, pyrene has the largest S−T splitting of 1.89 eV that is greater than 1.27 eV observed for X-polarized light. However, the smallest S−T splitting of 0.55 eV is obtained for the $Si_2C_{14}H_{10}$ configuration. For structures with $0 \leq x \leq 8$, the value of the S−T splitting decreases with the increase of the concentration $x$ of the Si atoms. Finally, it can be deduced that the optical behaviors of the CSi quantum dots depend on the light polarization, as well as the quantum confinement and the concentration of silicon atoms.



DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02704
J. Phys. Chem. A 2018, 122, 5016−5025

## CONCLUSION

In summary, the stability, electronic, and optical properties of graphene-based quantum dots were studied by means of ab initio DFT calculations and the many-body effect. Formation energy indicates that all configurations are energetically stable. Pyrene exhibits the greatest hardness and the smallest electrophilicity, which means that it is the most chemically stable configuration. However, silicene quantum dots with their smaller hardness and greater electrophilicity are the most reactive structures. The results also reveal tunable optical and electronic properties depending on the positions and the concentration of the Si substituent as well as directions of the light's polarization. The electronic gap energy decreases with the concentration of silicon atoms and ranges between 0.98 and 2.68 eV using GGA, corrected to [3.55 eV; 6.64 eV] by employing the GW approximation which describes the electronic structure as measured by direct and inverse photoemission. Si-doping decreases the LUMO−HOMO band gap, so it can be used to tune the electronic properties of CSi quantum dots. Due to quantum confinement and decreased screening, the exciton binding energy is higher in CSi QDs than in their 2D and 1D counterparts. The largest binding energy of 2.26 eV is observed in pyrene for incident light polarized along the *X*-direction. However, the smallest value of 1.99 eV is found for silicene quantum dots for *X*-polarized light. Our results also show that the highest binding energy corresponds to the configuration with the smallest exciton radius. The optical gaps, less than 2 eV make these materials suitable for optoelectronics such as the solar cell application as well as quantum dot light-emitting diodes with different light colors. The large singlet−triplet splitting observed for both *X*-polarized and *Y*-polarized lights decrease the probability of nanoradiative transition between singlet and triplet states. Moreover, it indicates that CSi structures have a high fluorescence quantum yield compared with yields of typical semiconductors, making these materials highly attractive for detection and treatment in biomedical and luminescent devices.

## AUTHOR INFORMATION


### Corresponding Author

*L. B. Drissi. E-mail: ldrissi@fsr.ac.ma.

### ORCID

F-Z. Ramadan: 0000-0003-3712-8094


### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge "Académie Hassan II des Sciences et Techniques-Morocco" for financial support.

## REFERENCES


(1) Geim, A. K.; Novoselov, K. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183−191.

(2) Khan, A.; Balakrishnan, B. K.; Katona, T. Ultraviolet Light-Emitting Diodes Based on Group Three Nitrides. *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 77.

(3) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906−3924.

(4) Drissi, L. B.; Saidi, E. H.; Bousmina, M. Electronic Properties and Hidden Symmetries of Graphene. *Nucl. Phys. B* **2010**, *829*, 523−533.

(5) Vogt, P.; De Padova, P.; Quaresima, C.; Avila, J.; Frantzeskakis, E.; Asensio, M. C.; Resta, A.; Ealet, B.; Le La. Silicene, G. Compelling Experimental Evidence For Graphenelike Two- Dimensional Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 155501.

(6) Xu, M.; Liang, T.; Shi, Mi.; Chen, H. Graphene-like two-dimensional materials. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3766−3798.

(7) Lin, C.; Arafune, R.; Kawahara, K.; Tsukahara, N.; Minamitani, E.; Kim, Y.; Takagi, N.; Kawai, M. Structure of Silicene Grown on Ag(111). *Appl. Phys. Express* **2012**, *5*, 045802.

(8) Lu, G.; Yu, K.; Wen, Z.; Chen, J. Semiconducting Graphene: Converting Graphene from Semimetal to Semiconductor. *Nanoscale* **2013**, *5*, 1353−1368.

(9) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109−162.

(10) Tran, N. T. T.; Nguyen, D. K.; Glukhova, O. E.; Lin, M. F. Coverage-Dependent Essential Properties of Halogenated Graphene: A DFT study. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 17858.

(11) Gao, N.; Zheng, W. T.; Jiang, Q. Density Functional Theory Calculations For Two-dimensional Silicene With Halogen Functionalization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 257−261.

(12) Drissi, L. B.; Ramadan, F. Z. Many Body Effects Study of Electronic & Optical Properties of Silicene-Graphene Hybrid. *Phys. E* **2015**, *68*, 38−41.

(13) Chabi, S.; Chang, H.; Xia, Y.; Zhu, Y. From Graphene to Silicon Carbide: Ultrathin Silicon Carbide Flakes. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 075602.

(14) Lin, S. S. Light-Emitting Two-Dimensional Ultrathin Silicon Carbide. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3951−3955.

(15) Drissi, L. B.; Ramadan, F. Z.; Junior, K. Optoelectronic Properties in 2D GeC and SiC Hybrids: DFT and Many Body Effect Calculations. *Mater. Res. Express* **2018**, *5*, 015061.

(16) Sun, L.; Wang, B.; Wang, Y. A Novel Silicon Carbide Nanosheet for High-Performance Humidity Sensor. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1701300.

(17) Son, Y. W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 216803.

(18) Franklin, A. D.; Mathieu, L.; Han, S. J.; Tulevski, G.; Breslin, C. M.; Gignac, L.; Lundstrom, M. S.; Haensch, W. Sub-10 nm Carbon Nanotube Transistor. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 758−762.

(19) Potasz, P.; Güçü, A. D.; Voznyy, O.; Folk, J. A.; Hawrylak, P. Electronic and Magnetic Properties of Triangular Graphene Quantum Rings. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 174441.

(20) Güçlü, A. D.; Potasz, P.; Hawrylak, P. Excitonic Absorption in Gate-Controlled Graphene Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *82*, 155445.

(21) Mansilla Wettstein, C.; Bonafé, F. P.; Oviedo, M. B.; Sánchez, C. G. Optical Properties of Graphene Nanoflakes: Shape Matters. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 224305.

(22) Basak, T.; Chakraborty, H.; Shukla, A. Theory of Linear Optical Absorption in Diamond-Shaped Graphene Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *92*, 205404.

(23) Yamijala, S. S.; Bandyopadhyay, A.; Pati, S. K. Structural Stability, Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Rectangular Graphene and Boron Nitride Quantum Dots: Effects of Size, Substitution, and Electric Field. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23295−2330.

(24) Ge, Y.; Ji, J.; Shen, Z.; Zhang, Q.; Jian, A.; Duan, Q.; Wang, C.; Jiang, J.; Zhang, W.; Sang, S. First Principles Study of Magnetism Induced by Topological Frustration of Bowtie-Shaped Graphene Nano ake. *Carbon* **2018**, *127*, 432−436.

(25) Li, L. s.; Yan, X. Colloidal Graphene Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2572−2576.

(26) Deng, J. P.; Chen, W. H.; Chiu, S. P.; Lin, C. H.; Wang, B. C. Edge-Termination and Core-Modification Effects of Hexagonal Nanosheet Graphene. *Molecules* **2014**, *19*, 2361−2373.

(27) Zhang, R.; Qi, S.; Jia, J.; Torre, B.; Zeng, H.; Wu, H.; Xu, X. Size and Refinement Edge-Shape Effects of Graphene Quantum Dots on UV-Visible Absorption. *J. Alloys Compd.* **2015**, *623*, 186−191.

(28) Zarenia, M.; Chaves, A.; Farias, G. A.; Peeters, F. M. Energy levels of triangular and hexagonal graphene quantum dots: a




DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02704
*J. Phys. Chem. A* 2018, 122, 5016−5025

comparative study between the tight-binding and Dirac equation approach. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 245403.
(29) Li, Y.; Shu, H.; Wang, S.; Wang, J. Electronic and Optical Properties of Graphene Quantum Dots: The Role of Many-Body Effects. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4983−4989.
(30) Yamijala, S. S. R. K. C.; Bandyopadhyay, A.; Pati, S. K. Electronic Properties of Zigzag, Armchair and Their Hybrid Quantum Dots of Graphene and Boron-Nitride with and without Substitution: A DFT Study. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *603*, 28−32.
(31) Yamijala, S. S. R. K. C.; Mukhopadhyay, M.; Pati, S. K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Graphene Quantum Dots: A Computational Study. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12079−12087.
(32) Jing, Y.; Zhu, Y.; Yang, X.; Shen, J.; Li, C. Ultrasound-Triggered Smart Drug Release from Multifunctional Core-Shell Capsules One-Step Fabricated by Coaxial Electrospray Method. *Langmuir* **2011**, *27*, 1175−1180.
(33) Zhu, S.; Zhang, J.; Qiao, C.; Tang, S.; Li, Y.; Yuan, W.; Li, W.; Tian, L.; Liu, F.; Hu, R.; et al. Strongly Green-Photoluminescent Graphene Quantum Dots for Bioimaging Applications. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6858−6860.
(34) Zhao, M.; Yang, F.; Xue, Y.; Xiao, D.; Guo, Y. A. Time-Dependent DFT Study of the Absorption and Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 950−957.
(35) Li, Y.; Shu, H.; Niu, X.; Wang, J. Electronic and Optical Properties of Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots and The Underlying Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24950−24957.
(36) Colherinhas, G.; Fileti, E. E.; Chaban, V. V. The Band Gap of Graphene is Efficiently Tuned By Monovalent Ions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 302−307.
(37) Colherinhas, G.; Fileti, E. E.; Chaban, V. V. Potential Energy Surface of Excited Semiconductors: Graphene Quantum Dot and BODIPY. *Chem. Phys.* **2016**, *474*, 1−6.
(38) Huang, S.; Qiu, H.; Lu, S.; Zhu, F.; Xiao, Q. Study on the molecular Interaction of Graphene Quantum Dots with Human Serum Albumin: Combined Spectroscopic and Electrochemical Approaches. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *285*, 18−26.
(39) Zhu, S.; Song, Y.; Wang, J.; Wan, H.; Zhang, Y.; Ning, Y.; Yang, B. Photoluminescence Mechanism in graphene Quantum Dots: Quantum Confinement Effect and Surface/Edge State. *Nano Today* **2017**, *13*, 10−14.
(40) Moon, J.; An, J.; Sim, U.; Cho, S. P.; Kang, J. H.; Chung, C.; Seo, J. H.; Lee, J.; Nam, K. T.; Hong. One-Step Synthesis of N-doped Graphene Quantum Sheets from Monolayer Graphene by Nitrogen Plasma. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3501−3505.
(41) Li, Y.; Zhao, Y.; Cheng, H.; Hu, Y.; Shi, G.; Dai, L.; Qu, L. Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots with oxygen-rich functional groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15−18.
(42) Jiang, D.; Chen, Y.; Li, N.; Li, W.; Wang, Z.; Zhu, J.; Zhang, H.; Liu, B.; Xu, S. Synthesis of Luminescent Graphene Quantum Dots with High Quantum Yield and Their Toxicity Study. *PLoS One* **2015**, *10*, e0144906.
(43) Eda, G.; Lin, Y. Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H. A.; Chen, I. S. C. W.; Chen, C. W.; Chhowalla, M. Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 505−509.
(44) Zheng, X. T.; Ananthanarayanan, A.; Luo, K. Q.; Chen, P. Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications. *Small* **2015**, *11*, 1620−1636.
(45) Zhang, J.; Ma, Y. Q.; Li, N.; Zhu, J. L.; Zhang, T.; Zhang, W.; Liu, B. Preparation of Graphene Quantum Dots and Their Application in Cell Imaging. *J. Nanomater.* **2016**, *2016*, 1.
(46) Thakur, M.; Kumawat, M. K.; Srivastava, R. Multifunctional Graphene Quantum Dots For Combined Photothermal and Photodynamic Therapy Coupled with Cancer Cell Tracking Applications. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 5251−5261.
(47) Thakur, M.; Mewada, A.; Pandey, S.; Bhori, M.; Singh, K.; Sharon, M. Milk-Derived Multi- Fluorescent Graphene Quantum Dot-based Cancer Theranostic System. *Mater. Sci. Eng., C* **2016**, *67*, 468−477.
(48) Yu, S. Y.; Zhang, G.; Zhang, C. G.; Shi, X. Structural and Electronic Properties of Pyrene-Based Carboranes: A Density Functional Theory Study. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2016**, *13*, 5343−5348.
(49) Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; et al. Quantum Espresso: A modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502.
(50) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
(51) Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave calculations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1991**, *43*, 1993.
(52) Foerster, D.; Koval, P.; SGánchez-Portal, D. An $O(N^3)$ Implementation of Hedin's GW Approximation for Molecules. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 074105.
(53) Onida, G.; Reining, L.; Rubio, A. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green-function approaches. *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 601.
(54) Marini, A.; Hogan, C.; Gruning, M.; Varsano, D. Yambo: An Ab Initio Tool for Excited State Calculations. *Comput. Phys. Commun.* **2009**, *180*, 1392−1403.
(55) Rohlfing, M.; Louie, S. G. Electron-Hole Excitations and Optical Spectra From First Principles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *62*, 4927.
(56) Robertson, J. M.; White, J. G. The Crystal Structure of Pyrene-A Quantitative X-Ray Investigation. *J. Chem. Soc.* **1947**, *1*, 358−368.
(57) Chattaraj, P. K.; Giri, S. Stability, Reactivity, and Aromaticity of Compounds of a Multivalent Super Atom. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11116−11121.
(58) Padmanabhan, J.; Parthasarathi, R.; Subramanian, V.; Chattaraj, P. K. Electrophilicity-Based Charge Transfer Descriptor. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1358−1361.
(59) Wirtz, L.; Marini, A.; Rubio, A. Excitons in Boron Nitride Nanotubes: Dimensionality Effects. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 126104.
(60) Jadhao, N. U.; Naik, A. B. Effect of Electronegativity on Structural, Spectrophotometric and Thermo-Chemical Properties of Fluorine and Chlorine Substituted Isoxazoles by DFT Method. *Cogent Chem.* **2017**, *3*, 1296342.
(61) Gajdoš, M.; Hummer, K.; Kresse, G.; Furthmüller, J.; Bechstedt, J. F. Linear Optical Properties in the Projector-Augmented Wave Methodology. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 045112.
(62) Shahrokhi, M.; Leonard, C. Tuning the Band Gap and Optical Spectra of Silicon-Doped Graphene: Many-Body Effects and Excitonic States. *J. Alloys Compd.* **2017**, *693*, 1185−1196.
(63) Morgan, D. D.; Warshawsky, D.; Atkinson, T. The Relationship Between Caracinogenic Activities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Singlet, Triplet, and Singlet-Triplet Splitting Energies and Phosphorescence Lifetimes. *Photochem. Photobiol.* **1977**, *25*, 31−38.
(64) Huang, S.; Liang, Y.; Yang, L. Exciton Spectra in Two-dimensional Graphene Derivatives. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *88*, 075441.
(65) Perebeinos, V.; Tersoff, J.; Avouris, P. Radiative Lifetime of Excitons in Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2495−2499.



DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02704
*J. Phys. Chem. A* 2018, 122, 5016−5025

# Contribution 2

# Modification des caractéristiques optoélectroniques des boîtes quantiques hybrides via la variation de la taille


## Résumé

Dans ce travail, des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie des perturbations à plusieurs corps ont été effectués afin de révéler l'importance de la variation de la taille dans la manipulation de la stabilité ainsi que le comportement optoélectronique des boîtes quantiques (BQ) sous forme de diamant, à base de graphène, de silicène et de l'hybride du graphène-silicène. Le fort confinement quantique présent dans les plus petites nanostructures entraîne une augmentation prononcée du gap électronique HOMO-LUMO et une réactivité globale notable. Ce résultat montre que nos BQ sont des candidats émergents pour la fabrication des dispositifs du transport électronique et de conductivité. De plus, il a été démontré que le profil optique des structures dépend de la taille en raison de la modification cruciale de l'énergie de liaison des excitons et du rayon de Bohr, également en raison de la suppression de l'anisotropie optique et du décalage vers le rouge des pics d'absorption dû à l'augmentation de la taille. Les transitions radiatives des premiers états excités singulet et triplet semblent hautement prévisibles en raison des grandes valeurs des énergies du splitting singulet-triplet, attribuée au fort chevauchement des orbitales moléculaires frontières, notamment les HOMO et LUMO. Tous les résultats de ce travail ont montré que les effets de confinement quantique et le type du matériau de base adaptent et contrôlent les propriétés optoélectroniques des BQ, offrant ainsi une diversité prometteuse de caractéristiques requises pour un large choix d'applications nanomédicales et optoélectroniques émergentes.

RSC Advances

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Check for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2019, **9**, 28609

# Size engineering optoelectronic features of C, Si and CSi hybrid diamond-shaped quantum dots

H. Ouarrad,[a] F.-Z. Ramadan [a] and L. B. Drissi*[abc]

Received 27th May 2019
Accepted 25th August 2019

DOI: 10.1039/c9ra04001c

rsc.li/rsc-advances

Based on the density functional theory and many-body *ab initio* calculations, we investigate the optoelectronic properties of diamond-shaped quantum dots based graphene, silicene and graphene–silicene hybrid. The HOMO–LUMO (H–L) energy gap, the exciton binding energy, the singlet–triplet energy splitting and the electron–hole overlap are all determined and discussed. Smaller nanostructures show high chemical stability and strong quantum confinement resulting in a significant increase in H–L gap and exciton binding energy. On the other hand, the larger configurations are reactive which implies characteristics favorable to possible electronic transport and conductivity. In addition, the typically strong splitting between singlet and triplet excitonic states and the big electron–hole overlap make these QDs emergent systems for nanomedicine applications.

Open Access Article. Published on 11 September 2019. Downloaded on 10/28/2019 5:32:11 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

## I. Introduction

Nanomaterials, especially semiconductor quantum dots (QDs), are of immense interest for bioimaging and clinical diagnosis.[1–3] Owing to the strong quantum confinement, these small particles possess several unique properties such as, size, wavelength-dependent luminescence, and low photo-bleaching, which make them the perfect candidates for *in vitro* and *in vivo* bioimaging probes.[4,5]

To fabricate graphene quantum dots, there are two main ways, namely the top-down and bottom-up approaches. The top-down method consists in breaking carbonaceous materials such as graphene sheets, graphene oxide or graphite to GQDs/GOQDs, through chemical oxidation and exfoliation,[6] hydrothermal synthesis,[7] electrochemical synthesis,[8] UV-assisted synthesis[9] and microwaves.[10] Top-down methods can not control the shape and the size of quantum dots. However, the "bottom-up" technique can produce GQDS from small organic molecules such as polycyclic aromatic hydrocarbon molecules using stepwise chemical synthesis, pyrolysis or carbonization techniques.[11–13] The same synthesis process can be used to fabricate SiQDs by using fine powders of $CaSi_2$ as raw materials, and $PtO_2$ powders.[14]

In nanochemistry and nanobiophotonics, graphene quantum dots (CQDs) play an important role thanks to their physicochemistry, their biocompatibility, their strong tunable photoluminescence and their low toxicity.[15,16] Moreover, the presence of localized states at the zigzag edges makes these hexagonal nanostructures more affected than the armchair ones. Recent advances in synthetic approaches like top-down and bottom-up methods have made possible the production of QDs with a variety of shapes and sizes.[17,18] Polystyrene-nanosphere lithography as well as swift heavy ion beam methods have been carried out to fabricate well-aligned graphene quantum dots.[19,20] The synthesized CQDs inherit the superior thermal and mechanical properties of their parent graphene sheet.[21]

Referring to recent experimental studies, the reduction of the QD's diameter intensifies the presence of quantum confinement, which mainly affects the behavior of CQDs visible photoluminescence and their peak red absorption and its intensity.[22] Additionally, tuning CQD's photoluminescence using solvothermal synthesis revealed an evident redshift when varying their size and the amount of oxidation surface.[23] Consequently, the control of the preparation conditions as well as the choice of the manufacturing process opens the gap and tunes the optical properties of these nanostructures.[24,25]

In parallel, the theoretical calculations have proven that many factors, namely; the size, the shape such as triangular and hexagonal, the edge configuration (zigzag/armchair),[26,27] the atom type,[28] the application of the electric field, the chemical modification[29,30] which includes adsorption, substitution[31] as well as functionalization,[32,33] have a great impact on the optoelectronic properties and chemical reactivity of QDs. Indeed, they tailor the highest occupied-lowest unoccupied molecular orbital (HOMO)–(LUMO) energy gap.[34–36] They also induce a significant modification in optical absorption leading to remarkable enhancements in the overlap between electron and hole wave functions and

[a]*LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco. E-mail: ldrissi@fsr.ac.ma*

[b]*CPM, Centre of Physics and Mathematics, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco*

[c]*Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco*

Open Access Article. Published on 11 September 2019. Downloaded on 10/28/2019 5:32:11 PM. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

tunable singlet–triplet energy splitting.[28,37] Photoluminescence is also highly sensitive to size variation, which allows the production of a large class of multicolored fluorescent QDs.[38] Moreover, the increase in quantum confinement strongly affects the chemical stability and the different global reactivity parameters of nanostructures, in particular the hardness, the softness, the electrophilicity index and the electronegativity.[39,40]

Time-dependent DFT studies on electronic excitations in CQDs, especially optically dark ones, reveal their crucial role in fabricating optical devices.[41] Employing other methods such as the tight-binding model, many-body perturbation theory and large-scale electron-correlated calculations, the energy gap dependence on different shapes and edges as well as its control by an applied external field have been reported.[42–44] Moreover, an interplay between size and covalent edge functionalization has been studied in the framework of Hartree–Fock based semiempirical methods for the highly distorted graphene nanoflakes.[45] All the resulted features make CQDs suitable for many applications in optoelectronic, bioimaging, photothermal and photodynamics therapy, biosensing, nanofluidics and organic photovoltaic devices.[46–48]

Obviously, many parameters influence the luminescent behavior of QD's. This study aims to modulate and adapt the QDs characteristics to nanomedical use, through size control and base-material variation. To do so, we investigate three different diamond-shaped QDs, namely graphene CQDs, silicene SiQDs and graphene–silicene hybrid C-SiQDs. The effect of size on the chemical and optoelectronic properties of nanostructures has been emphasized using the first principles density functional theory calculations. Quasiparticle (QP) corrections as well as charge carrier interactions are included by employing the GW (Green function G and screened Coulomb interaction W) approximation and the BSE (Bethe–Salpeter equation), given their very important role in improving the accuracy of calculated physical properties of nanomaterials. It is shown that the variation in QD's size controls the HOMO–LUMO gap and the exciton binding energy, leading to an adjustment of their luminescent property. Additionally, the chemical stability and reactivity are also evaluated through determining the global hardness, the chemical potential and the electrophilicity index. The luminescent behavior as well as the nature of the excitons in the studied QDs are explored by calculating the singlet–triplet energy splitting and the electron–hole overlap. It is found that a significant overlap and exchange splitting of excitons, results in a high fluorescence quantum yield in all QDs compared to typical yields observed in semiconductor nanostructures. Finally, the high sensitivity of the optoelectronic properties to size variations and base-material makes these QDs suitable for biomedical and luminescent devices for detection and treatment.

The paper is structured as follows: Section 2 describes the computational method used. In Section 3, we report and discuss in detail the results obtained. Finally, the last section presents a summary and conclusion of the work.

## II. Computational details

First-principles simulations are performed using the density-functional theory (DFT) as implemented in the Quantum Espresso (QE) simulation package.[49] Numerical calculations are provided within the framework of generalized gradient approximation (GGA) of the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)[50] for the exchange–correlation functional. Norm-conserving pseudopotentials[51] and plane-wave basis set with a kinetic energy cutoff of 60 Ry are used. Since quantum dots are zero dimensional and the systems are non-periodic, only the $\Gamma$-point of the Brillouin zone is considered for structural, electronic and optical properties. Geometric optimization is performed under force and under stress on the atoms, until all forces and energy are less than $10^{-3}$ eV Å$^{-1}$ and $10^{-4}$ eV Å$^{-1}$ respectively.

To perform quasi-particle (QP) calculations within the many-body perturbation theory, the exchange–correlation potential $V_{xc}$ used in the DFT is replaced by a nonlocal self-energy operator $\sum(E_{nk}^{QP})$ defined as:[52]

$$\sum(r_1, r_2, \omega) = \frac{i}{2\pi}\int e^{-i\delta\omega'} G\left(r_1, r_2, \omega+\omega'\right) W\left(r_1, r_2, \omega'\right) d\omega' \quad (1)$$

These non-self consistent GW calculations are performed using the YAMBO program suite.[53] The Coulomb potential has been truncated at the edges of QDs in both the GW and BSE calculations where only $\Gamma$-point has been used. Excitonic properties were calculated by solving Bethe–Salpeter equations (BSE).[52] To build the electron–hole interaction kernel, 600 bands were used.

To predict the chemical stability and to interpret the reactivity of the considered QDs, we compute the global hardness ($\eta$) and the chemical potential ($\mu$). These crucial parameters are given in terms of the total energy ($E$) of an N-electron system and its external potential $\nu(\vec{r})$ as follows:[54,55]

$$\chi = -\left(\frac{\delta E}{\delta N}\right)_{\nu(\vec{r})} = -\mu, \quad \eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2}\right)_{\nu(\vec{r})}. \quad (2)$$

where $\chi$ represents the electronegativity indices. Eqn (2) can be expressed in terms of the energy of the lowest unoccupied ($E_{LUMO}$) and the energy of the highest occupied ($E_{HOMO}$) molecular orbital as follows:[54,55]

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}, \quad \mu = -\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2}. \quad (3)$$

The electrophilicity index $\omega$, that gives the electrophilicity power of a molecule and measures the chemical stability of the system, takes the following form,[54,55]

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}. \quad (4)$$

## III. Results and discussion

The present study considers three types of diamond-shaped quantum dots, namely graphene (C), silicene (Si) and

Open Access Article. Published on 11 September 2019. Downloaded on 10/28/2019 5:32:11 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

silicene–graphene hybrid (SiC) quantum dots (QDs), with a varying number of carbon and silicon atoms. Diamond shaped quantum dots present an excellent nanomaterial for examining the effect of size and edges on optoelectronic properties. This particularity is owing to their specific shape that gather the two edge configurations, namely zigzag edges and armchair corners, in addition to the strong zigzag edges dependence on size variation. Furthermore, certain counterparts of this class of QDs, notably, the pyrene $C_{16}H_{10}$ and dibenzo[bc,kl]coronene $C_{30}H_{14}$ molecules were successfully fabricated.[56,57] This fact makes it easier to compare some of our findings with the experimental results.

In the studied configurations displayed in Fig. 1, the zigzag edges and armchair corners are hydrogen passivated, since it has been proved that the graphene nanoribbons with passivated edges are more stable than the unpassivated ones.[58,59] The configurations are divided into three categories. Each category consists of three different sizes, namely $QD_{16}H_{10}$, $QD_{30}H_{14}$ and $QD_{48}H_{18}$, where 16, 30 and 48 refer to the number of C and/or Si atoms, while 10, 14 and 18 represent the number of hydrogen atoms that passivate the border. More precisely, 9 configurations are considered: (i) CQDs that have point group symmetry $D_{2h}$: this first category comprises the following structures $C_{16}H_{10}$, $C_{30}H_{14}$ and $C_{48}H_{18}$. (ii) SiCQDs with $C_{2v}$ symmetry: this second class of hybrid QDs is represented by $Si_8C_8H_{10}$, $Si_{15}C_{15}H_{14}$ and $Si_{24}C_{24}H_{18}$. (iii) Finally, the SiQDs whose point group is $C_{2h}$: the components of this third family are labelled as $Si_{16}H_{10}$, $Si_{30}H_{14}$ and $Si_{48}H_{18}$.

Unlike graphene quantum dots and SiC hybrid quantum dots which are planar structures, silicene quantum dots are buckled structures like their counterpart silicene sheet.[60] Both CQDs and SiCQDs are $sp^2$ atoms hybridized, while hybridization is between $sp^3$ and $sp^2$ in SiQDs. As shown in Table 1, the vertical and horizontal sizes are modified according to the type and number of atoms.

Before focussing on the optical and electronic properties of QDs, it is necessary to study the chemical stability of these systems.

To predict the chemical behavior of the compounds, it is crucial to analyze the results reporting the hardness. Notice that harder molecules have a larger HOMO–LUMO gap (as shown in eqn (3)), which means higher chemical stability and larger excitation energy. Consequently, their electron density is more resistive to change than in a soft molecule.

In our case, CQDs are the most stable structures having the lowest global reactivity, followed by SiCQDs configurations. Indeed, the highest chemical hardness corresponds to the CQDs, as summarized in Table 1 and displayed in Fig. 2. It ranges between 1.30 eV for the smallest size and 0.32 eV for the biggest one. However, silicene QDs show the lowest chemical hardness, which means they are the most reactive configurations. In each QDs class, the greatest hardness coincides with the smallest size which is the most stable structure while the largest of QDs has a highest electrophilicity. The result is in good agreement with,[61,62] which show that the increment of atoms amount in graphene-doped nanostructures increases their hardness and reduce their electrophilicity values. Therefore, these QDs exhibit the favorable character of the high electrophilicity required for possible electronic transport and conductivity.

To address the electronic properties, both the GGA-DFT and GW approximations are used. Since quantum confinement in QDs is stronger, GGA-DFT calculations are not the practical method to calculate the energy gap. Nevertheless, it is employed in the geometry optimization and also to determine the ground-state Kohn–Sham wave functions because this approximation represents the first step of the many-body *ab initio* computations such as the GW approximation, which includes many body effects. Consequently, GW provides a significant correction to the GGA-DFT gap energy.[63]

Fig. 3 and Table 1 lists the HOMO–LUMO gap. It is clear that the QDs gaps are strongly influenced by two main factors: (1) the type of atoms constituting the QD's and (2) the QDs size since when it increases, the gap energy decreases due to the quantum confinement effect. More precisely, it is found that the HOMO–LUMO energies are inversely proportional to the size of the three classes. This characteristic behavior of quantum dots allows to tune their properties by controlling their size in concordance with the works ref. 43 and 44 reporting the effect of size on the graphene QDs using different approaches. At this stage, one could highlight that the GW-corrections enlarge the gap energy in QDs relative to their 2D counterparts.[64–67]

To shed more light on the impact of the atoms type present in the structures on the gap energy, we compare the results of CQDs, SiQDs and SiCQDs with an equal and fixed atoms number, namely 16, 30 and 48. The data in Table 1 show that the gap decreases starting from graphene passing through SiC to the silicene structure. This can be attributed to the horizontal

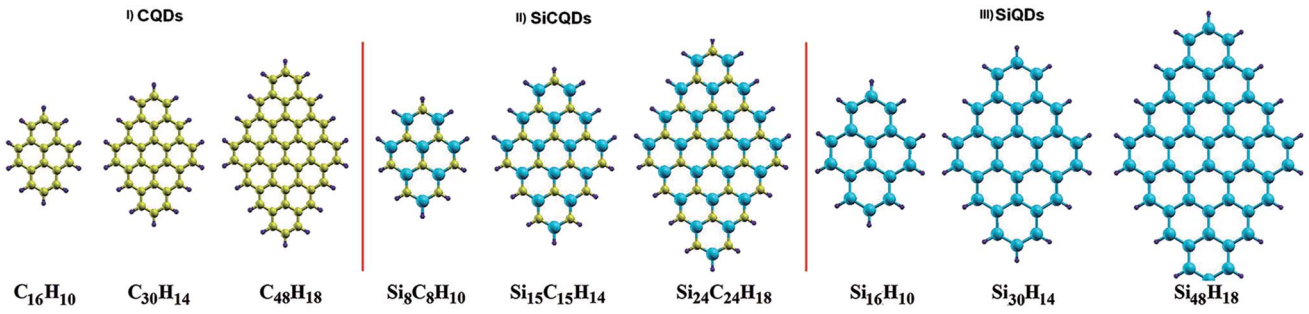



Fig. 1 Quantum dots structures. Carbon (C), silicon (Si) and hydrogen (H) atoms are colored in yellow, cyan and purple.

Open Access Article. Published on 11 September 2019. Downloaded on 10/28/2019 5:32:11 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Table 1 Horizontal and vertical sizes in Å followed by HOMO–LUMO band gaps $E_g$ calculated in eV using GGA and GW approximations. Hardness $\eta$, chemical potential $\mu$, electrophilicity $\omega$ and first exciton binding energy $E_b$ in eV. Dielectric constant $\varepsilon$ and singlet–triplet splitting $\Delta_{S-T}$. The radius of the exciton $R$ in Å and the effective mass $M_{e-h}$ in $m_0$ are calculated for the incident light polarized along $X$-direction

| | $C_{16}H_{10}$ | $C_{30}H_{14}$ | $C_{48}H_{18}$ | $Si_8C_8H_{10}$ | $Si_{15}C_{15}H_{14}$ | $Si_{24}C_{24}H_{18}$ | $Si_{16}H_{10}$ | $Si_{30}H_{14}$ | $Si_{48}H_{18}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Horizontal size | 6.83 | 8.56 | 10.21 | 9.32 | 11.76 | 14.11 | 11.81 | 14.85 | 17.99 |
| Vertical size | 9.26 | 11.48 | 13.98 | 13.52 | 16.87 | 20.71 | 17.78 | 22.26 | 27.415 |
| $E_g^{GGA}$ | 2.61 | 1.32 | 0.65 | 1.93 | 0.72 | 0.18 | 1.05 | 0.51 | 0.24 |
| $E_g^{GW}$ | 6.63 | 4.28 | 3.09 | 5.11 | 3.10 | 1.896 | 3.55 | 2.38 | 1.80 |
| $\mu$ | 3.58 | 3.4754 | 3.3406 | 3.49 | 3.24435 | 2.8538 | 3.91 | 3.522085 | 3.3787 |
| $\eta$ | 1.30 | 0.6585 | 0.3234 | 0.96 | 0.35925 | 0.09 | 0.52 | 0.26 | 0.12 |
| $\omega$ | 4.91 | 9.171 | 17.2536 | 6.31 | 20.242 | 45.2454 | 14.60 | 23.854 | 47.5651 |
| $E_b^X$ | 3.21 | 1.81 | 1.61 | 2.51 | 1.16 | 1.08 | 1.99 | 1.154 | 1.09 |
| $M_{e-h}^X$ | 0.253 | 0.203 | 0.326 | 0.192 | 0.155 | 0.496 | 0.209 | 0.216 | 0.671 |
| $R^X$ | 2.169 | 3.218 | 2.700 | 2.818 | 4.60 | 2.671 | 3.026 | 3.881 | 2.341 |
| $\Delta_{S-T}^X$ | 1.27 | 1.62 | 1.37 | 0.67 | 0.23 | 0.37 | 0.66 | 0.63 | 0.26 |
| $I_{H/L}$ | 0.90 | 0.908 | 0.933 | 0.567 | 0.406 | 0.658 | 0.871 | 0.887 | 0.918 |
| Transitions | H−1 → L+1<br>H → L | H−2 → L+2<br>H−1 → L+1<br>H → L | H−1 → L+1<br>H → L | H → L | H → L | H−1 → L+1<br>H → L | H−1 → L+1<br>H → L | H−2 → L+2<br>H−1 → L+1<br>H → L | H−1 → L+1<br>H → L |
| $\varepsilon_0$ | 1.0676 | 1.2377 | 1.661 | 1.01 | 1.350 | 2.509 | 1.253 | 1.610 | 2.826 |

and vertical increment of the Si atom concentration, which aggrandizes the total size. Note also that silicon has a more metallic behavior than carbon which is more electronegative. As a result carbon loses its electrons less readily than silicon. This strongly affects the electronic and optical properties, as investigated in ref. 28 and 30 where it was pointed out that the HOMO–LUMO gaps are tuned by doping CQD's with Si atoms and by the position and the concentration of BN substituent respectively.

To achieve deeper insight into the variation of the H–L gaps, Fig. 4 illustrates the charge distribution of Frontier molecular orbitals for all structures. In all the smallest nanostructures, the spatial distribution of the HOMO and LUMO is located entirely on the zigzag edges as well as in the armchair corners. More precisely, the contribution to the HOMO originates the most from atoms in armchair corners. However, the contribution to the LUMO comes from atoms in zigzag edges. This is clear for the smallest hybrid $Si_8C_8H_{10}$ QDs where LUMO is mainly issued from silicon atoms, while carbon atoms contribute the most to the HOMO. Furthermore, the increment of the QD's size results in not only an increased amount of atoms in the entire structure, but also more prominent zigzag edges. It follows that besides the more pronounced contribution of the atoms located at the zigzag edges, additional contributions of the atoms located in the whole structure, excluding the backbone atoms, are added as shown in Fig. 4. This explains the significant evolution of the H–L energy gap in large structures with respect to smaller configurations. Similar findings on the gap depending on size variation were also discussed in earlier works.[28,44]

To reveal other potential applications of CQDs, SiCQDs, and SiQDs, it is necessary to study their optical properties. Fig. 5 displays the optical absorption spectra determined within the framework of the GW approximation employing two different methods: (1) Random Phase Approximation (RPA) that ignores the electron–hole interaction and (2) Bethe–Salpeter Equation (BSE) that includes correlation effects.

An accurate analysis of the spectra represented in Fig. 5 and the values reported in Table 1 show similar behavior for each

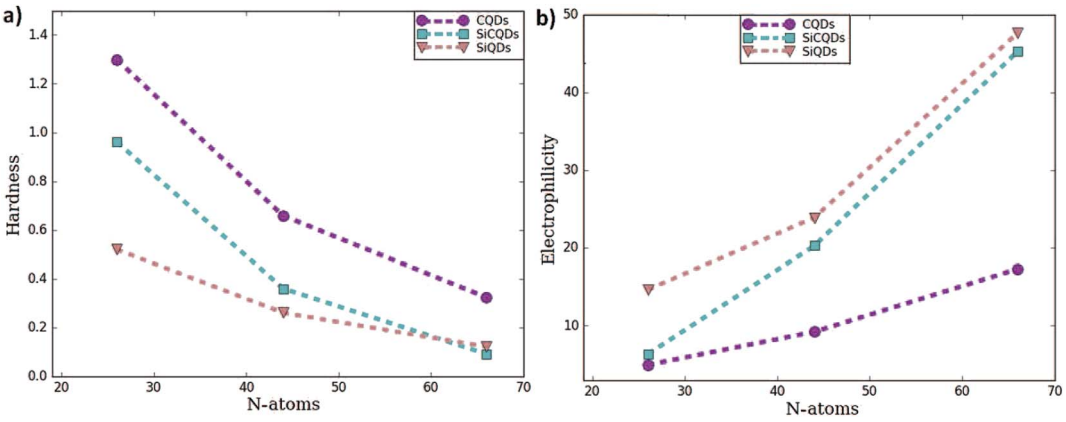



Fig. 2 (a) Hardness and (b) electrophilicity for the 3 type of the quantum dots.


This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Open Access Article. Published on 11 September 2019. Downloaded on 10/28/2019 5:32:11 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

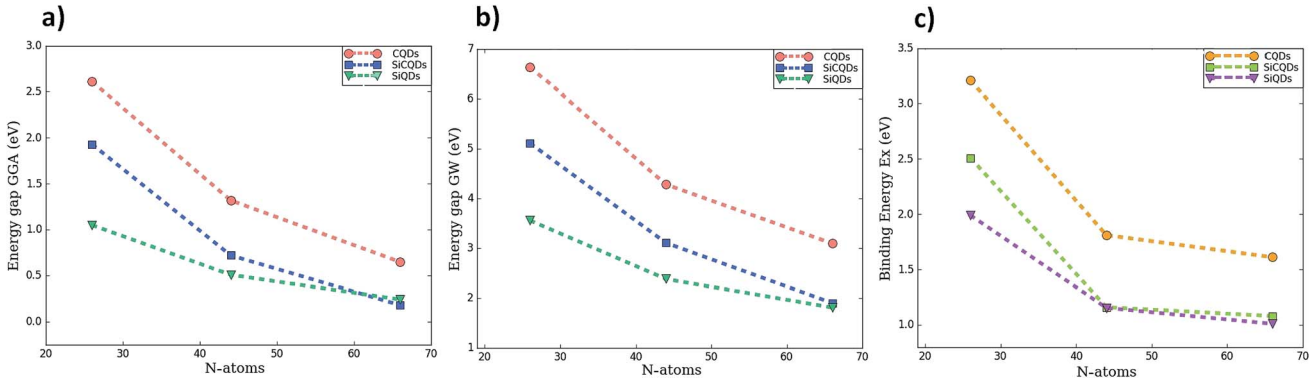



Fig. 3 The variation of HOMO–LUMO gap calculated by two methods (a) GGA (b) GW correction, and (c) exciton binding energy as function of the number of atoms composing the QDs.

category of QDs. A red-shift of the first peak is observed due to the increasing size of the QD's. As a result, the exciton binding energy increases with the strong electron–hole interaction induced by the weak screening and the reduced dimensionality. Note also that the absorption spectra describing the three smallest configurations, namely $C_{16}H_{10}$, $Si_8C_8H_{10}$ and $Si_{16}H_{10}$, is remarkably modified as the direction of the light polarized changes. This result indicates the optically anisotropic nature of these compounds, which concurs well with our previous work.[28] For larger sized configurations, the BSE absorption curves as well as the exciton binding energy values $E_b$ become equivalent regardless of the light polarization direction. Consequently, one deduce that large structures are quite symmetrical than smaller ones. Due to this isotropy, the rest of the discussion only reports the effect of the X-light polarization as the results will be the same for the Y-one.

For CQDs, it turns out that in pyrene ($C_{16}H_{10}$) and dibenzo [*bc*,*kl*]coronene ($C_{30}H_{14}$),the first exciton is located at 3.42 eV and 2.47 eV which is in excellent agreement with 3.34 eV and 2.54 eV respectively obtained in experiments.[44,68] For $C_{48}H_{18}$ quantum dot, that we are not yet aware of its synthesis, the optical gap of 1.41 eV is consistent with 1.48 eV reported in ref. 44. In the silicene–graphene hybrids (SiCQDs), the exciton binding energy is 2.51 eV, 1.16 eV, and 1.08 eV for $Si_8C_8H_{10}$, $Si_{15}C_{15}H_{14}$ and $Si_{24}C_{24}H_{18}$ respectively, which is lower than CQDs but greater than 1.99, 1.15 and 1.09 eV observed for $Si_{16}H_{10}$, $Si_{30}H_{14}$ and $Si_{48}H_{18}$ respectively. Compared with their 1D and 2D analogues, the present QDs display higher binding energies attributed to the quantum confinement effect that originates from a more important electron–hole overlap.[64–70]

A more intuitive picture of the effects of size variation on the optical excitations of the studied QDs is illustrated in Fig. 6, which displays the spatial distributions of the exciton. It is clear that for the smaller structures of CQD and SiQD, the electron spreads all along the zigzag edges. The increase in size leads to an additional contribution of electrons located in the center of

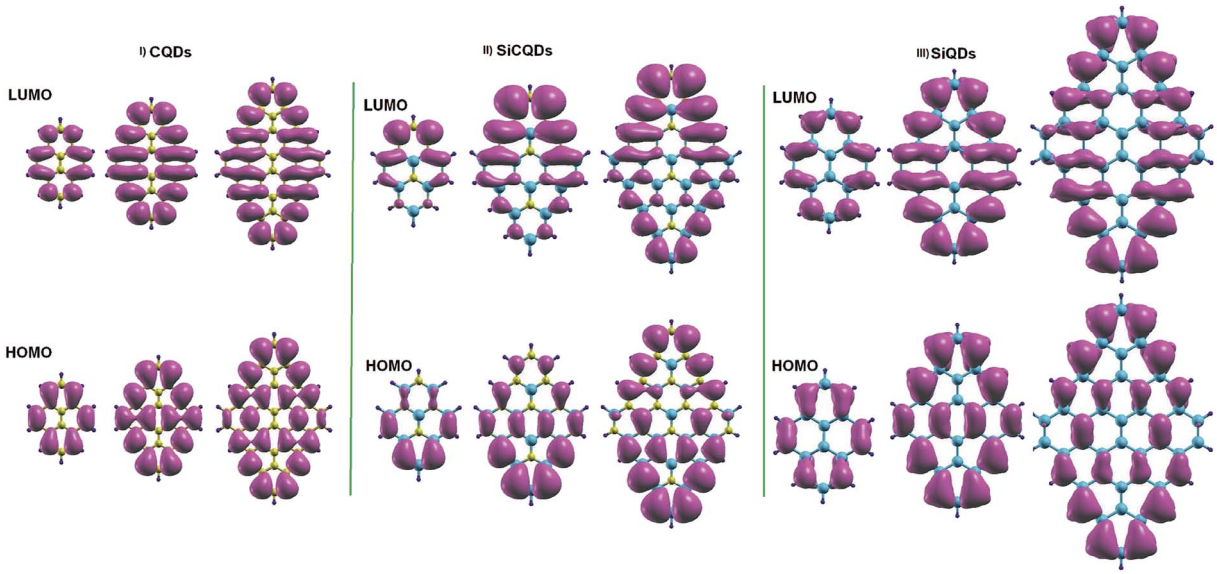



Fig. 4 Isosurface charge densities for the lowest unoccupied (LUMO) and the highest occupied molecular orbital (HOMO).

Open Access Article. Published on 11 September 2019. Downloaded on 10/28/2019 5:32:11 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

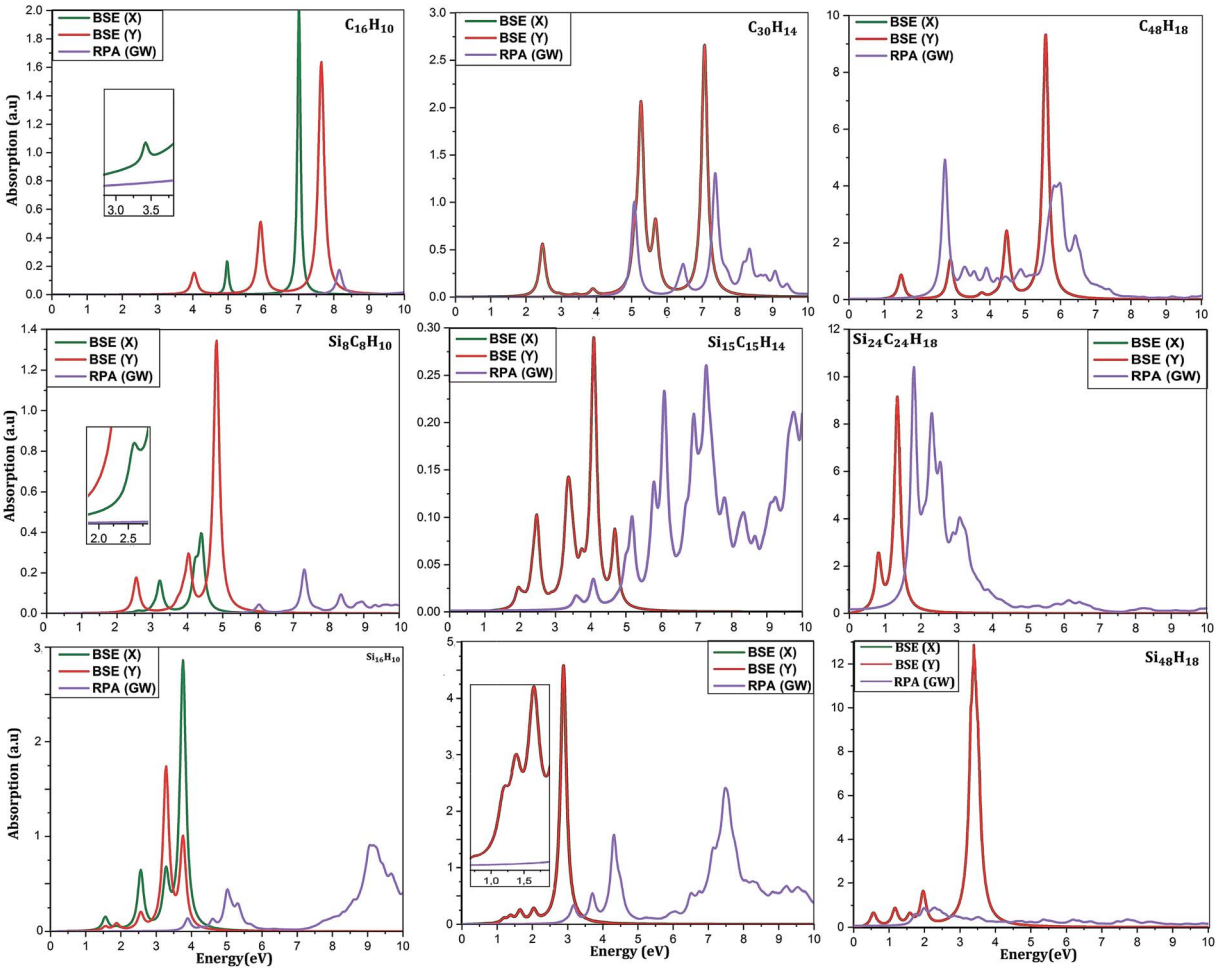



Fig. 5 Absorption spectra using GW-RPA and GW-BSE for light polarization along *x*- and *y*-direction.

the corresponding systems. In the case of SiCQDs, the exciton is mainly placed in the LUMO region as deduced from Fig. 4. Additionally, the CQDs exhibit the smallest exciton radius with respect to the other categories, which confirms the strong excitonic effect in these structures. Further insight on the optical features is derived from the analysis of the optical transitions corresponding to the lowest dark and highest bright excited states listed in Table 1. Notably, for graphene and silicene structures, dominated transitions are H → L and H+1 → L−1 together. Whereas for SiCQDs, the contribution originates principally from H → L transitions. It is therefore remarkable that transitions in CQDs and SiQDs involve more Frontier orbitals. As a result, more transitions contribute to the bright states leading to the activation of additional orbitals and the enhancement of the excitonic features, especially the Bohr radius. In contrast, SiCQDs exhibit a minor contribution of transitions which explain the difference in their optical behavior.

The singlet–triplet splitting energy ($\Delta^{X}_{S-T}$) values strongly depend on the size variation and the base-material, as it is depicted in Table 1. Obviously, the largest splitting values were obtained for CQDs that exhibit a very pronounced e–h overlap

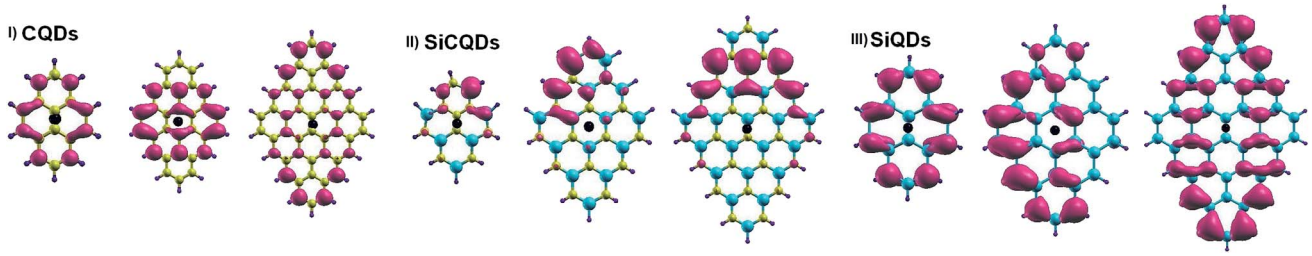



Fig. 6 Electron distribution of the exciton along *X*-direction. The hole is represented by the black dot.

Open Access Article. Published on 11 September 2019. Downloaded on 10/28/2019 5:32:11 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

(90–93%). Closer splitting values are found in SiCQDs and SiQDs, leading to an equivalent luminescent yield for both materials, regardless of their separate overlap amounts. Therefore, the control and adaptation of the singlet–triplet splitting, through various factors, represent a useful mean to tailor excitons for diverse applications in photonics, optoelectronics and nanomedicine. On the other hand, $\Delta^{X}_{S-T}$ provides informations on the excitons migration, their population on excited states as well as the photoluminescence behavior in nanostructures. According to ref. 71, our structures can be classified into 4 categories depending on the photoluminescence process.

More precisely, normal fluorescence occurs in structures with splitting values range between 0.5 and 1 eV, namely the smallest silicene–graphene hybrid $Si_8C_8H_{10}$ as well as the two $Si_{16}H_{10}$ and $Si_{30}H_{14}$ configurations. Meanwhile, when $\Delta^{X}_{S-T} < 0.37$ eV, thermally activated delayed fluorescence (TADF) takes place, which is the case for the two larger SiCQDs and the largest $Si_{48}H_{18}$QDs. Finally, for graphene nanostructures, which exhibit the highest splitting values ranging between 1.27 and 1.67 eV, two processes can happen. Indeed, depending on the ratio $E_{T1}/E_{S1}$ (where $E_{T1}$ and $E_{S1}$ are the energies of triplet and singlet first excited states respectively), we can have the triplet–triplet annihilation (TTA) category if $E_{T1}/E_{S1} \geq 0.5$ eV or the singlet fission (SF) in the case $E_{T1}/E_{S1} < 0.5$ eV. It follows that the pyrene $C_{16}H_{10}$ exhibits a TTA luminescence referred to as pyrene-type luminescence in the literature,[72] while the SF behavior is manifest in the two largest configurations $C_{30}H_{14}$ and $C_{48}H_{18}$. Compared to typical carbon-based materials such as graphene[73] and carbon nanotubes,[74] current QDs show greater singlet–triplet splitting, which means stronger fluorescence and different photoluminescence quantum yields that render them promising for various applications. For further details, it is known that the TTA and TADF structures have great potential for organic light-emitting diodes (OLEDs) while SF systems are highly emphasized for solar cells.

# IV. Conclusion

In conclusion, the first principles calculations based on density functional and many-body perturbation theories were carried out to reveal the importance of the size variation in manipulating the stability as well as the optoelectronic behavior of the diamond-shaped quantum dots. It was reported that the strong quantum confinement present in the smallest nanostructures results in a pronounced increase in H–L gap and noticeable global reactivity. This result provides an index of the utility of these QDs in fabricating potential electronic transport and conductivity for electronic devices. In addition, the optical profile of the systems has been shown to be size-dependent owing to the crucial modification of the exciton binding energy and the Bohr radius, also due to the suppression of the optical anisotropy and the red-shift of absorption peaks with increasing size. The radiative transitions from the singlet to triplet first excited states seem highly predictable due to the large exchange splitting, attributed to the strong electron–hole overlap. All the findings of this work have shown that quantum confinement effects and the base-material tailor and control the optoelectronic properties of QDs, thus offering a promising diversity of characteristics required for a wide range of emerging nanomedical and optoelectronic applications.

# Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

# Acknowledgements

The authors would like to acknowledge “Académie Hassan II des Sciences et Techniques-Morocco” for financial support.

# References

1 W. H. Zhang, X. X. Hu and X. B. Zhang, Dye-doped fluorescent silica nanoparticles for live cell and *in vivo* bioimaging, *Nanomaterials*, 2016, **6**, 81.
2 J. Lin, Y. Huang, and P. Huang, Graphene-Based Nanomaterials in Bioimaging, in *Biomedical Applications of Functionalized Nanomaterials*, 2018, pp. 247–287.
3 L. S. Li and X. Yan, Colloidal graphene quantum dots, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **17**, 2572–2576.
4 J. Yao, M. Yang and Y. Duan, Chemistry, biology, and medicine of fluorescent nanomaterials and related systems: new insights into biosensing, bioimaging, genomics, diagnostics, and therapy, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 6130–6178.
5 S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang and B. Yang, The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective, *Nano Res.*, 2015, **8**, 355–381.
6 M. Xie, Y. Su, X. Lu, Y. Zhang, Z. Yang and Y. Zhang, Blue and green photoluminescence graphene quantum dots synthesized from carbon fibers, *Mater. Lett.*, 2013, **93**, 161–164.
7 D. Pan, J. Zhang, Z. Li and M. Wu, Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 734–738.
8 Y. Li, Y. Hu, Y. Zhao, G. Shi, L. Deng, Y. Hou and L. Qu, An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 776–780.
9 A. K. Swain, D. Li and D. Bahadur, UV-assisted production of ferromagnetic graphitic quantum dots from graphite, *Carbon*, 2013, **57**, 346–356.
10 M. K. Kumawat, M. Thakur, R. B. Gurung and R. Srivastava, Graphene Quantum Dots from Mangifera indica: Application in Near-Infrared Bioimaging and Intracellular Nanothermometry, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 1382–1391.
11 R. Liu, D. Wu, X. Feng and K. Müllen, Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 15221–15223.
12 Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin and G. Chen, Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid, *Carbon*, 2012, **50**, 4738–4743.

Open Access Article. Published on 11 September 2019. Downloaded on 10/28/2019 5:32:11 PM. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

13 G. Chen, Z. Zhuo, K. Ni, N. Y. Kim, Y. Zhao, Z. Chen, B. Xiang, L. Yang, Q. Zhang, Z. Lee, X. Wu, R. S. Ruoff and Y. Zhu, Rupturing C60 molecules into graphene-oxide-like quantum dots: structure, photoluminescence, and catalytic application, *Small*, 2015, **11**, 5296–5304.

14 P. Hu, L. Chen, J. E. Lu, H. W. Lee and S. Chen, Silicene Quantum Dots: Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemical Studies, *Langmuir*, 2018, **34**, 2834–2840.

15 M. Bacon, S. J. Bradley and T. Nann, Graphene quantum dots, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2014, **31**, 415–428.

16 X. T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K. Q. Luo and P. Chen, Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications, *Small*, 2015, **11**, 1620–1636.

17 X. Li, S. P. Lau, L. Tang, R. Ji and P. Yang, Multicolour light emission from chlorine-doped graphene quantum dots, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 7308–7313.

18 F. Chen, W. Gao, X. Qiu, H. Zhang, L. Liu, P. Liao, W. Fu and Y. Luo, Graphene quantum dots in biomedical applications: Recent advances and future challenges, *Frontiers in Laboratory Medicine*, 2017, **1**, 192–199.

19 S. D. Oh, J. Kim, D. H. Lee, J. H. Kim, C. W. Jang, S. Kim and S. H. Choi, Structural and optical characteristics of graphene quantum dots size-controlled and well-aligned on a large scale by polystyrene-nanosphere lithography, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, **49**, 025308.

20 P. Mishra and B. R. Bhat, Synthesis and characterization of graphene quantum dots and their size reduction using swift heavy ion beam, *Radiat. Eff. Defects Solids*, 2018, 1–7.

21 Y. Liu and P. Wu, Graphene Quantum Dot Hybrids as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 3362–3369.

22 S. Kim, S. W. Hwang, M. K. Kim, D. Y. Shin, D. H. Shin, C. O. Kim, S. B. Yang, J. H. Park, E. Hwang, S. H. Choi and G. Ko, Anomalous behaviors of visible luminescence from graphene quantum dots: interplay between size and shape, *ACS Nano*, 2012, **6**, 8203–8208.

23 B. P. Qi, X. Zhang, B. B. Shang, D. Xiang and S. Zhang, Solvothermal tuning of photoluminescent graphene quantum dots: from preparation to photoluminescence mechanism, *J. Nanopart. Res.*, 2018, **20**, 20.

24 P. Tian, L. Tang, K. S. Teng and S. P. Lau, Graphene quantum dots from chemistry to applications, *Mater. Today Chem.*, 2018, **10**, 221–258.

25 J. Lu, P. S. E. Yeo, C. K. Gan, P. Wu and K. P. Loh, Transforming C 60 molecules into graphene quantum dots, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 247.

26 A. D. Güçlü, P. Potasz and P. Hawrylak, Excitonic absorption in gate-controlled graphene quantum dots, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **82**, 155445.

27 C. Mansilla Wettstein, F. P. Bonafé, M. B. Oviedo and C. G. Sànchez, Optical properties of graphene nanoflakes: shape matters, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 224305.

28 F.-Z. Ramadan, H. Ouarrad and L. B. Drissi, Tuning Optoelectronic Properties of the Graphene-Based Quantum Dots $C_{16-x}Si_xH_{10}$ Family, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 5016–5025.

29 G. S. Kumar, R. Roy, D. Sen, U. K. Ghorai, R. Thapa, N. Mazumder, S. Saha and K. K. Chattopadhyay, Amino-functionalized graphene quantum dots: origin of tunable heterogeneous photoluminescence, *Nanoscale*, 2014, **6**, 3384–3391.

30 S. Sanyal, A. K. Manna and S. K. Pati, BN-decorated graphene nanoflakes with tunable opto-electronic and charge transport properties, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 2918–2928.

31 S. S. Yamijala, A. Bandyopadhyay and S. K. Pati, Electronic properties of zigzag, armchair and their hybrid quantum dots of graphene and boron-nitride with and without substitution: a DFT study, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, **603**, 28–32.

32 K. R. Geethalakshmi, T. Y. Ng and R. Crespo-Otero, Tunable optical properties of OH-functionalised graphene quantum dots, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 8429–8438.

33 J. Feng, H. Dong, L. Yu and L. Dong, The optical and electronic properties of graphene quantum dots with oxygen-containing groups: a density functional theory study, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 5984–5993.

34 F. Zhang, F. Liu, C. Wang, X. Xin, J. Liu, S. Guo and J. Zhang, Effect of lateral size of graphene quantum dots on their properties and application, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 2104–2110.

35 R. Das, N. Dhar, A. Bandyopadhyay and D. Jana, Size dependent magnetic and optical properties in diamond shaped graphene quantum dots: a DFT study, *J. Phys. Chem. Solids*, 2016, **99**, 34–42.

36 P. Zhang, Q. Hu, X. Yang, X. Hou, J. Mi, L. Liu and M. Dong, Size effect of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene quantum dots, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 531–536.

37 R. Zhang, S. Qi, J. Jia, B. Torre, H. Zeng, H. Wu and X. Xu, Size and refinement edge-shape effects of graphene quantum dots on UV-visible absorption, *J. Alloys Compd.*, 2015, **623**, 186–191.

38 M. A. Sk, A. Ananthanarayanan, L. Huang, K. H. Lim and P. Chen, Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 6954–6960.

39 H. Chermette, Chemical reactivity indexes in density functional theory, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 129–154.

40 P. K. Chattaraj and U. Sarkar, Effect of Spherical Confinement on Chemical Reactivity, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 4877–4882.

41 S. Schumacher, Photophysics of graphene quantum dots: insights from electronic structure calculations, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **83**, 081417.

42 M. Zarenia, A. Chaves, G. A. Farias and F. M. Peeters, Energy levels of triangular and hexagonal graphene quantum dots: a comparative study between the tight-binding and Dirac equation approach, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **84**, 245403.

43 Y. Li, H. Shu, S. Wang and J. Wang, Electronic and optical properties of graphene quantum dots: the role of many-body effects, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 4983–4989.

Open Access Article. Published on 11 September 2019. Downloaded on 10/28/2019 5:32:11 PM. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

44 T. Basak, H. Chakraborty and A. Shukla, Theory of linear optical absorption in diamond-shaped graphene quantum dots, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2015, **92**, 205404.

45 C. Cocchi, D. Prezzi, A. Ruini, M. J. Caldas and E. Molinari, Electronics and Optics of Graphene Nanoflakes: Edge Functionalization and Structural Distortions, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 17328–17335.

46 Y. Liu, X. Dong and P. Chen, Biological and chemical sensors based on graphene materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2283–2307.

47 B. Tian, C. Wang, S. Zhang, L. Feng and Z. Liu, Photothermally enhanced photodynamic therapy delivered by nano-graphene oxide, *ACS Nano*, 2011, **5**, 7000–7009.

48 M. Miansari, J. R. Friend, P. Banerjee, M. Majumder and L. Y. Yeo, Graphene-based planar nanofluidic rectifiers, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 21856–21865.

49 P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo and A. Dal Corso, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502.

50 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.

51 N. Troullier and J. L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1991, **43**, 1993.

52 M. Rohlfing and S. G. Louie, Electron-hole excitations and optical spectra from first principles, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **62**, 4927.

53 A. Marini, C. Hogan, M. Grüning and D. Varsano, Yambo: an *ab initio* tool for excited state calculations, *Comput. Phys. Commun.*, 2009, **180**, 1392–1403.

54 P. K. Chattaraj and S. Giri, Stability, Reactivity, and Aromaticity of Compounds of a Multivalent Super Atom, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 11116–11121.

55 J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian and P. K. Chattaraj, Electrophilicity-Based Charge Transfer Descriptor, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1358–1361.

56 H. S. Jang, Y. Wang, Y. Lei and M. P. Nieh, Controllable formation of pyrene ($C_{16}H_{10}$) excimers in polystyrene/tetrabutylammonium hexafluorophosphate films through solvent vapor and temperature annealing, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 1428–1435.

57 W. J. Simonsick and R. A. Hites, Characterization of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by charge exchange chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 2114–2121.

58 P. Koskinen, S. Malola and H. Häkkinen, Self-passivating edge reconstructions of graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 115502.

59 Ç. Ö. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C. H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl, Graphene at the edge: stability and dynamics, *Science*, 2009, **323**, 1705–1708.

60 P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet and G. Le Lay, Silicene: compelling experimental evidence for graphene like two-dimensional silicon, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 155501.

61 A. S. Rad, First principles study of Al-doped graphene as nanostructure adsorbent for $NO_2$ and $N_2O$: DFT calculations, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **357**, 1217–1224.

62 V. Sharma, S. Narayan, S. D. Dabhi, S. Shinde and P. K. Jha, Sensing behavior of a graphene quantum dot phenalenyl towards toxic gases, *AIP Conf. Proc.*, 2018, 050047.

63 G. Onida, L. Reining and A. Rubio, Electronic excitations: density functional *versus* many-body Green-function approaches, *Rev. Mod. Phys.*, 2002, **74**, 601.

64 L. B. Drissi and F. Z. Ramadan, Many Body Effects Study of Electronic and Optical Properties of Silicene-Graphene Hybrid, *Phys. E*, 2015, **68**, 38–41.

65 L. B. Drissi, F. Z. Ramadan and K. Junior, Optoelectronic Properties in 2D GeC and SiC Hybrids: DFT and Many Body Effect Calculations, *Mater. Res. Express*, 2018, **5**, 015061.

66 M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Electron correlation in semiconductors and insulators: band gaps and quasiparticle energies, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1986, **34**, 5390.

67 T. Y. Lü, X. X. Liao, H. Q. Wang and J. C. Zheng, Tuning the indirect-direct band gap transition of SiC, GeC and SnC monolayer in a graphene-like honeycomb structure by strain engineering: a quasiparticle GW study, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10062–10068.

68 E. Clar and W. Schmidt, Correlations between photoelectron and ultraviolet absorption spectra of polycyclic hydrocarbons: the terrylene and peropyrene series, *Tetrahedron*, 1978, **34**, 3219–3224.

69 D. Prezzi, D. Varsano, A. Ruini, A. Marini and E. Molinari, Optical properties of graphene nanoribbons: the role of many-body effects, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 041404.

70 C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict and S. G. Louie, Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 077402.

71 T. Chen, L. Zheng, J. Yuan, Z. An, R. Chen, Y. Tao, H. Li, X. Xie and W. Huang, Understanding the control of singlet-triplet splitting for organic exciton manipulating: a combined theoretical and experimental approach, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 10923.

72 C. Bohne, E. B. Abuin and J. C. Scaiano, Characterization of the triplet-triplet annihilation process of pyrene and several derivatives under laser excitation, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4226–4231.

73 S. Huang, Y. Liang and L. Yang, Exciton spectra in two dimensional graphene derivatives, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **88**, 075441.

74 V. Perebeinos, J. Tersoff and P. Avouris, Radiative Lifetime of Excitons in Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2495–2499.

# Contribution 3

# Étude des propriétés optoélectroniques et de photoluminescence des boîtes quantiques de graphène et de silicène pour le diagnostic nanomédical


## Résumé

Dans le présent travail, une investigation des propriétés optoélectroniques des boîtes quantiques (BQ) de graphène et de silicène fonctionnalisées en utilisant les substituants moléculaires –CH3, –OH et –COOH, a été effectuée. On constate que le type du groupe fonctionnel, la variation de taille et le type dumatériau de base présentent des facteurs clés cruciaux pour adapter les propriétés des BQs. En particulier, la compétition entre la fonctionnalisation des bords et la distorsion géométrique influence considérablement le gap électronique, le transfert de charge, le comportement optique et l'énergie de liaison excitonique des BQ décorées par rapport à leurs homologues hydrogénées. De plus, le grand chevauchement des orbitales moléculaires frontières observé dans les BQ étudiées induit l'obtention des valeurs significatives de l'énergie du splitting singulet-triplet. Par conséquent, il réduit la transition potentielle non radiative entre les états excités singulet et triplet et augmente la probabilité d'observer des processus photophysiques. Enfin, la photoluminescence obtenue via les calculs TDDFT, qui va du proche ultraviolet au visible pour les BQ de graphène et qui occupe une large zone de la région infrarouge du spectre solaire pour les BQ de silicène, révèle l'utilisation potentielle des BQ comme candidats émergents pour des applications nanomédicales telles que la bioimagerie in vitro et in vivo.

RSC Advances

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Check for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2020, **10**, 801

# Graphene and silicene quantum dots for nanomedical diagnostics

L. B. Drissi,*[abc] H. Ouarrad,[a] F. Z. Ramadan[a] and W. Fritzsche[d]

In the present work, the prominent effects of edge functionalization, size variation and base material on the structural, electronic and optical properties of diamond shaped graphene and silicene quantum dots are investigated. Three functional groups, namely ($-CH_3$, $-OH$ and $-COOH$) are investigated using the first principles calculations based on the density functional, time-dependent density functional and many-body perturbation theories. Both the HOMO–LUMO energy gap, the optical absorption and the photoluminescence are clearly modulated upon functionalization compared to the H-passivated counterparts. Besides the functional group, the geometric distortion induced in some QDs also influences their optical features ranging from near ultra-violet to near infra-red. All these results indicate that edge-functionalizations provide a favorable key factor for adjusting the optoelectronic properties of quantum dots for a wide variety of nanomedical applications, including *in vitro* and *in vivo* bioimaging in medical diagnostics and therapy.

Received 14th October 2019
Accepted 1st December 2019

DOI: 10.1039/c9ra08399e

rsc.li/rsc-advances

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

## Introduction

For several decades, a variety of powerful and long-term fluorescent dyes have acquired tremendous interest, owing to their ability to label and track biological molecules within living cells.[1] Small molecules and proteins, such as green fluorescent proteins (GFP), have been proven to be prominent organic fluorophores under incident light in the blue to ultraviolet range.[2] However, GFPs present a restrictive drawback in long-term bioimaging because of their low stability against photobleaching due to interactions with surrounding molecules.[3]

Semiconductor quantum dots (SCQDs) constitute an ideal alternative to conventional organic dyes thanks to their excellent photostability and high fluorescence quantum efficiency.[4,5] Furthermore, these fluorescent probes can be easily prepared and controlled through chemical methods.[6] However, the cytotoxicity of SCQDs, due to the toxic heavy-metal elements they contain, in addition to their poor solubility, preclude their use in biomedical applications.[7,8] To overcome this biosafety issue, special interest has been devoted to carbon-based fluorescent nanoparticles.

The discovery of carbon quantum dots, diamond nanocrystals, fluorescent carbon nanotubes and fullerene nanoparticles, is of great interest especially for biomedical research because of their high brightness, significant photobleaching resistance, and low cytotoxicity among other attributes.[9] Using hydrothermal cutting of pre-oxidized graphene sheets, graphene quantum dots (CQDs) were fabricated for the first time in 2010.[10] They are graphene fragments of nanometric size where charge carriers are confined in three dimensions of space. CQDs combining graphene performance and quantum dot behaviour, offer unusual optoelectronic properties resulting from quantum confinement and edge effects.[11]

CQDs are environmentally friendly and suitable for biomedical applications like *in vivo* and *in vitro* bioimaging, biosensing, drug and gene delivery, DNA cleavage, and cancer therapy.[12,13] They are also used in electronic devices such as photodetectors, capacitors, phototransistors and in renewable energy resources.[14–16] To adapt and modify CQD properties such as the photoluminescence behaviour, for desired and specific applications, different successful processes have been reported. For example total or partial substitution, adsorption, decoration or chemical functionalization of the edges, size variation and application of the electrical field are all effective methods to control the stability of quantum dots and tune their electronic and optical properties.[17–20]

Variation of size, shape and zigzag/armchair edge configuration in hexagonal CQDs influences gap energy, excitonic binding energy and singlet-triplet energy splitting which results in the potential photoluminescence required for optoelectronic and photovoltaic devices.[21] Si-atoms substituting C-atoms in diamond shaped quantum dots (DSQDs) strongly altered the chemical stability, optoelectronic behavior and excitonic character of pyrene, leading to a wide variety of properties for promising nanoelectronic and nanomedical applications.[22] Furthermore, rectangular CQDs were found to be sensitive to

[a]*LPHE, Modeling and Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, Rabat, Morocco. E-mail: ldrissi@fr.ac.ma*
[b]*CPM, Centre of Physics and Mathematics, Mohammed V University in Rabat, Morocco*
[c]*Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco*
[d]*IPHT, Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany*

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

the amount and position of substituents as well as to the application of an external electric field dealing with prominent optical absorption ranging from near infra-red (NIR) to UV, making these types of QDs emergent candidates for solar cell applications.[23]

Theoretical studies have also revealed the significant effect of the type of edge-functionalization and the amount of functional groups in tailoring the optoelectronic properties and photoluminescence behavior of CQDs.[24] Upon partial edge-functionalization, the absorption and fluorescence spectra of CQDs are slightly shifted towards lower energies, while a large red-shift occurs for the fully functionalized edges.[25] Notably, competition between frontier orbital hybridization and charge transfer clearly affects the energy gap and the exciton-binding energy of coronene structures.[26] In $NH_2$ edge-functionalized CQDs, p-orbital hybridization between the C and N atoms at the peripheral sites induces the formation of new energy levels in the form of an interband within the energy gap, yielding tunable PLs for novel optoelectronic devices.[27] Additionally, the edge and surface functionalization of the CQDs with oxygen-containing groups leads to a remarkable change in the electronic gap and absorption spectra.[28]

Experimentally, size-controllable amine-functionalized CQDs show low cytotoxicity and high biocompatibility, in addition to prominent multicolored fluorescence and anti-mycoplasma properties.[29] Likewise, the optical properties have also been tuned by the contour functionalization in green fluorescent CQDs synthesized using a single-step large scale synthesis through acidic treatment of the graphite powder.[30] Furthermore, fluorine functionalized CQDs provide a protective shell leading to significant photo- and pH stability, high fluorescence, low cytotoxicity and favorable biocompatibility.[31] Therefore, fluorinated GQDs are suitable for long-term and real-time cellular imaging. Interestingly, edge functional groups enhance the solubility of GQDs in water and label cells more efficiently.[32]

The present paper suggests exploring a class of suitable, multicolored fluorescent DSGQDs and DSSiQDs for biomedical purposes. To do so, first-principle computational methods, namely density function theory (DFT) and many-body perturbation theory (MBPT), were carried out in order to reveal the effect of the molecular edge-functionalization and size on the structural and optoelectronic behavior of the systems. It is shown that the highest occupied molecular orbital (HOMO)–lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy gap of all functionalized structures undergoes a change with respect to the H-passivated QDs. Among the studied functional groups, –COOH proves to be favourable for the adjustment of the optoelectronic features of the QDs due to the considerable role of the C=O double bond. Additionally, some substituents induced distortion in the corresponding QDs, leading to absorption and photoluminescence ranging from UV to NIR. The inclusion of many body effects *via* GW approximation has resulted in a crucial correction of the DFT results, especially for the case of the OH functionalized CQDs owing to the large capacity of this molecular group to remove charge carriers from the C and Si skeleton. Consequently, this reduces the screening and thus improves the electron–electron interaction. Moreover, singlet–triplet energy splitting values are found to be significant seeing the large overlap of electron and hole wave functions, which opens up broad opportunities for their use in optoelectronic and nanomedical applications. Finally, the organic nature and biological properties of these QDs can facilitate their transport across organs and tissues and enhance their uptake by living cells.

The document is organized as follows: details on the *ab initio* calculations are given in the first section. The second section presents the energetic stability, as well as a description of the electronic and optical properties, of edge-functionalized DSQDs. Finally, we summarize and conclude our main findings.

## 1. Computational methods

First-principles calculations based on DFT have been carried out using the Quantum Espresso simulation package[33] employing the generalized gradient approximation GGA-DFT of the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional.[34] Norm-conserving pseudopotentials and a plane-wave basis set with a kinetic energy cutoff of 60 Ry were used. Due to the 0-dimensional nature of QDs, all calculations were performed only at Gamma point of the Briouillin zone.

The significant quantum confinement effect and the small size of our systems result in decreased screening which enhances the Coulomb interaction between charge carriers, namely electrons and holes. Consequently, excitonic effects become significant so that ground state calculations are no longer reliable to investigate the optoelectronic properties. For that reason, many-body interactions are taken into account in our study. Using the GW approximation, the quasiparticle (QP) corrections to GGA eigenvalues were estimated by solving the following equation:[35]

$$E_{nk}^{\mathrm{QP}} = E_{\mathrm{KS}}^{\mathrm{QP}} + \langle \psi_{nk} | \Sigma(E_{nk}^{\mathrm{QP}}) - V_{xc}^{\mathrm{KS}} | \psi_{nk} \rangle$$

where $E_{\mathrm{KS}}^{\mathrm{QP}}$ and $\psi_{nk}$ are the Kohn–Sham (KS) energy and wavefunction, respectively, $\Sigma(E_{nk}^{\mathrm{QP}})$ is the self-energy operator and $V_{xc}^{\mathrm{KS}}$ is the exchange-correlation potential.

The excitonic properties were explored by solving the Bethe–Salpeter equation (BSE):[36]

$$\left(E_{ck}^{\mathrm{QP}} - E_{vk}^{\mathrm{QP}}\right) A_{vck}^{\mathrm{S}} + \sum_{k'c'v'} \left\langle vck | \Xi_{\mathrm{e-h}} | v'c'k' \right\rangle A_{v'c'k'}^{\mathrm{S}} = \Omega^{\mathrm{S}} A_{vck}^{\mathrm{S}}$$

where $A_{vck}^{\mathrm{S}}$ and $\Omega^{\mathrm{S}}$ are the exciton amplitudes and the excitation energies, respectively, and $\Xi_{\mathrm{e-h}}$ is the electron–hole interaction kernel. Similar to the case of DFT calculations, only the gamma point was involved in the QP calculations. A total number of 600 bands was used to build the Green function and dielectric matrix for all structures.

We also determine the effective mass $M_{\mathrm{eff}}$ and the Bohr radius of the exciton given by:

$$M_{\mathrm{eff}} = {\varepsilon_{\mathrm{r}}}^2 \frac{E_{\mathrm{b}}}{R_{\mathrm{H}}} m_0, \quad R = a_{\mathrm{H}} \frac{\varepsilon_{\mathrm{r}}}{M_{\mathrm{eff}}} m_0 \qquad (1)$$

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

where $R_H$ is the Rydberg energy, $\varepsilon_r$ is the dielectric constant, $m_0$ is the electron rest mass and $a_H$ is the Bohr radius of hydrogen atom. Furthermore, the photoluminescence as well as the overlap integral between frontier molecular orbitals (FMO) are studied using the time-dependent (TDDFT) procedure within the B3LYP hybrid exchange-correlation density functional approximation.[37] The H–L overlap extent was calculated using the overlap integral function of Multifin.[38]

## 2. Results and discussion

This section presents the numerical results obtained from *ab initio* calculations on the effect of size variation and edge-functionalization on the optoelectronic properties of pristine graphene and pure silicene quantum dots. The goal is to tune the various features of these nanostructures in order to increase their suitability for biomedical applications.

### Structural properties

Two different sizes of diamond shaped graphene and silicene quantum dots are studied. These nanostructures contain a mixture of zigzag edges and armchair corners. The molecular structures of QDs edge-functionalized with the functional groups H, methyl ($CH_3$), hydroxyl (OH) and carboxyl (COOH) are plotted in Fig. 1. With their small size and organic nature, these three molecular substituents provide the QDs with biological and biosafety compatibility. Notice also that in each structure, only the hydrogen passivated to the four seam atoms, namely the atoms connecting the zigzag edges to the armchair corners, are replaced in order to obtain a significant adjustment of the investigated property.[22,39]

Hydrogen passivated C-QDs and Si-QDs, that were successfully fabricated and studied theoretically, are included for comparison.[22,39–42] The insight into the molecular geometry of the edge-hydrogenated configurations shows that the hybridization is strongly dependent on the atom type. More precisely,

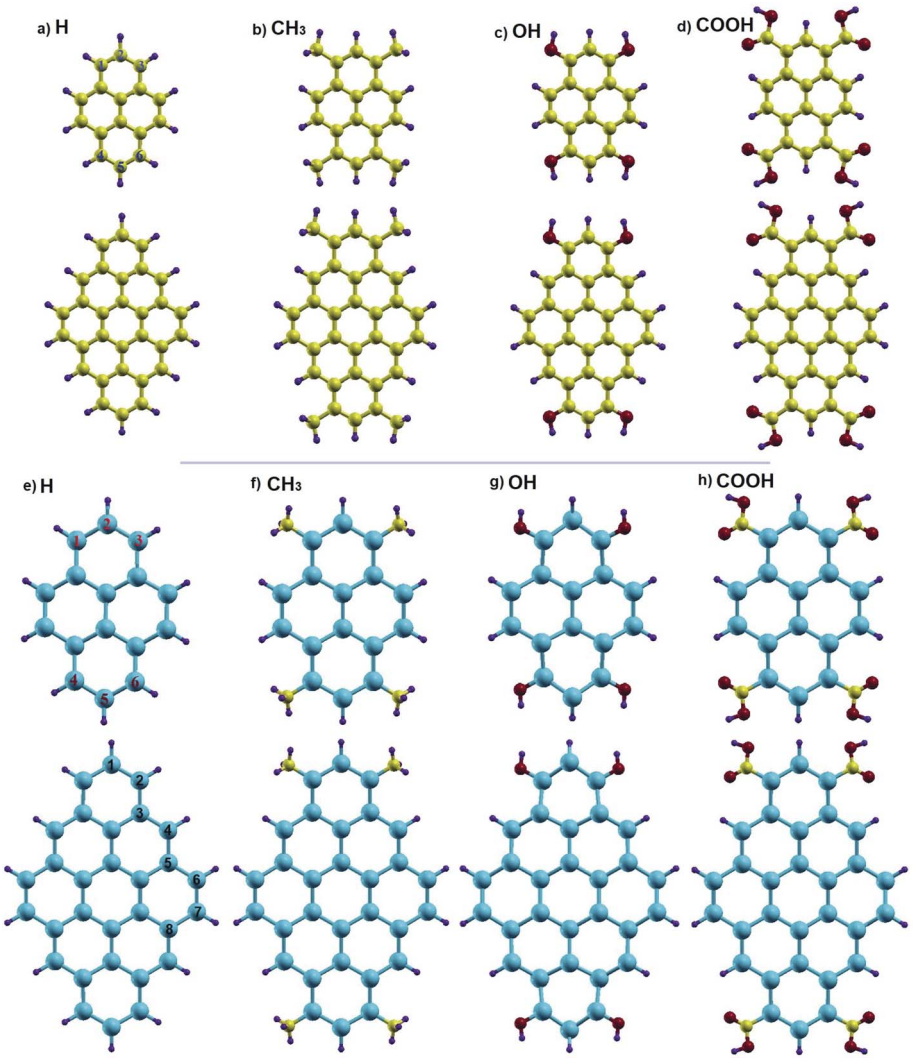



Fig. 1 Molecular structures of edge-functionalized CQDs and SiQDs with H, $CH_3$, OH and COOH. Yellow, cyan, purple and red spheres represent carbon, silicon, hydrogen and oxygen atoms, respectively.

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

the C–C bond angles range between 118° and 123° for edge-hydrogenated CQDs revealing that carbon atoms are $sp^2$-hybridized. Consequently, CQDs maintain the perfect geometry of pyrene. Likewise, SiQDs decorated with $CH_3$ and COOH substituents maintain the same buckled geometry of a silicene sheet, with Si–Si bond angles ranging between 115° and 120°, which reflects the $sp^2$–$sp^3$ hybridization of Si atoms. However, the situation is different for hydroxylated SiQDs that exhibit a slight distortion at decorated zigzag edges, illustrated by a considerable decrement in the summit bond angle of 105.46° and 103.47° for hydroxylated $Si_{16}H_{10}$ and $Si_{30}H_{14}$ with respect to 117.4° and 117.05° found in small and large sized pristine SiQDs.[43–45] It is worth noting that, like pyrene, dibenzocoronene, $C_{30}H_{14}$, has a point group $D_{2h}$ that is changed to the $C_{2h}$ symmetry in its Si analog $Si_{30}H_{14}$.

Larger sizes C- and Si-QDs are not considered in this work since they present the least interesting properties compared to the two aforementioned sizes. In addition, for bioimaging applications, small size structures are more desirable for use as fluorescent tags on living cells and tissues because large size QDs affect organ functions.[15,46,47]

To examine the energy stability of QDs, we determined the harmonic frequencies as depicted in Fig. 2 for the two cases of methylated and carboxylated $C_{30}H_{14}$–$CH_3$ and $C_{30}H_{14}$–OH, and as shown in Table 1 for all structures. The absence of imaginary frequencies confirms that the edge-functionalized QDs are all energetically stable. The lowest value of 8.94 $cm^{-1}$ is observed for $Si_{30}H_{14}$–COOH. The highest frequency of 3787.84 $cm^{-1}$ corresponds to $Si_{16}H_{10}$–OH. The stability of these nanostructures is attributed to the large charge transfer and the ionic bonds between the C/Si skeleton and functional groups.

## Electronic properties

The energy gap, that is the difference between the LUMO and the HOMO, is given in Table 1. The ground state calculations performed within the GGA-DFT approach reveal that the H–L (HOMO–LUMO) gap values are sensitive to the edge-functionalization.

The functional groups on the diamond-shaped CQD edges, lower the H–L gap in good agreement with their analogs, (i) hexagonal CQDs decorated with $-CH_3$, $-NH_2$, –OH, –F, –CHO, –COOH, $-COCH_3$ and –COOH (ref. 26) and, (ii) $C_{123}H_{38}$ QDs functionalized with oxygen containing groups.[28] Accordingly, upon functionalization, the H–L gap drops by 9.1–23.14% for CQDs since $-CH_3$ functionalized structures possess the highest H–L gap while the lowest gap is that of –COOH. For SiQDs,

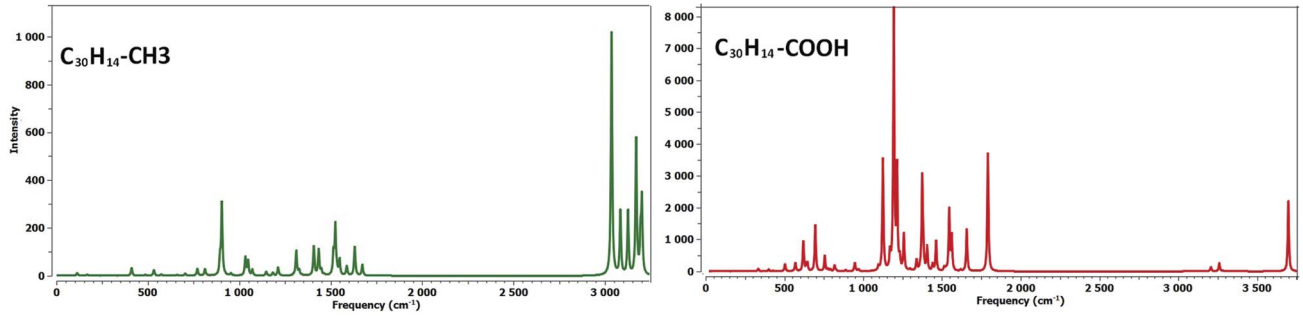



Fig. 2 Vibrational spectra of methylated and carboxylated $C_{30}H_{14}$ QDs.

Table 1 Calculated parameters for edge-functionalized QDs: dihedral angles $D$ and $D'$, electrophilicity $\omega$ and the charge transfer to molecular groups. $E_g^{GGA}$ and $E_g^{GW}$ are respectively the HOMO–LUMO energy gap obtained by GGA and GW approximations

| | Structures | $\alpha(1,2,3)$ | $\beta(4,5,6)$ | $\omega$ | Charge | $E_f$ | Frequency range | $E_g^{GGA}$ | $E_g^{GW}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | $C_{16}H_{10}$ | 120.42 | 120.42 | 4.91 | — | — | 101.07–3204.49 | 2.61 | 6.63 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 120.76 | 120.76 | 9.17 | — | — | 47.47–3203.81 | 1.32 | 4.28 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 117.4 | 117.4 | 14.60 | — | — | 27.21–2230.11 | 1.05 | 3.55 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 117.05 | 117.05 | 23.85 | — | — | 12.12–2228.90 | 0.506 | 2.38 |
| $CH_3$ | $C_{16}H_{10}$ | 123.05 | 123.05 | 4.56 | −0.051 | −5.406 | 64.85–3218.2 | 2.32 | 6.05 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 123.09 | 123.09 | 8.68 | −0.054 | −0.781 | 36.75–3201.61 | 1.20 | 4.02 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 119.72 | 119.72 | 11.29 | −0.106 | −4.475 | 23.59–3137.25 | 1.05 | 3.49 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 119.96 | | 22.78 | −0.102 | −3.218 | 10.65–3138.06 | 0.507 | 2.39 |
| OH | $C_{16}H_{10}$ | 120.66 | 120.66 | 3.38 | −0.237 | −12.038 | 69.61–3762.14 | 2.31 | 6.08 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 120.79 | 120.79 | 7.15 | −0.232 | −2.849 | 37.23–3759.88 | 1.19 | 4.05 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 105.46 | 105.46 | 14.08 | −0.231 | −14.974 | 21.88–3787.84 | 0.84 | 3.26 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 103.47 | 103.47 | 18.57 | −0.231 | −13.726 | 10.7–3786.27 | 0.55 | 2.46 |
| COOH | $C_{16}H_{10}$ | 122.94 | 122.94 | 10.99 | −0.078 | −8.593 | 13.18–3700.35 | 2.01 | 5.46 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 123.04 | 123.04 | 17.18 | −0.093 | −0.420 | 24.43–3698.48 | 1.06 | 3.78 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 116.14 | 116.14 | 17.55 | −0.149 | −6.942 | 17.32–3617.59 | 0.92 | 3.32 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 116.28 | 116.28 | 28.25 | −0.15 | −5.670 | 8.94–3617.67 | 0.46 | 2.32 |

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

carboxylation resulted in decreasing the H–L gap due to the existence of the C=O double bonds in the –COOH molecules. Besides, in hydroxylated and methylated SiQDs, a small down shift of the H–L gap value is observed only for $Si_{16}H_{10}$–OH.

Furthermore, the H–L gap behaviour, that is linked to the type of the functional group, depends strongly on the base material and the size of QDs. Graphene QDs are the most affected systems due to the high electronegativity of carbon atoms compared to silicon. Additionally and regardless of the base material, the smaller the structure the stronger the impact of the studied functional groups. This finding is mainly related to the strong quantum confinement existing in small configurations. It follows that the edge-functionalization is a prominent factor to tailor the H–L gap of the studied systems, especially for hydrogen passivated C-QDs that exhibit a large H–L gap which limits their use in several optical applications. For Si-QD, the control of the H–L energy gap through edge-functionalization opens up the prospect of a novel range of emergent nanomedical applications that require small energy gap values.

To get more insight into this behaviour, we analyse the electron charge density of molecular frontier orbitals plotted in Fig. 3 and 4. In small and large sized CQDs, there is no charge transfer between carbon atoms located along the large diagonal of each structure while a charge transfer occurs especially between hydrogen and carbon atoms in zigzag edges. It follows that both HOMO and LUMO isosurfaces spread in zigzag edges and armchair corners including molecular functional groups and excluding the backbone atoms of QD skeletons. The large hybridization of HOMO and LUMO levels results in the reduction of the H–L gap in accordance with $C_{123}$ QDs functionalized using oxygen containing groups.[28] Additionally, it is clear that the HOMO and LUMO levels of both $–CH_3$ and –OH edge-functionalized structures shift toward higher energies with respect to pyrene, while they shift toward lower energies in COOH–CQDs. This finding can be assigned to the presence of the double bond in the COOH functional group.[26]

Likewise, smaller SiQDs exhibit a significant hybridization of HOMO and LUMO energies explaining the reduction in energy gap values. Interestingly, in $Si_{16}H_{10}$–OH, the contribution of –OH to the LUMO is almost absent compared to carbon and the two hydrogen atoms of the large diagonal. It follows a small shift increase in LUMO energy level with respect to $Si_{16}H_{10}$. For HOMO, a remarkable increase of its energy level arises from the prominent contribution of H-passivated edges and –OH molecules. Therefore, this structure exhibits the largest drop in the electronic gap followed by $Si_{16}H_{10}$–$CH_3$ and $Si_{16}H_{10}$–COOH. This difference can be attributed to the slight distortion caused by functionalization[48] since the presence of the –OH group deals with a little distortion in $Si_{16}H_{10}$–OH armchair corners with respect to $Si_{16}H_{10}$ as reported previously. Larger sized $Si_{30}H_{14}$ have also shown a large hybridization of frontier molecular

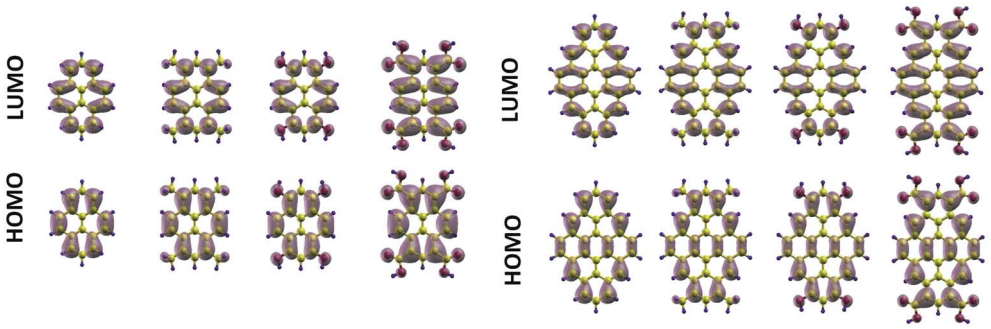



Fig. 3 HOMO and LUMO electron charge density distribution describing edge-functionalized CQDs.

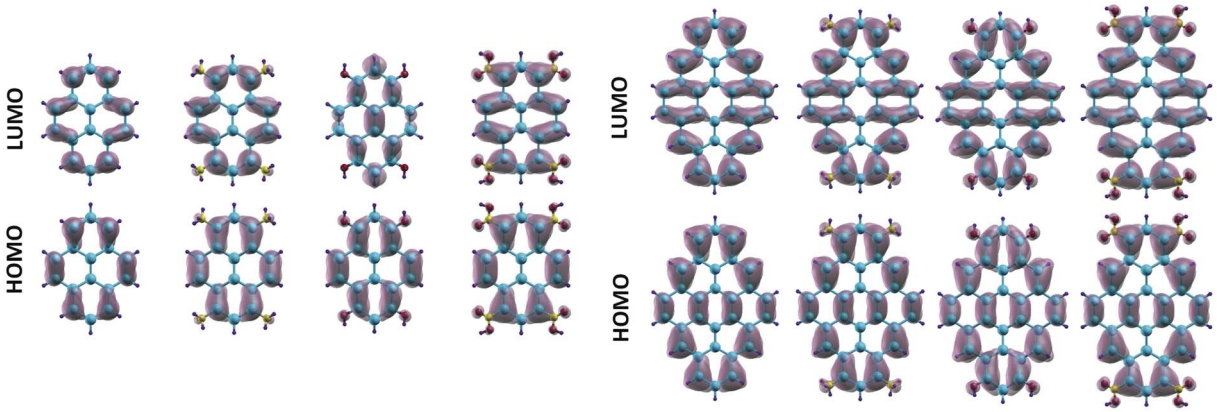



Fig. 4 HOMO and LUMO electron charge density distribution describing edge-functionalized SiQDs.

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

orbitals as depicted in Fig. 4. The spacial distribution of HOMO and LUMO is fully localized in the edges including functional groups which led to the enhancement of H–L gap in $-CH_3$ and –OH SiQDs. Additionally, the contribution originating from C═O is pronounced which confirms a decrease in the corresponding gap value.

It is worth noting that the obtained results using DFT-GGA formalism sound very useful and offer a favorable description of the investigated QDs electronic behaviour. However, optoelectronic and nanomedical applications require going beyond the ground state properties by carrying out further calculations employing GW approximations. The inclusion of many-body effects results in significant enhancement of the DFT-GGA gap values as shown in Table 1. Applying QP corrections, the gaps range from 2.718 eV to 4.022 eV for graphene structures and between 1.868 and 2.503 eV for silicene ones. The DFT-GGA energy gaps of pristine as well as edge-functionalized CQDs were enhanced by 36.73–39.36% for small structures and 28.04–30.84% for larger ones. Much smaller percentages are found for SiQDs since the GGA–H–L energy gap values were increased by 25.84–30.0% for small configurations and by 19.61–22.37% for larger systems. These prominent corrections ensure the significant enhancement of energy gap brought by e–e correlation.

Furthermore, unlike SiQDs that keep the same order, the variation order of DFT-GGA gaps is changed for CQDs upon employing the GW approach as shown in Table 2. This can be explained by the fact that some functional groups, like the –OH one, act like electron acceptors and withdraw electrons from carbon atoms. This impacts the charge transfer and reduces the QDs surface electrons. It results in decreasing the screening and enhancing electron–electron interactions. Consequently, the QP corrections as well as the GW energy gap increases.

To examine the stability and chemical reactivity of QDs, we compute electrophilicity index $\omega$ given in terms of $E_{LUMO}$ and $E_{HOMO}$ as follows:[50]

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \text{where} \quad \eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}, \quad \text{and} \quad \mu = -\frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2}. \tag{2}$$

As listed in Table 1, the edge-functionalization decreases the electrophilicity index in all diamond shaped QDs, except for the graphene ones decorated with COOH molecules. This infers that –COOH enhances the reactivity of the corresponding QDs while OH and $CH_3$ make the systems more stable and less reactive.

Finally, different parameters like size, base material, distortion of the structures, substituents and also charge

Table 2 The variation order of DFT-GGA and GW energy gap values depending on the functional group type

| | GW | GGA |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{10}$ | $E_g(OH) > E_g(CH_3) > E_g(COOH)$ | $E_g(CH_3) > E_g(OH) > E_g(COOH)$ |
| $C_{30}H_{14}$ | $E_g(OH) > E_g(CH_3) > E_g(COOH)$ | $E_g(CH_3) > E_g(OH) > E_g(COOH)$ |
| $Si_{16}H_{10}$ | $E_g(CH_3) > E_g(COOH) > E_g(OH)$ | $E_g(CH_3) > E_g(COOH) > E_g(OH)$ |
| $Si_{30}H_{14}$ | $E_g(OH) > E_g(CH_3) > E_g(COOH)$ | $E_g(OH) > E_g(CH_3) > E_g(COOH)$ |

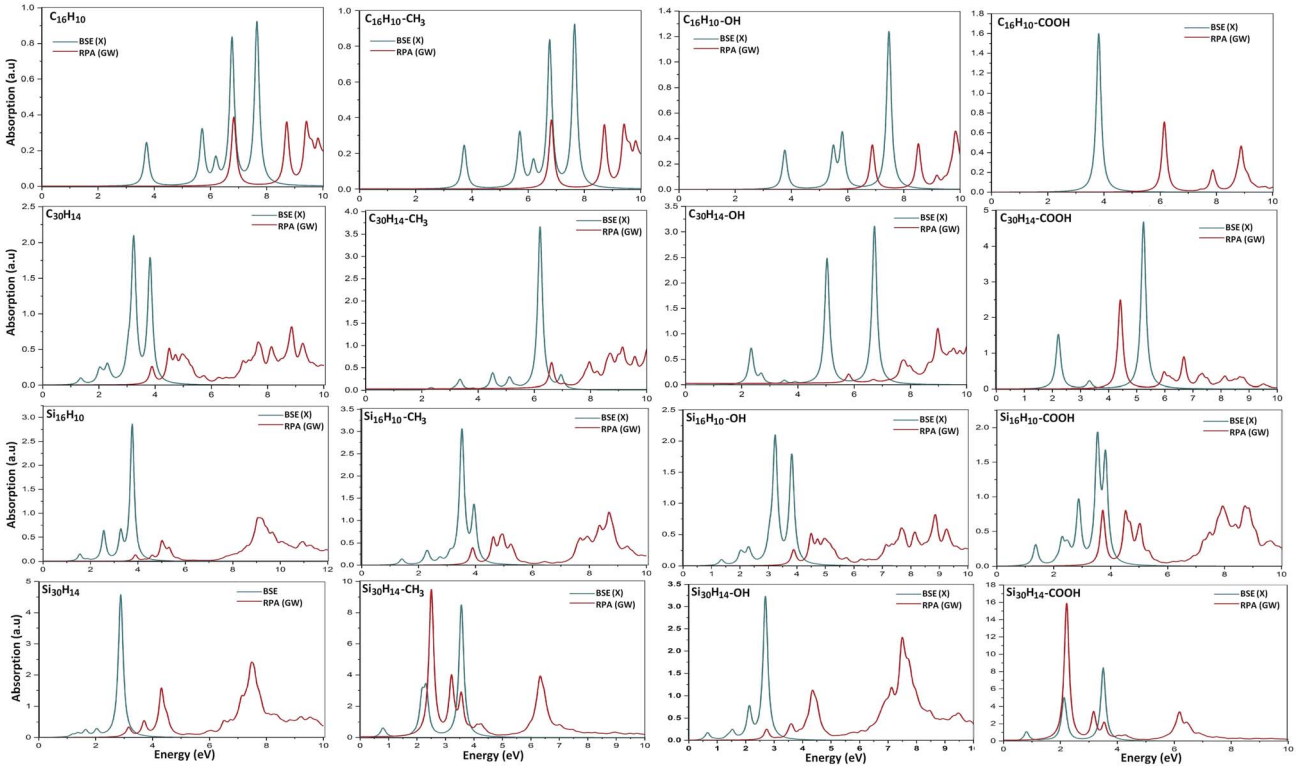



Fig. 5 Absorption spectra corresponding to CQDs and SiQDs at BSE-GW and RPA-GW theory levels.

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

transfer collaborate together to modulate the structural and electronic behaviour of the QDs resulting in a broad class of CQDs and SiQDs, where each structure is distinguished by intrinsic features and different characteristics.

## Optical properties

To explore the effects of many-body interactions and excitonic effects on the optical properties of edge-functionalized QDs, Fig. 5 displays the absorption spectra in the absence and the presence of e–h interactions, within GW + RPA and GW + BSE levels, respectively. It results in the inclusion of excitonic effects which induces crucial modification on the peak position and the intensity of the first bright exciton. All curves undergo a red-shift toward lower energies.

As listed in Table 3 and displayed in Fig. 6, TDDFT calculations show similar absorption behaviour as the BSE results. More precisely, the optical gap values of both methods sound close and the absorption spectra also exhibits the same features.

In parallel, the photoluminescence spectra depicted in Fig. 6 show a slight shift compared to the absorption curves. This is confirmed through the Stokes shift reported in Table 3 that measures the difference in energy between the absorption and emission peak maxima corresponding to the same electronic transition. Obviously, graphene configurations exhibit significant photoluminescence compared to silicene structures. The wavelengths vary from the near ultra-violet (NUV) to NIR regions of the solar spectrum, reflecting the diversity in their light colors and optical properties. The results obtained for pyrene are in good agreement with experimental measurements.[51,52]

It is worth noting that the anisotropic behaviour of the optical properties of QDs observed in ref. 39 and 49 disappear under the edges functionalization with OH, $CH_3$ and COOH. Therefore, the optical results, listed in Table 4, including absorption curves, exciton binding energy, Bohr radius and effective mass, do not depend on the light polarization direction. Thus, we only report the results corresponding to the *X*-direction.

On the other hand, the functionalizations remarkably tune the optical gap and consequently effect the exciton binding energy ($E_b^X$) leading to the production of changeable absorption

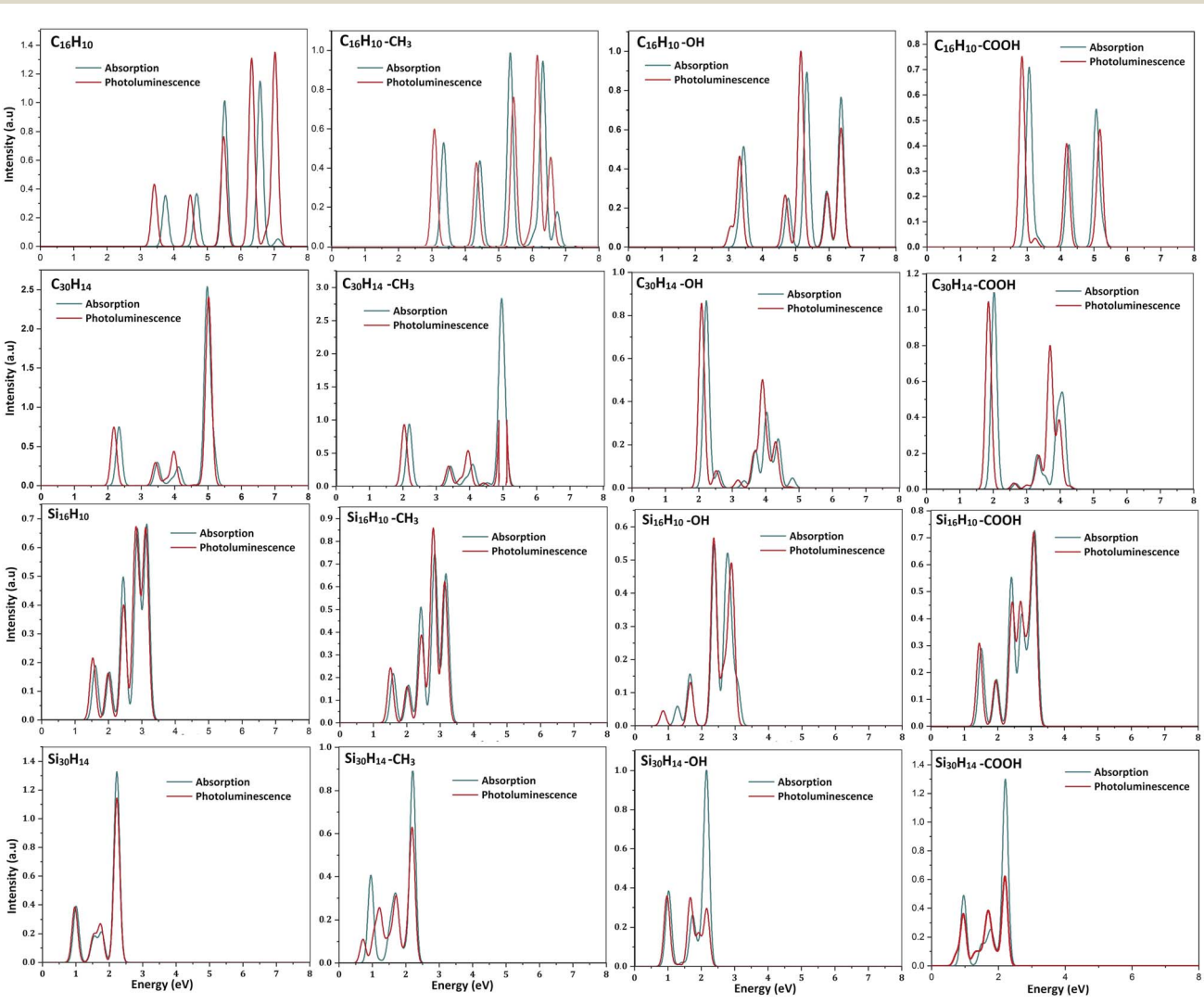



Fig. 6 Absorption and photoluminescence spectra of pristine and edge-functionalized QDs obtained *via* TDDFT method.

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Table 3 The first bright exciton index $I_X^b$ and the TDDFT calculated parameters: $E_{opt}^{abs}$ and $E_{opt}^{em}$ represent the absorption and emission energies in (eV), $\lambda^{abs}$ and $\lambda^{em}$ are the corresponding absorption and emission wavelengths in (nm). The Stokes shift is in eV

| | Structures | $I_X^b$ | $E_f$ | $E_{opt}^{abs}$ | $\lambda^{abs}$ | $E_{opt}^{em}$ | $\lambda^{em}$ | Stokes shift |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | $C_{16}H_{10}$ | 1 | | 3.746 | 331.00 | 3.412 | 363.4 | 0.334 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 3 | | 2.334 | 531.20 | 2.179 | 568.9 | 0.155 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 3 | | 1.606 | 771.80 | 1.532 | 809.2 | 0.074 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 9 | | 1.003 | 1235.8 | 0.970 | 1278.0 | 0.033 |
| $CH_3$ | $C_{16}H_{10}$ | 2 | −5.406 | 3.382 | 366.60 | 3.088 | 401.5 | 0.294 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 3 | 3.781 | 2.190 | 566.10 | 2.038 | 608.2 | 0.152 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 3 | −4.475 | 1.594 | 777.90 | 1.511 | 820.4 | 0.083 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 3 | −3.218 | 0.953 | 1300.9 | 0.719 | 1724.0 | 0.234 |
| OH | $C_{16}H_{10}$ | 3 | −12.038 | 3.310 | 374.60 | 3.059 | 405.3 | 0.251 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 3 | −2.849 | 2.223 | 557.70 | 2.081 | 595.8 | 0.142 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 4 | −14.974 | 1.277 | 970.60 | 0.844 | 1469.5 | 0.433 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 2 | −13.726 | 0.892 | 1389.5 | 0.716 | 1730.8 | 0.176 |
| COOH | $C_{16}H_{10}$ | 9 | −8.593 | 3.059 | 405.30 | 2.845 | 435.8 | 0.214 |
| | $C_{30}H_{14}$ | 5 | 0.420 | 1.996 | 621.30 | 1.657 | 748.1 | 0.339 |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 3 | −6.942 | 1.510 | 820.90 | 1.449 | 855.4 | 0.061 |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 3 | −5.670 | 0.961 | 1290.5 | 0.745 | 1663.4 | 0.216 |

colors ranging from the NUV to the NIR. A first examination reveals that CQDs exhibit considerable $E_b^X$ compared to SiQDs and that small size structures possess the largest $E_b^X$ values. In the case of CQDs, a considerable drop in $E_b^X$ value is obtained through COOH functionalization. This finding is attributed to the large exciton indices that are 9 and 5 for $C_{16}H_{10}$–COOH and $C_{30}H_{14}$–COOH, respectively, compared with the 1 and 3 indices found for their H-passivated analogs listed in Table 3. In the case of small SiQDs, the $E_b^X$ value undergoes a slight decrease upon OH and COOH functionalization. This is due to the increase of exciton index from 3 for $Si_{16}H_{10}$ to 4 for $Si_{16}H_{10}$–OH. On the other hand, functionalization of large SiQDs results in shifting-up $E_b^X$, especially for $Si_{30}H_{14}$–OH since the exciton index varies from 9 for $Si_{30}H_{14}$ to 3. It follows that the optical gap values lead to the absorption of NUV light by the three small edge-functionalized $C_{16}H_{10}$ configurations while larger functionalized $C_{30}H_{14}$ can absorb green light. Similarly, the optical gap values of SiQDs are shifted-down upon edge-functionalization revealing NIR behaviour with different wavelength values. Therefore, we obtain QD structures with a wide range of

Table 4 Calculated parameters for edge-functionalized QDs: $E_b^X$ is the first bright exciton binding energy and $E_{opt}^X$ corresponds to the optical gap. All the energies are in eV. The absorption wavelength $\lambda_{abs}$ is given in nm, the radius of the exciton $R^X$ in Å, the effective mass $M_{e-h}^X$ in $m_0$, the singlet–triplet energy splitting $\Delta_{S-T}^X$ and the frontier orbitals overlap $I_{H/L}$. The parameters $E_b^X$, $E_{opt}^X$, $M_{e-h}^X$, $R^X$ and $\lambda_{abs}$ are calculated *via* GW + BSE for the incident light polarized along the *X*-direction

| | Structures | $E_b^X$ | $M_{e-h}^X$ | $R^X$ | $E_{opt}^X$ | $\lambda_{abs}$ | $\Delta_{S-T}^X$ | $I_{H/L}$ | $\varepsilon$ | Transitions |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | $C_{16}H_{10}$ | 3.21 | 0.268 | 2.104 | 3.42 | 362.53 | 1.27 | 0.90 | 1.067 | H → L (0.67), H−1 → L+1 (−0.21) |
| | $C_{30}H_{14}$ | 1.81 | 0.203 | 3.218 | 2.47 | 501.96 | 1.62 | 0.908 | 1.237 | H → L (0.69), H−1 → L+1 (−0.15), H−2 → L+2 (−0.11) |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 1.99 | 0.229 | 2.892 | 1.56 | 794.77 | 0.66 | 0.871 | 1.253 | H → L (0.66), H−1 → L+1 (−0.22) |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 1.15 | 0.219 | 3.894 | 1.22 | 1016.26 | 0.63 | 0.887 | 1.610 | H → L (0.69), H−1 → L+1 (−0.17), H−2 → L+2 (−0.12) |
| $CH_3$ | $C_{16}H_{10}$ | 2.33 | 0.198 | 2.875 | 3.72 | 333.29 | 1.76 | 0.894 | 1.076 | H → L (0.69), H−1 → L+1 (−0.17) |
| | $C_{30}H_{14}$ | 1.65 | 0.121 | 4.370 | 2.37 | 523.14 | 1.62 | 0.909 | 1.000 | H → L (0.70), H−1 → L+1 (−0.13), H−3 → L+2 (−0.10) |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 2.07 | 0.219 | 2.687 | 1.41 | 879.32 | 0.85 | 0.867 | 1.296 | H−1 → L (0.35), H → L+1 (0.60) |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 1.59 | 0.500 | 2.191 | 0.80 | 1549.80 | 0.76 | 0.892 | 2.069 | H → L (0.18), H → L+1 (0.67) |
| OH | $C_{16}H_{10}$ | 2.31 | 0.196 | 2.903 | 3.77 | 328.87 | 1.78 | 0.886 | 1.075 | H−1 → L (0.21), H → L+1 (0.67) |
| | $C_{30}H_{14}$ | 1.71 | 0.202 | 3.322 | 2.34 | 529.84 | 1.60 | 0.901 | 1.269 | H→L (0.70), H−1→L+1 (−0.13), H−2 → L+2 (−0.10) |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 1.91 | 0.233 | 2.928 | 1.35 | 918.40 | 0.78 | 0.748 | 1.289 | H → L (−0.71) |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 1.80 | 0.254 | 2.886 | 0.66 | 1878.54 | 0.45 | 0.876 | 1.387 | H → L+2 (0.70) |
| COOH | $C_{16}H_{10}$ | 1.65 | 0.142 | 4.032 | 3.81 | 325.42 | 2.03 | 0.866 | 1.083 | H → L (0.69), H−1 → L+1 (−0.13) |
| | $C_{30}H_{14}$ | 1.57 | 0.203 | 3.456 | 2.21 | 561.01 | 1.56 | 0.882 | 1.328 | H−1 → L (0.70) |
| | $Si_{16}H_{10}$ | 1.95 | 0.254 | 2.772 | 1.37 | 904.99 | 0.88 | 0.865 | 1.333 | H → L (0.68), H−1 → L+1 (−0.19) |
| | $Si_{30}H_{14}$ | 1.52 | 0.249 | 2.109 | 0.81 | 1530.67 | 0.80 | 0.802 | 2.249 | H→L (0.70), H−1→L+1 (−0.16), H−2 → L+2 (0.11) |

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

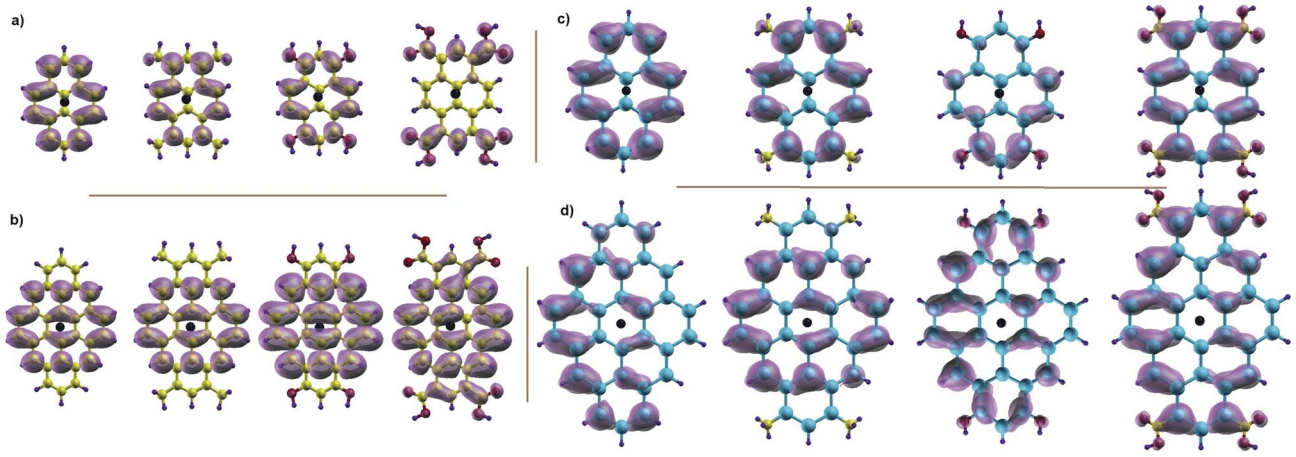



Fig. 7 Spatial distribution of the exciton along the *X*-direction. The hole is represented by the black dot.

photoluminescence emission colors from visible to NIR, which are recommended for a variety of biomedical applications. In particular, the short-wavelength excitation and emission of QDs, makes it very difficult to detect the luminescent signal in deep human organs and living cells for early disease diagnosis.[53] Consequently, the NIR SiQDs seem to be good candidates for injection *in vivo* to label internal organs like the heart and the liver, while CQDs can be used as *in vitro* bioimaging agents or *in vivo* superficial cells and tissues like the skin.

Further insight into the excitonic character of the studied QDs is given by the analysis of the electron probability distribution plotted in Fig. 7 and data reported in Table 4. Clearly, methylated and hydroxylated $C_{16}H_{10}$ as well as $C_{30}H_{14}$ maintain the same behaviour as their counterparts pyrene and dibenzocoronene. Indeed, the electron distribution associated with the first bright exciton is localized along the whole structures with a slight distribution observed on oxygen atoms in hydroxylated $C_{30}H_{14}$. In the carboxylated configurations, the exciton distribution is mainly localized on –COOH molecules for $C_{16}H_{10}$ and along the carbon–skeleton with a small amount localized on COOH functionals for $C_{30}H_{14}$. In the case of SiQDs, the electron distribution is localized along the whole structure excluding $CH_3$ molecule for $Si_{30}H_{14}$ that shows the smaller Bohr radius $R^X$, given in Å, compared to its pristine counterpart.

Due to the spin–orbit coupling, the mixture of the triplet states with the singlets strongly effects the photoluminescent character of QDs. To highlight the photophysical process that might occur in our edge-functionalized nanostructures, singlet–triplet energy splitting $\Delta_{S-T}$ was determined and is listed in Table 4. The $\Delta_{S-T}$ values sound significant due to the large overlap between electron and hole wave functions $I_{H/L}$. They range from 0.76 to 1.76 for methylated configurations and from 0.02 to 1.78 eV in hydroxylated structures. Furthermore, the carboxylated QDs show the highest splitting values ranging from 0.80 to 2.03 eV. More precisely, thermally activated delayed fluorescence (TADF) characterizes $C_{30}H_{14}$–OH which exhibits very small splitting ($\Delta_{S-T} < 0.37$ eV).[54] Conventional fluorescence occurs in all edge-functionalized SiQDs where splitting values range between 0.5 and 1 eV. For large splitting values, the triplet–triplet annihilation (TTA) process takes place in methylated and hydroxylated $C_{16}H_{10}$ with $E_{T1}/E_{S1} > 0.5$ eV. Whereas singlet fission takes place in methylated $C_{30}H_{14}$ as well as carboxylated $C_{16}H_{10}$ and $C_{30}H_{14}$ where $E_{T1}/E_{S1} < 0.5$ eV. Where $E_{T1}$ and $E_{S1}$ are the energies of the first triplet and singlet excited states, respectively.[54] Similar to structures characterized by TADF, such as metal–organic complexes, donor–acceptor molecules or TTA photophysical processes, the studied CQDs can be used as organic light emitting diodes[55] or as *in vivo* biosensors and bioimaging devices.[56] Whereas, systems with SF processes are broadly employed to fabricate solar cells.[57]

Finally, the functionalization represents a helpful means to control and modulate the exchange splitting of excitons paving the way for the construction of novel QDs with desired optoelectronic and photoluminescence properties for nanomedical use.

## 3. Conclusion

In the present work, we have studied the optoelectronic properties of egde-functionalized CQDs and SiQDs using –$CH_3$, –OH and –COOH molecular substituents. It is found that the functional group type, the size variation and the base material present crucial key factors for tailoring the QDs properties. In particular, the competition between the edge functionalization and the geometry distortion result in some QDs showing considerable influence on their H–L gap, their charge transfer, their optical behavior and their excitonic binding energy with respect to their H-passivated counterparts. Moreover, the large overlap observed in the investigated QDs originates from the significant exciton exchange splitting values. Consequently, it reduces the potential non-radiative transition between singlet and triplet excited states and increases the chances of photophysical processes. Finally, the photoluminescence obtained *via* TDDFT calculations, that ranges from NUV to visible for CQDs and that occupies a broad range in the NIR for SiQDs, reveals the potential use of edge-functionalized QDs as emergent

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

candidates for nanomedical applications such as *in vitro* and *in vivo* bioimaging.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

L. B. Drissi would like to acknowledge "Académie Hassan II des Sciences et Techniques-Morocco" for financial support. She also acknowledges Alexander von Humboldt Foundation for financial support *via* the Georg Forster Research Fellowship for experienced scientists (ref. 3 and 4 – MAR 1202992).

## References

1 M. S. T. Gonalves, Fluorescent Labeling of Biomolecules with Organic Probes, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 190–212.
2 R. Y. Tsien, The green fluorescent protein, *Annu. Rev. Biochem.*, 1998, **67**, 509–544.
3 X. T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K. Q. Luo and P. Chen, Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications, *Small*, 2015, **11**, 1620–1636.
4 E. Yaghini, A. M. Seifalian and A. J. MacRobert, Quantum dots and their potential biomedical applications in photosensitization for photodynamic therapy, *Nanomedicine*, 2009, **4**, 353–363.
5 M. Baker, Nanotechnology imaging probes: smaller and more stable, *Nat. Methods*, 2010, **7**, 957–962.
6 A. Valizadeh, H. Mikaeili, M. Samiei, S. Farkhani, N. Zarghami, M. Kouhi, A. Akbarzadeh and S. Davaran, Quantum dots: synthesis, bioapplications, and toxicity, *Nanoscale Res. Lett.*, 2012, **7**, 480.
7 X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir and S. Weiss, Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics, *Science*, 2005, **307**, 538–544.
8 Y. Volkov, Quantum dots in nanomedicine: Recent trends, advances and unresolved issues, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2015, **468**, 419–427.
9 J. Shen, Y. Zhu, X. Yang and C. Li, Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3686–3699.
10 D. Pan, J. Zhang, Z. Li and M. Wu, Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 734–738.
11 M. Bacon, S. J. Bradley and T. Nann, Graphene Quantum Dots, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2014, **31**, 415–428.
12 S. Zhu, J. Zhang, C. Qiao, S. Tang, Y. Li, W. Yuan, B. Li, L. Tian, F. Liu, R. Hu, H. Gao, H. Wei, H. Zhang, H. Sun and B. Yang, Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 6858–6860.
13 Y. Wang and A. Hu, Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 6921–6939.
14 Z. Jin, P. Owour, S. Lei and L. Ge, Graphene, graphene quantum dots and their applications in optoelectronics, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2015, **20**, 439–453.
15 X. Wang, G. Sun, N. Li and P. Chen, Quantum dots derived from two-dimensional materials and their applications for catalysis and energy, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 2239–2262.
16 P. Tian, L. Tang, K. Teng and S. Lau, Graphene quantum dots from chemistry to applications, *Mater. Today Chem.*, 2018, **10**, 221–258.
17 L. A. Agapito, N. Kioussis and E. Kaxiras, Electric-field control of magnetism in graphene quantum dots: Ab initio calculations, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **82**, 201411.
18 J. Li and V. B. Shenoy, Graphene quantum dots embedded in hexagonal boron nitride sheets, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 013105.
19 X. Li, S. P. Lau, L. Tang, R. Ji and P. Yang, Multicolour light emission from chlorine-doped graphene quantum dots, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 7308–7313.
20 Y. Niko, Y. Hiroshige, S. Kawauchi and G. I. Konishi, Fundamental photoluminescence properties of pyrene carbonyl compounds through absolute fluorescence quantum yield measurement and density functional theory, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 6177–6185.
21 S. S. Yamijala, A. Bandyopadhyay and S. K. Pati, Structural Stability, Electronic, Magnetic, and Optical Properties of Rectangular Graphene and Boron Nitride Quantum Dots: Effects of Size, Substitution, and Electric Field, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 23295–23304.
22 F.-Z. Ramadan, H. Ouarrad and L. B. Drissi, Tuning Optoelectronic Properties of the Graphene-Based Quantum Dots $C_{16-x}$ $Si_x$ $H_{10}$ Family, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 5016–5025.
23 Y. Li, H. Shu, S. Wang and J. Wang, Electronic and optical properties of graphene quantum dots: The role of many-body effects, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 4983–4989.
24 T. Tabish and S. Zhang, Graphene Quantum Dots: Syntheses, Properties and Biological Applications, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016.
25 M. Zhao, F. Yang, Y. Xue, D. Xiao and Y. Guo, A Time-Dependent DFT Study of the Absorption and Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 950–957.
26 Y. Li, H. Shu, X. Niu and J. Wang, Electronic and Optical Properties of Edge-Functionalized Graphene Quantum Dots and the Underlying Mechanism, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 24950–24957.
27 G. S. Kumar, R. Roy, D. Sen, U. K. Ghorai, R. Thapa, N. Mazumder, S. Saha and K. K. Chattopadhyay, Amino-functionalized graphene quantum dots: origin of tunable heterogeneous photoluminescence, *Nanoscale*, 2014, **6**, 3384–3391.

Open Access Article. Published on 03 January 2020. Downloaded on 1/3/2020 8:51:14 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

28 J. Feng, H. Dong, L. Yu and L. Dong, The optical and electronic properties of graphene quantum dots with oxygen-containing groups: a density functional theory study, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 5984–5993.
29 F. Jiang, D. Chen, R. Li, Y. Wang, G. Zhang, S. Li, J. Zheng, N. Huang, Y. Gu, C. Wang and C. Shu, Eco-friendly synthesis of size-controllable amine-functionalized graphene quantum dots with antimycoplasma properties, *Nanoscale*, 2013, **5**, 1137.
30 V. Kumar, V. Singh, S. Umrao, V. Parashar, S. Abraham, A. K. Singh, G. Nath, P. S. Saxena and A. Srivastava, Facile, rapid and upscaled synthesis of green luminescent functional graphene quantum dots for bioimaging, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 21101–21107.
31 H. Sun, H. Ji, E. Ju, Y. Guan, J. Ren and X. Qu, Synthesis of Fluorinated and Nonfluorinated Graphene Quantum Dots through a New Top-Down Strategy for Long-Time Cellular Imaging, *Chem.–Eur. J.*, 2015, **21**, 3791–3797.
32 Z. Qian, J. Ma, X. Shan, L. Shao, J. Zhou, J. Chen and H. Feng, Surface functionalization of graphene quantum dots with small organic molecules from photoluminescence modulation to bioimaging applications: an experimental and theoretical investigation, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 14571.
33 P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502.
34 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
35 L. Hedin and B. I. Lundqvistfs, Explicit local exchange-correlation potentials, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1971, 2064.
36 G. Onida, L. Reining and A. Rubio, Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches, *Rev. Mod. Phys.*, 2002, **74**, 601–659.
37 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
38 T. Lu and F. Chen, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 580–592.
39 T. Basak, H. Chakraborty and A. Shukla, Theory of linear optical absorption in diamond-shaped graphene quantum dots, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2015, **92**, 205404.
40 J. M. Robertson, Bond-length variations in aromatic systems, *Acta Crystallogr.*, 1948, **1**, 101–109.
41 R. W. Havenith, J. H. van Lenthe, F. Dijkstra and L. W. Jenneskens, Aromaticity of Pyrene and Its Cyclopentafused Congeners Resonance and NICS Criteria. An Ab Initio Valence Bond Analysis in Terms of Kekulé Resonance Structures, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 3838–3845.
42 J. R. Dias, Isomer enumeration of nonradical strictly peri-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons, *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 2914–2922.
43 S. Biswas, C. Champion, P. F. Weck and L. C. Tribedi, Differential electron emission from polycyclic aromatic hydrocarbon molecules under fast ion impact, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 5560.
44 B. Sun, Z. A. Dreger and Y. M. Gupta, High-pressure effects in pyrene crystals: vibrational spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 10546–10551.
45 L. T. Scott, Chemistry at the interior atoms of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6464–6471.
46 R. Zhang and Z. Ding, Recent Advances in Graphene Quantum Dots as Bioimaging Probes, *Journal of Analysis and Testing*, 2018, **2**, 45–60.
47 F. Chen, W. Gao, X. Qiu, H. Zhang, L. Liu, P. Liao, W. Fu and Y. Luo, Graphene quantum dots in biomedical applications: Recent advances and future challenges, *Frontiers in Laboratory Medicine*, 2017, **1**, 192–199.
48 C. Cocchi, D. Prezzi, A. Ruini, M. J. Caldas and E. Molinari, Electronics and Optics of Graphene Nanoflakes: Edge Functionalization and Structural Distortions, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 17328–17335.
49 H. Ouarrad, F.-Z. Ramadan and L. B. Drissi, Size engineering of optoelectronic features of C, Si and CSi hybrid diamond-shaped quantum dots, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 28609.
50 R. G. Parr, L. V. Szentpály and S. Liu, Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1922–1924.
51 H. D. Smith, C. P. McKay, A. G. Duncan, R. C. Sims, A. J. Anderson and P. R. Grossl, An instrument design for non-contact detection of biomolecules and minerals on Mars using fluorescence, *J. Biol. Eng.*, 2014, **8**, 16.
52 L. Piñeiro, M. Novo and W. Al-Soufi, Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015, **215**, 1–12.
53 M. Nurunnabi, Z. Khatun, K. M. Huh, S. Y. Park, D. Y. Lee, K. J. Cho and Y.-k. Lee, In Vivo Biodistribution and Toxicology of Carboxylated Graphene Quantum Dots, *ACS Nano*, 2013, **7**, 6858–6867.
54 T. Chen, L. Zheng, J. Yuan, Z. An, R. Chen, Y. Tao, H. Li, X. Xie and W. Huang, Understanding the Control of Singlet-Triplet Splitting for Organic Exciton Manipulating: A Combined Theoretical and Experimental Approach, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 10923.
55 Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang and W. Huang, Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 7931–7958.
56 S. M. Borisov, C. Larndorfer and I. Klimant, Triplet–Triplet Annihilation-Based Anti-Stokes Oxygen Sensing Materials with a Very Broad Dynamic Range, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 4360–4368.
57 M. B. Smith and J. Michl, Singlet fission, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6891–6936.

# Contribution 4

# Ingénierie de boîtes quantiques de l'hybride du graphène-silicène pour la fabrication des cellules photovoltaïques de troisième génération


## Résumé

Dans ce travail, les calculs des premiers principes via la DFT et la GW + BSE ont été effectués afin d'examiner la viabilité des BQ de l'hybride du graphène-silicène (SiC) aux bords hydroxylées et carboxylées pour les applications photovoltaïques, et ceci à travers l'étude des propriétés électroniques et optiques. La géométrie structurelle des BQ étudiées a montré une résistance remarquable aux distorsions potentielles apportées par la fonctionnalisation des bords. De plus, toutes les configurations sont thermodynamiquement stables en fonction des valeurs d'énergie de liaison, en particulier les BQ de petite taille avec une hydroxylation complète ont montré une stabilité énergétique cruciale par rapport à leurs homologues de plus grandes taille. De même, les descripteurs de réactivité globale ont indiqué que la réactivité chimique des BQ de SiC était fortement adaptée en faisant varier la position, la concentration et le type de substituants moléculaires. En ce qui concerne les propriétés électroniques, la fonctionnalisation complète des atomes liant les bords zigzag aux coins fauteuils conduit à une diminution du gap HOMO-LUMO, alors que pour une demi décoration, la variation du gap énergétique dépend de la position des substituants moléculaires. Cette découverte est attribuée à l'hybridation des orbitales moléculaires frontières, résultant en divers comportements électroniques en fonction du processus de fonctionnalisation des bords adopté. De plus, il est montré que la plupart des configurations sont caractérisées par une séparation de charge spatiale, un transfert de charge important, une faible bande interdite optique et des absorptions sur la zone proche infrarouge et visible. Tout ces facteurs sont très nécessaires pour améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques. Enfin, ce travail montre que la fonctionnalisation des bords est un outil précieux pour adapter la stabilité chimique, la réactivité, le gap HOMO-LUMO et l'efficacité photovoltaïque des BQ de SiC, ce qui les rend prometteurs pour les applications photovoltaïques.

Research Article | Vol. 28, No. 24 / 23 November 2020 / Optics Express 36656
Optics EXPRESS

# Engineering silicon-carbide quantum dots for third generation photovoltaic cells

H. OUARRAD,[1] F. Z. RAMADAN,[1,2] AND L. B. DRISSI[1,2,3,*]

[1] LPHE, Modeling & Simulations, Faculty of Science, Mohammed V University, Rabat, Morocco
[2] CPM, Centre of Physics and Mathematics, Mohammed V University in Rabat, Morocco
[3] Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco
[*] lalla-btissam.drissi@um5.ac.ma

**Abstract:** Interested in the recent development of the building up of photovoltaic devices using graphene-like quantum dots as a novel electron acceptor; we study in this work the optoelectronic properties of edge-functionalized SiC quantum dots using the first principles density functional. For an accurate quantitative estimation of key parameters, a many-body perturbation theory within GW approximation is also performmed. We examine the ability to tailor the electronic gap and optical absorption of the new class of QDs through hydroxylation and carboxylation of seam atoms, in order to improve their photovoltaic efficiency. The HOMO-LUMO energy gap was significantly altered in terms of the type, the concentration and the position of functional groups. The spatial charge separation and charge transfer characterizing our systems seem very prominent to use as dye-sensitized solar cells. Furthermore, the optical band gap of all our compounds is in the NIR-visible energy window, and exhibits a magnitude smaller than that calculated in the pristine case, which enhances the photovoltaic efficiency. Likewise, absorption curves, exciton binding energy and singlet-triplet energy splitting have been broadly modified by functionalization confirming the great luminescent yield of SiCQDs. Depending on the size, SiC quantum dots absorb light from the visible to the near-infrared region of the solar spectrum, making them suitable for third generation solar cells.

© 2020 Optical Society of America under the terms of the OSA Open Access Publishing Agreement

## 1. Introduction

Over the past decades, research on energy-related applications has seen explosive progress [1–4]. Indeed, the harvesting of primary solar energy through photovoltaic technologies is one of the most promising applications used today, owing to the abundance of sunlight. The optimization of new materials to achieve high-efficiency solar cells based on the improvement of the optoelectronic properties, such as the absorption coefficient, the band gap, the exciton binding energy and the carrier mobilities [5–8]. Organic solar cells and dye-sensitized solar cells (DSSC) have drawn enormous attention due to their high power conversion efficiency (PCE) and their low production cost [9–12], helping to sustain the huge demand for clean energy [13,14].

DSSC, which is an analogous concept to photosynthesis, is a prominent successor to p-n junction photovoltaic devices [15]. In recent years, much effort has been devoted to the design and synthesis of highly efficient sensitizers such as organic dyes and quantum dots (QDs) [16]. Because of their absorption in the near ultraviolet (NUV) to the visible region, their remarkable photostability, their structural flexibility and their rapid electron injection, porphyrin organic dyes are very suitable as sensitizers for DSSC [17]. Moreover, organic phenoxazine dyes showed interesting electrochemical characteristics like strong electron-donating ability which implies their possible integration as dye sensitizers [18]. However, organic dyes alone suffer from limitations such as poor absorption.

QDs present emergent materials for use as a sensitizer due to their unique optoelectronic features, like prominent quantum confinement, tunable energy gap, strong absorption, good photostability, high PCE and low manufacturing cost [19]. Among the different solar cells

#404014 https://doi.org/10.1364/OE.404014
Journal © 2020 Received 18 Aug 2020; revised 29 Sep 2020; accepted 6 Oct 2020; published 18 Nov 2020

Optics EXPRESS

QDs, graphene quantum dots (GQDs) are the most commonly investigated as they can play the role of different components of DSSC, namely the photoanode, the counter electrode and the sensitizer. Indeed, GQDs can be employed as co-sensitizers in the hybrid DSSC, which enhances their performance [20]. More precisely, the use of GQDs considerably improves the absorption as the harvesting of visible light increases the photogenerated electron transfer and reduces the electron-hole recombination [21]. Otherwise, GQDs could be used as modifiers for photoanodes to tune the DSSC performance. The incorporation of GQDs into $TiO_2$-based photoanodes significantly increased their PCE to 29.31% [22]. Moreover, these nanostructures have been employed as an effective substituent to platinum in DSSC, enabling the fabrication of Pt-free count electrodes [23].

Interestingly, the nanocomposites obtained through the functionalization of GQDs with organic ligands showed better photoelectronic properties compared to the individual components from which they are made. Theoretically, porphyrin-functionalized GQDs exhibit high efficiency and strong photovoltaic response [24] and the increment in the amount of QDs in nanocomposites improves their optical absorption ability [25]. The modification of GQDs with small functional groups like carboxyl (-COOH) manipulates their orientation on the semiconductior metal oxides substrate which helps determe their performance in DSSC [26].

Obviously, GQDs exhibit potential and suitable characteristics for the DSSC. This promising finding encouraged the study of new QDs-based conformers with novel optical properties to innovate the current DSSC. QDs derived from the two-dimensional silicon carbide sheet (SiC) present a pioneer alternative since, unlike graphene, SiC sheets are characterized by a large band gap and significant optoelectronic and excitonic features [27,28]. hydrothermal route, and were found to have a well-defined chemical structure and strong photoluminescence. SiCQDs have been profitably employed for cellular imaging and the intracellular transporter [29]. Our previous theoretical study revealed the high structural and chemical stability of SiCQDs as well as their adjustable optoelectronic features that are strongly dependent on size variation [14,30].

Like GQDs, which have been successfully fabricated using a variety of top-down and bottom-up methods [31–35], SiCQDs have also recently been synthesized by employing a facile hydrothermal route that achieves efficiently the desired shape and size [29]. This strategy allows control of the QDs' size, which plays an essential role in improving of the open-circuit voltage ($V_{oc}$) of the device and the lapses of the short circuit current ($J_{sc}$) [36]. However, well implementation of quantum dots based 2d materials in solar cells at large scale, with a uniform size and in a high yield and low-cost way, remains challenging [37].

Aware that the efficiency of the DSSC depends mainly on two factors, namely the electron transfer and the charge spatial separation [13,38–40], we focus in this work on the complete and partial edge-functionalization process to ensure the occurrence of charge transfer. Based on the good results obtained for hydroxylated and carboxylated GQDs and SiQDs reported in our previous work [41], we chose -OH and -COOH as molecular substituents to modify the structural, electronic and optical properties of SiCQDs. We found that our systems are energetically stable and exhibit substantial resistance to mechanical deformations induced by functional groups. Furthermore, we have demonstrated that chemical reactivity can be modulated by the edge-functionalization. The energy gap was found to be strongly dependent on the position, concentration and the nature of functional groups. Complete functionalization induced remarkable decrement in the energy gap. Whereas, the situation was different for half-functionalization since the variation in energy gap relied mostly on the functional group position and type. This broad variety of electronic behavior is attributed to the hybridization of frontier molecular orbitals. The correction of the ground state energy gap through the GW approximation has increased greatly due to the electron-electron (e-e) interaction. Likewise, the inclusion of excitonic effects via the GW+BSE method has greatly tailored the position and intensities of optical curves, exciton binding energies and singlet-triplet energy splitting (STES). Optical curves have been

Optics EXPRESS

shifted toward lower energies occupying the visible-near infrared (NIR) of the solar spectrum. Besides, binding energy values were shifted-up owing to the large charge transfer from the Si/C skeleton to molecular substituents. The estimated considerable luminescent yield for our structures was deduced from the calculation of STES, showing that SiCQDs present a new class of QDs with promising properties for emergent photovoltaic technologies, optoelectronic devices and nanomedical applications.

Our paper is organized as follows. Section 2 reports the computational methods and structural properties of QDs. The obtained results of structural stability, global reactivity, electronic and optical properties were discussed in section 3. Finally, we summarize and conclude our main results in section 4.

## 2. Computational and structural details

### 2.1. Numerical methods

Numerical simulations reported in the present paper were carried out employing a three-step procedure. The starting point is ground-state density functional theory (DFT) calculations performed using a plane-wave approach, within the generalized gradient approximation (GGA) of the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional [42], as implemented in Quantum Espresso (QE) simulation package [43]. A norm-conserving pseudo-potential was employed to describe the electron-electron interaction with kinetic energy cutoff set at 60 Ry. The investigation of isolated systems required avoiding the non-physical interactions between periodic images through using a vacuum of 20 $\AA$ in all three dimensions. Owing to the zero dimensional nature of QDs, only gamma point is taken into account in all the calculations. All the configurations considered here were fully relaxed under stress and forces until the components of all forces are less than $10^{-3} eV$ . In order to improve our calculations and obtain results in agreement with experiments, we calculate the self-energy of quasiparticles $\Sigma(E)$ in term of Green's function and screened coulomb potential using many-body perturbation theory (MBPT) via GW approximation and therefore, we estimate the quasiparticle corrections to the DFT-GGA eigenvalues by solving the following equation [44]:

$$E_{nk}^{QP} = E_{KS}^{QP} + <\psi_{nk}|\Sigma(E_{nk}^{QP}) - V_{xc}^{KS}|\psi_{nk}>, \tag{1}$$

where $E_{KS}^{QP}$ and $\psi_{nk}$ are the the Kohn-Sham (KS) energy and wavefunction respectively, $\Sigma(E_{nk}^{QP})$ is the self-energy operator and $V_{xc}^{KS}$ is the exchange-correlation potential. Noting that a total of 600 bands were used to construct the dielectric matrix and self-energy operator of all studied SiCQDs. Following [48], we calculate the global reactivity indices that are expressed in terms of ionisation potential $IP$ and electron affinity $EA$ as follows:

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}, \qquad \mu = \frac{IP + EA}{2}. \tag{2}$$

where $IP = -E_{HOMO}$ and $EA = -E_{LUMO}$.

The last step consists on analysing the excitonic properties of all the systems presented in this work through solving the Bethe-Salpeter equation (BSE) [45]. The obtained excitation energies and exciton wave functions allow calculating the imaginary part of the dielectric function using the following formula [46]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{16\pi e^2}{\omega^2} \sum_S |\vec{\lambda}.\langle 0|\vec{v}|S\rangle|^2 \, \delta(\omega - \Omega^S), \tag{3}$$

where $e$ is the electron charge, $\vec{\lambda}$ is the polarization vector of the incident light, $\vec{v}$ is the single-particle velocity operator, $\langle 0|\vec{v}|S\rangle$ the transition matrix element and $\omega$ is the frequency of the

Optics EXPRESS

electromagnetic (EM) radiation in energy unit. All the computational methods beyond DFT calculations incorporating many-body effects via GW+BSE are performed using the YAMBO code [47].

### 2.2. Structural properties

Figure 1 displays the optimized geometry of the investigated QDs. Figure 1 **(b)** and **(e)** represent a complete functionalization of seam atoms with -OH and -COOH respectively, while the configurations **(c)**, **(d)**, **(f)** and **(g)** illustrate the half decoration of seam atoms, namely either C or Si atoms are functionalized. Notice that two different sizes of diamond-shaped (DS) quantum dots (QDs) derived from the 2D SiC sheet are considered in this work. Small sized pristine QDs contain 26 atoms, 10 of which are hydrogen (H) atoms, while 16 are shared equally between carbon (C) and silicon (Si) atoms. The large configurations contain a total of 44 atoms including 14 H, 15 C and 15 Si atoms. Each configuration brings together zigzag edges and armchair corners passivated with hydrogen atoms. It is noteworthy that SiCQDs, having various sizes and thickness, were successfully synthesized through hydrothermal route [29]. Their analyzis shows a well-defined hexagonal structure like their counterpart 2D SiC sheet.

The molecular geometry of the pristine structure reveals that SiCQDs are characterized by planar geometry where C and Si atoms are $sp^2$ hybridized according to the measured bond angles ranging between 118° and 121°. Concerning edge-functionalized SiQDs, only the seam atoms connecting the zigzag edges to the armchair corners are decorated with -OH and -COOH functional groups. The complete and half decoration of the considered seam atoms generated 12 configurations. Structural distortions were evaluated by measuring the summit angles $D_1 = (1, 2, 3)$ and $D_2 = (4, 5, 6)$ illustrated in Fig. 1. The values obtained for $D_1$ and $D_2$ are reported in Table 1. One can deduce that for all functionalized structures, only -OH functional group has introduced negligible deformations at the summit angles and this is due to the significant electronegativity of the oxygen atom O with respect to C and Si. This result confirms that the SiCQDs have inherited substantial resistance to mechanical deformations and chemical corrosion from of their analogous 2D SiC sheets [29].

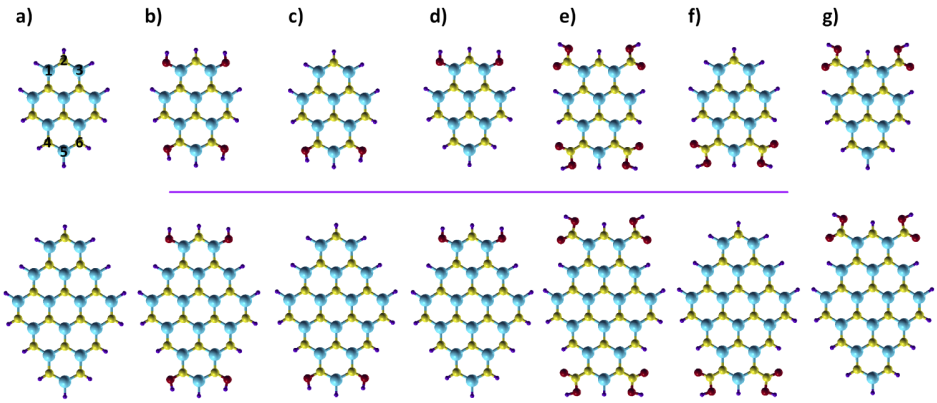



**Fig. 1.** Optimized geometry structures corresponding to a) pristine and b-g) edge-functionalized SiCQDs with -OH and -COOH molecules. Yellow, cyan, purple and red spheres represent carbon, silicon, hydrogen and oxygen atoms respectively. In b) and e), the four hydrogenated seam atoms are functionalized. In c) and f) only carbon seam atoms are functionalized and in d) and g) only silicon atoms are decorated.

Optics EXPRESS

**Table 1. Calculated values of QDs: the summit angles $D_1$ and $D_2$, the global reactivity descriptors: hardness $\eta$, chemical potential $\mu$ and electrophilicity $\omega$. The calculated energies: Binding energy $E_B$, HOMO-LUMO energy gaps $E_g^{GGA}$ and $E_g^{GW}$ at DFT and GW level respectively. All the energies are in eV.**

| Structures | $D_1$ | $D_2$ | $E_B$ | $\eta$ | $\mu$ | $\omega$ | $E_g^{GGA}$ | $E_g^{GW}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8Si_8H_{10}$ | 117.18 | 123.13 | - | 0.96 | 3.49 | 6.31 | 1.928 | 5.105 |
| $C_{15}Si_{15}H_{14}$ | 117.85 | 123.55 | - | 0.36 | 3.24 | 14.58 | 0.718 | 3.101 |
| OH-$C_8Si_8H_{10}$-OH | 114.81 | 125.89 | −13.72 | 0.87 | 2.62 | 3.95 | 1.748 | 4.944 |
| OH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$-OH | 115.33 | 126.53 | −13.76 | 0.31 | 2.62 | 11.07 | 0.611 | 2.636 |
| OH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$ | 117.92 | 125.38 | −4.63 | 0.16 | 2.90 | 26.28 | 0.327 | 2.536 |
| OH-$Si_8C_8H_{10}$ | 114.91 | 122.93 | −9.13 | 1.21 | 2.06 | 3.87 | 2.411 | 5.546 |
| OH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$ | 115.74 | 123.86 | −9.23 | 0.58 | 2.95 | 7.50 | 1.166 | 3.832 |
| COOH-$C_8Si_8H_{10}$-COOH | 116.64 | 122.53 | −9.27 | 0.82 | 4.15 | 10.50 | 1.647 | 4.916 |
| COOH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$-COOH | 117.20 | 123.09 | −9.28 | 0.34 | 3.79 | 21.12 | 0.657 | 3.410 |
| COOH-$C_8Si_8H_{10}$ | 116.93 | 122.91 | −4.89 | 1.12 | 3.87 | 6.69 | 2.237 | 5.253 |
| COOH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$ | 117.91 | 123.59 | −5.01 | 0.56 | 3.55 | 11.25 | 1.115 | 3.686 |
| COOH-$Si_8C_8H_{10}$ | 116.66 | 122.54 | −4.40 | 0.64 | 3.81 | 11.34 | 1.288 | 4.626 |
| COOH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$ | 118.17 | 122.96 | −4.45 | 0.17 | 3.51 | 36.24 | 0.350 | 2.800 |

## 3. Results and discussion

This section details key results for edge-functionalized SiCQDs including energetic stability, global reactivity and optoelectronic behaviours.

### 3.1. Stability

The thermodynamic stability of QDs is examined through the analysis of their formation energies listed in Table 1. Negative values reveal the energetic stability of the configurations. Large-sized structures are more stable than smaller ones, and the complete edges-functionalization makes QDs more stable compared to partially functionalized structures. The most stable are the hydroxylated $Si_8C_8H_{10}$ and $Si_{15}C_{15}H_{14}$ QDs due to the strong electronegative effect of oxygen adsorbate in OH-functional group as well as its direct bond to the SiC skeleton in contrast to the COOH-molecule. This result is in accordance with [53,54], and is also confirmed through the chemical stability and the global reactivity descriptors, namely global hardness ($\eta$), chemical potential ($\mu$) and global electrophilicity index ($\omega$).

The measurements listed in Table 1 and the variation of hardness and electophilicity index plotted in Fig. 2 revealed that small sized QDs are harder and less reactive. Moreover, the type, the concentration and the position of molecular substituents have noticeably modified the global hardness of QDs, and result in slightly softening some structures making them more polarizable and easy to be excited. Regardless the size, we can note that the hydroxylation of only Si atoms as well as the carboxylation of only C atoms enhance the global hardness with respect to pristine QDs because of the significant drop of electron affinity (EA) with respect to ionisation potential (IP). Whereas, the small difference between EA and IP in OH-$C_8Si_8H_{10}$ and OH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$ increases the electrophilicity index of pristine QDs, and therefore brings more stabilization to these configurations. For the remaining hydroxylated structures, the EA/IP difference sounds remarkable compared to pristine structures, leading to a decreased electrophilicity**.** In contrast, -COOH substituents enhance the chemical reactivity making the new QDs strong electrophiles except COOH-$C_8Si_8H_{10}$ and COOH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$. This result can be attributed to the significant gap between IP and EA found for the two structures and not observed for the leftover -COOH configurations. Therefore the increased electrophilicity values indicates the improved capacity of

Optics EXPRESS

our systems to gain additional electronic charge, especially in carboxylated structures, enhancing thus their stabilization in energy. Furthermore, in spite of the morphological and chemical modification, the variation of both reactivity indices maintains the minimum hardness and the maximum electrophilicity principles [49].

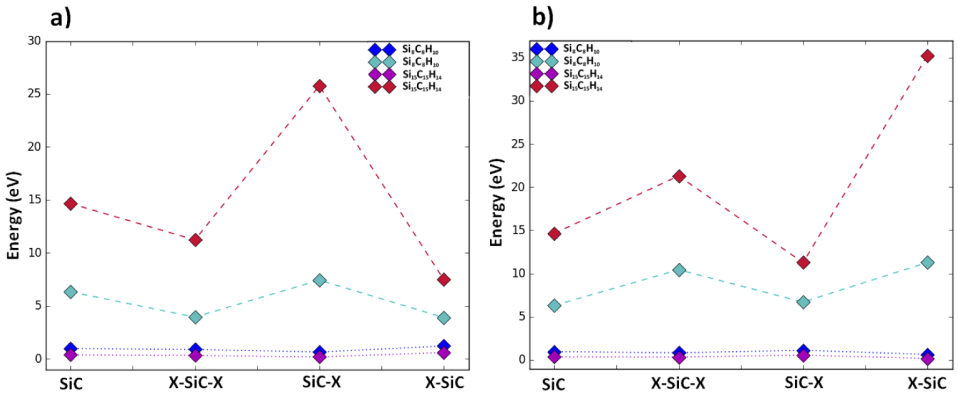



**Fig. 2.** Hardness (dotted) and electrophilicity index (dashed) of a) hydroxylated and b) carboxylated SiCQDs with (X=OH, COOH).

### 3.2. *Energy gap and charge density analysis*

The effect of type, concentration and position of edge-molecular substituents on energy gap is investigated by employing two different theoretical approaches, namely DFT formalism and GW approximation. GGA-DFT calculations reveal that complete functionalization of seam atoms results in decreasing the HOMO-LUMO (H-L) energy gap of pristine QDs as listed in Table 1. In the case of half decoration of seam atoms, the variation of the energy gap is clearly dependent on the position of the functional groups. Interestingly, the hydroxylation of only silicon seam atoms or the carboxylation of their carbon matches induced a marked increase of the H-L energy gap. Whereas, a decreasing in the energy gap is observed in structures with only hydroxylated carbon seam atoms or only carboxylated silicon ones. Among the two cases in which the H-L gap has decreased, half functionalization resulted in the most significant drop. This finding is attributed to the hybridization of frontier molecular orbitals, in particular the increment of HOMO or LUMO energies upon different functionalization. To shed more light on this argument, we analyse the charge density distribution plotted in Fig. 3. Clearly, the HOMO and LUMO densities are localized on zigzag edges and armchair corners for all the configurations. More precisely, the LUMO originates mostly from the contribution of Si atoms while the HOMO is largely dominated by C atoms, with a pronounced charge density carried by the seam atoms [41,55]. It is noticeable that edge-functionalized SiCQDs maintained practically the same charge distribution as pristine configurations, with an obvious contribution originated from molecular substituents, excepting OH-$Si_8C_8H_{10}$ and OH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$ where the contribution of -OH to the HOMO is almost absent, also COOH-$C_8Si_8H_{10}$ and COOH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$ that showed a negligible participation of -COOH in the LUMO. This outcomes the shift-up in the H-L energy gap aforementioned. Furthermore, SiCQDs are characterized by a favourable spacial charge separation that lowers the recombination of charge carriers and thus enhances the photovoltaic efficiency. This property sounds more prominent in carboxylated SiCQDs, making them promising candidates for use as sensitizers in third generation solar cells.

In order to take into account the e-e interaction and predict the self-energy corrections to the GGA-DFT energy gaps, many body perturbation theory using GW approximation is also

Optics EXPRESS

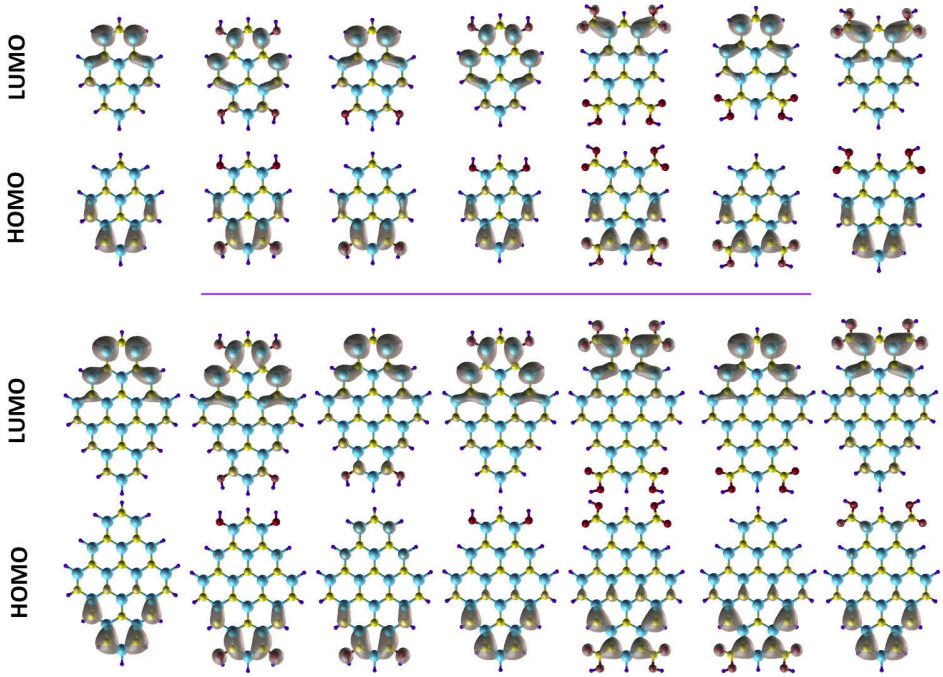



**Fig. 3.** Charge density isosurfaces associated to HOMO and LUMO.

employed. According to Table 1, the quasiparticle corrections are in the range of 3.02-3.34 eV and 2.02-2.74 eV for small and large sized SiCQDs respectively, showing a crucial tunability depending on quantum confinement characterizing QDs and size effects. The GW-gap energies are in good agreement with measured gaps for graphene QDs which demonstrates the accuracy of our results compared with experimental values [56,57].

### *3.3. Absorption profile and excitonic effects*

The optical behaviour of SiCQDs is studied using the BSE approximation conjugated with GW method. The effects of the functionalization of the seam atoms on the absorption spectrum are plotted in Fig. 4. For incident light polarized along the x-axis, edge-functionalization has strongly altered the optical profile of H-passivated SiCQDs. The absorption curves are shifted toward lower energies upon hydroxylation and carboxylation of seam atoms. In the case of SiCQDs with a complete functionalization of seam atoms, -OH functional exhibit the greatest impact on the absorption spectra. Similarly, the optical properties of structures with decorated C atoms are mainly affected by hydroxylation more than carboxylation. However, for configurations with decorated Si atoms, -COOH show the most remarkable effect on absorption curves. Notice that the optical absorption peaks corresponding to large sized SiCQDs are more red-shifted compared to smaller structures, and their intensities are significantly increased. As summarized in Table 2, the optical gaps are in the range of 2.59 – 0.59 eV. It follows that, except OH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$, OH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$-OH and COOH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$, functionalized QDs show a range absorption profile in the visible energy window which is a crucial property required for materials designed for use in photovoltaic and solar cell devices. This finding confirms the emergence of our SiCQDs in photovoltaic applications.

Unlike bulk materials, the difference between optical band gap and electronic band gap is large due to the reduced electron screening effects and quantum confinement in low-dimensional

Optics EXPRESS

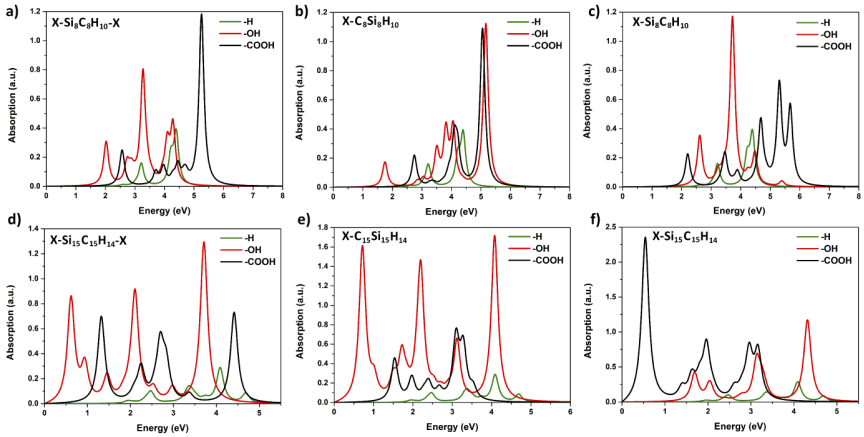



**Fig. 4.** Optical absorption spectra of edge-functionalized SiCQDs at GW+BSE level as a function of size and molecular substituents X=H, OH, COOH. a-c) small sized and d-e) large sized SiCQDs.

**Table 2. Calculated values of QDs: The charge transfer from SiC skeleton to functional groups (X = OH, COOH). The exciton binding energy $E_b^X$, the optical gap $E_{opt}^X$ and the singlet-triplet energy splitting $\Delta_{S-T}^X$. All the energies are in eV.**

| Structures | $\Delta_{X/C}$ | $\Delta_{X/Si}$ | $E_{opt}^X$ | $E_b^X$ | $\Delta_{S-T}^X$ | Transitions |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8Si_8H_{10}$ | - | - | 2.59 | 2.51 | 0.67 | H → L |
| $C_{15}Si_{15}H_{14}$ | - | - | 1.94 | 1.16 | 0.23 | H → L |
| OH-$C_8Si_8H_{10}$-OH | 0.80 | 1.04 | 2.05 | 2.89 | 0.34 | H → L+1, H → L+3 |
| OH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$-OH | 0.82 | 1.04 | 0.62 | 2.02 | 0.59 | H → L+1 |
| OH-$C_8Si_8H_{10}$ | 0.84 | - | 1.75 | 2.55 | 0.55 | H → L, H → L+3 |
| OH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$ | 0.79 | - | 0.72 | 1.81 | 1.01 | H → L+1, H → L+2 |
| OH-$Si_8C_8H_{10}$ | - | 1.05 | 2.61 | 3.03 | 0.43 | H → L+1, H-1 → L, H-2 → L |
| OH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$ | - | 1.03 | 1.69 | 2.14 | 0.26 | H → L+1 |
| COOH-$C_8Si_8H_{10}$-COOH | 0.23 | 1.11 | 2.56 | 2.35 | 0.44 | H → L |
| COOH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$-COOH | 0.30 | 1.16 | 1.32 | 2.08 | 0.37 | H-1 → L |
| COOH-$C_8Si_8H_{10}$ | 0.26 | - | 2.74 | 2.51 | 0.71 | H-1 → L, H → L+1, H-3 → L, H → L+2 |
| COOH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$ | 0.23 | - | 1.54 | 2.15 | 0.30 | H-1 → L |
| COOH-$Si_8C_8H_{10}$ | - | 1.03 | 2.20 | 2.42 | 0.54 | H → L |
| COOH-$Si_{15}C_{15}H_{14}$ | - | 1.04 | 0.54 | 2.26 | 0.48 | H → L, H → L+3 |

semiconducting materials. This results in a large binding energy. More precisely, except COOH-$Si_8C_8H_{10}$-COOH and COOH-$Si_8C_8H_{10}$ configurations that show an abnormality, all functionalized SiCQDs exhibit a strongly bound exciton, which are significantly larger than those found for pristine structures, and this is attributed to the fact that -OH and -COOH functional group withdraw electrons from SiC skeleton (Table 2) leading to a drop in the density of charge carriers which enhances the e-h interaction and thus increase $E_b^X$. The decrement in $E_b^X$ values observed in COOH-$Si_8C_8H_{10}$-COOH and COOH-$Si_8C_8H_{10}$, despite the remarkable charge transfer from SiC skeleton to -COOH , is originated from the H→L electronic transitions of the first bright exciton in these configurations. Here, the incident light polarized along the y-axis is not considered because of the isotropic behaviour of optical properties in all the structures

Optics EXPRESS

as showed in our previous work [14]. The spacial distribution of the first bright exciton in OH-$C_8Si_8H_{10}$ is quite similar to pristine $Si_8C_8$ QDs. Except this configuration, all small sized QDs diplayed the electron-hole pairs that are mainly delocalized over the SiC skeleton especially Si atoms including all or some of the molecular substituents. As plotted in Fig. 5, the situation is slightly different for large configurations, since the electron-hole pairs are dispersed along to the upper moiety of SiC basal plane including the functional groups, except for COOH-$C_{15}Si_{15}H_{14}$ in consistence with charge density associated to LUMO presented in Fig. 3. The strong charge distribution localized around the hole found for small structures certified the pronounced excitonic effects in these SiCQDs with respect to larger one.

To investigate the photophysical processes occurring in edge-functionalized QDs and examine their luminescence yield, the singlet-triplet energy splitting $\Delta^X_{S-T}$ is reported in Table 2 for the first bright exciton. Complete and half decorations of seam atoms exhibit a noticeable impact on the photophysical processes of pristine SiCQDs as illustrated in the $\Delta^X_{S-T}$ modification. Additionally, the reported values reveal the remarkable role of quantum confinement in tuning the luminescence, since the functionalization enhances $\Delta^X_{S-T}$ in large-sized structure and diminishes that of smaller configurations. The energy splitting ranges between 0.5 and 1 eV indicating a high fluorescence luminescent yield in decorated QDs [58]. Furthermore, some QDs structures are thermally activated delayed fluoresence (TADF) with an exchange splitting less or equal to 0.37 eV. This assigns the structures the ability to harvest 100% triplet excitons through facilitated reversed intersystem crossing. It follows that TADF QDs are Characterized by their improved external quantum efficiency and the long diffusion lengths of their excitons prior to the dissociation. Compared to other nanostructures, known to exhibit significant quantum confinement and exchange splitting, such as carbon nanotubes [50], silicon nanowires [51] and silicon QDs [52], the calculated $\Delta^X_{S-T}$ values are found to be larger. This confirms the high potential of photoluminescent SiCQDs which as emergent candidates for optoelectronic and photovoltaic applications.

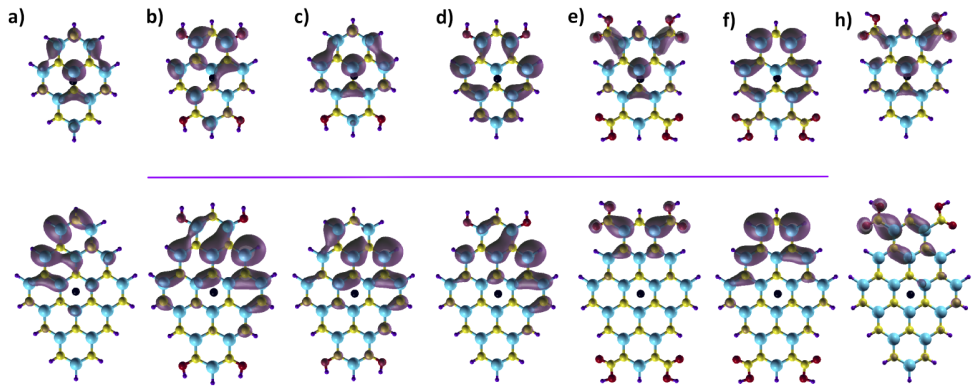



**Fig. 5.** Spatial distribution corresponding to the first bright exciton for SiCQDs. The hole is fixed at the center as indicated by the black point.

## 4. Conclusion

In summary, we employed the first principles DFT and GW+BSE simulations to examine the viability of edge -hydroxylated and -carboxylated SiCQDs for use in DSSC. More precisely, we investigate their electronic and optical properties. The structural geometry of the SiCQDs has shown remarkable resistance to potential distortions brought by the edge-functionalization. Moreover, all configurations appear to be thermodynamically stable according to binding energy

Optics EXPRESS

values, especially small sized SiCQDs with complete hydroxylation, which showed crucial energy stability over their larger counterparts. Likewise, global reactivity descriptors indicated that the chemical reactivity of SiCQDs was strongly tailored by varying the position, concentration and type of molecular substituents. With respect to the electronic properties, the complete functionalization of the seam atoms leads to a decrease in the H-L gap, while for a half decoration, the variation of the energy gap depends on the molecular substituents position. This finding is attributed to the hybridization of the frontier molecular orbitals, resulting in diverse electronic behaviors as a function of the adopted edge-functionalization process. Furthermore, it is shown that most of the configurations are characterized by spatial charge separation, significant charge transfer, low optical bandgap and NIR- absorptions which are very required to improve DSSC performance. Finally, this work shows that edge functionalization is a valuable tool for tailoring chemical stability, reactivity, H-L gap and splitting of SiCQDs, which makes them promising for photovoltaic, optoelectronic and nanomedical applications.

## Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the "Académie Hassan II des Sciences et Techniques"-Morocco for its financial support. They also thank the LPHE-MS, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, Morocco for the technical support through computer facilities, where all the calculations have been performed. L. B. Drissi acknowledges the Alexander von Humboldt Foundation for the research fellowship Ref 3.4 - MAR - 1202992 - GF-E.

## Disclosures

The authors declare no conflicts of interest.

## References

1. Y. Yang and J. You, "Make perovskite solar cells stable," Nature **544**(7649), 155–156 (2017).
2. M. Saliba, "Perovskite solar cells must come of age," Science **359**(6374), 388–389 (2018).
3. S.-W. Lee, S. Kim, S. Bae, K. Cho, T. Chung, L. E. Mundt, S. Lee, S. Park, H. Park, M. C. Schubert, S. W. Glunz, Y. Ko, Y. Jun, Y. Kang, H.-S. Lee, and D. Kim, "UV degradation and recovery of perovskite solar cells," Sci. Rep. **6**(1), 38150 (2016).
4. L. B. Drissi, F. Z. Ramadan, H. Ferhati, F Djeffal, and J. Kanga, "New highly efficient 2D SiC UV-absorbing material with plasmonic light trapping," J. Phys.: Condens. Matter **32**(2), 025701 (2020).
5. M. Wang, H. Yu, X. Ma, Y. Yao, L. Wang, L. Liu, K. Cao, S. Liu, C. Dong, B. Zhao, and C. Song, "Copper oxide-modified graphene anode and its application in organic photovoltaic cells," Opt. Express **26**(18), A769–A776 (2018).
6. P. Gao, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications," Energy Environ. Sci. **7**(8), 2448–2463 (2014).
7. L. B. Drissi and F. Z. Ramadan, "Excitonic effects in GeC hybrid: Many-body Green's function calculations," Phys. E **74**, 377–381 (2015).
8. W. Fu, H. Liu, X. Shi, L. Zuo, X. Li, and A. K. Y. Jen, "Tailoring the Functionality of Organic Spacer Cations for Efficient and Stable Quasi-D Perovskite Solar Cells," Adv. Funct. Mater. **29**(25), 1900221 (2019).
9. S. Sun, T. Buonassisi, and J.-P. Correa-Baena, "State-of-the-Art Electron-Selective Contacts in Perovskite Solar Cells," Adv. Mater. Interfaces **5**(22), 1800408 (2018).
10. H. Wei and J. Huang, "Halide lead perovskites for ionizing radiation detection," Nat. Commun. **10**(1), 1066 (2019).
11. Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, and H. Yan, "Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells," Nat. Commun. **5**(1), 5293 (2014).
12. H. Ferhati, F. Djeffal, and L. B. Drissi, "A Universal Approach to Modeling Multi-junction Solar cells," Optik (Munich, Ger.) **200**, 163452 (2020).
13. C. X. Guo, H. B. Yang, Z. M. Sheng, Z. S. Lu, Q. L. Song, and C. M. Li, "Layered Graphene/Quantum Dots for Photovoltaic Devices," Angew. Chem., Int. Ed. **49**(17), 3014–3017 (2010).
14. F.-Z. Ramadan, H. Ouarrad, and L. B. Drissi, "Tuning Optoelectronic Properties of the Graphene-Based Quantum Dots C 16- x Si x H 10 Family," J. Phys. Chem. A **122**(22), 5016–5025 (2018).
15. M. Gratzel, "Dye-sensitized solar cells," J. Photochem. Photobiol., C **4**(2), 145–153 (2003).
16. F. Gao, C.-L. Yang, M.-S. Wang, X.-G. Ma, and W.-W. Liu, "Theoretical studies on the feasibility of the hybrid nanocomposites of graphene quantum dot and phenoxazine-based dyes as an efficient sensitizer for dye-sensitized solar cells," Spectrochim. Acta, Part A **206**, 216–223 (2019).

Optics EXPRESS


17. R. B. Ambre, S. B. Mane, G.-F. Chang, and C.-H. Hung, "Effects of Number and Position of Meta and Para Carboxyphenyl Groups of Zinc Porphyrins in Dye-Sensitized Solar Cells: Structure-Performance Relationship," ACS Appl. Mater. Interfaces **7**(3), 1879–1891 (2015).
18. K. M. Karlsson, X. Jiang, S. K. Eriksson, E. Gabrielsson, H. Rensmo, A. Hagfeldt, and L. Sun, "Phenoxazine Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Relationship Between Molecular Structure and Electron Lifetime," Chem. - Eur. J. **17**(23), 6415–6424 (2011).
19. Z. Yang, C.-Y. Chen, P. Roy, and H.-T. Chang, "Quantum dot-sensitized solar cells incorporating nanomaterials," Chem. Commun. **47**(34), 9561–9571 (2011).
20. X. Fang, M. Li, K. Guo, J. Li, M. Pan, L. Bai, M. Luoshan, and X. Zhao, "Graphene quantum dots optimization of dye-sensitized solar cells," Electrochim. Acta **137**, 634–638 (2014).
21. I. Mihalache, A. Radoi, M. Mihaila, C. Munteanu, A. Marin, M. Danila, M. Kusko, and C. Kusko, "Charge and energy transfer interplay in hybrid sensitized solar cells mediated by graphene quantum dots," Electrochim. Acta **153**, 306–315 (2015).
22. Z. Salam, E. Vijayakumar, A. Subramania, N. Sivasankar, and S. Mallick, "Graphene quantum dots decorated electrospun $TiO_2$ nanofibers as an effective photoanode for dye sensitized solar cells," Sol. Energy Mater. Sol. Cells **143**, 250–259 (2015).
23. Q. Chang, Z. Ma, J. Wang, P. Li, Y. Yan, W. Shi, Q. Chen, Y. Huang, and L. Huang, "Hybrid Graphene Quantum Dots at Graphene Foam Nanosheets for Dye-Sensitized Solar Cell Electrodes," Energy Technology **4**(2), 256–262 (2016).
24. B. Mandal, S. Sarkar, and P. Sarkar, "Theoretical Studies on Understanding the Feasibility of Porphyrin-Sensitized Graphene Quantum Dot Solar Cell," J. Phys. Chem. C **119**(6), 3400–3407 (2015).
25. F. Gao, C.-L. Yang, M.-S. Wang, and X.-G. Ma, "Computational studies on the absorption enhancement of nanocomposites of tetraphenylporphyrin and graphene quantum dot as sensitizers in solar cell," J. Mater. Sci. **53**(7), 5140–5150 (2018).
26. I. P. Hamilton, B. Li, X. Yan, and L.-s. Li, "Alignment of Colloidal Graphene Quantum Dots on Polar Surfaces," Nano Lett. **11**(4), 1524–1529 (2011).
27. H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ciraci, "Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations," Phys. Rev. B **80**(15), 155453 (2009).
28. L. B. Drissi and F.-Z. Ramadan, "Many body effects study of electronic & optical properties of silicene-graphene hybrid," Phys. E (Amsterdam, Neth.) **68**, 38–41 (2015).
29. Y. Cao, H. Dong, S. Pu, and X. Zhang, "Photoluminescent two-dimensional SiC quantum dots for cellular imaging and transport," Nano Res. **11**(8), 4074–4081 (2018).
30. H. Ouarrad, F.-Z. Ramadan, and L. B. Drissi, "Size engineering of optoelectronic features of C, Si and CSi hybrid diamond-shaped quantum dots," RSC Adv. **9**(49), 28609–28617 (2019).
31. T. Basak, H. Chakraborty, and A. Shukla, "Theory of Linear Optical Absorption in Diamond-Shaped Graphene Quantum Dots," Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **92**(20), 205404 (2015).
32. S. Zhu, Y. Song, J. Wang, H. Wan, Y. Zhang, Y. Ning, and B. Yang, "Photoluminescence Mechanism in graphene Quantum Dots: Quantum Confinement Effect and Surface/Edge State," Nano Today **13**, 10–14 (2017).
33. J. Moon, J. An, U. Sim, S. P. Cho, J. H. Kang, C. Chung, J. H. Seo, J. Lee, and K. T. Nam, "One-Step Synthesis of N-doped Graphene Quantum Sheets from Monolayer Graphene by Nitrogen Plasma," Adv. Mater. **26**(21), 3501–3505 (2014).
34. X. T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K. Q. Luo, and P. Chen, "Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications," Small **11**(14), 1620–1636 (2015).
35. J. Zhang, Y. Q. Ma, N. Li, J. L. Zhu, T. Zhang, W. Zhang, and B. Liu, "Preparation of Graphene Quantum Dots and Their Application in Cell Imaging," J. Nanomater. **2016**, 1–9 (2016).
36. Y. R. Kumar, K. Deshmukh, K. K. Sadasivuni, and S. K. Pasha, "Graphene quantum dot based materials for sensing, bio-imaging and energy storage applications: a review," RSC Adv. **10**(40), 23861–23898 (2020).
37. S. Shen, J. Wang, Z. Wu, Z. Du, Z. Tang, and J. Yang, "Graphene quantum dots with high yield and high quality synthesized from low cost precursor of aphanitic graphite," Nanomaterials **10**(2), 375 (2020).
38. J. Tang and E. H. Sargent, "Infrared Colloidal Quantum Dots for Photovoltaics: Fundamentals and Recent Progress," Adv. Mater. **23**(1), 12–29 (2011).
39. J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, and C. Li, "Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices," Chem. Commun. **48**(31), 3686–3699 (2012).
40. S. Bian, C. Zhou, P. Li, J. Liu, X. Dong, and F. Xi, "Graphene Quantum Dots Decorated Titania Nanosheets Heterojunction: Efficient Charge Separation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance," ChemCatChem **9**(17), 3349–3357 (2017).
41. L. B. Drissi, H. Ouarrad, F. Z. Ramadan, and W. Fritzsche, "Graphene and Silicene Quantum Dots for nanomedical diagnostic via edge-functionalization process," RSC Adv. **10**(2), 801–811 (2020).
42. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Phys. Rev. Lett. **77**(18), 3865–3868 (1996).
43. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C.

Optics EXPRESS

Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," J. Phys.: Condens. Matter **21**(39), 395502 (2009).
44. L. Hedin and B. I. Lundqvistfs, "Explicit local exchange-correlation potentials," J. Phys. C: Solid State Phys. **4**(14), 2064–2083 (1971).
45. G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, "Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches," Rev. Mod. Phys. **74**(2), 601–659 (2002).
46. M. Rohlfing and S. G. Louie, "Electron-hole excitations and optical spectra from first principles," Phys. Rev. B **62**(8), 4927–4944 (2000).
47. A. Marini, C. Hogan, M. Gruning, and D. Varsano, "yambo: An ab initio tool for excited state calculations," Comput. Phys. Commun. **180**(8), 1392–1403 (2009).
48. R. G. Parr, L. v. Szentpaly, and S. Liu, "Electrophilicity Index," J. Am. Chem. Soc. **121**(9), 1922–1924 (1999).
49. P. K. Chattaraj and S. Giri, "Stability, Reactivity, and Aromaticity of Compounds of a Multivalent Superatom," J. Phys. Chem. A **111**(43), 11116–11121 (2007).
50. V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris, "Radiative Lifetime of Excitons in Carbon Nanotubes," Nano Lett. **5**(12), 2495–2499 (2005).
51. M. Palummo, F. Iori, R. Del Sole, and S. Ossicini, "Giant excitonic exchange splitting in Si nanowires: First-principles calculations," Phys. Rev. B **81**(12), 121303 (2010).
52. F. A. Reboredo, A. Franceschetti, and A. Zunger, "Excitonic transitions and exchange splitting in Si quantum dots," Appl. Phys. Lett. **75**(19), 2972–2974 (1999).
53. N. Rosenkranz, C. Till, C. Thomsen, and J. Maultzsch, "Ab initio calculations of edge-functionalized armchair graphene nanoribbons: Structural, electronic, and vibrational effects," Phys. Rev. B **84**(19), 195438 (2011).
54. D. Krepel, L. Kalikhman-Razvozov, and O. Hod, "Edge chemistry effects on the structural, electronic, and electric response properties of boron nitride quantum dots," J. Phys. Chem. C **118**(36), 21110–21118 (2014).
55. T. Basak, H. Chakraborty, and A. Shukla, "Theory of linear optical absorption in diamond-shaped graphene quantum dots," Phys. Rev. B **92**(20), 205404 (2015).
56. A. D. Güçlü, P. Potasz, and P. Hawrylak, "Excitonic absorption in gate-controlled graphene quantum dots," Phys. Rev. B **82**(15), 155445 (2010).
57. H. Tetsuka, A. Nagoya, T. Fukusumi, and T. Matsui, "Molecularly Designed, Nitrogen-Functionalized Graphene Quantum Dots for Optoelectronic Devices," Adv. Mater. **28**(23), 4632–4638 (2016).
58. T. Chen, L. Zheng, J. Yuan, Z. An, R. Chen, Y. Tao, H. Li, X. Xie, and W. Huang, "Understanding the Control of Singlet-Triplet Splitting for Organic Exciton Manipulating: A Combined Theoretical and Experimental Approach," Sci. Rep. **5**(1), 10923 (2015).

**Résumé**

Cette thèse est une contribution à l'étude des boîtes quantiques et leurs applications en photovoltaïque et en nanomédecine, par l'usage des méthodes de simulation numérique. Dans un premier lieu, nous avons commencé par présenter l'ensemble des outils théoriques permettant d'étudier les propriétés optoélectroniques des nanomatériaux en générale et des boîtes quantiques en particulier, tels que les approximations de la DFT et la TDDFT, l'approximation GW et l'équation de Bethe-Salpeter. Nous avons également décrit l'ensemble des propriétés caractérisant les boîtes quantiques issues du graphène, ses analogues et ses dérivées, notamment le confinement quantique suivant les trois directions de l'espace, l'énergie de gap ajustable et l'excellente photoluminescence. Les méthodes de fabrication et les applications potentielles de ces nanomatériaux ont été également discutées. Le mécanisme de photoluminescence caractérisant les boîtes quantiques ainsi que l'ensemble des processus photophysiques qui peuvent avoir lieu au niveau de ces nanomatériaux ont été bien décrits. Dans le contexte de nos contributions dans le domaine, les simulations numériques effectuées et les résultats obtenus confirment que cette nouvelle famille de nanomatériaux peut constituer la base de plusieurs applications dans différents domaines, particulièrement la nanomédecine et la photovoltaïque.

**Mots-clefs :** Boîtes quantiques, nanomatériaux 2D, propriétés optoélectroniques, photoluminescence, nanomédecine, photovoltaïque, DFT, TDDFT, GW, BSE

**Abstract**

This thesis is a contribution to the study of quantum dots and their applications in photovoltaics and nanomedecine, within the framework of ab initio methods. First, we started by presenting all the theoretical tools allowing to study the physical properties of nanomaterials in general and quantum dots in particular, such as the DFT and TDDFT approximations, the GW approximation and the Bethe-Salpeter equation. Furthermore, we described all the properties characterizing quantum dots derived from graphene, its analogues and its derivatives, in particular quantum confinement in the three directions of space, the adjustable gap energy and the excellent photoluminescence. Synthesis methods and potential applications of these nanomaterials were also discussed. The photoluminescence mechanism characterizing quantum dots as well as all the photophysical processes that can occur in these nanomaterials have been well described. In the context of our contributions to the field, the numerical simulations carried out and the results obtained confirm that this new family of nanomaterials can be at the base of several applications in different fields, particularly nanomedicine and photovoltaics.

**Keywords :** Quantum dots, 2D nanomaterials, optoelectronic properties, photoluminescence, nanomedecine, photovoltaics, DFT, TDDFT, GW, BSE.

Année Universitaire : 2020/2021